



HAL
open science

Comportement en corrosion d'un acier austénitique enrichi en silicium en milieu acide nitrique sous flux thermique

Inès Bahtit

► **To cite this version:**

Inès Bahtit. Comportement en corrosion d'un acier austénitique enrichi en silicium en milieu acide nitrique sous flux thermique. Chimie analytique. Sorbonne Université, 2023. Français. NNT : 2023SORUS057 . tel-04081948

HAL Id: tel-04081948

<https://theses.hal.science/tel-04081948v1>

Submitted on 26 Apr 2023

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.

Sorbonne Université

École doctorale 388

Chimie Physique et de Chimie Analytique de Paris Centre

Comportement en corrosion d'un acier austénitique enrichi en silicium en milieu acide nitrique sous flux thermique

Par *Inès BAHTIT*

Thèse de doctorat de Sorbonne Université

Présentée et soutenue publiquement le 24 janvier 2023

Devant un jury composé de :

Mme. Marie-Georges OLIVIER, Professeure, Université de Mons (Rapportrice)

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

M. Ramon NOVOA, Professeur, Université de Vigo (Examineur)

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

M. Charles BRUSSIEUX, Ingénieur de Recherche, ORANO, La Hague (Invité)

Mme. Beatriz PUGA, Ingénieure de Recherche, LECNA-CEA Saclay (Encadrante de thèse)

Mme. Nathalie GRUET, Ingénieure de Recherche, LECNA-CEA Saclay (Encadrante de thèse, invitée)

Remerciements

Cette première page du manuscrit s'adresse à toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser ce travail de recherche.

Je remercie en premier lieu, Marie-Georges OLIVIER et Olivier DEVOS pour avoir évalué mon travail de thèse en tant que rapporteurs.

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mon équipe encadrante qui m'a accompagnée durant ces trois années. Merci à mes directeurs, Vincent et Ramon, pour le partage de votre expertise, vos conseils et votre disponibilité. Merci à mes encadrantes, Nathalie et Beatriz, pour m'avoir toujours soutenue et gardée motivée afin que je puisse atteindre mes objectifs. Merci à Charles, référent d'Orano, pour nos échanges toujours très enrichissants et constructifs. Je suis profondément reconnaissante à l'ensemble de l'équipe pour leur attitude bienveillante et la qualité de leur accompagnement.

Je n'oublie pas mes collègues du SCCME qui rendent le quotidien du laboratoire toujours plus agréable et stimulant. L'ensemble des travaux expérimentaux a été réalisé au LECNA dont je remercie vivement les techniciens, Kévin, Nelly, Olivier et Véronique, pour l'aide précieuse dans la mise en place des expériences.

Je remercie aussi chaleureusement Léo, pour son assistance dans la réalisation d'une partie des expériences de la thèse dans le cadre de son stage.

Je suis également reconnaissante à tous les ingénieurs pour vos conseils et votre constante disponibilité. Merci à Benoit, Cyril, Fabien, Florence, Frédéric, Jean-Louis, Kieu, Mireille, Sophie, Pierre.

Je garde de cette expérience des souvenirs d'une extrême richesse autant sur le plan humain que professionnel.

C'est avec nostalgie que je remercie Alexis, collègue de bureau et ami, pour avoir été d'un soutien sans faille tout du long. Notre binôme de choc a contribué à renforcer notre motivation et notre engagement dans la recherche.

J'ai une pensée particulière pour tous les doctorants avec qui j'ai pu échanger, rigoler et tisser des liens amicaux. Je vous souhaite à tous de belles aventures à l'issue de vos thèses. Merci Victor, Julien, Vinicius, Sergio, Clément, Katia, Sabrina, Marie...

Enfin, je remercie ma famille et mes amis pour avoir toujours été à mes côtés. Vous avez contribué à l'aboutissement de ce parcours. Je termine ces remerciements avec un mot particulier pour ma mère à qui je dédie ce mémoire, puisque sans toi, je n'aurais pas pu accomplir tout cela. Merci Maman, pour ton investissement et tes sacrifices.

TABLE DES MATIERES

ABREVIATIONS	6
INTRODUCTION	8
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART	12
1.1. Généralités sur les phénomènes de corrosion des aciers inoxydables en milieu acide nitrique	13
1.2. Comportement en corrosion de l'acier 1.4361 dans HNO₃	14
<i>1.2.1. Généralités sur l'acier 1.4361</i>	<i>14</i>
<i>1.2.2. Effet de la teneur en silicium dans la composition d'alliages</i>	<i>16</i>
<i>1.2.3. Rôle et caractéristiques de la couche d'oxydes</i>	<i>20</i>
1.3. Influence de la température sur les processus de corrosion des aciers inoxydables dans l'acide nitrique	23
<i>1.3.1. Rôle de la température sur les phénomènes physico-chimiques</i>	<i>23</i>
<i>1.3.2. Effet de la température sur la corrosion des aciers inoxydables en milieu acide nitrique</i>	<i>25</i>
1.4. Influence de la température sur les équilibres en milieu acide nitrique	33
<i>1.4.1. Description des propriétés générales de l'acide nitrique</i>	<i>33</i>
<i>1.4.2. Effet de la température sur les équilibres physico-chimiques des</i>	

<i>espèces azotées en milieu acide nitrique</i>	36
1.5. Réduction de l'acide nitrique de l'ambiante à l'ébullition	38
<i>1.5.1. Réduction de l'acide nitrique sur métal inerte</i>	38
<i>1.5.2. Réduction de l'acide nitrique sur matériau consommable</i>	44
<i>1.5.3. Réduction de l'acide nitrique sous flux thermique ($T_p > T_{solution}$)</i>	47
Conclusion de l'État de l'art	49
CHAPITRE 2 : DEMARCHE EXPERIMENTALE	51
1.1. Étude de l'effet de la température sur la cinétique de corrosion de l'acier 1.4361 en milieu acide nitrique	53
1.2. Étude du processus anodique	55
1.3. Étude du processus cathodique	56
Conclusion de la démarche expérimentale	58
CHAPITRE 3 : EFFET DE LA TEMPERATURE SUR LE COMPORTEMENT EN CORROSION DU SYSTEME ACIER 1.4361/HNO₃	59
1.1. Etude de la cinétique de corrosion de l'acier 1.4361 en milieu acide nitrique pour différentes températures	60
<i>1.1.1. Essais gravimétriques</i>	60
<i>1.1.2. Analyse de la morphologie de corrosion de l'acier</i>	63
<i>1.1.3. Détermination de la relation d'Arrhenius à partir des données gravimétriques</i>	70
1.2. Étude électrochimique du système acier 1.4361/HNO₃ en fonction	

de la température	72
1.2.1. <i>Évolution du potentiel redox de la solution</i>	72
1.2.2. <i>Évolution de E_{corr}</i>	74
1.2.3. <i>Mesures voltampérométriques</i>	75
1.2.4. <i>Mesures d'impédance électrochimique</i>	78
1.2.5. <i>Expression de la loi d'Arrhenius à partir des données SIE</i>	87
Conclusion du chapitre 3	88
CHAPITRE 4 : ETUDE DU PROCESSUS ANODIQUE ET INFLUENCE DE LA TEMPERATURE	89
1.1. Étude de l'oxydation de l'acier 1.4361 dans l'acide nitrique	90
1.1.1. <i>Courbe anodique</i>	90
1.1.2. <i>Domaine passif de l'acier en fonction de la température</i>	92
1.1.3. <i>Évolution du courant stationnaire anodique dans la région passive en fonction de la température</i>	97
1.1.4. <i>Lien entre la vitesse de dissolution de l'acier et la composition de la couche passive</i>	99
1.2. Mesures d'impédances aux potentiels anodiques	103
1.2.1. <i>Analyse des impédances à l'ébullition</i>	103
1.2.2. <i>Analyse des impédances à différentes températures</i>	109
Conclusion du chapitre 4	111
CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA REDUCTION DE L'ACIDE NITRIQUE SUR L'ACIER 1.4361	113
1.1. Effet de la température et du potentiel sur la réduction de l'acide	

nitrique sur acier 1.4361	114
<i>1.1.1. Évolution du courant cathodique en fonction du potentiel à différentes températures</i>	<i>114</i>
<i>1.1.2. Interprétation des chronoampérométries</i>	<i>116</i>
<i>1.1.3. Mesures d'impédance aux potentiels cathodiques</i>	<i>119</i>
1.2. Identification des espèces impliquées dans la réduction de l'acide nitrique sur acier 1.4361	124
<i>1.2.1. Identification de espèces NO_x en phase gaz</i>	<i>125</i>
<i>1.2.2. Influence du Fe(III) dissous et de HNO₂ sur la réduction de l'acide nitrique</i>	<i>128</i>
<i>1.2.3. Synthèse des résultats d'analyse couplé à l'électrochimie</i>	<i>131</i>
Conclusion du Chapitre 5	134
CONCLUSION GENERALE	135
ANNEXES	141
REFERENCES	159

ABBREVIATIONS

Acronyme	Signification
CIG	Corrosion intergranulaire
C_{dl}	Capacité de double couche ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
C_{ox}	Capacité d'oxydes ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
C_{∞}	Capacité infinie ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
CPE	Constante Phase Element
E_a	Energie d'activation (kJ mol^{-1})
ESM	Electrode de référence au sulfate mercurieux (Hg/Hg ₂ SO ₄ /K ₂ SO ₄ saturé)
E	Potentiel mesuré par rapport à l'ESM (-0,650 V/ESH)
E_{act}	Potentiel d'estimation de transition actif/passif (V/ESM)
E_a	Energie d'activation (kJ mol^{-1})
E_{corr}	Potentiel de corrosion (V/ESM)
E_{redox}	Potentiel redox de la solution (V/ESM)
E_{tr}	Potentiel de transpassivité (V/ESM)
F	Constante de Faraday (= 96500 C mol ⁻¹)
FT	Flux thermique
i	Courant (mA)
j	Densité de courant (mA cm^{-2})
Q	Paramètre du CPE ($\mu\text{F s}^{(\alpha-1)} \text{cm}^{-2}$)
R	Constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
R_e	Résistance de l'électrolyte (Ohm)
R_{tc}	Résistance de transfert de charge (Ohm cm ²)
S	Surface de l'échantillon (cm ²)
T	Température (°C)
T_p	Température de paroi (°C)
$T_{éb}$	Température d'ébullition (°C)

v	Vitesse de balayage (mV s^{-1})
v_{corr}	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m an}^{-1}$)
α	Paramètre du CPE (sans dimension)
δ	Épaisseur de la couche d'oxydes (nm)
ρ	Masse volumique (g cm^{-3})

INTRODUCTION

Ce projet de recherche s'inscrit dans le champ des études sur la maîtrise et la prévention du vieillissement des matériaux constitutifs des installations de l'usine de la Hague où s'opère le traitement/recyclage du combustible nucléaire usé à l'aide du procédé PUREX pour Plutonium Uranium Refining by Extraction (**Figure 1**). A plusieurs étapes du procédé, de l'acide nitrique chaud et concentré est utilisé (concentrations allant jusqu'à l'azéotrope, $14,4 \text{ mol L}^{-1}$). Son rôle est de dissoudre le combustible nucléaire afin d'extraire l'uranium et le plutonium et de conditionner les autres produits de fission pour leur futur stockage [1]. Pour résister aux conditions agressives inhérentes au caractère oxydant et acide du milieu, les matériaux de structures retenus pour une partie des installations de l'usine sont des aciers inoxydables austénitiques.

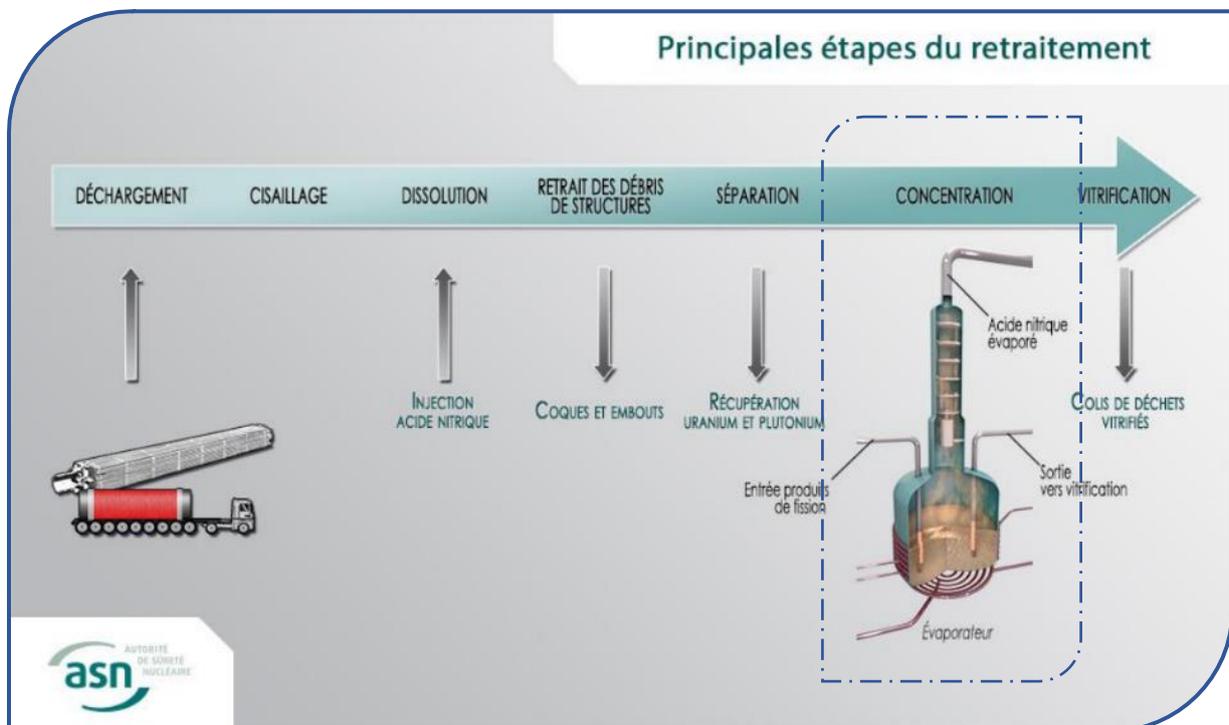


Figure 1 : Schéma des étapes du procédé PUREX, d'après un rapport de l'autorité de sûreté nucléaire (ASN) [2].

Une des dernières étapes du procédé est la concentration de l'ensemble des produits de fission et actinides contenus dans le bain d'acide nitrique pour faciliter leur conditionnement (**Figure 2**). Placée dans l'enceinte d'un évaporateur-concentrateur de produits de fission, la solution est portée à sa température d'ébullition ($T_{éb}$) afin d'accélérer son évaporation. L'apport de chaleur se fait directement au travers des parois de l'évaporateur-concentrateur de produits de fission, lesquelles sont en contact direct avec des conduits contenant de l'eau chaude pressurisée en circulation. Ainsi, un flux thermique est généré entre la température de paroi, T_p , et la température de la solution (tel que $T_p > T_{éb}$). En fin de cycle évaporatoire, le bain devient plus concentré en espèces (produits de fission, actinides...) et en nitrates. En revanche, l'acidité du milieu reste constante ($[H^+] = 2,5 \text{ mol L}^{-1}$) pendant tout le cycle évaporatoire grâce à l'ajout de formol.

Cet environnement, en raison de la gamme de température utilisée et des nombreuses espèces en solution, se révèle hautement oxydant. L'utilisation d'un acier austénitique inoxydable enrichi en silicium¹ (3,5-4 %m. Si) pour fabriquer les évaporateurs-concentrateurs de produits de fission a donc été actée en raison de ses propriétés en corrosion. En effet, en dépit d'une vitesse de dissolution généralisée élevée, cet acier apporte un réel avantage puisqu'il n'est pas sujet à la corrosion intergranulaire (CIG), phénomène habituellement observé sur les aciers inoxydables dans de telles conditions.

¹ Au fil des années, l'acier austénitique inoxydable enrichi en silicium a connu différentes appellations, reprises dans le chapitre 1 : Etat de l'art. Ce matériau est défini par la norme ISO 10088-2 sous la désignation numérique 1.4361 ou X1 CrNiSi 18-15-4. Dans cette thèse, l'appellation acier 1.4361 sera employée.

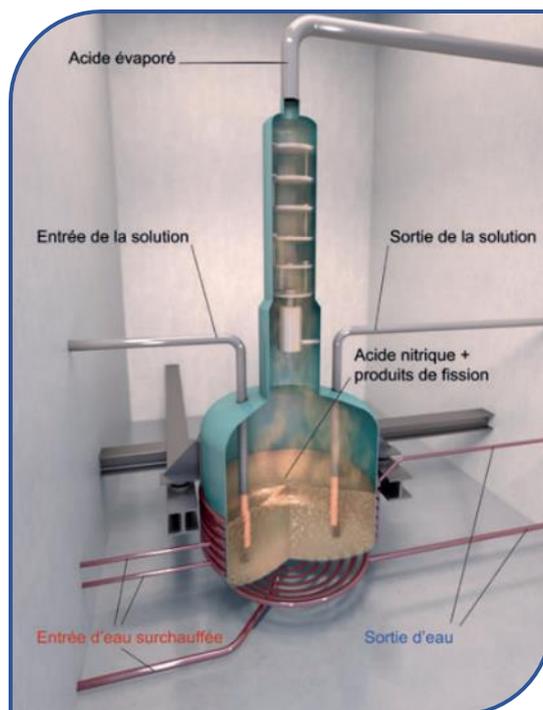


Figure 2 : Schéma de principe des évaporateurs-concentrateurs des produits de fission lors de l'étape de concentration du procédé PUREX d'après un rapport de l'ASN [2].

Le comportement général en corrosion de l'acier 1.4361 dans l'acide nitrique est connu et fait l'objet de nombreuses études depuis les années 60. Cependant, les données restent incomplètes sur l'évolution de sa corrosion en fonction de la température et notamment sous flux thermique, c'est-à-dire en conditions opératoires d'usine. Il est donc important de connaître la sensibilité de cet acier en présence d'un flux thermique et d'un régime d'ébullition qui ont pour effet essentiel d'accélérer les réactions en solution et les vitesses de corrosion.

Ce travail de thèse a ainsi pour objectif de comprendre l'influence de la température - jusqu'à la valeur critique du flux thermique [3] - sur le comportement en corrosion de l'acier 1.4361.

L'état de l'art dans le premier chapitre recense les études existantes relatives au comportement en corrosion de l'acier 1.4361 en milieu acide nitrique, à l'influence de la température sur les processus de corrosion et aux caractéristiques de l'acide nitrique.

Le deuxième chapitre expose la démarche expérimentale adoptée pour mener à bien ce projet de recherche.

L'ensemble des résultats obtenus est réuni dans les chapitres suivants. Le troisième chapitre aborde le comportement en corrosion du système acier 1.4361/acide nitrique en condition isotherme et sous flux thermique. Les essais gravimétriques et électrochimiques présentés mettent en évidence l'effet de la température sur la corrosion de l'acier 1.4361 dans le milieu acide nitrique de l'étude.

Le chapitre 4 est consacré au comportement anodique, c'est-à-dire l'oxydation de l'acier 1.4361, et à son évolution en fonction de la température et du potentiel.

Le chapitre 5 traite des processus cathodiques associés à la réduction de l'acide nitrique sur l'acier 1.4361. Il présente l'identification des étapes cinétiquement limitantes et leurs rôles sur le comportement en corrosion observé.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART

1.1. Généralités sur les phénomènes de corrosion des aciers inoxydables en milieu acide nitrique

Les processus de corrosion reposent sur des réactions électrochimiques, cathodiques et anodiques, correspondant respectivement à la réduction d'un oxydant présent dans le milieu (électrolyte), en l'occurrence et principalement l'ion nitrate dans le cas de l'acide nitrique et à l'oxydation d'un matériau (l'acier 1.4361 dans notre cas). Pour un système donné, il est essentiel d'avoir une connaissance de ces processus, y compris des propriétés physicochimiques et structurales du matériau (siège où opère le processus de corrosion) ; afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de corrosion en milieu acide nitrique. Le diagramme d'Evans (**Figure 3**) permet de schématiser le comportement théorique des aciers inoxydables, notamment l'acier 1.4361, dans l'acide nitrique en dissociant la réaction anodique (dissolution de l'acier) de la réaction cathodique (réduction de l'ion nitrate) en fonction du potentiel. La vitesse de dissolution du matériau va dépendre de la valeur du potentiel de corrosion (E_{corr}), sensible à la chimie du milieu.

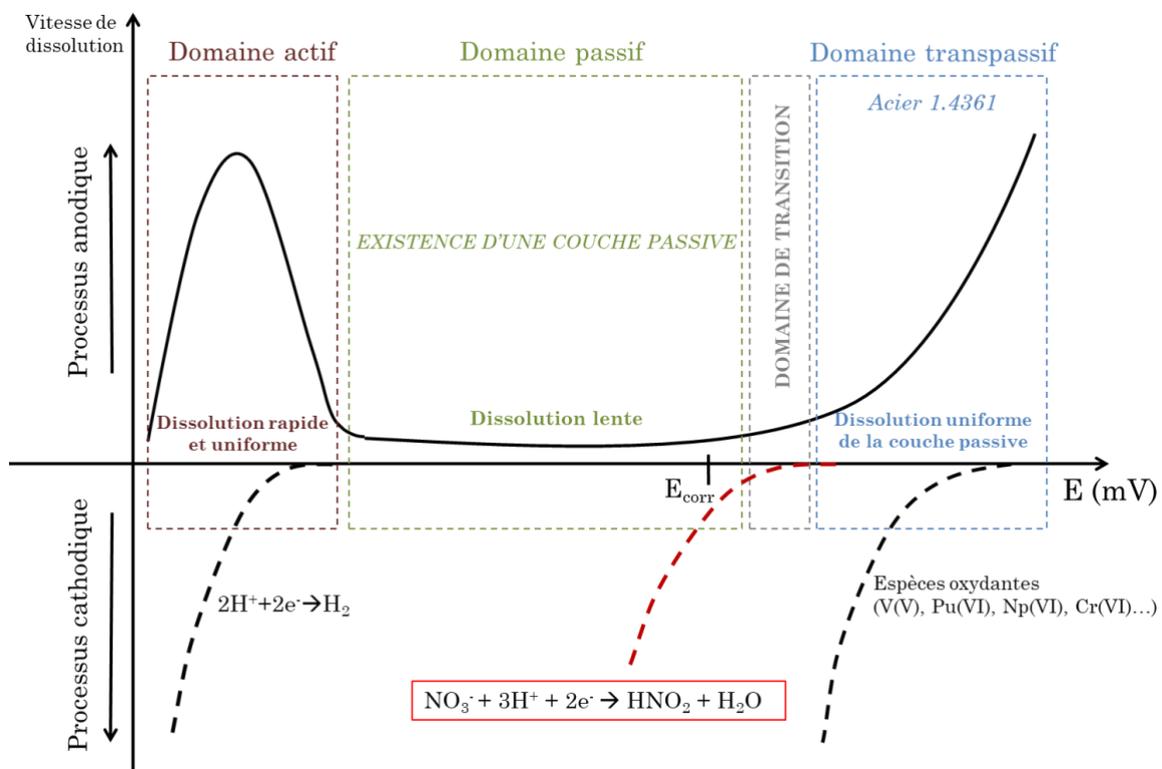


Figure 3 : Diagramme d'Evans des aciers inoxydables, notamment de l'acier 1.4361 en milieu acide nitrique.

Trois domaines principaux de potentiel peuvent être définis sur la courbe anodique :

- Le domaine actif : il concerne des milieux réducteurs où l'acier se dissout rapidement de manière homogène et non sélective (sauf en cas de conditions propices à la corrosion par piqûre). Dans ce domaine, la vitesse de dissolution maximale est atteinte au potentiel pour lequel l'acier est dépourvu d'oxydes en surface. Au-delà, un jeu de cinétique entre la formation et la dissolution d'une couche d'oxydes s'établit au fur et à mesure que le potentiel approche le domaine passif, abaissant progressivement la vitesse de dissolution.
- Le domaine passif : une couche d'oxydes protectrice enrichie, principalement en oxyde de chrome, se forme sur la surface et ralentit la dissolution de l'acier inoxydable. En conséquence, des vitesses de corrosion plus faibles sont observées. Pour les aciers inoxydables employés dans des milieux agressifs, une étape de passivation à la fabrication peut être nécessaire pour qu'ils forment cette couche protectrice et se maintiennent dans cette plage de potentiels. La valeur de E_{corr} des aciers inoxydables en milieu acide nitrique se situe dans ce domaine pour les applications industrielles.
- Le domaine transpassif : le milieu devenant très oxydant, les aciers conventionnels subissent une attaque sévère. Le Cr(III) qui constitue la couche d'oxydes est oxydé à la valence (+VI), soluble en milieu acide nitrique. La couche d'oxydes se dissout rapidement fragilisant le matériau, avec l'apparition d'une CIG pour la majorité des aciers. L'acier 1.4361 ne subira, quant à lui, qu'une dissolution uniforme et accélérée de sa couche [4].

1.2. Comportement en corrosion de l'acier 1.4361 dans HNO_3

1.2.1. Généralités sur l'acier 1.4361

La **Figure 4** présente les différents matériaux utilisés sur le site de l'Usine de la Hague en fonction des gammes de température et de concentration en acide nitrique. La sélection dépend par ailleurs d'autres critères tels que la possibilité de

remplacer l'équipement et de considérer des surépaisseurs de corrosion, la présence d'ions complexants (halogénures ou autres) ou encore des critères d'approvisionnement et de fabrication. L'acier 1.4361, ici sous la dénomination d'acier Uranus S1N, est le seul acier austénitique inoxydable à pouvoir être utilisé dans des conditions fortement oxydantes en raison de sa résistance à la CIG. Il est utilisé aujourd'hui dans des gammes de concentration allant jusqu'à 3 mol L^{-1} et en présence d'ions oxydants. Dans les conditions d'usine, cet acier est aussi susceptible d'être confronté à des températures supérieures à l'ébullition du milieu via des phénomènes de flux thermique².

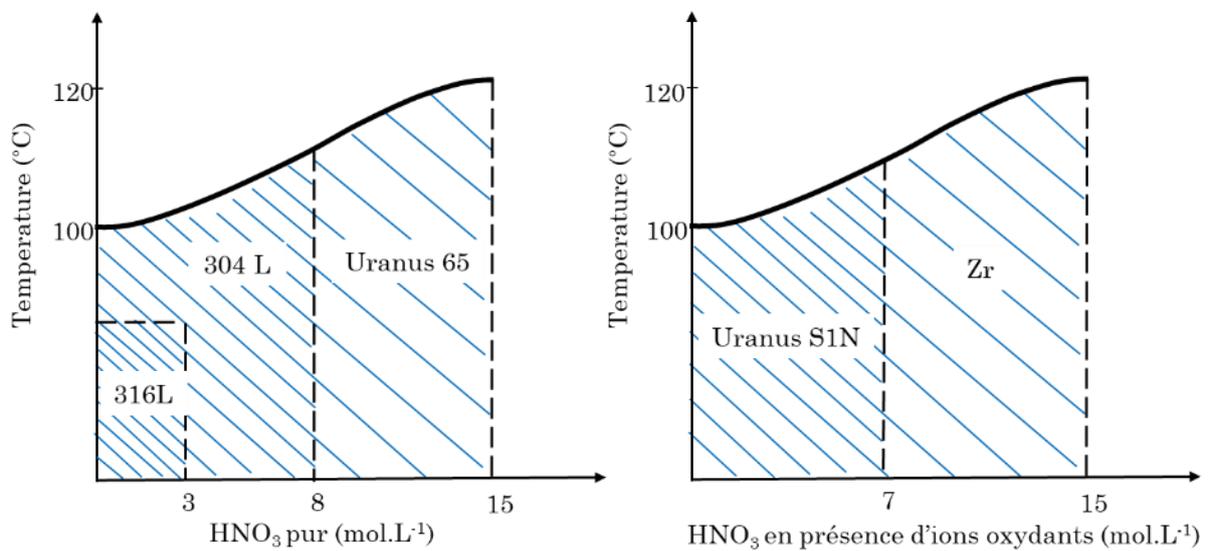


Figure 4 : Règles d'utilisation des différents aciers austénitiques inoxydables et zirconium en fonction de la température et de la concentration en acide nitrique en présence ou non d'ions oxydants d'après [5].

La composition chimique en pourcentage massique donnée par le fournisseur et les caractéristiques microstructurales de l'acier sont respectivement détaillées dans le **Tableau 1** et le **Tableau 2**.

² Aujourd'hui, l'utilisation de l'acier 1.4361 est limitée dans l'usine aux conditions suivantes : $[\text{HNO}_3] < 3 \text{ mol L}^{-1}$ et $T_p = 127 \text{ °C}$

Tableau 1 : Composition en pourcentage massique (%m.) de l'acier 1.4361 [6]

Coulée	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	C	S	Mo	Nb	N
L3097	61,95	17,4	14,7	4	1,68	0,003	0	0,19	0,05	0,015

Tableau 2 : Valeurs de différents paramètres métallurgiques de l'acier 1.4361 [6,7].

Paramètres	
Taille de grains (μm) [7]	175 ± 20
Nombre de grains, N (grains.mm ⁻²) [7]	$33,3 \pm 7,2$
Indice de grosseur [7]	2
Rugosité Ra (μm) brut d'usinage [7]	$0,44 \pm 0,02$

L'ajout d'éléments mineurs dans la composition permet notamment d'améliorer les propriétés en corrosion de l'alliage. L'acier 1.4361 est un acier inoxydable austénitique à faible teneur en C. L'ajout d'une faible quantité de Nb (0,05 %) dans la composition de l'alliage permet, entre autres, cette faible teneur en C et empêche alors la formation de carbure de chrome (propice à l'initiation de CIG) [8].

1.2.2. Effet de la teneur en silicium dans la composition d'alliages

Dès les années 1960, des travaux ont porté sur l'intérêt de l'ajout de Si dans la composition d'alliages Fe-Cr-Ni. Cet enrichissement peut se révéler particulièrement intéressant puisqu'une CIG n'est pas observée dans des conditions propices à son apparition. Coriou *et al.* ont d'abord étudié la résistance à la corrosion d'alliages Cr-Ni contenant 1 à 5 %m. de Si, lorsqu'ils sont immergés dans l'acide nitrique en présence de chrome trivalent et hexavalent [9,10]. Dans des solutions d'acide nitrique pur ou sans ions oxydants (avec uniquement la présence de Cr³⁺), l'ajout de Si est défavorable et augmente les vitesses de corrosion généralisée de l'alliage. En revanche, l'effet bénéfique du Si se manifeste de façon inattendue dans les milieux contenant des espèces oxydantes telles que le Cr⁶⁺. Deux tendances se dessinent alors, comme le montre la **Figure 5** :

- De 0 à 1 %m. en Si : les vitesses de corrosion sont plus importantes et atteignent une valeur maximale pour des teneurs voisines de 1 % avec la présence d'une CIG.
- De 1 à 4 %m. en Si : les vitesses de corrosion diminuent. La CIG disparaît à partir d'une teneur de 3 % et atteignent une perte de masse minimale pour une teneur de 4 % en Si.

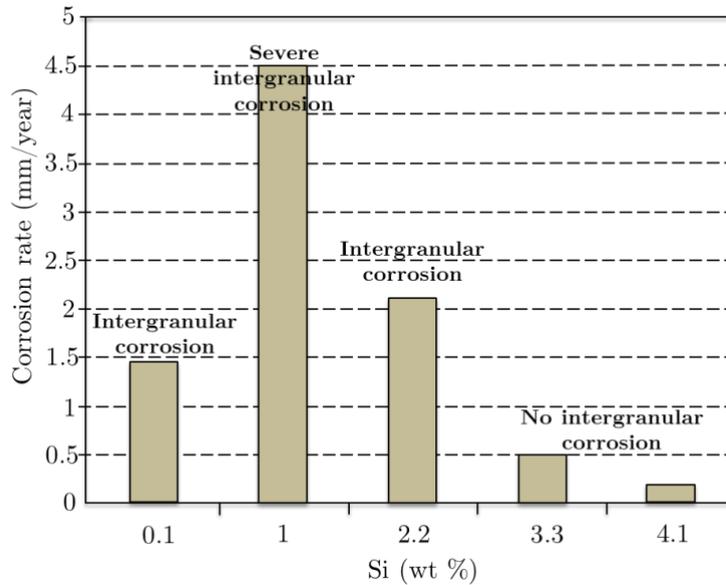


Figure 5 : Evolution de la perte de masse en fonction de la teneur en Si dans la composition d'alliage Fe-Cr-Ni dans l'acide nitrique à ébullition en présence de Cr(VI), d'après [10].

Des essais de Ghiban et Cosmeleata [11] ont également montré qu'un acier enrichi de 4 %m. de Si se dégrade plus rapidement qu'un acier avec 0,94 %m. dans l'acide nitrique 14 mol L⁻¹ à ébullition. En revanche, la présence d'ions chrome hexavalent dans le milieu inverse cette tendance : la vitesse de corrosion devient alors plus faible pour l'acier à 4 %m. tandis que l'acier avec une teneur de 0,94 %m. subit une corrosion exacerbée avec la manifestation d'une CIG.

Pour expliquer l'effet du Si, Armijo et Wilde font l'hypothèse d'un couplage galvanique entre les joints de grain (anode) et la surface des grains (cathode) pour justifier le pic observé à 1 %m. en Si [12]. Une ségrégation de Si au détriment du Cr serait la cause d'une CIG sévère pour les faibles teneurs de cet élément dans la composition alors qu'au-delà de 2 %m. se forme un film d'oxydes protecteur enrichi

en SiO_2 . Une teneur autour de 4 %m. en Si permettrait alors d'avoir les propriétés optimales en corrosion dans l'acide nitrique en présence d'espèces oxydantes (absence de CIG et taux d'attaques en mg/dm^3 le plus faible).

Camus et Desestret [13,14] ont, quant à eux, corrélé l'énergie de joint de grains à l'apparition d'une CIG. La présence de Si modifierait l'énergie de joint de grains, la rendant maximale pour des teneurs autour de 1 % (**Figure 6**).

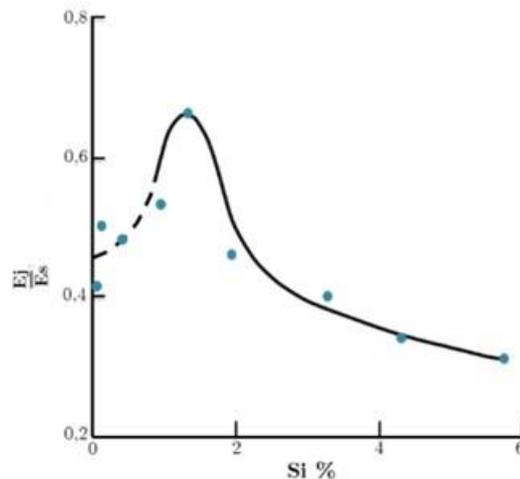


Figure 6 : Variation du rapport de l'Énergie des joints (E_j) et de l'Énergie superficielle (E_s) en fonction de la teneur en silicium d'après [14].

Kasparova *et al.* [15] ont réfuté plus tard cette hypothèse, affirmant qu'aucune corrélation n'existe entre l'énergie de joint de grain et le comportement observé en corrosion en présence de Si. Pour cela, ils s'appuient sur des essais réalisés sur des alliages enrichis en phosphore (0,06%). Ils supposent que la présence de Si abaisse la densité électronique autour du noyau de Fe présent en extrême surface et rend propice une dissolution plus rapide de l'acier dans l'acide nitrique pur ou avec ions oxydants [16]. Les propriétés à l'interface métal/solution seraient modifiées avec des phénomènes de chimisorption qui permettraient une meilleure interaction avec l'électrolyte (anion, oxygène).

Dans un travail plus récent, Emery [17] a analysé la composition chimique des joints de grains par sonde atomique tomographique (SAT) de différents aciers inoxydables dont l'acier 1.4361 (Si 4 %m.). Une ségrégation d'impuretés, notamment de bore, est révélée. Cet enrichissement localisé en impuretés contribuerait à la sensibilité des aciers au milieu acide nitrique avec l'apparition

de CIG. Dans le cas de l'acier 1.4361, cet effet serait possiblement inhibé par la forte teneur en Si dans les joints de grains. Emery précise que seule la composition nominale de l'acier est à l'origine de cette teneur et non d'un enrichissement local en Si par rapport au reste de la matrice.

Le recours aux mesures électrochimiques permet de collecter des informations complémentaires sur les processus de corrosion d'un matériau dans un milieu donné. Dans son travail de thèse, Laurent [8] a cherché à comparer les spécificités électrochimiques de l'acier 1.4361 (X1 CrNiSi 18-15-4) à celles d'une nuance d'acier analogue sans Si (X2 CrNiN 18-10). Pour ce faire, Laurent a réalisé des courbes de polarisation pour les deux aciers immergés dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ pur et en présence d'ions oxydants (V(V)) à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure 7**).

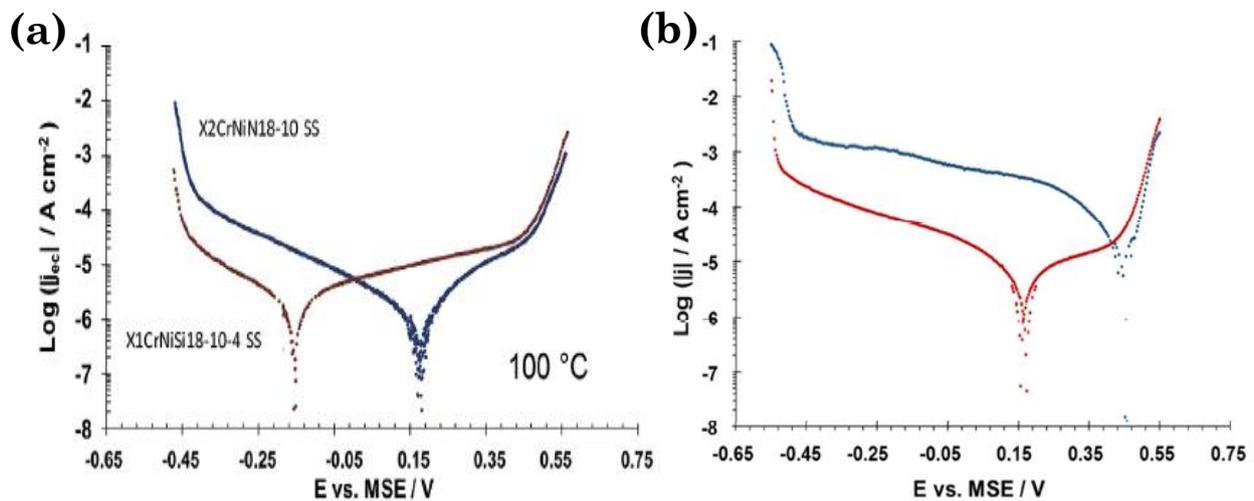


Figure 7 : Courbes de polarisation de l'acier X1 CrNiSi 18-15-4 et X2 CrNiN 18-10 ($v = 2 \text{ mV s}^{-1}$) [8] obtenues dans : (a) $\text{HNO}_3 4 \text{ mol L}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $\text{HNO}_3 4 \text{ mol L}^{-1} + \text{V(V)} 1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ à $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

La présence de Si dans l'acier X1 CrNiSi 18-15-4 permet de maintenir E_{corr} à des potentiels plus réducteurs dans le domaine passif (courbes rouges), que ce soit avec ou sans ajout d'espèces oxydantes, par rapport à l'acier X2 CrNiN 18-1 (courbes bleues). Ce dernier se retrouve dans son domaine transpassif dès lors que des espèces oxydantes, comme le V(V), sont ajoutées au milieu (**Figure 7.b**). Dans les deux conditions, l'acier X1 CrNiSi 18-15-4 préserve sa passivité (E_{corr} maintenu dans son domaine passif) et justifie donc bien son utilité dans le contexte des évaporateurs-concentrateurs qui sont exposés à un environnement acide et hautement oxydant. Par ailleurs, il présente un courant de corrosion plus élevé par

rapport à l'acier X2 CrNiN 18-10 dans l'acide nitrique pur (**Figure 7.a**) ce qui se traduit donc par une dissolution plus rapide. Cette observation est cohérente avec les travaux antérieurs sur l'étude de la corrosion d'alliage à teneur variable en Si dans le milieu nitrique pur [11]. Les courants anodiques sont également plus élevés sur toute la gamme de potentiel étudiée. A l'inverse, de plus faibles courants cathodiques sont enregistrés et suggèrent que la présence de Si dans la couche d'oxydes modifie les cinétiques de réaction à l'interface métal/solution. Kasparova *et al.* [16] avaient, en effet, émis l'hypothèse que le Si modifiait les propriétés de surface moins favorables à des phénomènes d'adsorption comme ceux impliqués dans la réduction de HNO_3 .

1.2.3. Rôle et caractéristiques de la couche d'oxydes

La composition de la couche d'oxydes dépend étroitement de la composition nominale du métal. En effet, les alliages Fe-Cr-Ni présentent une couche d'oxydes protectrice enrichie majoritairement en chromine (Cr_2O_3) et en oxyde de fer (Fe_2O_3). Dans le cas de l'acier 1.4361, Robin *et al.* [18] ont montré que l'ajout de Si engendrait un amoindrissement de ces deux oxydes pour compenser un enrichissement en oxyde de silicium dans la couche. La **Figure 8** montre les proportions d'oxydes obtenues par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) pour un acier 304L et un acier 1.4361. La diminution de la chromine responsable de la forte résistance à la corrosion des aciers dans l'acide nitrique pourrait, entre autres, expliquer pourquoi les vitesses de corrosion généralisées sont plus élevées dans l'acide nitrique pur. Cette hypothèse n'a cependant pas été démontrée par l'expérience.

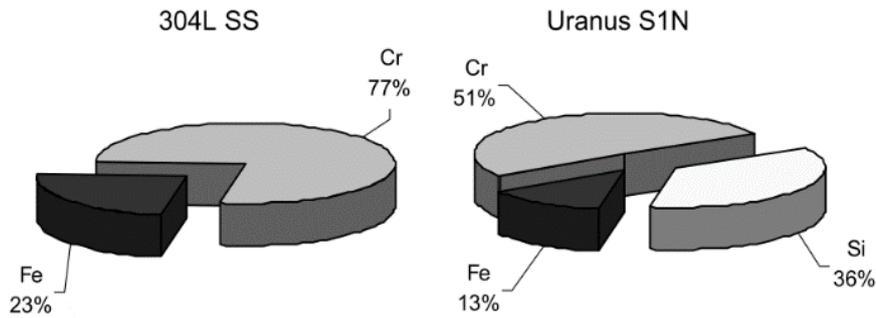


Figure 8 : Composition chimique relative (% at.) de la couche d'oxydes des aciers 304L et Uranus S1N déterminée par XPS après 15 à 20 h de passivation dans l'acide nitrique 10,5 %m ($\approx 1,75 \text{ mol L}^{-1}$) à température ambiante [18].

Robin *et al.* arrivent à la conclusion que le Si présent dans la couche d'oxydes serait sous forme de silicate et non de SiO_2 . Pour mettre cela en évidence, ils ont comparé par XPS les pics du Si 2p obtenus avec l'acier à ceux d'un silicate de fer et d'un dépôt de SiO_2 sur un substrat de Si^0 (**Figure 9**). Le pic Si 2p de l'acier apparaît à la même énergie de liaison que l'échantillon de silicate de fer à 102 eV alors que le dépôt de SiO_2 présente un pic à 103,5 eV.

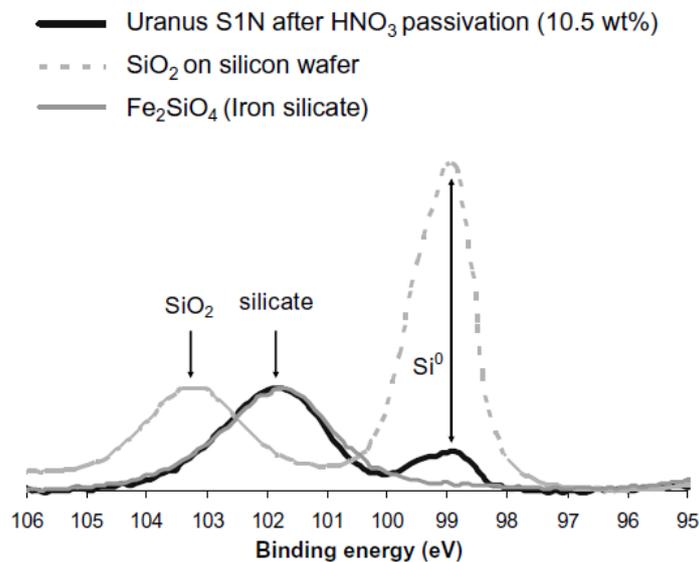


Figure 9 : Spectre XPS normalisé du Si 2p [18].

Le **Tableau 3** regroupe les compositions relatives de la couche d'oxydes de l'acier 1.4361 obtenues dans différentes conditions expérimentales par Robin *et al.* [18] et Laurent [8]. Les valeurs constatées après passivation à E_{corr} sont relativement proches pour les deux études.

L'étude de Robin *et al.* [18] montre des variations de la composition de couche après avoir polarisé l'acier à 0,4, 0,55 et 0,70 V/ESM correspondant respectivement au domaine passif, au début de la zone transpassive et au domaine transpassif de l'acier. Une diminution de la teneur en oxyde de fer est observée (< 10 at.%) sur le domaine passif compensé par un enrichissement en Cr et Si et traduit une dissolution sélective du Fe. Au potentiel proche du début du domaine transpassif (0,55 V/ESM), la teneur en Cr chute et est compensée par une augmentation notable du Si dans la couche. Cet enrichissement, à hauteur de 10 %, se présente sous forme d'un film de SiO₂, en complément des silicates initialement présents. Ce film d'oxyde n'est pas retrouvé à 0,70 V/ESM (potentiel dans la zone transpassive) où la teneur relative en Fe augmente suite à une diminution de la teneur en Cr. Cette baisse résulte d'une dissolution de Cr₂O₃ en ions solubles Cr⁶⁺ favorable à ce potentiel [19]. Les résultats montrent donc une évolution dynamique de la couche en fonction du potentiel.

Tableau 3 : Proportions relatives d'oxydes obtenues par XPS en fonction de différentes conditions expérimentales pour l'acier 1.4361

		R. Robin <i>et al.</i> [18]			Laurent [8]		
Potentiel (V/ESM*)	E_{corr}^3	0,40 ^(a)	0,55 ^(b)	0,70 ^(c)	$E_{\text{corr}} = -0,15$ (100°C)		
Electrolyte	$\approx 0,5 \text{ mol L}^{-1}$	$\approx 7,5 \text{ mol L}^{-1}$			4 mol L ⁻¹		
(%m. HNO ₃)	10,5 %m.	40,5 %m.			(≈ 22 %m.)		
Température	Ambiante	50 °C			100°C	25°C	
Temps de passivation	15-20 h	2 h			24 h	10 min	
Teneur relative en oxyde (at.%)	FeOx	13 %	7 %	9%	19%	22 %	26 %
	CrOx	51 %	53 %	37%	40%	51 %	48 %
	SiOx	36 %	40 %	54%	41%	27 %	26 %

*Electrode au sulfate mercurieux Hg/Hg₂SO_{4(sat.)}, K₂SO_{4(sat.)}

(a) Domaine passif ($E > E_{\text{corr}}$) (b) Début du domaine transpassif (c) Domaine transpassif

³ Valeur de E_{corr} non spécifié dans l'étude

Des analyses par microscopie à transmission électronique, MET, (**Figure 10**) ont permis de compléter l'étude de Laurent en montrant l'existence d'une couche duplex qui se définit par une couche externe plus enrichie en Si (ratio $n_{Cr}/n_{Si}= 1,7$) que la couche interne (ration $n_{Cr}/n_{Si}= 2,1$) [20].

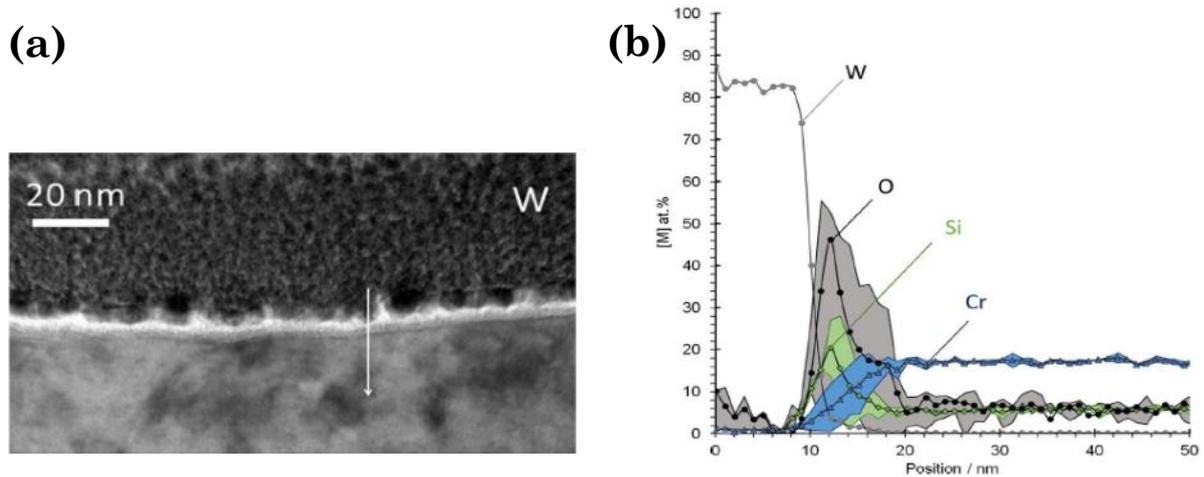


Figure 10 : (a) Analyse MET d'une coupe transverse comprenant la couche passive. L'analyse élémentaire EDS a été réalisée sur une couche passive formée dans $4 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ à $T= 100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h (b) Scan X-EDS (MET) de la couche passive de l'acier X1 Cr-Ni-Si 18-15-4 [20].

L'épaisseur de la couche d'oxydes est estimée autour de 3 nm. Honda *et al.* avaient d'ailleurs trouvé que pour les fortes teneurs en Si (>3 %), les épaisseurs de couche d'oxydes étaient beaucoup plus fines que sur les alliages à faibles teneurs en Si (<0,06 %at.) après des expositions à l'acide nitrique pur [21].

1.3. Influence de la température sur les processus de corrosion des aciers inoxydables dans l'acide nitrique

1.3.1. Rôle de la température sur les phénomènes physico-chimiques

La température agit directement sur les cinétiques de réaction. En effet, ce phénomène peut être décrit par la loi d'Arrhenius qui relie une constante de vitesse k à la température T selon l'équation :

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (1)$$

Avec A , le facteur pré-exponentiel, E_a , l'énergie d'activation de la réaction (en J mol^{-1}), T , la température (en K), R la constante de gaz parfait ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) [22].

Dans la pratique, l'équation peut être convertie sous sa forme logarithmique népérienne lors de l'exploitation graphique de données expérimentales à l'aide d'une régression linéaire telle que :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T}\right) \quad (2)$$

Comme les cinétiques de corrosion sont des phénomènes thermiquement activés, une élévation de la température entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion (v_{corr}) qui peut aussi être décrite selon une loi d'Arrhenius sous une forme logarithmique telle que :

$$\log(v_{corr}) = \log(A) - \frac{E_a}{2,303 \times R} \times \left(\frac{1}{T}\right) \quad (3)$$

Lorsqu'un système est soumis à un échange de chaleur, la température est reliée au paramètre de flux thermique, q . Ce dernier se définit par un gradient de température dT/dx et par une conductivité thermique $\lambda(T)$ tel que :

$$q = - \frac{\lambda(T)d(T)}{dx} \quad (4)$$

Dans le cas d'une surface chauffée en contact avec une solution à sa température d'ébullition, le flux thermique peut être exprimé de la façon suivante :

$$q = \frac{\lambda(T_p - T_{éb})}{dx} = \frac{\lambda \Delta T}{dx} \quad (5)$$

avec λ , le coefficient de transfert thermique (en $\text{W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T_p , la température de paroi du solide et $T_{éb}$, la température d'ébullition et dx , la distance parcourue par le flux. La différence ΔT représente ainsi la surchauffe.

1.3.2. Effet de la température sur la corrosion des aciers inoxydables en milieu acide nitrique

1.3.2.1. Condition isotherme : $T_{solution}=T_p$

La température peut jouer un rôle important sur la tenue en corrosion des aciers inoxydables. Généralement, son augmentation entraîne une baisse de la résistance à la corrosion de ces matériaux.

Dans les années 90, Horn *et al.* ont réalisé des mesures gravimétriques dans l'acide nitrique à l'azéotrope à différentes températures afin d'appréhender la tenue en corrosion d'une série d'aciers inoxydables dont le X1 CrNiSi 17-15-4 (n° 1.4361) qui fait l'objet de notre étude [23]. La **Figure 11** récapitule l'évolution des vitesses de corrosion en fonction de l'inverse de la température ($1/T$) pour les différentes nuances. L'acier 1.4361 se démarque par ses vitesses de corrosion plus élevées et sa plus faible énergie d'activation (63 kJ mol^{-1} contre des énergies avoisinant 80 kJ mol^{-1} pour les autres aciers). Ces résultats corroborent les observations des études recensées dans la partie 1.2.2 concernant l'effet du silicium dans la composition des alliages et le comportement en corrosion observé dans l'acide nitrique pur.

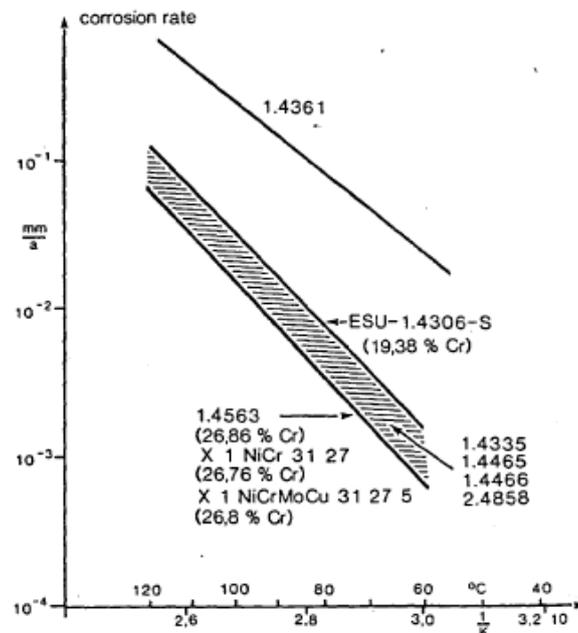


Figure 11 : Effet de la température sur les vitesses de corrosion d'une série de plusieurs aciers inoxydables dans l'acide nitrique à l'azéotrope [23].

Hasegawa *et al.* [24] ont étudié l'évolution des courbes de polarisation d'un acier R-SUS304UCL⁴ dans l'acide nitrique pur à 8 mol L⁻¹ en fonction de la température : de l'ambiante à l'ébullition. La **Figure 12** montre que dans ces conditions, l'augmentation de la température accroît de manière significative les courants cathodiques alors que les courants anodiques dans le domaine passif restent relativement inchangés. E_{corr} est de ce fait déplacé vers des potentiels plus positifs. Le potentiel de transition passif-transpassif est également affecté par la température et sa diminution réduit ainsi la fenêtre de passivité de l'acier.

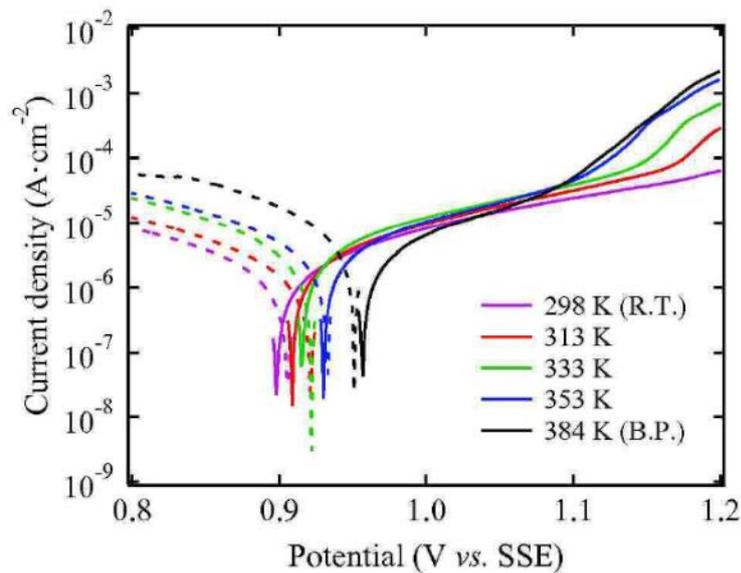


Figure 12 : Courbes de polarisation de l'acier inoxydable R-SUS304UCL dans 8 mol L⁻¹ d'acide nitrique de l'ambiante (R.T.) à l'ébullition (B.P). $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ [24].

Nous pouvons également citer Armstrong *et al.* [25] et Ningshen *et al.* [26] qui ont étudié le comportement de l'acier 304L à différentes températures et pour différentes concentrations en acide nitrique pur et en présence d'ions oxydants (mélange de 5 ppm de Cr⁶⁺, 3 ppm de Ru³⁺, 32 ppm de Fe³⁺ et 6 ppm de Ce⁴⁺). Le **Tableau 4** présente les densités de courant de corrosion (j_{corr}) et les potentiels de corrosion obtenus à une concentration donnée en fonction de la température pour ces deux études. La hausse de la température amplifie les densités de courant de

⁴ Acier inoxydable austénitique utilisé sur le site de retraitement de Rokkasho : désignation R = reprocessing (retraitement) ; ULC = ultra-low-carbon (<0,02 %).

corrosion dans l'acide nitrique, la présence d'ions oxydants rendant l'acier d'autant plus sensible à la température. Dans l'acide nitrique pur, E_{corr} se déplace vers les potentiels plus nobles. En revanche, cette tendance n'est pas toujours respectée pour les essais de Ningshen. Il l'explique par les nombreux équilibres complexes en solution. La présence des ions oxydants pourrait soit élever ou abaisser E_{corr} en favorisant des réactions anodiques ou en ralentissant la réduction de l'acide nitrique par des phénomènes de compétition d'adsorption des espèces à la surface du métal.

Tableau 4 : E_{corr} et j_{corr} ⁵ issus des courbes de polarisation de l'acier 304L en fonction de la température dans HNO_3 3 mol L⁻¹ pur [25] et dans HNO_3 5 mol L⁻¹ en présence d'ions oxydants (Cr^{6+} , Ru^{3+} , Fe^{3+} et Ce^{4+}) [26].

T (°C)		20 °C	50 °C	60 °C	70 °C	100 °C
Armstrong	E_{corr} (mV/ECS)	380	-	512	-	515
et al. [25]	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	0,10	-	0,57	-	0,88
Ningshen	E_{corr}					
et al. [26]	(mV vs. Ag/AgCl)	610	280	-	350	-
	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	2,37	2,38.10 ²	-	1,71.10 ³	-

Le nombre d'études électrochimiques sur l'acier 1.4361 est limité. Des premiers travaux menés au CEA ont montré que l'augmentation de la température accroît la vitesse d'oxydation du matériau à E_{corr} et à potentiel imposé (après l'atteinte d'un état quasi-stationnaire) dans un milieu HNO_3 2,5 mol L⁻¹ + NaNO_3 2,5 mol L⁻¹ [27]. La **Figure 13** montre l'évolution du courant d'oxydation de l'acier 1.4361 calculé à partir de la perte de masse obtenue à l'état quasi-stationnaire pour différents potentiels. Le potentiel de la transition actif/passif augmente sous l'effet de la température tandis que le potentiel de transition passif/transpassif semble moins sensible à l'effet de la température.

⁵ j_{corr} est estimée par extrapolation de Tafel sur les courbes de polarisation dans les deux études.

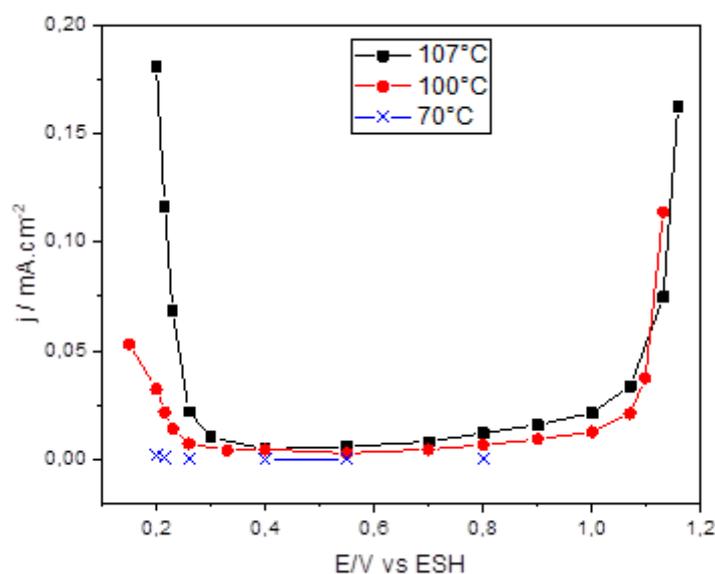


Figure 13 : Courbes anodiques à l'état stationnaire de l'acier 1.4361 en milieu HNO_3 2,5 mol L^{-1} + NaNO_3 2,5 mol L^{-1} à 70 °C, 100 °C et 107 °C (température d'ébullition) [27].

1.3.2.2. Sous flux thermique : $T_p > T_{\text{solution}}$

Fisher et Whitney [28] ont été parmi les premiers à proposer des dispositifs pour l'étude de la corrosion de l'acier 316L sous flux thermique dans l'acide phosphorique H_3PO_4 77 % et dans l'acide nitrique HNO_3 63 %. L'objectif de cette étude était de montrer que des montages d'immersion classique n'étaient pas adaptés pour étudier la corrosion sous flux thermique mais aussi de distinguer l'impact du flux par rapport à celui de la température de paroi sur la corrosion. Fisher et Whitney ont observé que les vitesses de corrosion sont plus importantes sous flux thermique qu'en condition isotherme à ébullition. Ces résultats seraient reliés soit au phénomène de transfert thermique au sein du métal (c'est-à-dire de la puissance apportée), soit à sa température de paroi. Les auteurs privilégient plutôt la seconde hypothèse.

Andon *et al.* [29] ont étudié l'influence du flux thermique sur la vitesse de corrosion d'un acier 310L en contact avec une solution HNO_3 de 5 mol L^{-1} . Lors d'un essai de 700 h, T_p de l'acier a été maintenue à 115 °C, en alternant des périodes sous flux

thermique et des périodes en condition isotherme ($T_p = T_{\text{solution}} = 115 \text{ °C}$ sous $0,72 \text{ bar}$ pour s'affranchir de l'ébullition) (**Figure 14**). Les auteurs ont déterminé l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier par des mesures de résistance de polarisation, à l'aide d'un montage électrochimique sous flux thermique. Pour garder T_p constante (115 °C) lors de l'application d'un flux, la température de solution devait alors être abaissée (par exemple, pour 60 kW m^{-2} , la solution est maintenue à 65 °C). Sur les 100 dernières heures, l'effet de l'ébullition à 107 °C ou de l'absence d'ébullition a été évaluée afin de montrer que l'acier 310L se corrode plus vite en condition isotherme à 115 °C que sous flux thermique avec des températures de solution plus basses (entre 65 et 96 °C). D'après leurs résultats, l'augmentation du flux thermique ou encore la présence d'une ébullition nucléée ne serait pas à l'origine principale d'une augmentation de la vitesse de corrosion.

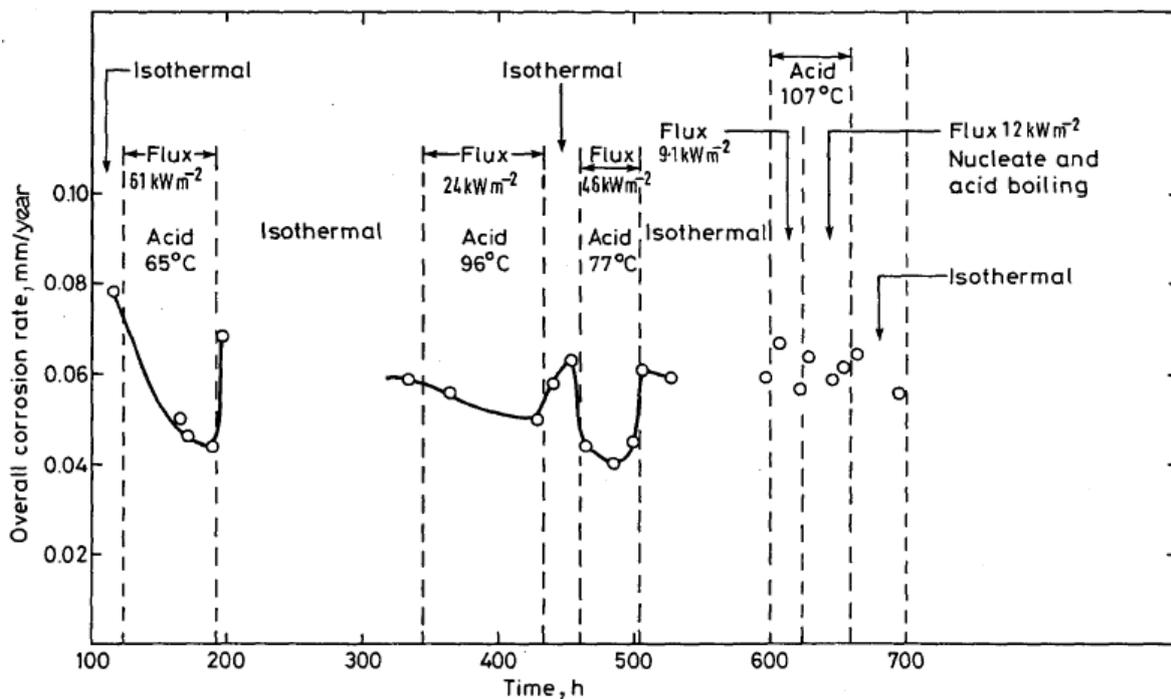


Figure 14 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier inoxydable 310L dans $\text{HNO}_3 \text{ } 5 \text{ mol L}^{-1}$ à $T_p(\text{constante})=115 \text{ °C}$ en condition isotherme et sous différents flux thermique, avec et sans ébullition [29].

Hayashi *et al.* [30] ont, pour leur part, étudié le comportement en corrosion de l'acier inoxydable 310 Nb sous flux thermique et en immersion dans l'acide nitrique 4 mol L^{-1} en présence d'ions oxydants. L'objectif de leur étude fut de déterminer l'influence de l'ébullition et de la présence du gaz NO. Pour ce faire, une pression

a été appliquée au système afin de comparer, pour une même température de paroi, les essais de corrosion avec et sans ébullition. Il est observé que les vitesses de corrosion augmentent en fonction de T_p . A ébullition, une droite d'Arrhenius est mise en évidence, avec une pente plus élevée par rapport à la configuration sans ébullition (**Figure 15.a**). L'ajout de gaz NO ralentit les vitesses de corrosion de l'acier 310 Nb (**Figure 15.b**). Ceci peut faire écho aux travaux de Armstrong *et al.* [31] qui mentionnent que le barbotage de NO et NO₂ empêcherait d'avoir du Cr(VI) car il serait réduit en Cr(III) par les NO_x. Ainsi, si le 310 Nb est dans son domaine transpassif qui génère beaucoup de Cr(VI), cette réduction du Cr(VI) en Cr(III) pourrait être considérée. Cette observation est moins flagrante sous flux thermique qu'en condition isotherme. L'ensemble des résultats permet de conclure que le phénomène d'ébullition serait finalement le facteur déterminant du comportement en corrosion de l'acier observé sous flux thermique plutôt que la température de paroi du métal. Cela signifie que les équilibres liquide/gaz, perturbés à l'apparition des bulles, jouent un rôle prépondérant sur le comportement en corrosion du matériau sous flux thermique.

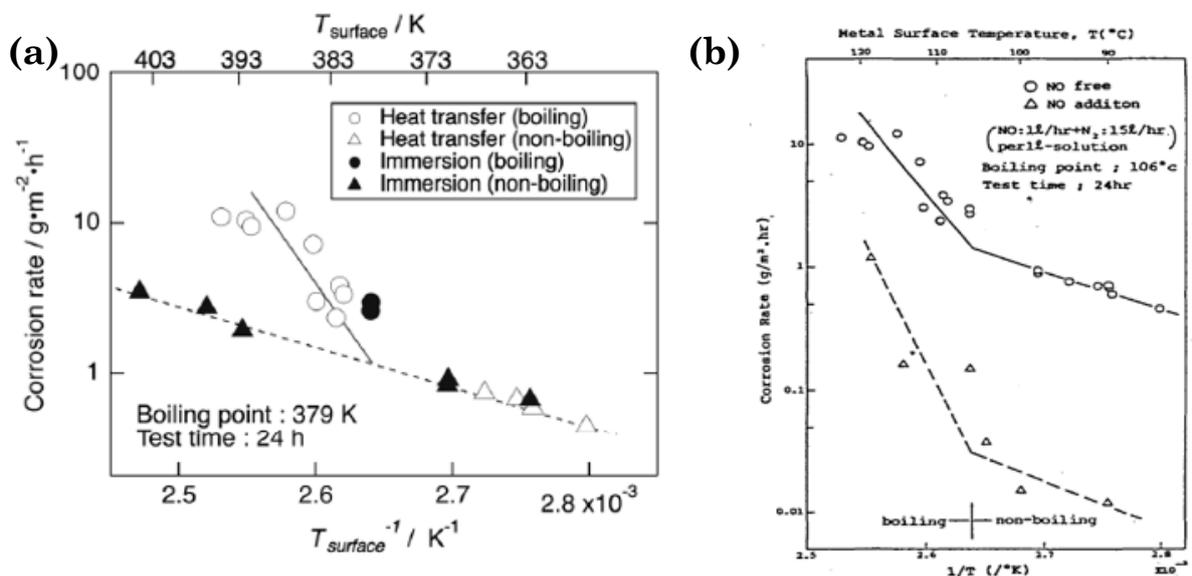


Figure 15 : Relation entre les vitesses de corrosion et la température de paroi du 310Nb (a) sous flux thermique ($T_p > T_{eb}$) et en condition isotherme ($T_p = T_{eb}$) (b) avec et sans injection de NO(g) ($T_p = T_{surface}$ sur les graphes) [30].

Kato *et al.* ont eu des résultats similaires sur Zr [32]. Les vitesses de corrosion sont plus élevées sous flux thermique (où $T_p > T_{éb}$) qu'en condition isotherme (où $T_p = T_{éb}$). Cet écart augmente en fonction de la concentration en acide nitrique (**Figure 16**). La dispersion des résultats sous flux thermique est visiblement plus grande. Nous pouvons supposer que cela résulte, entre autres, de la complexité des essais expérimentaux.

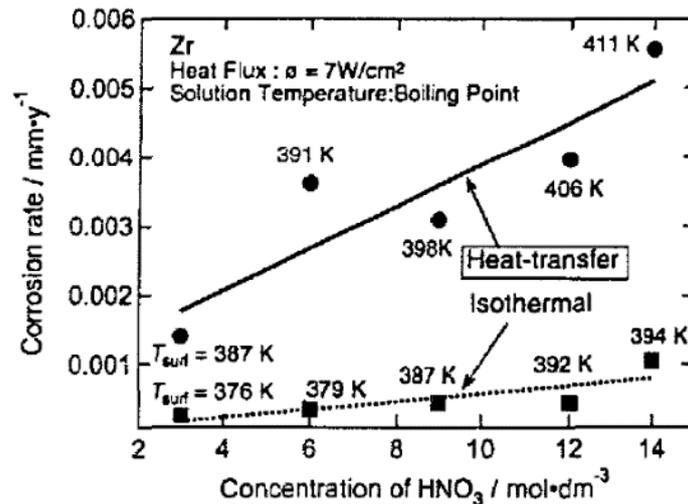


Figure 16 : Relation entre la concentration de l'acide nitrique à ébullition et les vitesses de corrosion de Zr sous flux thermique et en condition isotherme [32].

Suite à leurs récents travaux corrélant l'acier 310Nb dans HNO_3 3 mol L^{-1} en présence de V(V) (0,03 mol L^{-1}) et la température, Ueno *et al.* [33] ont montré que les vitesses de corrosion de l'acier étaient affectées par la température de paroi du métal et non par le flux thermique car ils n'observent pas de différence de comportement entre la condition isotherme et sous flux thermique et obtiennent une énergie d'activation de 29 kJ mol^{-1} .

Une étude réalisée dans les années 80 par Leistiko *et al.* [34] sur l'évolution de la vitesse de corrosion de l'acier 1.4361 de l'ambiante jusqu'à 150 °C, sous flux thermique et dans l'acide nitrique à l'azéotrope a donné des résultats très similaires de ceux de Horn *et al.* [23] avec une énergie d'activation estimée à 63 kJ mol^{-1} . Sous flux thermique, ils obtiennent des vitesses de corrosion qui suivent la loi d'Arrhenius établie en condition isotherme. A l'issu des essais, aucune corrosion localisée de type CIG ou crevasse n'a été observée. L'acier 1.4361 préserve donc ses propriétés en corrosion sous flux thermique, ce qu'ils justifient par l'existence de

la couche protectrice de SiO₂. Ils précisent également que la reproduction de ces essais à des concentrations plus diluées et/ou en présence d'ions oxydants est toutefois susceptible de changer le comportement en corrosion observé.

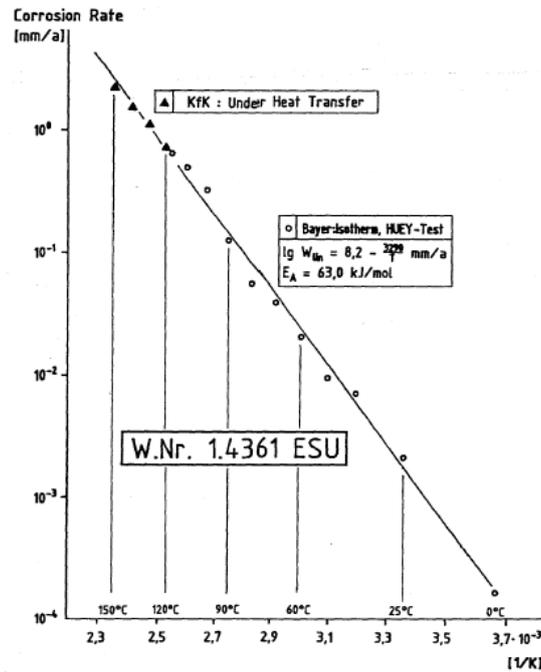


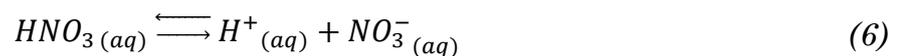
Figure 17 : Évolution de la vitesse de corrosion de l'acier 1.4361 en fonction de l'inverse de la température en condition isotherme et sous flux thermique dans l'acide nitrique à l'azéotrope ($T_p = 120-150$ °C et $T_{solution} = 110$ °C, durée d'immersion = 720 h) [34].

Cette synthèse des travaux sous flux thermique met en évidence un manque de consensus sur les paramètres qui influencent la corrosion des aciers inoxydables. Pour la majorité des travaux publiés, le flux thermique ne constitue pas un facteur déterminant. Le régime d'ébullition et/ou la température de paroi du métal seraient plutôt à l'origine des phénomènes observés.

1.4. Influence de la température sur les équilibres en milieu acide nitrique

1.4.1. Description des propriétés générales de l'acide nitrique

L'acide nitrique, de formule chimique HNO_3 , est une espèce acide et oxydante. Il se comporte comme un acide fort lorsqu'il est dilué. Sa dissociation devient partielle au-dessus de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ selon l'équilibre suivant :



Il existe aussi une multitude d'équilibres impliquant des espèces azotées dérivées de l'acide nitrique et énumérés dans le **Tableau 5**.

La **Figure 18** schématise les équilibres majoritaires et rend compte de la complexité des mécanismes inhérents à l'acide nitrique. Ces équilibres coexistent à l'état liquide, gazeux et également à l'interface liquide/gaz.

Le diagramme de Latimer (**Figure 19**) permet de mettre en évidence les potentiels standards, établis dans l'eau à $25 \text{ }^\circ\text{C}$, reliant les espèces azotées majoritaires dans l'acide nitrique concentré. Les valeurs sont très proches (de 0,775 à 1,520 V/ESH) et rendent difficile, dans la pratique, la distinction des différents équilibres en jeu.

Il convient donc de caractériser ce milieu dans ses aspects chimiques, cinétiques et thermodynamiques afin d'avoir une meilleure compréhension des mécanismes de réduction de l'acide nitrique (processus cathodique lors de la corrosion).

Tableau 5 : Espèces azotées existantes à 25 °C d'après [35].

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

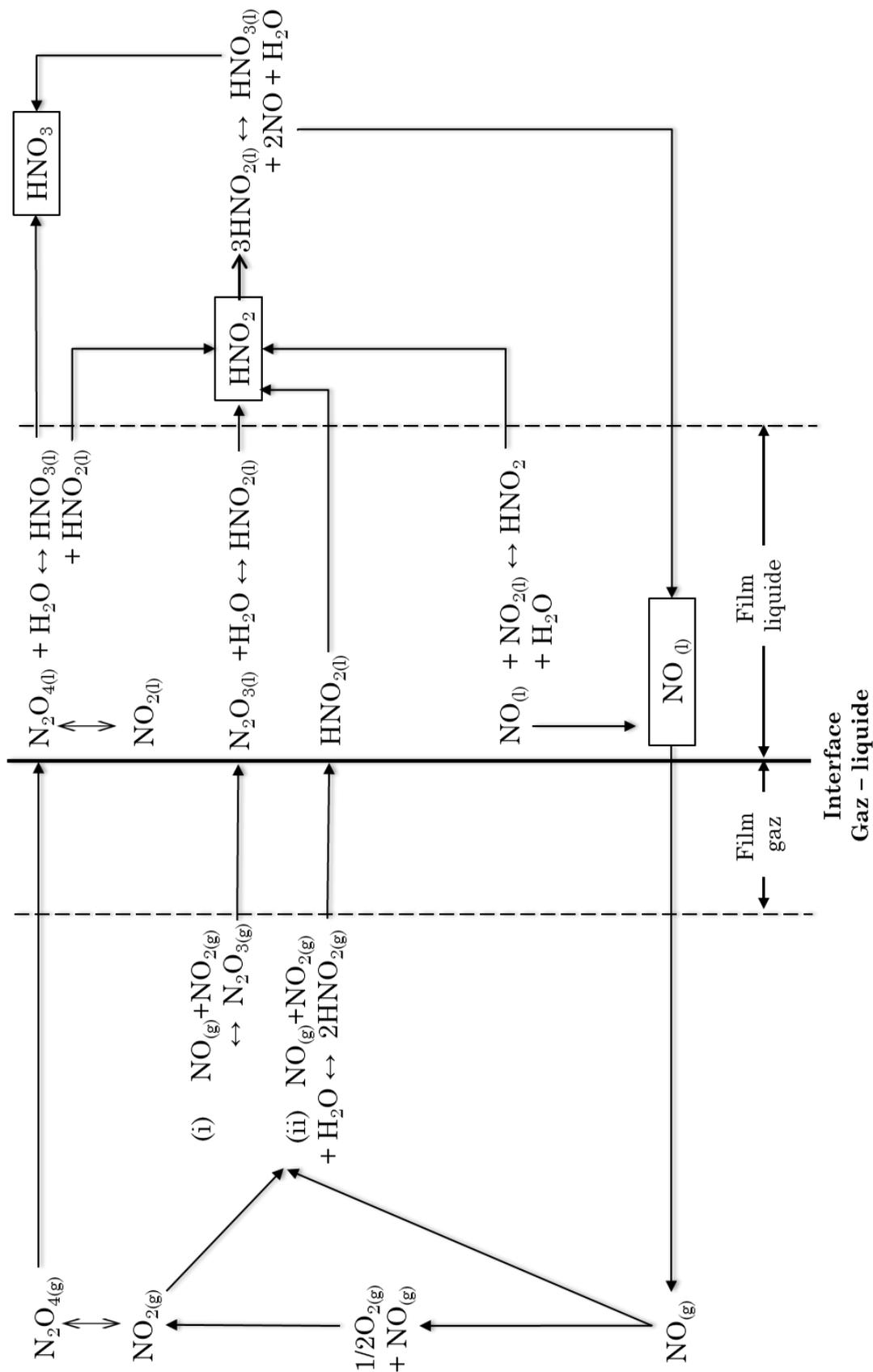


Figure 18 : Représentation des différents équilibres liquide-gaz des espèces azotées en milieu acide nitrique d'après [36].

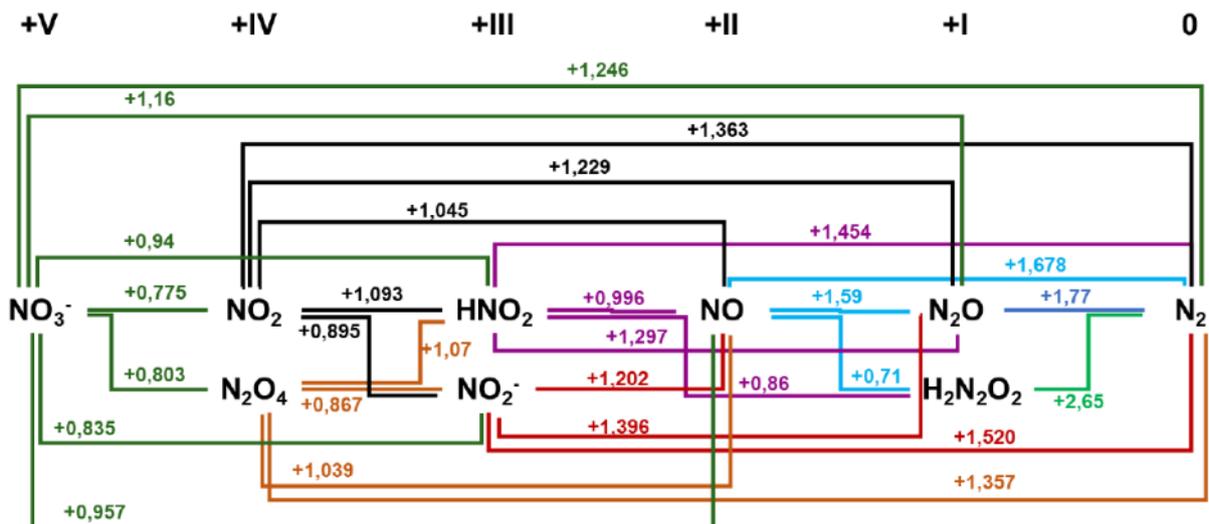
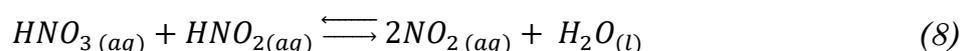
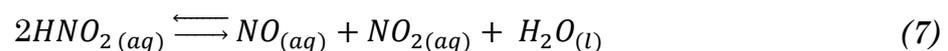


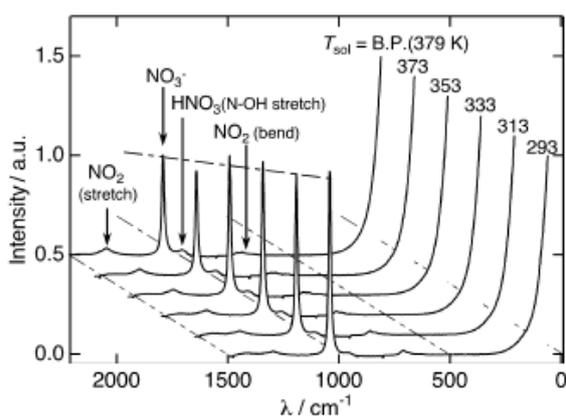
Figure 19 : Diagramme de Latimer : potentiel standard (en V/ESH) des couples d'espèces azotées présentes dans l'acide nitrique concentré (le degré d'oxydation des espèces est indiqué en chiffre romain) [37].

1.4.2. Effet de la température sur les équilibres physico-chimiques des espèces azotées en milieu acide nitrique

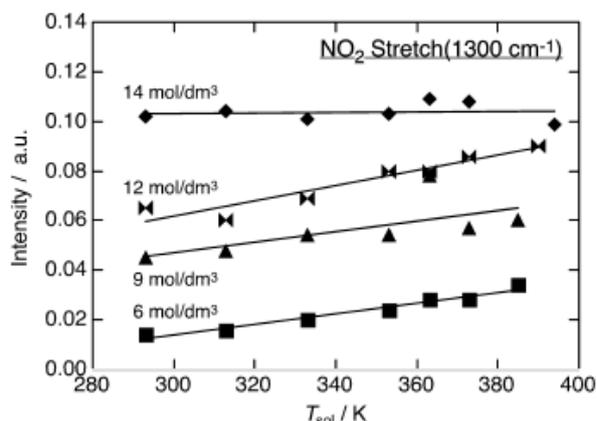
Des analyses par spectroscopie Raman, effectuées par Kato *et al.* [38] ont permis de mettre en évidence l'évolution des NO_x dans des solutions d'acide nitrique de différentes concentrations (de 3 à 14 mol L^{-1}) en fonction de la température de la solution. La **Figure 20** montre en (a) les spectres Raman d'une solution d'acide nitrique de 6 mol L^{-1} à différentes températures et en (b-c-d) l'évolution de l'intensité des pics de NO_2 , NO_3^- et de HNO_3 non dissocié en fonction de la température pour différentes concentrations. Ils précisent que NO_2 n'est visible par Raman qu'à partir de 6 mol L^{-1} , résultat corroborant ceux de Balbaud [39] et Sicsic [40]. Ils justifient la quantité croissante de NO_2 , sous l'effet de la température, par la décomposition de HNO_2 selon les deux réactions suivantes :



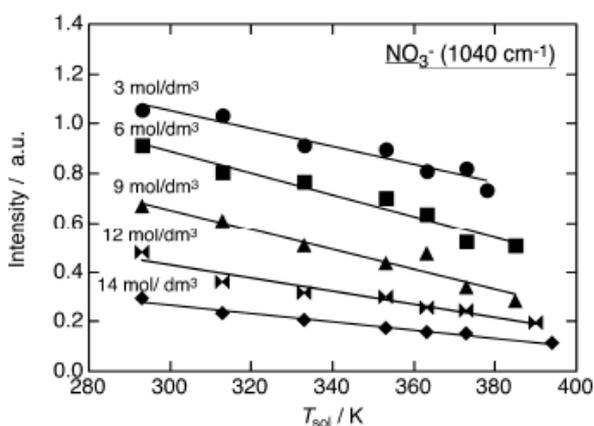
Parallèlement, ils observent que HNO_3 tend à moins se dissocier sous l'effet de la température et de la concentration.



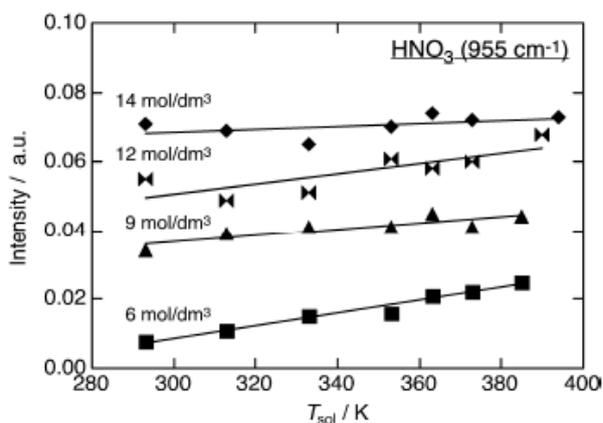
(a) Raman spectrum



(b) intensity of NO₂ peak



(c) intensity of NO₃⁻ peak



(d) intensity of HNO₃ peak

Figure 20 : (a) Spectres Raman d'une solution HNO₃ 6 mol L⁻¹ en fonction de la température de solution (b, c, d) Évolution de l'intensité des pics NO₂, NO₃⁻ et HNO₃ en fonction de la température pour différentes concentrations de HNO₃ [38].

Ces résultats sont cohérents avec les calculs de constantes thermodynamiques présentés dans l'**Annexe 1** qui fournit une liste non exhaustive d'équilibres en solution et en phase gaz de l'acide nitrique et ses espèces dérivées. Les constantes de réaction, calculées à partir des enthalpies libres, sont données pour les trois températures 25, 40 et 100°C. A titre d'exemple, la constante de dissociation de HNO₃ aqueux (K₁) et gazeux (K₂) à différentes températures est obtenue à partir des enthalpies libres de formation de HNO₃, NO₃⁻ et H⁺ en phase aqueuse [41–43] (voir **Tableau 6**). L'acide nitrique, qu'il soit en phase aqueuse ou gazeuse, tend à moins se dissocier sous l'effet de la température. La constante de Henry de l'acide nitrique, H_{HNO3}, peut-être calculée à partir du rapport de K₁/K₂. Sa valeur augmente avec la température qui favorise la réaction dans le sens du passage de HNO₃ en phase gaz.

Tableau 6 : Valeurs de K_1 et K_2 calculées à partir des enthalpies libres de formation [37].

T (°C)	$HNO_3(aq) \xrightleftharpoons{K_1} H^+(aq) + NO_3^-(aq)$	$HNO_3(g) \xrightleftharpoons{K_2} H^+(aq) + NO_3^-(aq)$
	K_1	K_2
25	19,5	$2,88 \cdot 10^6$
40	13,8	$6,98 \cdot 10^5$
100	3,49	$5,96 \cdot 10^3$

De la même manière, le calcul des constantes thermodynamiques des différents équilibres de NO_x en phase gaz montre que la hausse de la température favorise la présence de NO et NO_2 gazeux au détriment des composés N_2O_3 , N_2O_4 et HNO_2 gazeux. Cette hausse diminue la constante de l'équilibre mixte entre les NO_x en phase gazeuse et HNO_2 en phase aqueuse et s'explique par une absorption défavorable des NO_x , au détriment de HNO_2 en solution.

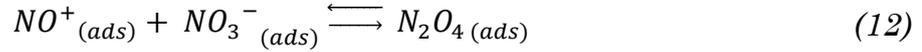
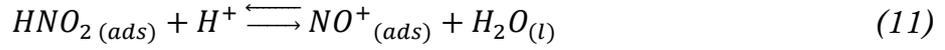
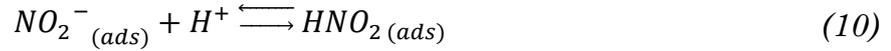
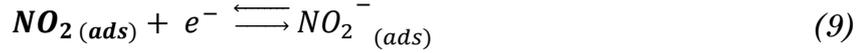
1.5. Réduction de l'acide nitrique de l'ambiante à l'ébullition

1.5.1. Réduction de l'acide nitrique sur métal inerte

1.5.1.1. Étude à l'ambiante

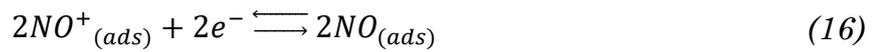
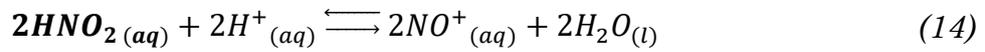
Dans les années 50-60, des premiers travaux conduits par les équipes de Schmid [44–46] et de Vetter [47,48] sur une large gamme de concentration en acide nitrique ($1-10 \text{ mol L}^{-1}$) à 25 °C ont permis d'identifier le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur métal inerte (Pt). Ils aboutissent à cette conclusion commune : un processus auto-catalytique, alimenté par l'acide nitreux HNO_2 , et non directement HNO_3 , serait le moteur de la réduction de l'acide nitrique. Néanmoins, les propositions d'étapes du mécanisme divergent entre les deux équipes.

Vetter suggère un mécanisme dit hétérogène où l'espèce électroactive, NO_2 (valence IV), se régénère directement à la surface de l'électrode :



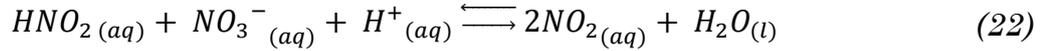
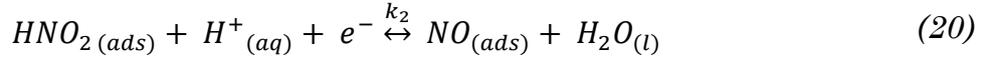
La diffusion n'est pas, dans ce cas, une étape limitante et les densités de courant générées sont donc indépendantes de la vitesse de rotation de l'électrode de travail, avec un facteur de régénération de l'espèce électro-active $K=2$. Ce dernier correspond au ratio de la quantité d'espèces électroactives produites sur la quantité consommée (dans ce cas 2/1).

Schmid propose, pour sa part, un mécanisme dit homogène où l'espèce électroactive est \mathbf{NO}^+ (équivalent à \mathbf{HNO}_2 , tous les deux de valence III) qui se régénère en solution selon :



Les cinétiques de réaction sont ici limitées par la diffusion et dépendent de la vitesse de rotation de l'électrode, avec un facteur de régénération de $K= 3/2$.

Plus récemment, Lange [49] a proposé un mécanisme similaire à celui de Schmid lors d'une étude sur ultra-microélectrode de platine dans l'acide nitrique 8 mol L⁻¹ à 20 °C selon :

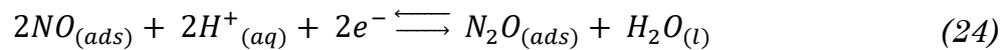


L'intérêt de cette étude est qu'en modifiant le diamètre de la microélectrode, on modifie le coefficient de transfert de masse et donc les propriétés de transport des espèces à l'électrode.

1.5.1.2. Étude à ébullition

Razygraev a réalisé des mesures dans 2 mol L⁻¹ HNO₃ à ébullition pour la détermination des mécanismes de réduction de HNO₃ en fonction du potentiel appliqué sur Pt [50,51]. Il concilie l'existence des mécanismes de Vetter et de Schmid en précisant que les deux peuvent se produire mais à des surtensions différentes. On les observe respectivement entre 0,85 V/ESH < E < 1,15 V/ESH et 0,65 V/ESH < E < 0,85 V/ESH.

Pour des valeurs de potentiel inférieures à 0,65 V/ESH, on aurait la rupture du cycle auto-catalytique avec la réduction de NO en N₂O telle que :



Il explique également que la forme particulière de la courbe de polarisation obtenue, caractéristique des différentes natures de réaction de réduction, existe entre 20-96 °C si on assure une élimination des NO_x et HNO₂ par une ébullition préalable ou un bullage d'argon.

Lors d'une étude cinétique dépendante de la température, Lebedeva et Razygraev formulent l'hypothèse que la solubilité des gaz NO_x, maximale à ébullition, favorise le mécanisme hétérogène de Vetter [52]. Toutefois, ils ont constaté que l'utilisation

d'une électrode d'or inhibait ce mécanisme contrairement au platine, phénomène certainement lié à une mauvaise adsorption de NO₂ sur ce métal. (**Figure 21**).

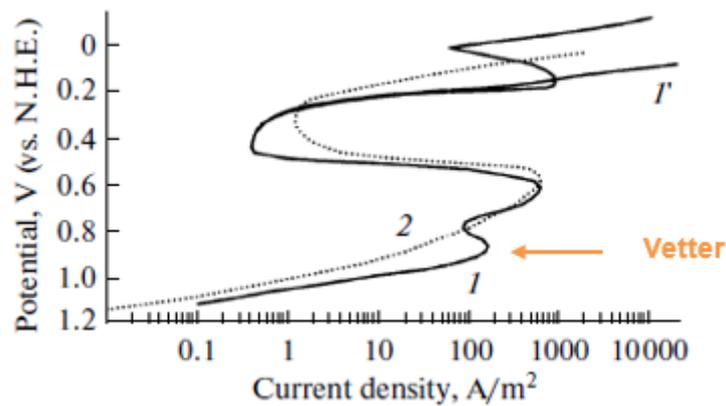
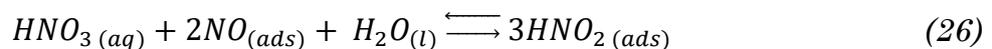
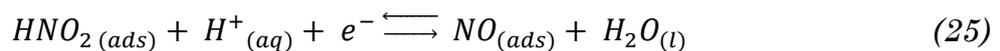


Figure 21 : Courbes de polarisation cathodique ($v=0,02 \text{ mV s}^{-1}$) de l'acide nitrique 2 mol L^{-1} à ébullition sur électrode de (1) Pt (2) Au et (1') Cu « déposé » [52].

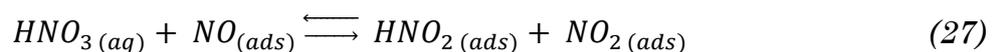
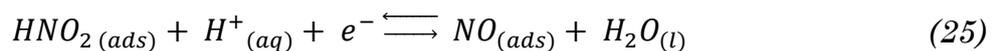
1.5.1.3. Étude à 100°C

Une étude thermodynamique et expérimentale sur la réduction de l'acide nitrique entre 4 et 12 mol L⁻¹ à 100 °C a été réalisée sur platine par Balbaud [39,53]. Deux mécanismes, proches de celui de Schmid, ont été proposés en fonction de la concentration :

Pour $[\text{HNO}_3] < 8 \text{ mol L}^{-1}$:



Pour $[\text{HNO}_3] > 8 \text{ mol L}^{-1}$:



On remarque que les gaz NO et NO₂ se forment respectivement aux faibles (< 8 mol L⁻¹) et hautes (> 8 mol L⁻¹) concentrations.

1.5.1.4. Étude à 40 °C

Sicsic a réalisé une étude sur la réduction de HNO_3 à 4 mol L^{-1} à 40°C sur or et platine [40,54]. Grâce à une étude électrochimique couplée à une analyse spectroscopique (FTIR), il confirme l'hypothèse de Razygraev (établie à température d'ébullition, cf. 1.5.1.2) [51] concernant l'existence de deux mécanismes auto-catalytiques proches de ceux de Schmid et Vetter en fonction de la surtension appliquée. Il détecte notamment NO gazeux entre $0,60 < E \text{ (V/ESH)} < 0,9$ et l'attribue donc au mécanisme de Schmid alors qu'aucun gaz azoté n'est détecté dans le domaine de potentiel du mécanisme de Vetter entre $0,9 < E \text{ (V/ESH)} < 1,15$. Lors d'une analyse gaz dans HNO_3 à 6 mol L^{-1} à 40°C , il détecte $\text{NO}_{2(g)}$ en complément de $\text{NO}_{(g)}$ dans l'intervalle de potentiel correspondant au mécanisme de Schmid. Le gaz N_2O est ensuite détecté aux potentiels inférieurs à $0,6 \text{ V/ESH}$ traduisant la réduction de NO en N_2O et donc la rupture du cycle autocatalytique.

La **Figure 22** schématise l'évolution du mécanisme de réduction de l'acide nitrique en fonction de la surtension.

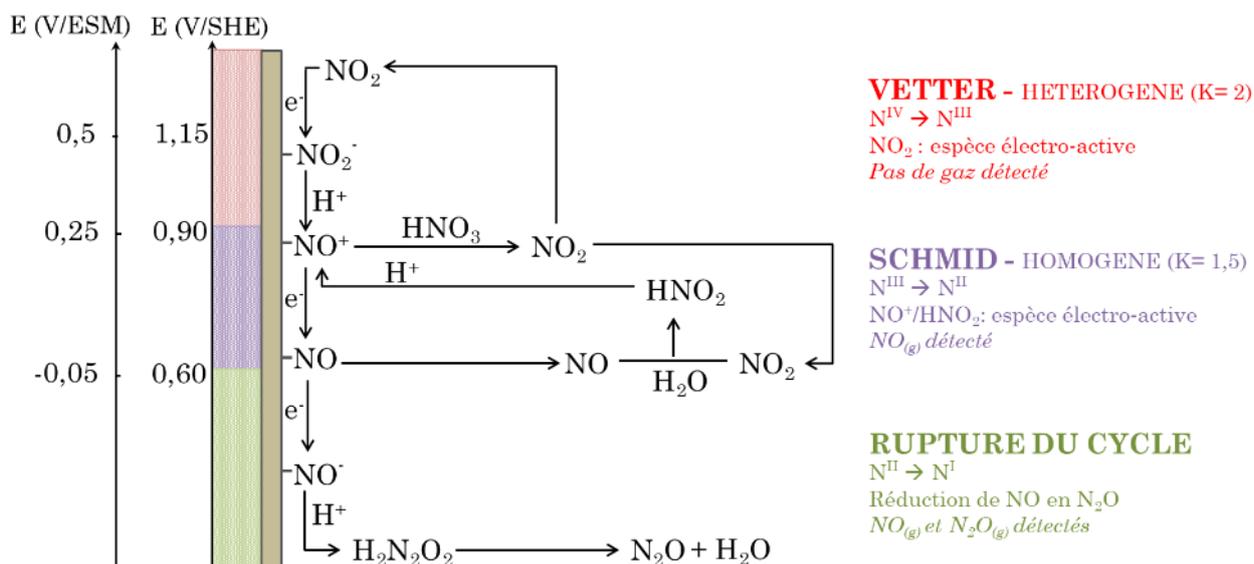


Figure 22 : Schéma récapitulatif de la réduction de l'acide nitrique en fonction du potentiel dans HNO_3 4 mol L^{-1} à 40°C d'après [54].

Plus récemment, Pellé a étudié l'impact de la présence du Fe(III) sur la réduction de l'acide nitrique dans ces mêmes conditions (4 mol L^{-1} HNO_3 à 40°C) sur une

électrode tournante en or [55]. Grâce à une approche similaire, en couplant une analyse gaz par spectrométrie de masse aux mesures électrochimiques, il a pu mettre en évidence le pouvoir catalytique du Fe(III). En effet, la présence de ce dernier, à partir de 10^{-1} mol L⁻¹, entraîne un dégagement de NO entre 0,4 et 0,6 V/ESH, qui peut être attribué au mécanisme de Schmid. NO et N₂O ont été détectés à des potentiels inférieurs, ce qui traduit une rupture du mécanisme auto-catalytique avec la réduction de NO. L'ajout de 1 mol L⁻¹ en Fe(III) fait prédominer le mécanisme de Schmid sur tout le domaine de potentiel avec NO comme unique gaz détecté. En absence de Fe(III) dans le milieu, le cycle catalytique n'apparaît pas et aucun gaz n'est détecté sur tout le domaine de potentiel. Pellé explique que contrairement aux études antérieures [54], l'électrode de travail est un disque de diamètre plus petit, égal à 2 mm (contre 5 mm dans les travaux de Sicsic). A cette dimension, on se trouverait près de la valeur critique de transition entre une diffusion linéaire et hémisphérique comme l'avait démontré Lange [49] en travaillant avec des microélectrodes. Le transfert de masse, dans ce cas, serait trop efficace pour permettre l'enclenchement du cycle auto-catalytique dans l'acide nitrique pur.

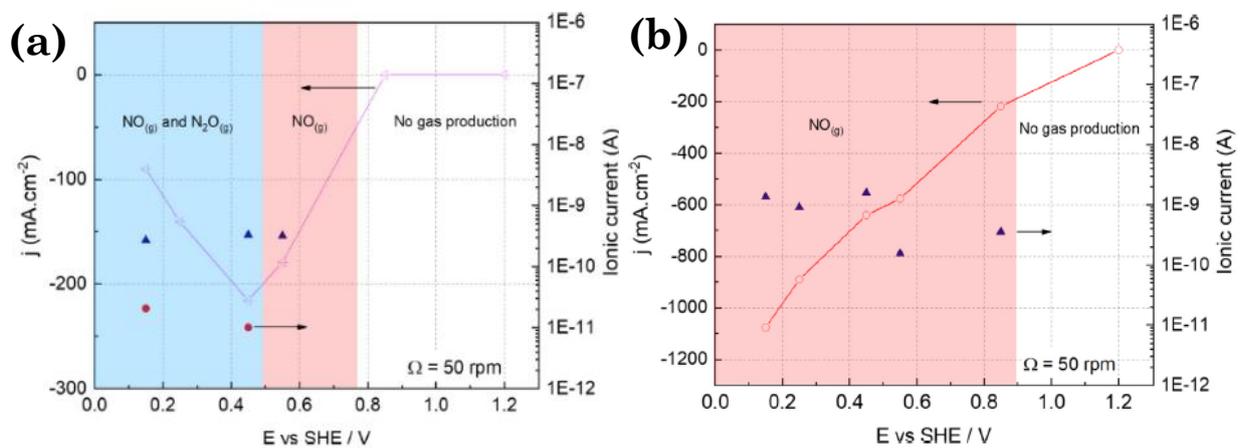


Figure 23 : Courbes du courant stationnaire en fonction du potentiel d'une électrode d'or tournante (50 rpm) dans 4 mol L⁻¹ HNO₃ à 40 °C en présence de : (a) 10⁻¹ mol L⁻¹ Fe(III) et (b) de 1 mol L⁻¹ Fe(III), couplées aux résultats d'analyse gaz par spectrométrie de masse [55].

Jusqu'à ce jour, ces couplages de techniques pour l'analyse du mécanisme de réduction n'ont jamais été mis en place au-delà 40 °C et sur matériaux consommables comme l'acier. Il serait donc intéressant de pouvoir les déployer à

des températures plus hautes (proche de l'ébullition) afin de vérifier quels mécanismes opèrent et de confirmer si ces derniers sont valables sur acier puisque sa réactivité de surface diffère de celle d'un métal noble.

1.5.2. Réduction de l'acide nitrique sur matériau consommable

Les travaux visant à identifier les mécanismes de réduction de l'acide nitrique sur matériaux consommables (c'est-à-dire des matériaux oxydables tels que les alliages) sont bien moins aboutis que ceux sur métal inerte. Les causes principales reposent sur la difficulté d'analyse et les limitations expérimentales. En effet, l'expérimentateur est alors confronté à un système plus complexe avec :

- des cinétiques de réactions significativement plus lentes de par l'existence d'une couche d'oxydes en surface.
- Un mécanisme d'oxydation du matériau qui s'ajoute à la réduction de l'acide nitrique rendant la dissociation des phénomènes encore plus délicate.

Il existe tout de même quelques études qui proposent des hypothèses concernant la réduction de l'acide nitrique sur matériau consommable.

1.5.2.1. Sur matériau consommable à ébullition

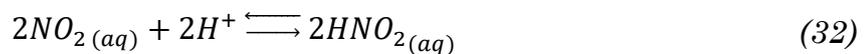
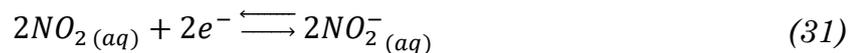
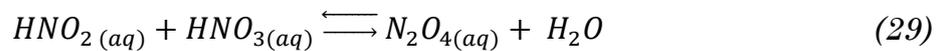
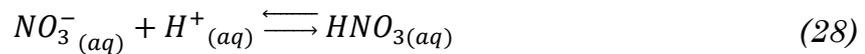
Dans les années 80, en complément des travaux réalisés sur métal inerte, Razygraev *et al.* [52,56] ont étudié la réduction de l'acide nitrique sur différents alliages dans l'acide nitrique à ébullition. Ils affirment que la baisse des courants de réduction observée sur les courbes de polarisation cathodique des alliages est bien liée à l'existence d'une couche d'oxydes aux propriétés plus isolantes et résistives. Ils suggèrent qu'une surtension plus grande est nécessaire pour enclencher l'autocatalyse de Schmid ou de Vetter, qui sur ces matériaux se produiraient de manière simultanée. Ils ajoutent que le mécanisme hétérogène est aussi facilité lorsqu'on augmente la concentration en acide nitrique. En effet, le mécanisme homogène est très sensible à la présence en HNO_2 qui tend à s'oxyder plus la solution est concentrée, favorisant la formation de NO_2 .

1.5.2.2. Sur matériau consommable à 100 °C

Dans la continuité de ces travaux sur platine, Balbaud [57] a postulé que les mécanismes proposés en fonction de la concentration en acide nitrique sur métal inerte étaient certainement valables sur acier 304L à partir d'essais réalisés dans l'acide nitrique 4 mol L⁻¹ à 100 °C. Les courants mesurés - bien plus faibles sur acier que sur platine - dépendent notamment de la vitesse de rotation de l'électrode et de la concentration en HNO₂ considérée comme l'espèce électroactive de la réduction de l'acide nitrique.

1.5.2.3. Études à 90 °C sur acier inoxydable

Arai *et al.* [58] ont, à la faveur d'une étude consacré au rôle de Fe(III) en solution, proposé un mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable 304L. A cet effet, ils ont réalisé des essais par chimiluminescence qui permettent de déterminer la quantité de NO_x (en ppm) avant et après immersion d'un échantillon 304L dans l'acide nitrique 8 mol L⁻¹ à 90 °C. L'incorporation de la pièce dans la solution s'est traduite par une augmentation de la quantité de NO_x d'environ 2 ppm. L'ajout successif de Fe(III) en solution exacerba le signal avec une hausse de 8 à 10 ppm de NO_x mesurée. Ces résultats permirent de conclure que le Fe(III) en solution avait un effet catalytique sur la réduction de l'acide nitrique, ce qui est en accord avec les travaux de Pellé sur électrode en or [37]. Ces résultats ont permis de proposer un mécanisme de réduction sur acier :



1.5.2.4. Sur matériau consommable à 40 °C

Benoit [59] a proposé également un mécanisme semblable à celui de Schmid, indépendant de la vitesse de rotation de l'électrode (contrairement aux observations de Balbaud [57]) avec HNO_2 comme espèce électroactive sur acier 304L dans l'acide nitrique 4 mol L^{-1} à 40 °C. Dans ce cas de figure, les espèces générées participant au cycle autocatalytique ne seraient pas produites en quantité suffisante pour enclencher l'autocatalyse. Le mécanisme suggéré est alors le suivant :



1.5.2.5. Etude à température ambiante

Woodhouse *et al.* [60] ont travaillé sur électrode tournante en acier 316L exposée à différentes concentration en HNO_3 . Ils ont conclu l'existence d'un mécanisme de Schmid à 20 °C sous deux formes différentes en fonction de la concentration :

- Pour $[\text{HNO}_3] < 20\%$ ($< 3,5 \text{ mol L}^{-1}$) : les courants générés sont indépendants de la vitesse de rotation de l'électrode et s'expliqueraient par l'adsorption de NO et NO_2 à la surface comme étape limitante.
- Pour $[\text{HNO}_3] > 20\%$ ($> 3,5 \text{ mol L}^{-1}$) : les espèces intermédiaires NO et NO_2 réagiraient majoritairement en solution rendant les courants dépendants de la vitesse de rotation.

1.5.3. Réduction de l'acide nitrique sous flux thermique ($T_p > T_{\text{solution}}$)

Kato *et al.* [32,38] se sont aussi intéressés à la réduction de l'acide nitrique à ébullition sur électrode de platine soumis à un flux thermique ($1 - 8 \text{ W cm}^{-2}$). Ils ont comparé les résultats à des essais réalisés en condition isotherme ($T \leq T_{\text{éb}}$). Ils ont tracé l'évolution du potentiel redox en fonction de la température de paroi du platine pour différentes concentrations (**Figure 24.a**). Cette évolution suit une relation linéaire, l'augmentation de la température élevant le potentiel standard vers des valeurs plus nobles. Une rupture de pente est observée à partir de la température d'ébullition avec un nouveau coefficient de pente, plus élevé, inhérent aux conditions sous flux thermique (avec $T_p > T_{\text{éb}}$). Cette observation est particulièrement visible pour les concentrations supérieures à 6 mol L^{-1} .

Des courbes de polarisation ont aussi été obtenues pour différentes températures de surface dans l'acide nitrique 9 mol L^{-1} à ébullition. Ils ont observé que l'augmentation de T_p modifie seulement les courants anodiques tandis que les courants cathodiques restent inchangés (**Figure 24.b**). Cette tendance s'expliquerait par une diminution de la concentration de l'acide nitreux HNO_2 en solution qui subirait une décomposition thermique comme illustré sur la **Figure 25**. Kato *et al.* supposent que l'ébullition accentuerait ce phénomène en évacuant les gaz NO_x (NO , NO_2), produits de cette décomposition. Cela peut justifier, entre autres, la rupture de pente (**Figure 24.a**) qui se traduit par un pouvoir oxydant plus important du milieu lorsque $T_p \geq T_{\text{éb}}$.

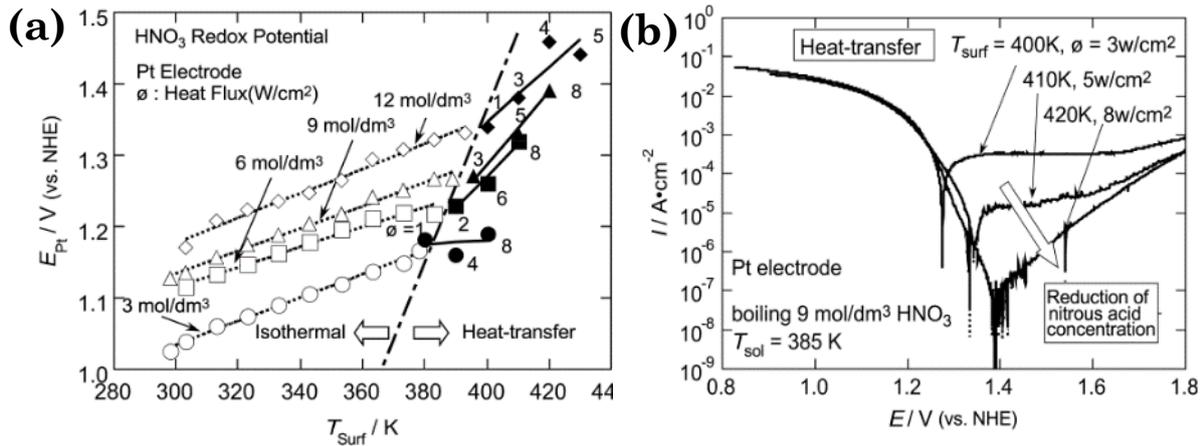


Figure 24 : (a) Relation entre la température de paroi, T_p , et le potentiel redox d'une électrode de platine, E_{Pt} , en condition isotherme et sous flux thermique dans l'acide nitrique à différentes concentrations. (b) Effet de la température de surface, T_p , sur les courbes de polarisation obtenues sur électrode de platine sous flux thermique dans HNO_3 9 mol L^{-1} à ébullition. ($T_p = T_{surf}$ sur les graphes) [32].

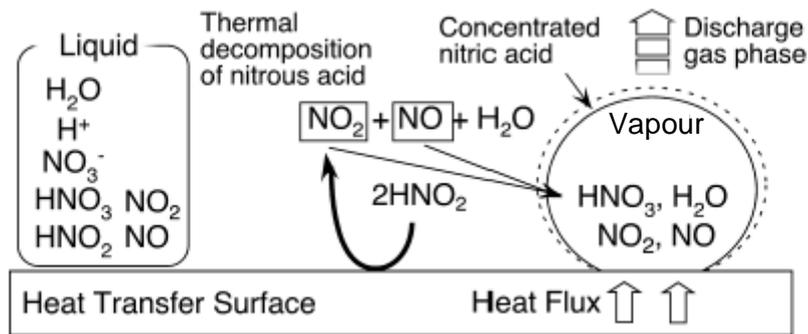


Figure 25 : Schéma du modèle thermodynamique de décomposition thermique de l'acide nitrique à ébullition [38].

Conclusion de l'État de l'art

Le chapitre 1 a abordé, au travers de cet état de l'art les caractéristiques de l'acier 1.4361 et son comportement en corrosion dans l'acide nitrique, l'effet de la température sur les processus de corrosion et la réduction de l'acide nitrique sur différents matériaux (métal inerte et matériaux consommables).

En résumé :

- ❖ L'acier 1.4361 à 4 %m. présente la particularité de ne pas manifester de corrosion intergranulaire dans des environnements propices à celle-ci. En contrepartie, il subit des vitesses de corrosion généralisées plus importantes que des aciers usuels comme le 304L (son analogue à faible teneur en Si) dans l'acide nitrique « pur » (*i.e.*, sans ajout d'espèces oxydantes). De nombreuses études ont tenté d'élucider le rôle du Si sur les propriétés en corrosion de cet acier et plus généralement sur les alliages Fe-Cr-Ni. Un enrichissement de cet élément dans la couche d'oxydes sous forme de silicate pourrait être à l'origine du comportement observé. Son action dans la couche et à l'interface métal/solution n'est pas encore bien élucidée. On sait, cependant, que sa présence diminue la proportion relative en Cr_2O_3 , élément protecteur de la couche. D'un point de vue électrochimique, l'acier 1.4361 présente des courants anodiques plus importants dans l'acide nitrique pur que l'acier 304L, correspondant à une dissolution plus rapide de la couche. En revanche, les courants cathodiques sont plus faibles et traduisent une différence de réactivité de surface du matériau qui ralentit la réduction de l'acide nitrique sur l'acier 1.4361.
- ❖ La réduction de l'acide nitrique fait intervenir de nombreuses espèces azotées intermédiaires et d'équilibres différents. Sur matériau inerte, il a largement été démontré qu'un processus auto-catalytique dont l'espèce électro-active n'est en réalité pas HNO_3 , alimente cette réduction. Deux mécanismes de base sont proposés, le mécanisme de Schmid et le mécanisme de Vetter. Selon les conditions d'études (concentration, surtension, température, matériau), le détail des réactions peut varier et

un des deux mécanismes peut prédominer. En effet, la réduction sur acier laisse plutôt présager un mécanisme semblable à celui de Schmid sans caractère auto-catalytique. Cependant, les mécanismes ne sont pas bien établis sur acier inoxydable notamment autour de l'ébullition, conditions qui se rapprochent des conditions industrielles. Notre étude visera donc à proposer un mécanisme de la réduction de l'acide nitrique sur acier inoxydable enrichi en silicium à température d'ébullition et au-delà.

- ❖ L'effet de la température accélère les cinétiques de réaction selon une loi de type Arrhenius. Dans le cas de l'acide nitrique, il a été montré que la hausse de la température fait augmenter la concentration de HNO_3 non dissocié et de NO_x tels que NO_2 au détriment de celle de HNO_2 et de l'ion NO_3^- . Cette observation serait, entre autres, amplifiée sous flux thermique par une décomposition thermique de HNO_2 facilitée par l'ébullition. Dans le cas des aciers, la température augmente de manière générale les vitesses de corrosion. Sous flux thermique, les vitesses de corrosion sont exacerbées et une rupture de la pente d'Arrhenius (par rapport aux conditions isothermes) peut être observée et attribuée au phénomène d'ébullition qui modifie fortement les équilibres. L'origine de cette rupture de pente suscite à ce jour encore des interrogations et ne fait pas l'objet d'un consensus.

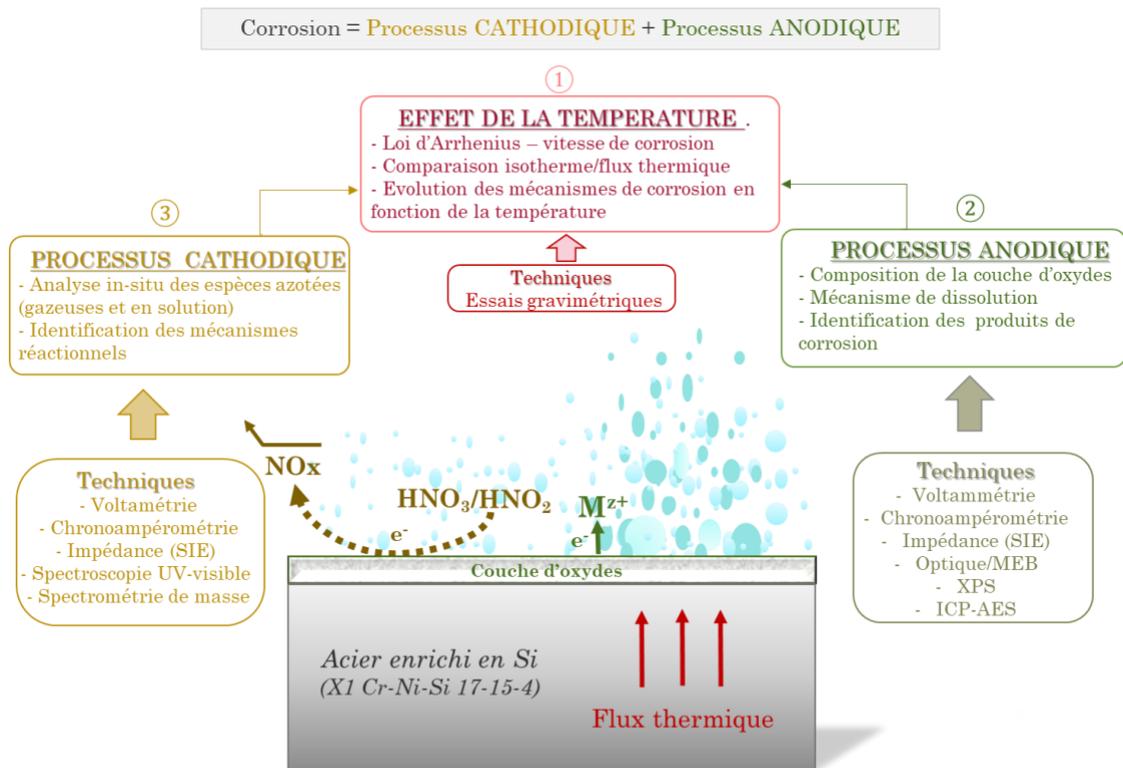
Dans le cadre de cet étude, l'objectif sera donc d'apporter des éléments réponses sur l'influence des différents paramètres sur les processus de corrosion, à savoir : l'effet de l'ébullition, du flux thermique et de la température de paroi de l'acier. Quels paramètres ont réellement un impact sur la corrosion ? Dans quelle mesure influencent-ils les mécanismes opérant à l'interface ? Comment expliquer une présumée rupture de pente de la loi d'Arrhenius ? Plus largement, il faudra s'interroger sur l'évolution des processus de corrosion qui opèrent sur l'acier tout en évaluant leur sensibilité face au paramètre de la température.

CHAPITRE 2 : DEMARCHE EXPERIMENTALE

Le chapitre 1 a réuni les connaissances issues de la littérature concernant à la fois le comportement en corrosion de l'acier 1.4361 et l'influence de la température sur la corrosion des matériaux métalliques en milieu acide nitrique. Une attention particulière fut aussi portée aux caractéristiques du milieu, plus spécifiquement à la réduction de l'acide nitrique, connue pour jouer un rôle déterminant dans le phénomène de corrosion.

Ce travail de thèse a pour objectif de comprendre l'effet de la température sur le processus de corrosion de l'acier 1.4361 dans un milieu acide nitrique, représentatif de celui des évaporateurs-concentrateurs des produits de fission en termes de concentration en protons et en ions nitrates, car ce sont deux éléments qui peuvent impacter de manière importante la corrosion de l'acier. L'électrolyte retenu pour l'étude contient $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ d'acide nitrique et $2,5 \text{ mol L}^{-1}$ de nitrate de sodium aboutissant à une charge totale en nitrate de 5 mol L^{-1} . Quant à la température, son étude s'étend sur une plage allant de 40 °C à l'ébullition (107 °C) en condition isotherme ($T_p = T_{éb}$) et de 107 °C à 142 °C de température de paroi sous flux thermique ($T_p > T_{éb}$). Toutes les informations relatives à l'acier ainsi qu'aux différents types d'échantillons employés sont résumées en **Annexe 2**.

Pour bien comprendre le processus de corrosion de cet acier en fonction de la température, les processus anodiques et cathodiques ont été étudiés de manière dissociée en utilisant des techniques électrochimiques et analytiques. Cette démarche permet d'identifier les mécanismes réactionnels ainsi que les produits de corrosion et les espèces azotées mis en jeu. La **Figure 26** synthétise la démarche expérimentale adoptée dans ce travail.



Conditions expérimentales : [HNO₃] = 2,5 mol L⁻¹ [NaNO₃] = 2,5 mol L⁻¹ de 40 °C à 107 °C (ISOTHERME) et 107 °C à 142 °C (sous FT)

Figure 26 : Schéma synthétisant la démarche et les objectifs du travail de thèse

Les contraintes de ce travail résident dans les conditions opératoires agressives qui limitent grandement les choix d'analyse, notamment le recours aux techniques in-situ (telles les techniques électrochimiques locales ou encore les analyses Raman). Les sous-parties suivantes sont dédiées aux rôles et objectifs des différentes techniques utilisées dans le cadre de l'étude.

1.1. Étude de l'effet de la température sur la cinétique de corrosion de l'acier 1.4361 en milieu acide nitrique

Dans un premier temps, il convient d'étudier le comportement en corrosion de l'acier 1.4361 en milieu 2,5 mol L⁻¹ HNO₃ + 2,5 mol L⁻¹ NaNO₃. Pour cela, des essais gravimétriques sont utilisés pour déterminer la vitesse de corrosion. L'objectif est d'étudier l'évolution de la perte de masse de l'acier en fonction du temps pour une certaine durée d'exposition. La durée choisie permet d'atteindre un régime de corrosion stationnaire.

Dans le cadre de l'étude, les essais gravimétriques sur acier 1.4361 ont été réalisés dans le milieu acide nitrique à différentes températures en condition isotherme (40 °C à 107 °C) et sous flux thermique (127 °C et 142 °C). Deux types de montage expérimental sont utilisés pour ces expériences ; ils sont décrits en **Annexe 3** avec les protocoles associés.

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de la température peut ensuite être exploitée en s'appuyant sur la loi d'Arrhenius (équation (3)). Cette dernière permet, entre autres, d'affirmer si les mécanismes en jeu sont thermiquement activés et de déterminer une énergie d'activation si cela est avéré.

Pour conforter le comportement en corrosion observé avec les essais gravimétriques, des caractérisations de surface sont réalisées afin de déterminer l'évolution de la morphologie de corrosion. Des techniques telles que la microscopie optique, la microscopie à balayage (MEB) ou encore l'interférométrie (pour avoir une vision 3D de la surface et des différences de reliefs) sont utilisées.

En complément, l'étude du processus de corrosion peut être approfondie par des mesures électrochimiques afin d'identifier les réactions électrochimiques à l'interface acier/électrolyte en fonction de la température. Ces analyses se font au moyen de dispositifs électrochimiques adaptés et explicités en **Annexe 4**. La réalisation de courbes de polarisation (ou courbes courant-tension) par voltamétrie linéaire à balayage de potentiel (LSV⁶) permet d'accéder au comportement électrochimique global du système acier/HNO₃ aux différentes températures (méthode détaillée en **Annexe 5**). Puis, la spectroscopie d'impédance électrochimique est utilisée pour mettre en évidence l'évolution des caractéristiques physico-chimiques de l'interface acier/solution en fonction de la température au potentiel de corrosion (principe et paramètres choisis donnés en **Annexe 5**). Des éléments tels que la résistance de transfert de charge (R_{tc}) et la capacité d'oxydes (C_{ox}) sont extraits des spectres. In fine, des informations sur les étapes limitantes du schéma réactionnel peuvent être déduites.

⁶ Acronyme anglais : Linear sweep voltammetry

1.2. Étude du processus anodique

Cette partie va caractériser les processus anodiques liés essentiellement à l'oxydation de l'acier pour différentes températures. Selon la valeur du potentiel de corrosion, le mécanisme d'oxydation de l'acier peut changer. Il est donc intéressant d'évaluer son évolution autant en fonction du potentiel que de la température. En se plaçant hors équilibre ($E \neq E_{\text{corr}}$), les courants enregistrés peuvent être majoritairement anodiques et sont associés à l'oxydation de l'acier (c'est le cas lorsque les surtensions anodiques appliquées sont suffisantes pour négliger la contribution cathodique). Cela permet, entre autres, de vérifier si des changements de mécanismes peuvent être attendus. Comme la voltamétrie linéaire est une technique dynamique, la chronoampérométrie qui mesure un courant stationnaire ou quasi-stationnaire pour un potentiel donné, peut être comparé à celui obtenu par LSV.

En couplant la chronoampérométrie et mesures gravimétriques, on peut accéder à la courbe anodique du matériau du domaine actif (non accessible pour les courbes de polarisation car les réactions de réduction masquent le domaine actif de l'acier) au domaine transpassif (cf. diagramme d'Evans de la **Figure 3**). Pour cela, la perte de masse de l'acier (méthode gravimétrique) est déterminée à la suite d'une immersion à potentiel imposé (chronoampérométrie) durant Δt puis est convertie en courant d'oxydation en utilisant la loi de Faraday :

$$I (A) = \frac{n \times F \times \Delta m}{S \times M \times \Delta t} \quad (36)$$

avec F , la constante de Faraday ($96\,485 \text{ A s mol}^{-1}$) et n , le nombre d'électrons échangés.

Ce dernier dépend du potentiel et est calculé ainsi :

$$n = \sum_{i=\text{Fe,Cr,Ni}} x_i \alpha_i \quad (37)$$

Où x_i correspond au ratio molaire de l'espèce i et α_i à son degré d'oxydation moyen dans le couple redox estimé à partir du potentiel standard et de l'équation de Nernst.

Lorsque $E > E_{\text{corr}}$, une concordance entre les courants obtenus par chronoampérométrie et ceux obtenus à partir de la voltamétrie linéaire, permet d'affirmer que le courant total est essentiellement un courant de dissolution.

La chronoampérométrie est également utilisée avant l'acquisition de spectres d'impédance à potentiel imposé afin d'assurer un état quasi-stationnaire du système, condition sine qua non pour ce type de mesure.

En effet, les mesures d'impédances peuvent venir à l'appui pour identifier les étapes limitantes du mécanisme d'oxydation de l'acier et pour donner des informations sur les propriétés de la couche d'oxydes.

En complément, une caractérisation de la couche d'oxydes par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) donne des informations sur la composition de l'acier en extrême surface (au niveau chimique) et permet de caractériser plus précisément la couche d'oxydes en fonction du potentiel de l'acier et de la température. La technique est développée en **Annexe 6**.

1.3. Étude du processus cathodique

Pour étudier l'impact de la température sur les processus cathodiques, associés essentiellement aux réactions de réduction de l'acide nitrique ; la voltamétrie linéaire, la chronoampérométrie et les mesures d'impédances électrochimiques sont utilisées. Comme les techniques électrochimiques ne permettent pas d'identifier directement les espèces intervenant dans les réactions d'oxydo-réduction des processus cathodiques, des techniques analytiques ont été utilisées. Le milieu a été analysé en couplant les mesures électrochimiques à des techniques analytiques : spectromètre de masse, ICP-AES et spectroscopie UV-visible. Ces techniques d'analyse sont développées en **Annexe 7**.

Un suivi *in situ* et qualitatif de la production de NO_x gazeux, qui peuvent être des produits de la réduction de l'acide nitrique, a été mis en place en reliant un spectromètre de masse phase gaz au montage électrochimique (Montage EC-MS, **Figure 27**). En parallèle, la solution a fait l'objet d'une analyse *ex situ*, par prélèvement, pour doser le Fe(III) et HNO_2 par ICP-AES et spectroscopie UV-

visible respectivement. En effet, ces deux espèces en solution, sont susceptibles de jouer un rôle dans la réduction de l'acide nitrique.

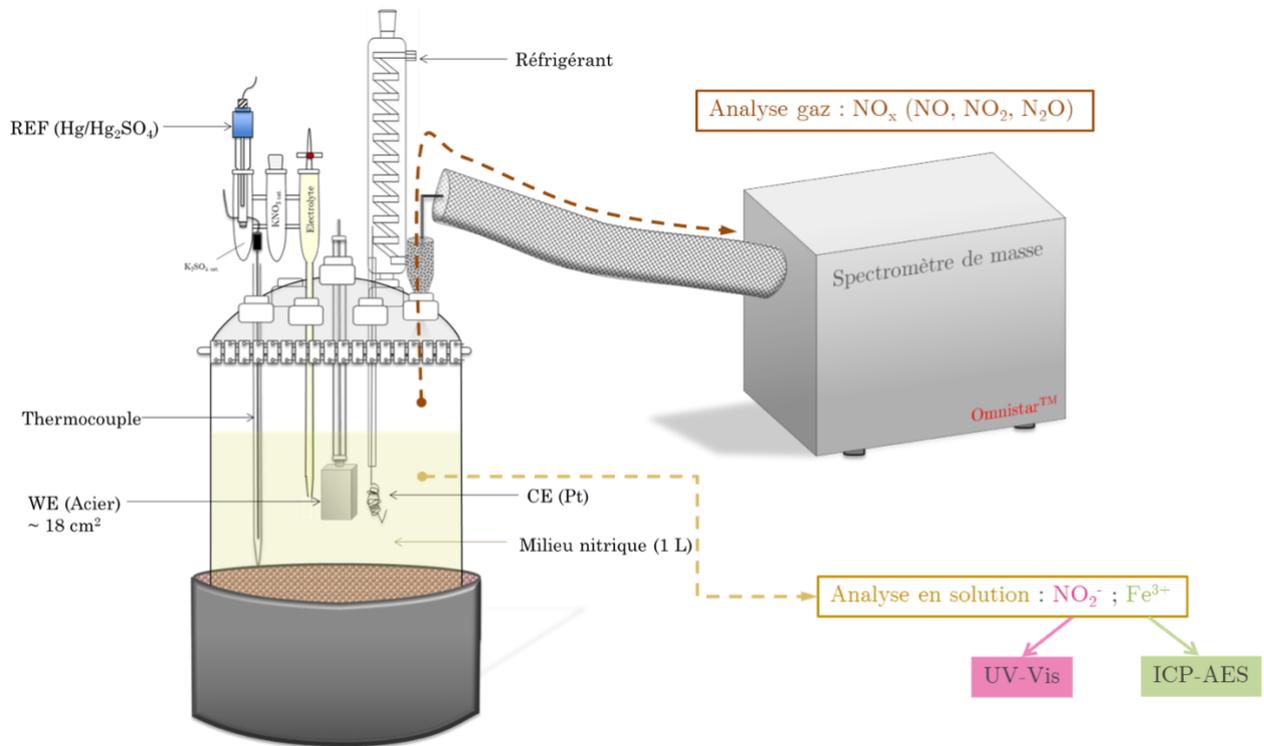


Figure 27 : Montage expérimental EC-MS couplant la mesure électrochimique à l'analyse gaz *in situ* par spectrométrie de masse.

Conclusion de la démarche expérimentale

Ce chapitre a décrit la pertinence d'utiliser un ensemble de techniques pour fixer les objectifs généraux et répondre aux problématiques de la thèse. Le **Tableau 7** résume les différents types d'essais avec la gamme de températures utilisée. Les annexes du chapitre passent en revue les principes fondamentaux des techniques et les protocoles adoptés.

Tableau 7 : *Récapitulatif des types de mesures réalisées avec les gammes de températures et emplacement des informations complémentaires à propos des techniques*

Type d'essai	Températures	Informations complémentaires
Gravimétrie	40 °C – 142 °C	<i>Chapitre 3</i> Dispositifs expérimentaux (Annexe 3)
Courbe anodique	107 °C	<i>Chapitre 4</i>
Electrochimie	40 °C - 127 °C	<i>Chapitre 3-5</i> Dispositifs expérimentaux (Annexe 4) Méthodes électrochimiques. (Annexe 5)
Electrochimie + Analyse d'espèces	80 °C et 107 °C	<i>Chapitre 5</i> Dispositif expérimental (Chapitre 4) Techniques analytiques (Annexe 7) : ✓ ICP-AES ✓ Méthode de Griess ✓ Spectromètre de masse
Caractérisation post-essais	40 °C - 142 °C	<i>Chapitre 3 et 4</i> Principe des mesures : ✓ Microscope optique (40-107 °C) ✓ XPS (107 °C) (Annexe 6) ✓ Interféromètre (107 °C et 127 °C) ✓ MEB (107 °C et 127 °C)

**CHAPITRE 3 : EFFET DE LA
TEMPERATURE SUR LE
COMPORTEMENT EN CORROSION DU
SYSTEME ACIER 1.4361/HNO₃**

1.1. Etude de la cinétique de corrosion de l'acier 1.4361 en milieu acide nitrique pour différentes températures

1.1.1. Essais gravimétriques

Les essais gravimétriques sur l'acier 1.4361 ont été réalisés dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ pour différentes températures :

- En condition isotherme : à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$ (ébullition de la solution) (**Annexe 3**).
- Sous flux thermique : à T_p $127 \text{ }^\circ\text{C}$ (température nominale des évaporateurs-concentrateurs des produits de fission) et T_p $142 \text{ }^\circ\text{C}$ (température la plus élevée à laquelle il est possible d'accéder expérimentalement avec le dispositif CONSTANSE, **Annexe 3**). Le flux thermique moyen traversant la pastille est respectivement de 7 W cm^{-2} et 14 W cm^{-2} , pour T_p $127 \text{ }^\circ\text{C}$ et $142 \text{ }^\circ\text{C}$. Il peut être obtenu à partir de la différence de température mesurée de part et d'autre de pastille tel que :

$$q = \lambda \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (5)$$

Avec λ , le coefficient de conductivité de l'acier ($17,5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

Les pertes de masse cumulées en fonction du temps pour les différentes températures isothermes et sous flux thermique sont respectivement présentées en **Annexe 8** et **Figure 28**.

Pour l'ensemble des températures, l'évolution de la perte de masse est linéaire en fonction du temps. En supposant que ce comportement reflète une corrosion uniforme de la surface, une régression linéaire peut alors être tracée pour déterminer une vitesse de corrosion à partir du coefficient de pente telle que :

$$v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{S \times \rho} \times \Delta t \quad (38)$$

Avec $\Delta m/S$, la perte de masse surfacique sur une période donnée (avec $S = 13 \text{ cm}^2$ pour les éprouvettes et $S = 20,4 \text{ cm}^2$ pour les pastilles), ρ , la masse volumique de

l'acier 1.4361 ($7,72 \text{ g cm}^{-3}$) et Δt correspondant à une période donnée (une année dans notre calcul).

Les premières mesures aux temps courts ne sont pas prises en compte dans les régressions linéaires. En effet, à l'exception de l'ébullition, les pertes de masse sont systématiquement plus importantes durant ces premiers instants et ne reflètent donc pas un état pseudo-stationnaire atteint.

Le **Tableau 8** résume les vitesses de corrosion exprimées en $\mu\text{m an}^{-1}$ pour l'ensemble des températures en condition isotherme et sous flux thermique. Les valeurs obtenues permettent de conclure que, comme attendu, la température accélère la vitesse de corrosion de l'acier 1.4361 de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $T_p = 142 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 8: Vitesses de corrosion calculées en $\mu\text{m/an}$ pour les essais d'immersion en condition isotherme dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$

Température	v_{corr}
$40 \text{ }^\circ\text{C}$	$0,4 \pm 0,1 \mu\text{m.an}^{-1}$
$60 \text{ }^\circ\text{C}$	$3 \pm 0,1 \mu\text{m.an}^{-1}$
$80 \text{ }^\circ\text{C}$	$13 \pm 1 \mu\text{m.an}^{-1}$
$90 \text{ }^\circ\text{C}$	$28 \pm 2 \mu\text{m.an}^{-1}$
$100 \text{ }^\circ\text{C}$	$39 \pm 4 \mu\text{m.an}^{-1}$
$107 \text{ }^\circ\text{C}$	$114 \pm 6 \mu\text{m.an}^{-1}$
$T_p 127 \text{ }^\circ\text{C}$	$174 \pm 43 \mu\text{m.an}^{-1}$
$T_p 142 \text{ }^\circ\text{C}$	$184 \pm 4 \mu\text{m.an}^{-1}$

Pour les conditions isothermes, les barres d'incertitude sont calculées à partir des incertitudes de pesée et de la disparité des pertes de masse obtenues sur les trois éprouvettes immergées à chaque température. Les pertes de masse à 40°C sont d'ailleurs très faibles et du même ordre de grandeur que l'incertitude de mesure.

Dans le cas du flux thermique (**Figure 28**), la mesure d'incertitude sur la perte de masse est réalisée à partir de la dispersion des points entre chaque période puisqu'une seule pastille est utilisée par essai. Il faut d'ailleurs préciser qu'une plus grande incertitude expérimentale existe probablement sur les essais d'immersion sous flux thermique (une seule pastille par essai, pas de répétabilité, maîtrise du débit de renouvellement de la solution difficile, etc.).

Trois éprouvettes sont immergées en parallèle dans la solution dans le dispositif CONSTANSE afin d'évaluer la vitesse de corrosion à l'ébullition (107 °C). Cette méthode est aussi un moyen de s'assurer que la chimie du milieu est reproductible entre chaque essai sous flux thermique. En effet, les éprouvettes immergées dans le dispositif lors des essais à $T_p = 127$ °C et $T_p = 142$ °C⁷ présentent une vitesse de corrosion similaire. La moyenne des deux vitesses est donnée dans le **Tableau 8**.

Pour $T_p = 127$ °C (**Figure 28.a**), l'évolution de la perte de masse présente un écart à la linéarité plus important que pour $T_p = 142$ °C (**Figure 28.b**). Cependant, pour la plus haute température, on observe une perte de masse significative lors de la première période qui traduit une forte réactivité de l'acier au début de l'essai, le temps de former une couche d'oxydes stable et protectrice. Une évolution linéaire de la perte de masse est obtenue sur les cinq périodes d'immersion suivantes.

⁷ Pour l'essai à $T_p = 142$ °C, les éprouvettes ont dû être retirées du dispositif après la troisième période car le régime d'ébullition était trop violent pour les maintenir bien en place. Cela a néanmoins suffit pour déterminer une perte de masse cohérente et linéaire en fonction du temps.

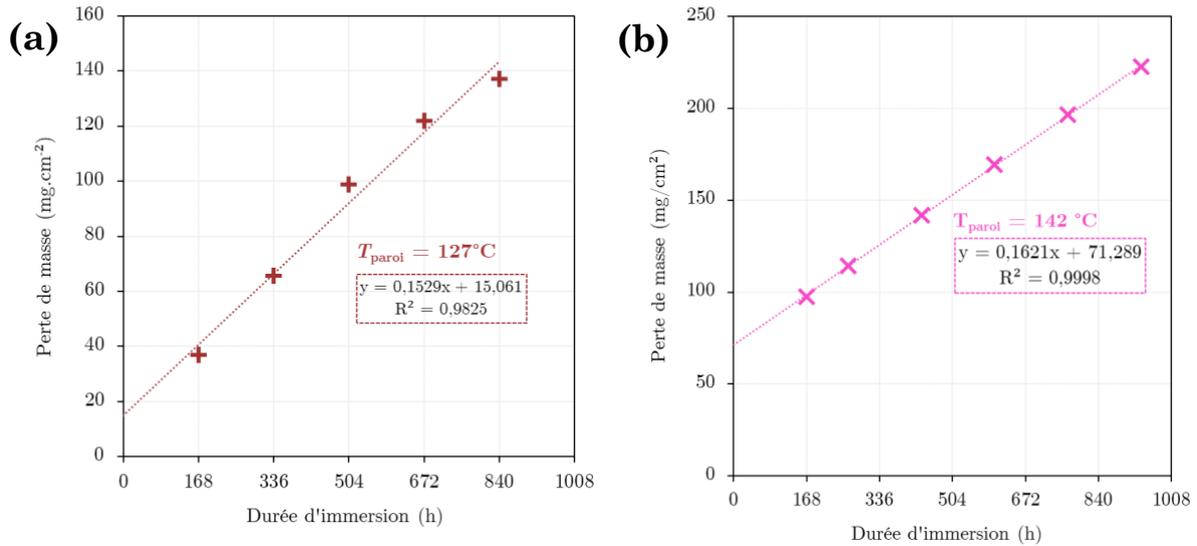


Figure 28 : Evolution de la perte de masse dans le dispositif sous flux thermique à T_p 127 °C (croix marrons) et à 142 °C (croix roses) dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à ébullition

1.1.2. Analyse de la morphologie de corrosion de l'acier

Les clichés optiques obtenus après 288 h d'immersion (6^{ème} période) pour chaque température en condition isotherme sont présentés sur la **Figure 29**. La température fait progressivement apparaître un marquage des grains qui devient nettement visible à l'ébullition (**Figure 29.f**).

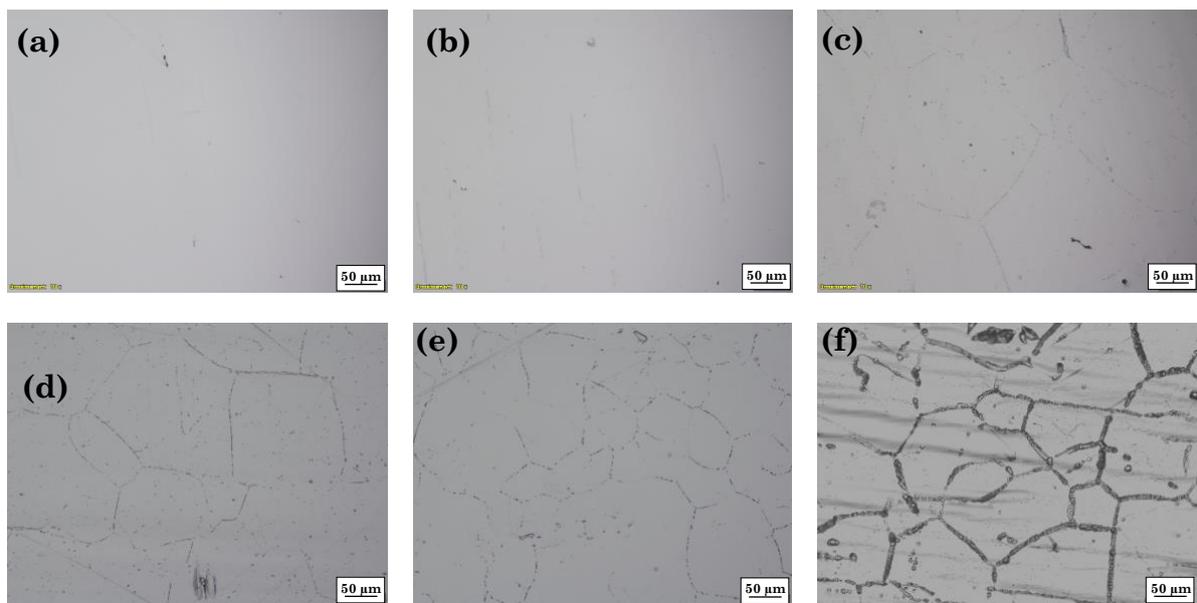


Figure 29 : Clichés optiques ($\times 20$) de la surface de l'acier après 288 h d'immersion dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C, (d) 90 °C, (e) 100 °C et (f) après 676 h à $T_{eb}=107$ °C dans le dispositif FT.

Cependant, la vitesse de dissolution du grain est telle que ce marquage reste superficiel et n'engendre pas de pénétration en profondeur, susceptible de déchausser les grains. La **Figure 30** montre une coupe transverse de l'éprouvette présentée **Figure 29.f**. L'absence de sillon confirme l'existence d'une corrosion uniforme de l'acier avec un marquage des grains qui reste superficiel.

Emery [17] avait obtenu des morphologies similaires dans l'acide nitrique 5 mol L^{-1} à ébullition en présence de V(V). Une des possibles causes serait la présence de précipité de bore rapidement dissous dans les joints de grains favorisant le marquage observé.

L'acier 1.4361 ne présente donc pas de CIG, a proprement parlé, pour l'ensemble des températures. Les coupes transverses confirment une corrosion uniforme à l'origine de l'évolution linéaire de la perte de masse cumulée en fonction du temps comme présenté dans la partie précédente.

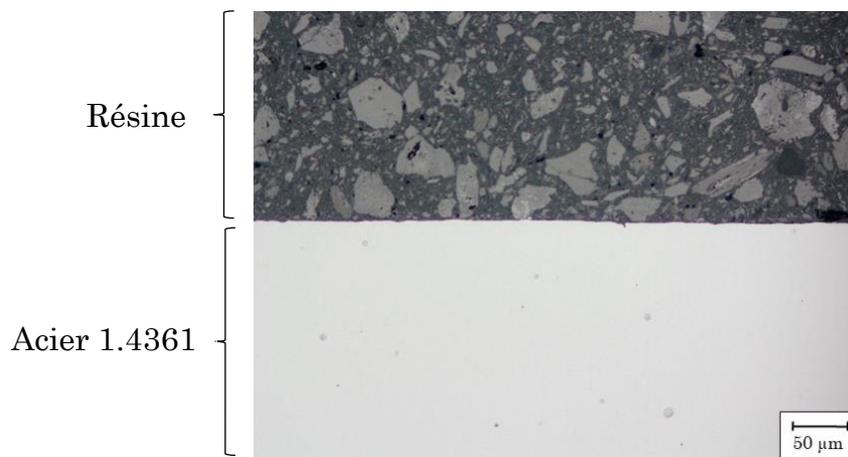


Figure 30 : Coupe transverse d'une éprouvette après 676 h d'immersion dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à $107 \text{ }^\circ\text{C}$ (ébullition).

Les observations de la surface de la pastille sont réalisées par MEB. La **Figure 31** présente deux clichés :

- la surface d'une éprouvette issue d'une immersion à ébullition dans le dispositif flux thermique pour $T_p = 127\text{ °C}$ (**Figure 31.a**)
- la surface d'une pastille ayant subi une immersion sous flux thermique avec $T_p = 127\text{ °C}$ (**Figure 31.b**)

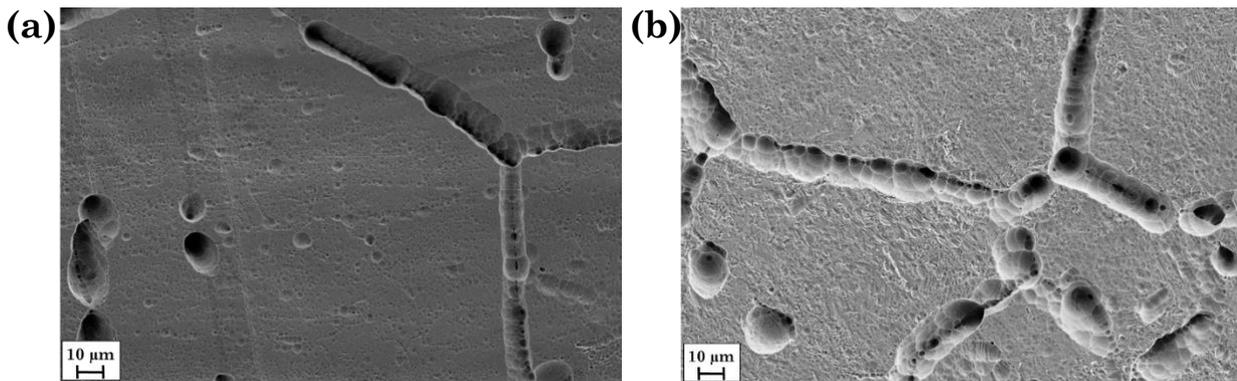


Figure 31 : (a) Eprouvette après 676 h d'immersion dans $2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3 + 2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ à ébullition dans le dispositif flux thermique, (b) Pastille issue de la même immersion à $T_p = 127\text{ °C}$

Tout d'abord, on précise que les échantillons présentés sur la **Figure 31** ont subi un polissage électrochimique en début d'essai. Pour cette raison, les grains sont davantage marqués après immersion que les éprouvettes utilisées entre 80 °C et 107 °C (**Figure 29**). Ces dernières ont reçu un polissage mécanique avant le début des essais. La nature du polissage n'a pas d'influence sur les vitesses de corrosion malgré la rugosité qu'elle peut engendrer comme l'illustre les résultats présentés sur la **Figure 31**.

Néanmoins, la surface est davantage marquée au niveau des grains et des joints de grains de la pastille portée à flux thermique (**Figure 31.b**) par rapport à l'éprouvette immergée dans la solution à ébullition (**Figure 31.a**), cohérent avec la vitesse de corrosion plus élevée sous flux thermique par rapport à 107 °C .

Il faut noter que lors des essais à ébullition et sous flux thermique, des trainées visibles à l'œil nu (de l'ordre du mm) ont pu être observées à la surface des échantillons. En complément, des analyses MEB/EDS ont été effectuées sur les échantillons afin de déterminer si des changements de composition pouvaient être

à l'origine de ces observations macroscopiques. Les résultats sont présentés sur la **Figure 32**.

Une éprouvette issue d'un essai à ébullition présentant des trainées identifiées au MEB se caractérise par deux morphologies de corrosion (**Figure 32.a**) :

- des zones avec un marquage des joints de grains (morphologie habituelle)
- des zones exemptes de marquage aux joints de grains

Des profils EDS ont été réalisés pour comparer la composition relative de ces zones marquées et non marquées. L'histogramme (**Figure 32.b**) présente la teneur moyenne en éléments principaux en %m. pour chaque profil. Les zones dépourvues de marquage aux joints de grains ont, en moyenne, une teneur plus importante de Ni et Si au détriment du Fe.

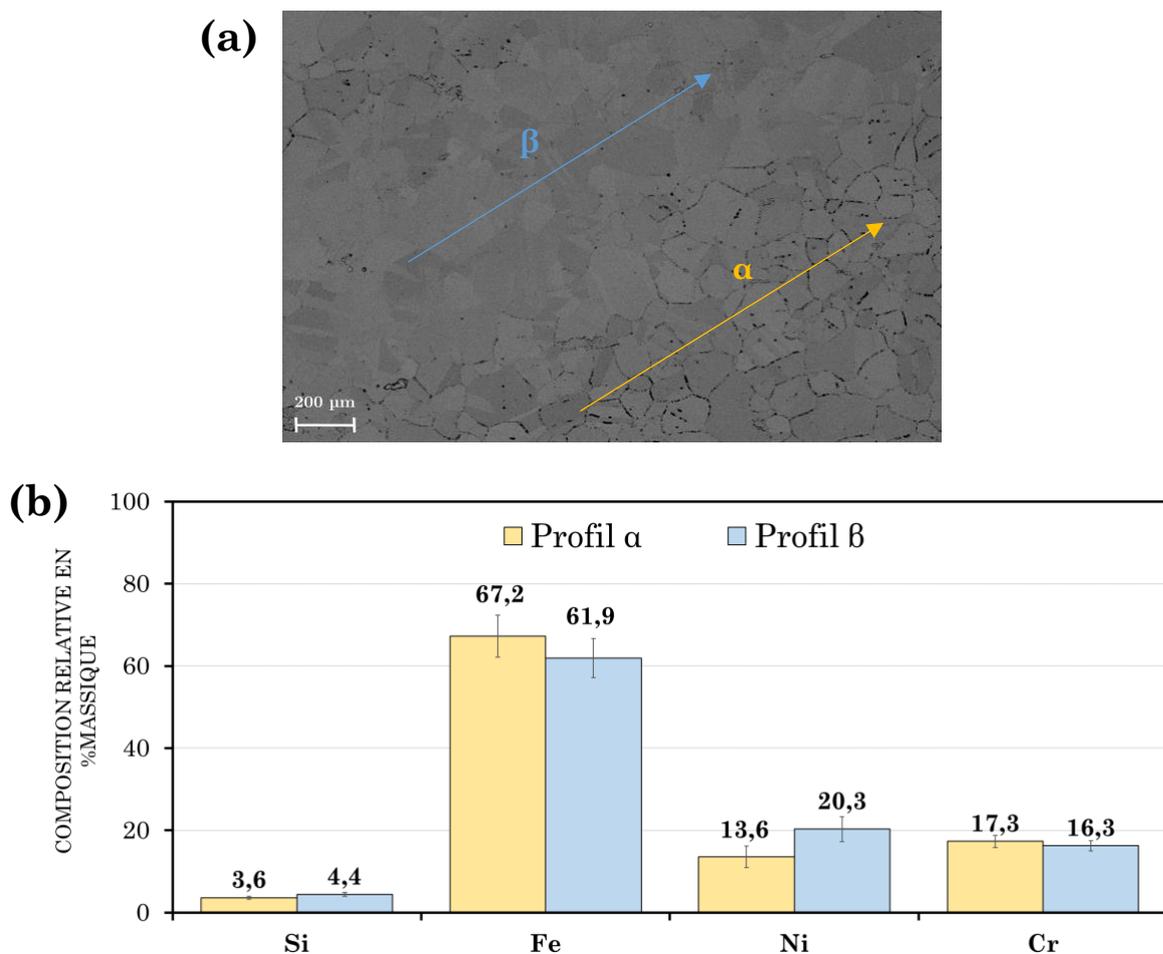


Figure 32 : (a) Image MEB d'une éprouvette plate à l'issue d'une immersion en réacteur isotherme avec deux profils EDS α et β .

(b) Histogramme de la composition relative moyenne pour les profils α et β présentés sur la figure (a).

Une analyse EDS de la pastille après immersion sous flux thermique à $T_p = 127\text{ °C}$ a également été réalisée. La **Figure 33** présente un cliché MEB de la surface de cette pastille après 676 h d'immersion, sur laquelle les deux morphologies de corrosion sont bien distinguables. De nouveau, le profil EDS montre un enrichissement en Ni et Si dans les zones « peu marquées ».

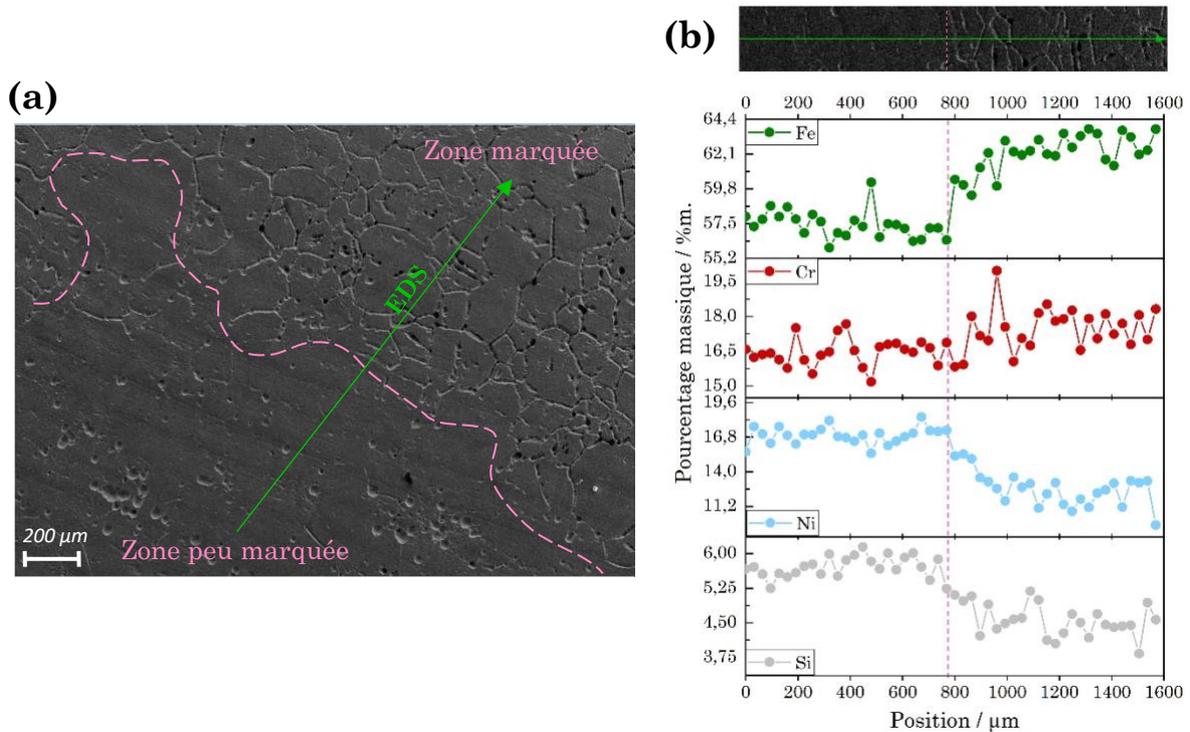


Figure 33 : Mise en évidence d'une zone marquée et non marquée aux joints de grain sur la pastille après une immersion de 676 h dans le milieu $2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3 + 2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ sous flux thermique à $T_p = 127\text{ °C}$. (a) Cliché MEB et (b) profil EDS.

Une caractérisation de la surface à l'aide d'un profilomètre (**Figure 34**) révèle que les zones exemptes de marquage aux joints de grains ont été plus dissoutes par rapport à celles marquées au niveau des joints de grains. Les **Figure 34.a et b** représentent la surface en 3D et 2D d'une zone de la pastille. Les zones les plus foncées (*i.e.* les plus creusées) sont associées aux zones sans marquage des joints de grains sur l'échantillon comme observées précédemment. La **Figure 34.c** présente un agrandissement d'un domaine présentant à la fois une morphologie marquée et non marquée aux joints de grains. La réalisation de deux profils en profondeur selon l'axe x (graphe rose) et l'axe y (graphe bleu) met en évidence la

différence de relief entre la zone sans marquage de grain (partie gauche) et avec marquage de grains de la zone agrandie (partie droite). On précise que la présence de fort pics (de plusieurs μm) sur les profils résulte d'artefacts de mesure.

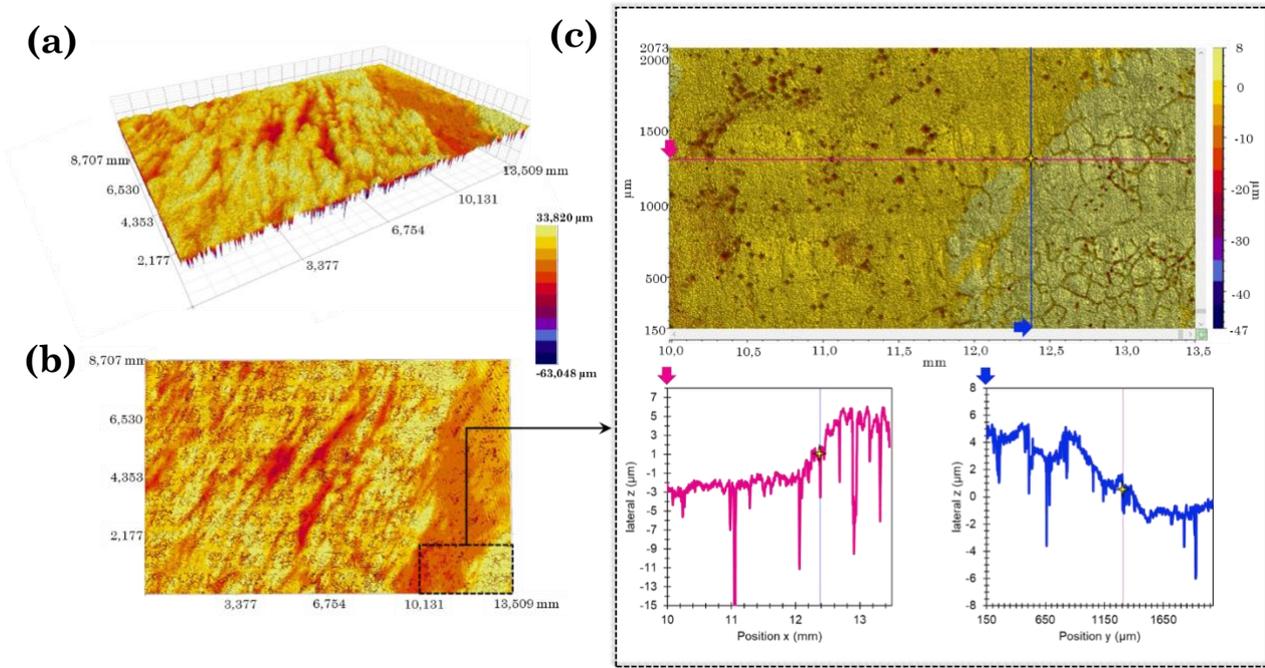


Figure 34 : (a) Cartographie 3D réalisée au profilomètre de la surface de la pastille (1x1 mm) après une immersion de 676 h dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ sous flux thermique à T_p 127 °C, (b) cartographie 2D associée et (c) zoom sur la cartographie 2D accompagné de deux profils de l'évolution du relief (axe z) en fonction de la position

Afin de mieux comprendre l'origine de ces différences de composition, un échantillon brut d'usinage a été cartographié par EDS (**Figure 35**). Des différences de composition sont initialement présentes dans l'acier avant toute exposition au milieu nitrique. Sur la cartographie, la zone périphérique est plus riche en Si et Ni (**Figure 35.d** et **e**) et devrait théoriquement évoluer vers une morphologie de corrosion sans marquage des joints de grains après une exposition dans l'acide nitrique à ébullition. Ce constat permet ainsi de conforter le fait que le type de polissage réalisé sur les échantillons avant les essais n'est pas à l'origine de ces différences de composition.

Un enrichissement en Si supérieur à 4 %m. peut donc engendrer des changements de comportement de corrosion de l'acier comme cela a pu être discuté dans le chapitre 1 [9,61] .

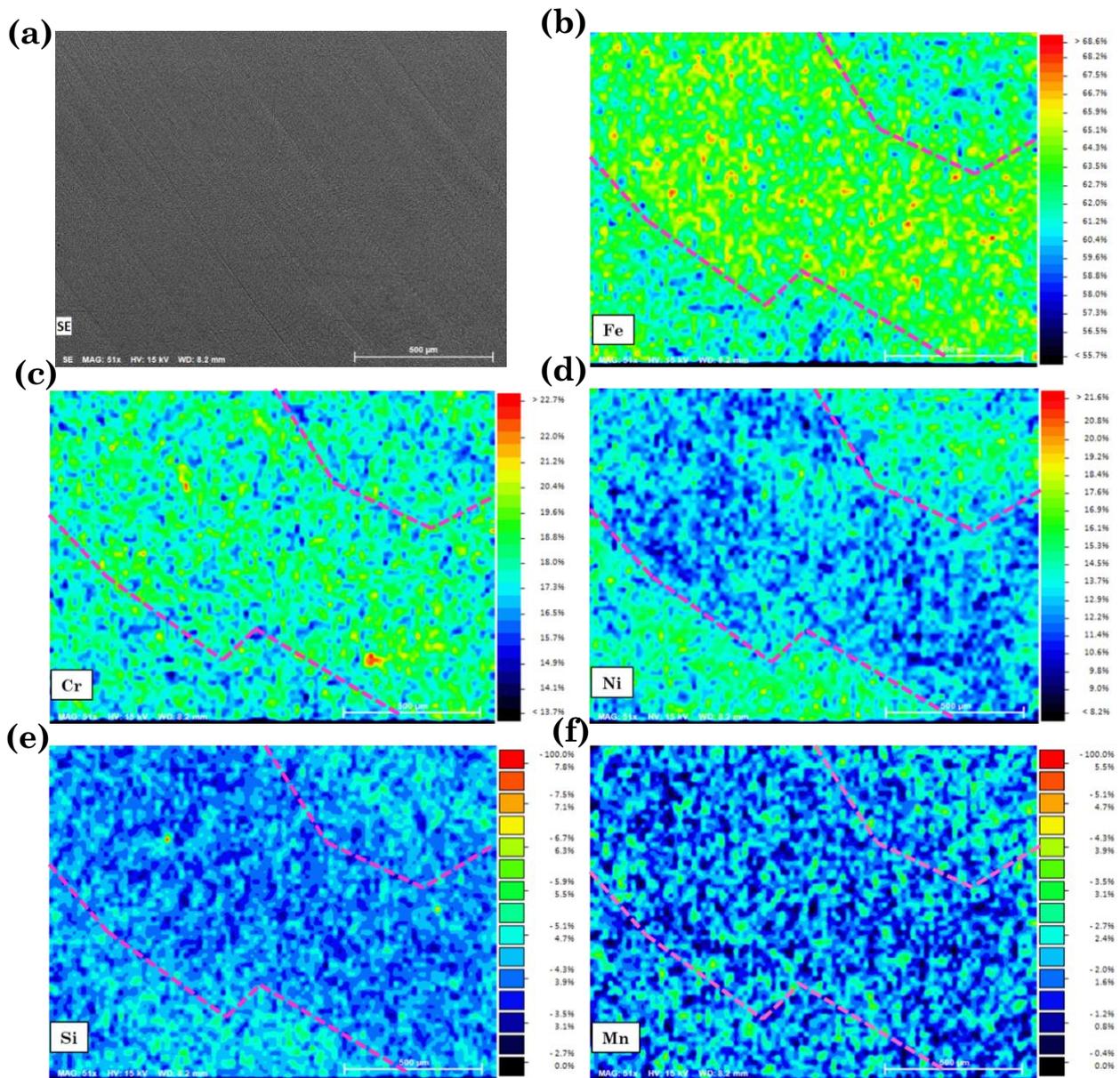


Figure 35 : (a) Cliché MEB d'une zone de la pastille brut d'usinage et cartographies EDS associées pour les différents éléments : (b) Fe, échelle [55,7 - 68,8] %m ; (c) Cr, échelle [13,7 - 22,7] %m ; (d) Ni, échelle [8,2 - 21,6] %m ; (e) Si, échelle [2,7 - 7,8] %m. ; (f) Mn, échelle [0,4 - 5,5] %m

Cette différence de comportement en corrosion n'a pas pu être observée aux températures inférieures à l'ébullition. On en déduit que dans ces conditions, l'agressivité du milieu n'est pas suffisante et les vitesses de corrosion résultantes sont trop faibles pour pouvoir distinguer ces deux morphologies de corrosion après immersion. En effet, le marquage des joints de grains est très faible voire absent sur les observations optiques (**Figure 29**).

L'acier 1.4361 présente donc des inhomogénéités de composition avec notamment des zones dont les teneurs en Si peuvent varier de 3 à 6 %m.

1.1.3. Détermination de la relation d'Arrhenius à partir des données gravimétriques

L'évolution de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température est tracée avec une échelle logarithmique en s'appuyant des valeurs reportées dans le **Tableau 8 (Figure 36)**. Cette représentation permet de linéariser la relation d'Arrhenius selon l'équation (3).

$$\log(v_{corr}) = \log(A) - \frac{Ea}{2,303 \times R} \times \left(\frac{1}{T}\right) \quad (39)$$

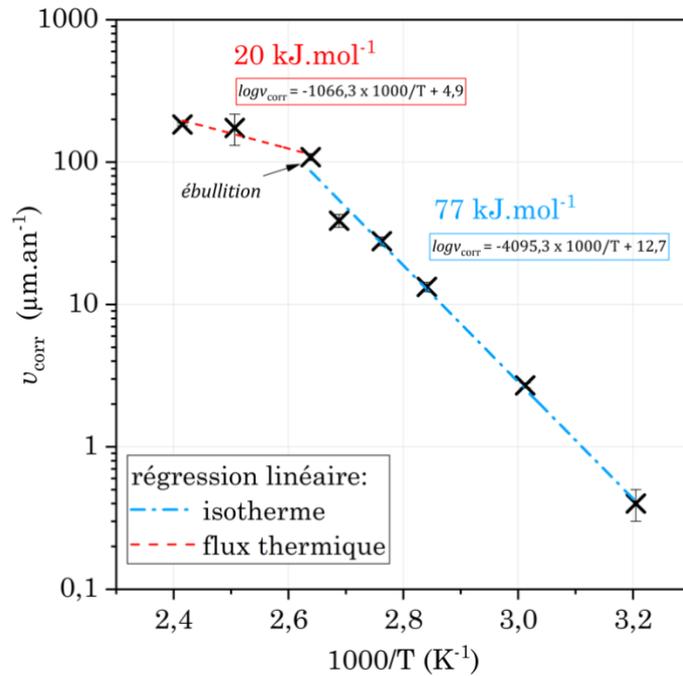


Figure 36 : Évolution du logarithme de la vitesse de corrosion en fonction de l'inverse de la température, $1/T$, dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$

Une relation linéaire, $\log(v_{\text{corr}}) = f(1/T)$, est obtenue entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$, ce qui permet de déterminer une énergie d'activation du processus de corrosion d'environ 77 kJ mol^{-1} . Cette valeur est supérieure à celle trouvée à l'azéotrope dans les travaux de Horn *et al.* [23] qui obtiennent 63 kJ mol^{-1} . Leur milieu (azéotrope) est cependant très différent de celui de notre étude, ce qui peut expliquer cette différence.

Au-delà de la température d'ébullition (sous flux thermique), une rupture de pente est visible. Les vitesses de corrosion sont alors plus faibles que celles qui auraient pu être estimées en raisonnant sur la relation linéaire établie entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$. On observe ainsi une diminution de l'énergie d'activation à une valeur d'environ 20 kJ mol^{-1} .

Pour rappel, l'énergie d'activation correspond à la quantité d'énergie minimale à fournir pour permettre à une réaction de se produire. Un changement d'énergie d'activation sous flux thermique indique donc qu'une autre réaction élémentaire limite le processus de corrosion et dont la barrière énergétique est moins importante qu'à plus basse température. Cette analyse n'est valable seulement si

l'aspect cinétique n'est pas pris en compte. En effet, il faut nuancer ces résultats car dans ces conditions, bien que la température de paroi augmente, celle de la solution est maintenue à ébullition (107 °C). Il est donc possible que le processus de corrosion soit limité par une cinétique de réaction cathodique dépendante de la température de la solution. Ceci expliquerait alors la plus faible évolution de v_{corr} sous flux thermique. Dans ce cas de figure, nous aurions donc en réalité un même processus en condition isotherme et sous flux thermique dont l'énergie d'activation serait égale à 77 kJ mol⁻¹.

1.2. Étude électrochimique du système acier 1.4361/HNO₃ en fonction de la température

1.2.1. Évolution du potentiel redox de la solution

Le potentiel redox, E_{redox} , de la solution 2,5 mol L⁻¹ HNO₃ + 2,5 mol L⁻¹ NaNO₃ peut être mesuré par la différence de potentiel entre la contre électrode en Pt (CE) et l'électrode de référence. La **Figure 37** présente l'évolution de E_{redox} en fonction de la température en condition isotherme et sous flux thermique lorsque le système est au potentiel de corrosion. Les barres d'incertitudes sur cette figure représentent l'écart type obtenu sur plusieurs mesures.

Une dispersion non négligeable des valeurs est observée. La chimie de ce milieu est difficilement maîtrisable notamment en ce qui concerne la concentration en HNO₂ qui peut varier d'un essai à l'autre. Cependant, ce graphique montre que E_{redox} augmente jusqu'à l'ébullition puis se stabilise sous flux thermique autour de 0,58 V/ESM. Malgré une dispersion de la valeur E_{redox} entre 107 °C et T_p= 138 °C, il s'agit du potentiel de solution à ébullition et n'est pas censé dépendre de la température de paroi sous flux thermique.

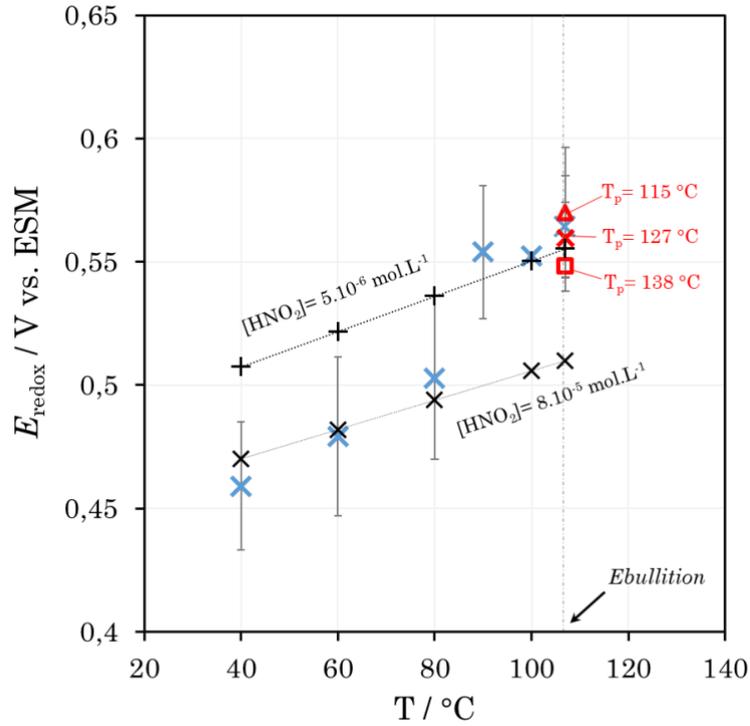
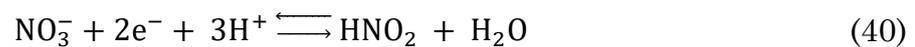


Figure 37 : Évolution de E_{redox} mesuré expérimentalement en fonction de la température (symboles bleus et rouges) et E_{redox} théorique, en noir, estimé avec (+) : $[HNO_2] = 8.10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ et (x) : $[HNO_2] = 5.10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$

Nous précisons qu'il s'agit d'une mesure en solution loin de l'interface acier/solution, où la valeur E_{redox} peut localement être différente. Lors d'essais sous flux thermique avec du Pt comme électrode de travail, Kato *et al.* [62] ont notamment montré que l'augmentation de T_p entraîne une cassure de pente qui devient plus grande lorsque l'on passe au-delà de l'ébullition, ce qu'ils justifient par une décomposition favorisée de HNO_2 . Il n'est donc pas exclu que cette évolution de E_{redox} puisse être représentative de celle qui se déroule proche de l'interface acier/solution.

Il est généralement admis que le potentiel de solution dépend de l'équilibre du couple NO_3^-/HNO_2 :



Le potentiel suit la relation de Nernst suivante :

$$E = E_0 + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{a(NO_3^-) \cdot a(H^+)^3}{a(HNO_2) \cdot a(H_2O)} \right] \quad (41)$$

En associant les activités aux concentrations des espèces en solution – et en étant conscient de l’erreur commise par les fortes concentrations dans lesquelles l’étude est réalisée [54]– la relation se simplifie :

$$E = E_0' + \frac{R}{2F} \ln \left[\frac{[NO_3^-] \cdot [H^+]^3}{[HNO_2]} \right] \times T \quad (42)$$

Avec $E_0 = 0,934$ V/ESH à 25 °C, $[NO_3^-] = 5$ mol L⁻¹ ; $[H^+] = 2,5$ mol L⁻¹ en faisant l’approximation de HNO₃ est complètement dissocié dans notre milieu. HNO₂ à l’équilibre est généralement présent en solution entre 10⁻⁶-10⁻⁵ mol L⁻¹ [54]. Deux droites, E=f(T), correspondant à deux concentrations différentes en HNO₂ sont également présentées sur la **Figure 37**. Avec les paramètres choisis, ces deux droites encadrent bien les mesures expérimentales. On observe un saut de la valeur E_{redox} expérimentale entre 80 °C et 90 °C. De 40 °C à 80 °C, l’évolution de E_{redox} coïncide avec celle du couple NO₃⁻/HNO₂ si on considère des concentrations en acide nitreux plus importantes (8×10⁻⁵ mol L⁻¹) par rapport à celle établie de 90 °C à 107 °C (5×10⁻⁶ mol L⁻¹). Les prémices de l’ébullition et les équilibres liquide/gaz au-delà de 80 °C peuvent abaisser la quantité de HNO₂ en solution. Ces paramètres ne sont pas pris en compte dans la relation de Nernst et peuvent expliquer cette déviation entre 80 °C et 90 °C.

1.2.2. Évolution de E_{corr}

Avant de procéder aux mesures électrochimiques, l’acier est laissé pendant 72 h immergé dans la solution agressive afin que E_{corr} se stabilise garantissant un régime stationnaire atteint. La **Figure 38** présente le suivi de E_{corr} de l’acier en fonction du temps pour les différentes températures de 40 °C à 107 °C. Le potentiel de corrosion devient de plus en plus réducteur avec l’élévation de la température de solution. La valeur de E_{corr} prend plus de temps pour se stabiliser aux basses températures notamment à 40 °C où celle-ci ne cesse d’augmenter. Il semblerait qu’à partir de 100 °C, E_{corr} atteigne une valeur seuil. En effet, à 107 °C sa valeur diminue en fonction du temps et converge vers celle de 100 °C.

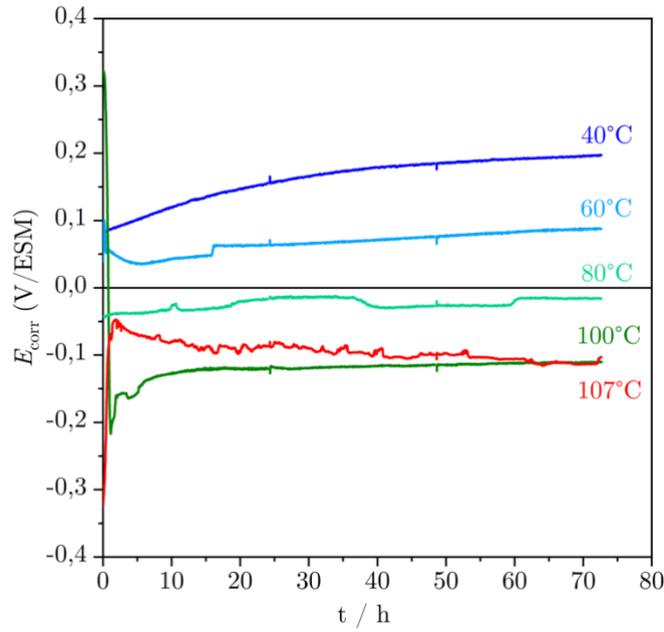


Figure 38 : Évolution de E_{corr} de l'acier 1.4361 C dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ en fonction du temps à 40°C , 60°C , 80°C , 100°C et 107°C

1.2.3. Mesures voltampérométriques

A l'issue des 72 heures de passivation de l'acier, des courbes de polarisation sont réalisées aux différentes températures en condition isotherme et sous flux thermique (**Figure 39**).

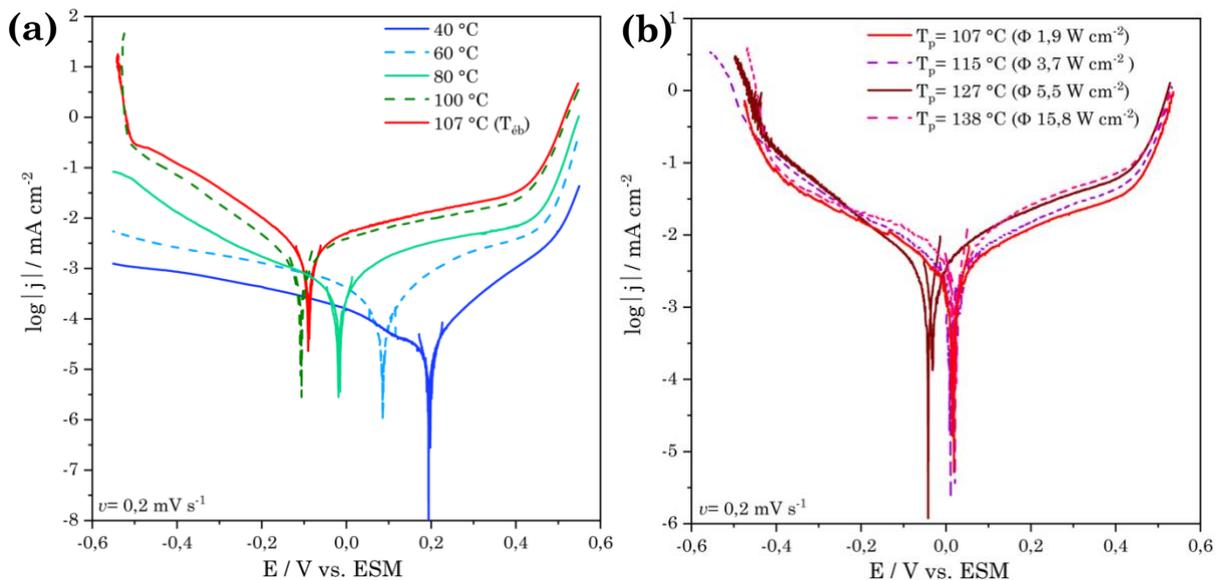


Figure 39 : Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique et réalisées (a) en condition isotherme entre 40°C et 107°C (ébullition) et (b) sous flux thermique entre $T_p = 107^\circ \text{C}$ et 138°C dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$. $v = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$

La chute ohmique est corrigée sur l'ensemble des courbes de polarisation car les essais réalisés dans le dispositif FT présentent une résistance d'électrolyte, R_e , plus importante que ceux dans le réacteur isotherme, du fait de la disposition des électrodes imposée par la géométrie du système. R_e est déterminée *via* les mesures d'impédance et est utilisée pour la correction de la chute ohmique selon :

$$E^{corrigé} = E - R_e \times i \quad (43)$$

Sur la **Figure 39.a**, la diminution de E_{corr} se confirme plus la température augmente pour atteindre une valeur seuil à 100 °C. L'augmentation de T_p sous flux thermique (**Figure 39.b**) ne semble pas influencer la valeur de E_{corr} . Le décalage de cette dernière sous flux thermique, par rapport aux conditions isothermes (107 °C), peut s'expliquer par l'incertitude expérimentale.

L'avantage est que E_{corr} de l'acier est alors maintenu dans le domaine de passivité sur toute la gamme de températures étudiée.

Lors d'une étude sur 304L dans HNO_3 à 8 mol L⁻¹, Hasegawa *et al.* [24] avait plutôt montré que E_{corr} augmentait de l'ambiante à l'ébullition. Sur leurs courbes de polarisation, le courant des branches cathodiques est beaucoup plus sensible à l'augmentation de température que celui des branches anodiques justifiant un décalage de E_{corr} vers des valeurs plus positives.

Dans le cas de l'acier 1.4361, ce type de raisonnement n'est pas valable pour expliquer la baisse de E_{corr} sur la **Figure 39.a**. En effet, en plus d'avoir des courants qui augmentent sur l'ensemble du domaine de potentiel avec la hausse de la température, la pente des branches anodiques et cathodiques varie et traduit un possible changement de mécanisme. Ces changements de pente sont surtout observés de 40 à 80 °C. A ce stade, il est légitime de supposer que les mécanismes cathodique et anodique diffèrent avant et après 80 °C en raison de ces constatations.

A l'instar des courants cathodiques, on remarque que les courants anodiques sont particulièrement affectés par la hausse de la température (**Figure 39.a**). Cette spécificité de l'acier 1.4361 repose vraisemblablement sur sa résistance au milieu

acide nitrique pur par rapport aux autres aciers. En effet, un parallèle peut être fait avec l'énergie d'activation de l'acier 1.4361 déterminée dans l'acide nitrique à l'azéotrope, inférieure aux aciers usuels [23]. L'acier 1.4361 a donc une plus grande propension à se dissoudre sous l'effet de la température justifiant l'évolution des courants anodiques sur les courbes de polarisation.

Sous flux thermique (**Figure 39.b**), les courants de la branche anodique augmentent dès lors que T_p augmente. En revanche, les courants des branches cathodiques semblent très peu affectés par la variation de T_p . Entre 107 °C et $T_p=138$ °C, la température de l'électrolyte est maintenue à l'ébullition (107 °C). Dans le cas où la cinétique du processus cathodique (réduction de l'acide nitrique) dépend de la température de l'électrolyte alors celle-ci ne devrait donc que faiblement changer. Cette hypothèse pourrait apporter une première justification sur le ralentissement de l'évolution de la vitesse de corrosion sous flux thermique où l'étape limitante deviendrait la réduction de l'acide nitrique en solution (**Figure 36**). Les équilibres entre la phase liquide et la phase gaz peuvent néanmoins être perturbés à l'interface acier/solution. A l'ébullition, la nucléation des bulles et leur détachement de la surface de l'électrode est important et peut entraîner une modification locale des concentrations en espèces azotées à l'interface. Ces changements de concentrations locales peuvent être davantage accentués sous flux thermique où la coalescence des bulles devient de plus en plus importante lorsque T_p augmente.

La **Figure 40** compare une courbe de polarisation mesurée dans le réacteur isotherme à 107 °C à une obtenue sous flux thermique ($T_p=107$ °C). Le but de cette comparaison est de vérifier que le système électrochimique acier/électrolyte est similaire, qu'on se trouve dans un dispositif isotherme ou sous flux thermique. Les courbes sont relativement comparables en termes de courant, avec des courants anodiques qui se superposent dans le domaine passif. L'évolution du courant cathodique en fonction du potentiel diffère entre les deux courbes mais repose sur une chimie du milieu difficilement maîtrisable. Pour autant, les ordres de grandeur restent similaires. Le décalage de la courbe sous flux thermique (visible au niveau

de E_{corr} , de la transition actif/passif et passif/transpassif) peut être attribué à l'incertitude expérimentale.

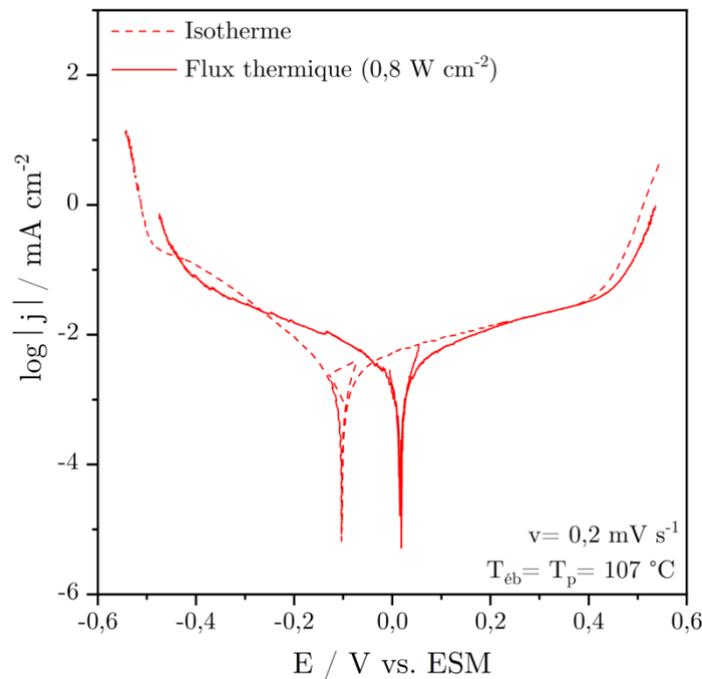


Figure 40 : Courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique réalisées dans le réacteur isotherme à ébullition (tirets) et dans le dispositif FT (trait plein) dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à ébullition

1.2.4. Mesures d'impédance électrochimique

1.2.4.1. Évolution des spectres d'impédance en fonction de la température

Les spectres d'impédance électrochimique mesurés au potentiel de corrosion aux différentes températures permettent de mettre en évidence l'évolution de la physico-chimie de l'interface en fonction de la température. Deux modes de représentations peuvent être envisagés et offrent des informations complémentaires : la représentation de Nyquist et la représentation de Bode.

Tout d'abord, des spectres d'impédance sont effectués après différents temps d'immersion : 24 h, 48 h et 72 h. La **Figure 41** présente les diagrammes de Nyquist obtenus à 80 °C et 107 °C.

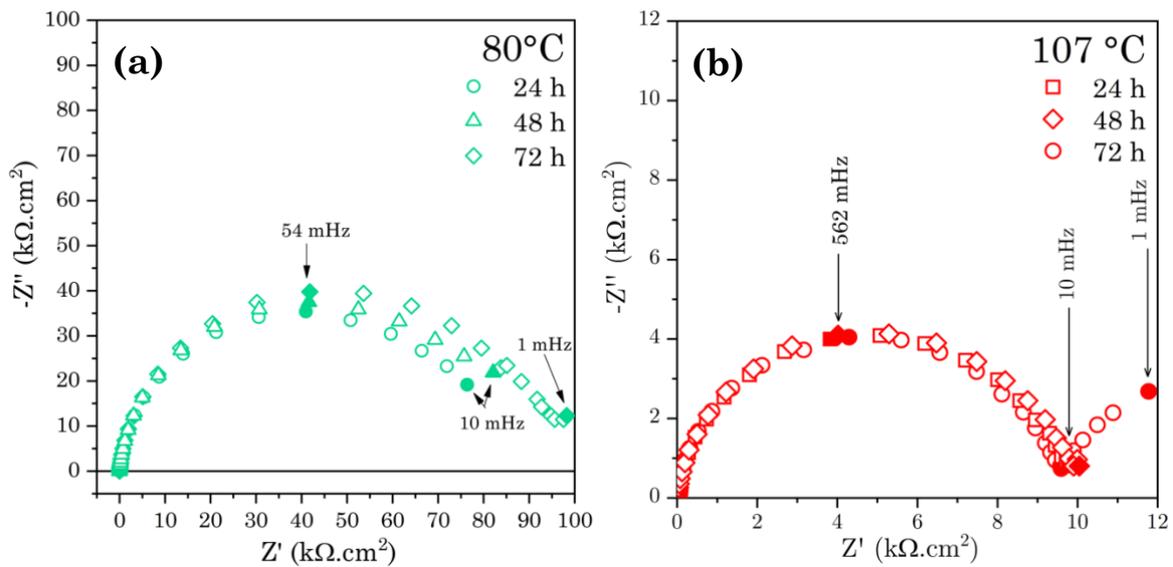


Figure 41 : Évolution du diagramme de Nyquist à E_{corr} en fonction du temps dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à (a) $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) $107 \text{ }^\circ\text{C}$.

Les diagrammes montrent une boucle capacitive dont l'amplitude croît légèrement en fonction du temps à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et dont le diamètre correspond à la résistance de transfert de charge, R_{tc} (**Figure 41.a**). Ceci pourrait indiquer que l'acier continue de se passiver sur toute cette période et devient de plus en plus résistant au milieu. A ébullition, R_{tc} est stable dès 24 h et indique une cinétique de dissolution constante de l'acier dans ces conditions (**Figure 41.b**). La température permet donc d'atteindre un état stationnaire plus rapidement, mais de façon similaire à ce qui est observé sur les courbes courant/tension, la dissolution du matériau augmente avec la température.

La **Figure 42** présente les représentations de Nyquist aux différentes températures en condition isotherme et sous flux thermique après les 72 h de passivation.

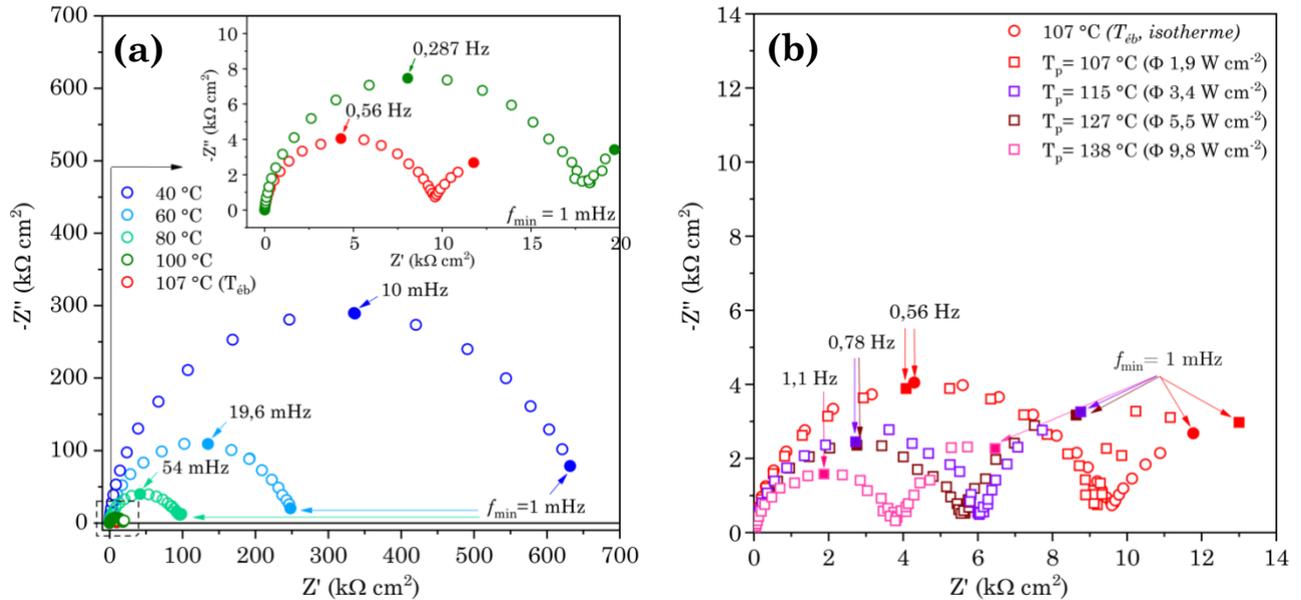


Figure 42 : Diagrammes de Nyquist de l'acier 1.4361 à E_{corr} dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à différentes températures en (a) condition isotherme ($T \leq T_{eb}$) et (b) sous flux thermique ($T \geq T_{eb}$) après 72 h d'immersion.

Tous les spectres présentent une boucle capacitive dans le domaine des hautes fréquences dont le diamètre correspond à R_{tc} . Cette dernière diminue sous l'effet de la température et traduit une accélération des cinétiques de réaction. A partir de 100 °C, les cinétiques sont suffisamment rapides pour faire apparaître une seconde boucle capacitive aux basses fréquences qui subsiste également sous flux thermique (**Figure 42.b**). En effet, les cinétiques de réaction continuent à augmenter quand T_p augmente sous flux thermique (**Figure 42.b**), abaissant la valeur R_{tc} et faisant apparaître distinctement cette seconde boucle capacitive aux basses fréquences.

Cette nouvelle constante de temps est attribuée à des phénomènes lents tels que des phénomènes d'adsorption et/ou de diffusion. Elle peut être assimilée au comportement anodique du matériau (passivation/dissolution). Le chapitre 4 fera l'objet d'une étude plus approfondie pour étayer cette hypothèse.

En plus de la bonne concordance entre les courbes de polarisation en condition isotherme et sous flux thermique à 107 °C (**Figure 40**), les diagrammes de Nyquist associés obtenus à E_{corr} sont également comparables comme le montre la **Figure 42.b** (cercles rouges pour l'isotherme, carrés rouges pour le flux thermique). Une

valeur de R_{tc} similaire est obtenue et permet d'affirmer à nouveau que l'utilisation du dispositif sous flux thermique ne modifie pas la réponse en corrosion de l'acier par rapport à des mesures réalisées sur des réacteurs électrochimiques plus conventionnels. Néanmoins, le gradient de température et la présence des bulles sous flux thermique peut rendre les acquisitions d'impédance plus difficiles, notamment aux basses fréquences.

La résistance d'électrolyte déterminée aux hautes fréquences sur les diagrammes de Nyquist, est utilisée pour corriger le diagramme de Bode [63]. Cette correction permet d'accéder aux informations sur le comportement capacitif du système aux hautes fréquences. La **Figure 43** illustre la détermination de R_e sur le Nyquist à 107 °C et le tracé de Bode avant et après correction de R_e .

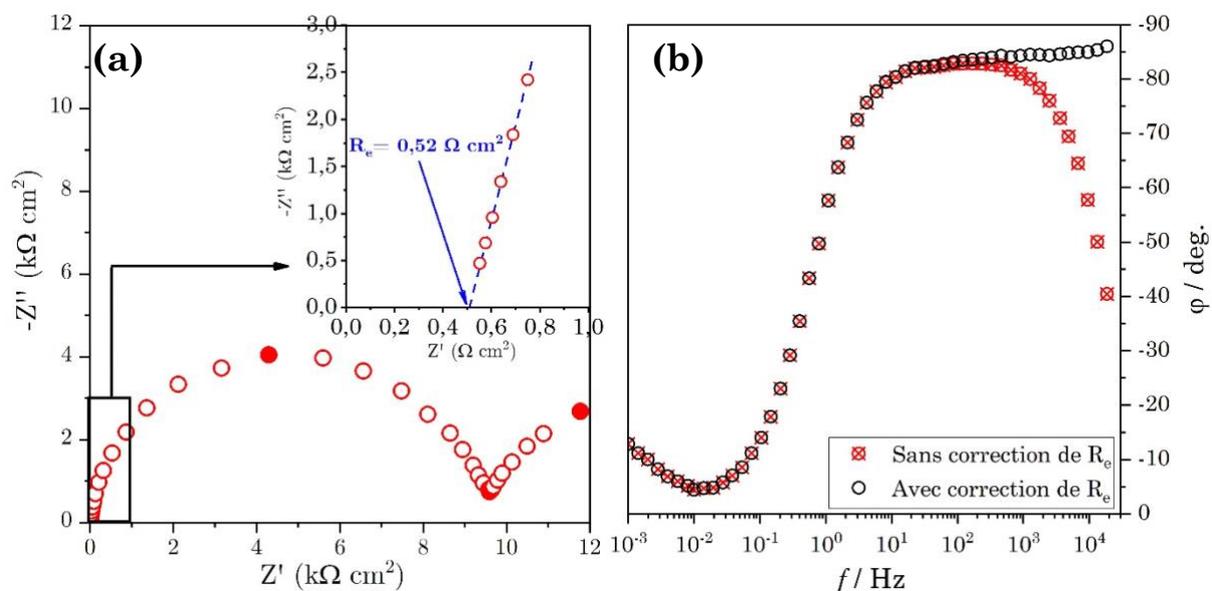


Figure 43 : (a) Détermination de R_e par extrapolation aux hautes fréquences sur la représentation Nyquist (b) Tracé de Bode de la phase en fonction de la fréquence avant et après correction de R_e

Après correction, les représentations de Bode sont donc tracées pour les différentes températures et sont superposées sur la **Figure 44**.

Pour les essais isothermes (**Figure 44.b**), la phase est inférieure à 90° aux hautes fréquences, ce qui traduit un système non idéal avec l'existence d'un CPE (Constante Phase Element) et non d'une capacité pure. Dans le cas des essais sous flux thermique (**Figure 44.d**), les deux constantes de temps déjà identifiées sur les

diagrammes de Nyquist apparaissent distinctement. Aux hautes fréquences, la phase est également inférieure à 90° mais n'est pas constante en fonction de la fréquence, ce qui peut être plutôt attribué à un comportement pseudo-CPE.

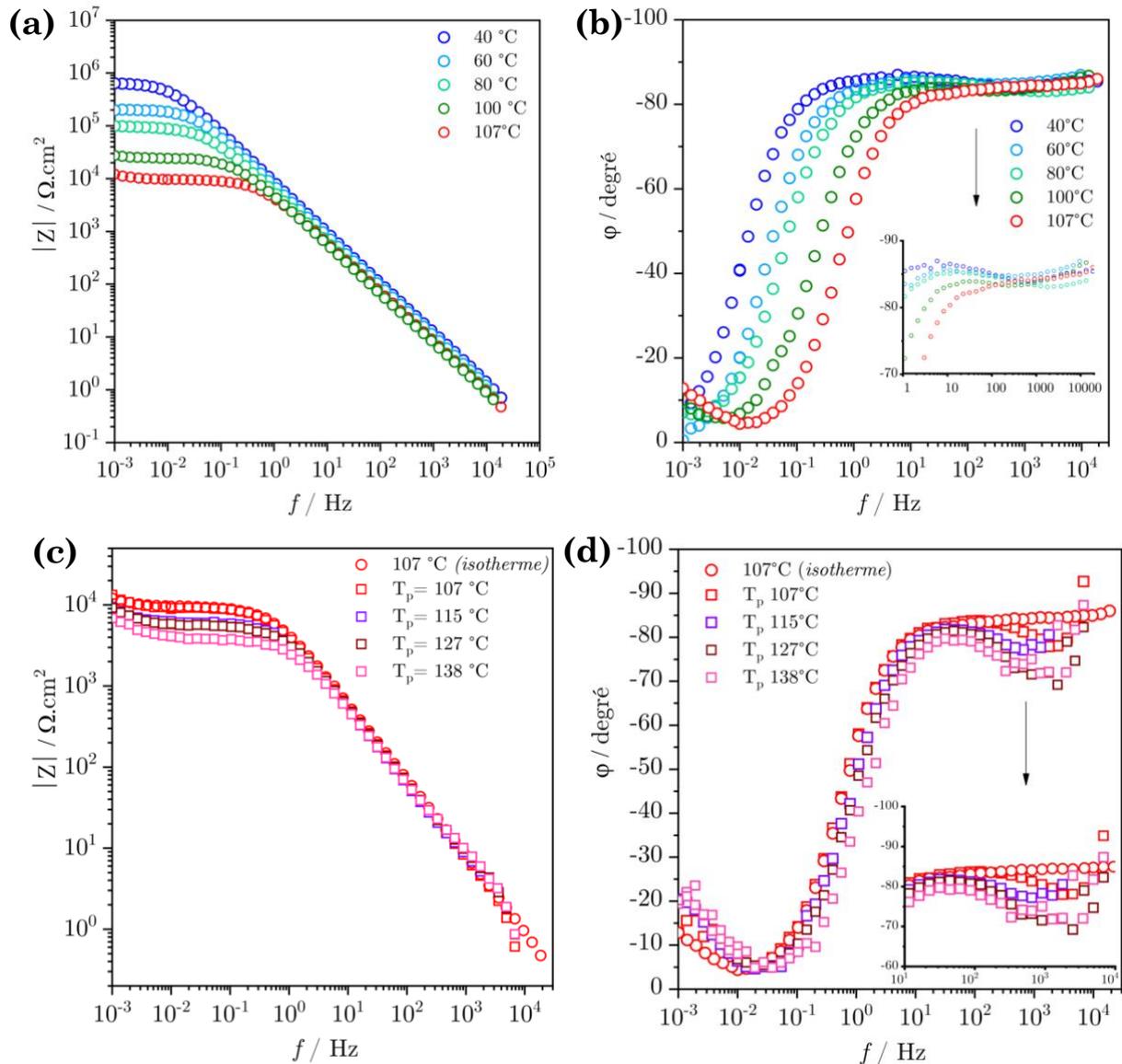


Figure 44 : Diagrammes de Bode en condition isotherme (a) $|Z|$ et (b) φ en fonction de la fréquence et en condition flux thermique (c) $|Z|$ et (d) φ en fonction de la fréquence

Le CPE est la conséquence d'une distribution surfacique des constantes de temps (e.g., hétérogénéités de surface, joints de grains, etc.) ou d'une distribution normale à la surface (e.g., distribution de résistivité dans l'épaisseur d'un film). L'impédance du CPE s'exprime de la manière suivante :

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Q} \quad (44)$$

faisant apparaître un paramètre Q , exprimé en $F s^{(\alpha-1)} cm^{-2}$ ou $s^\alpha \Omega cm^{-2}$ et un paramètre α , de valeur adimensionnelle. Q et α sont indépendants de la fréquence. Q est assimilé à une capacité pure dès lors que $\alpha = 1$ [63].

La détermination de α se fait graphiquement à partir de la représentation de Bode et permet ensuite de tracer Q_{eff} en fonction de la fréquence à partir de la relation :

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_j(2\pi f)^\alpha} \quad (45)$$

La droite, déterminée sur le même domaine de fréquence que celui où l'on peut déterminer une valeur de α , permet de déterminer la valeur Q associée au CPE. Un exemple est présenté **Figure 45** correspondant à la mesure à 107 °C.

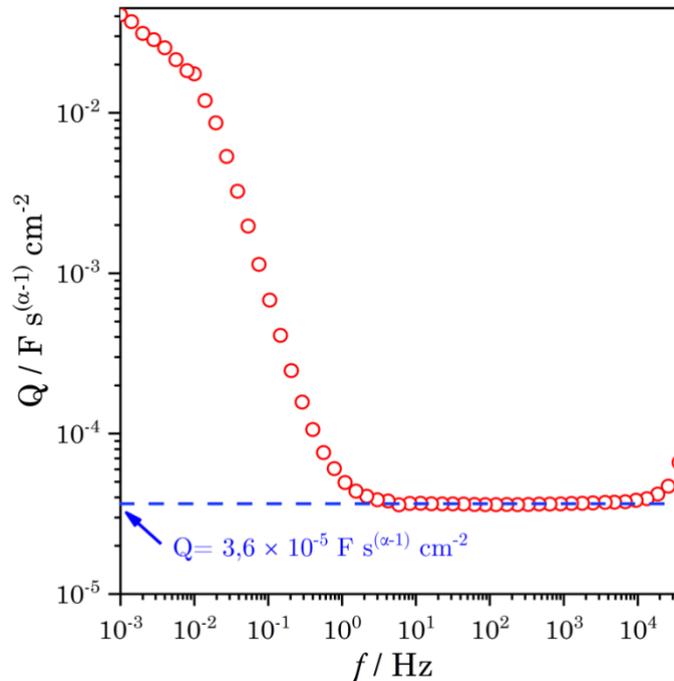


Figure 45 : Détermination graphique du paramètre Q associé au CPE à 107 °C

L'ensemble des paramètres extraits des spectres d'impédance est reporté dans le **Tableau 9**. Différentes observations peuvent être faites lorsque la température augmente :

- R_e diminue jusqu'à 107 °C mais devient significativement plus élevée sous flux thermique. Ceci est certainement lié à la disposition des électrodes dans le dispositif CONSTANSE et à la formation de bulles.
- R_{tc} et f_c mesurés sur la boucle capacitive à haute fréquence, diminue et augmente respectivement. Cette observation est cohérente avec une augmentation de la cinétique des réactions.

Tableau 9 : Données extraites des représentations de Nyquist et Bode à E_{corr} pour les différentes températures dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$

	T (°C)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{tc} ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	f_c (Hz)	α	Q ($\mu\text{F s}^{(\alpha-1)} \text{ cm}^{-2}$)
Condition isotherme	40	0,84	616,6	0,010	0,944	20,7
	60	0,68	199,5	0,020	0,943	25,0
	80	0,58	97,7	0,054	0,941	32,5
	100	0,61	25,1	0,29	0,930	38,0
	107	0,52	9,8	0,56	0,928	36,1
Condition FT	107	14,7	9,8	0,56	-	-
	115	16,5	6,2	0,78	0,902	48,5
	127	16,5	5,6	0,78	0,893	47,0
	138	19,3	3,8	1,1	0,872	56,7

1.2.4.2. Estimation de l'épaisseur d'oxydes par spectroscopie d'impédance

Dans le cas d'un comportement CPE ou pseudo-CPE, le diagramme de Cole & Cole peut être utilisé [64]. Il représente la partie imaginaire de la capacité complexe en fonction de sa partie réelle. Pour ce faire, une transformation de l'impédance complexe est réalisée selon la relation suivante :

$$C(\omega) = \frac{1}{j\omega(Z(\omega) - R_e)} \quad (46)$$

Lorsque $f \rightarrow \infty$, une capacité statique, C_∞ , peut être extraite par extrapolation (**Figure 46**). L'épaisseur de la couche d'oxyde, δ , peut ensuite être calculée à partir de cette capacité infinie selon

$$\delta = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_\infty} \quad (47)$$

Avec ε , la constante diélectrique de l'oxyde égale à 12 [65] et ε_0 , la permittivité du vide ($8,8542 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$).

Cette estimation de l'épaisseur de la couche d'oxydes est permise si la capacité d'oxydes est considérée très faible devant la capacité de double couche ($C_{ox} \ll C_{dl}$) car ces deux capacités sont en série et C_∞ s'exprime en réalité selon :

$$\frac{1}{C_\infty} = \frac{1}{C_{ox}} + \frac{1}{C_{dl}} \quad (48)$$

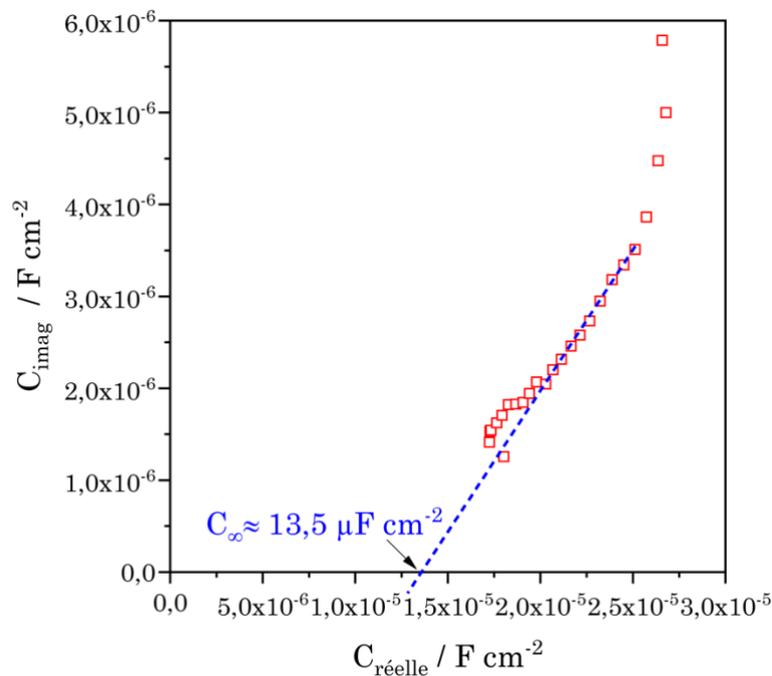


Figure 46 : Représentation Cole & Cole du diagramme d'impédance à 107 °C (condition isotherme) et détermination de la C_∞ par extrapolation linéaire.

La **Figure 47** présente l'évolution de C_∞ et l'épaisseur de la couche d'oxydes en fonction de la température. C_∞ augmente légèrement en fonction de la température

ce qui correspond à une légère diminution de l'épaisseur de la couche. De plus, les épaisseurs d'oxydes sous flux thermique n'ont pas pu être estimées à cause du bruit aux hautes fréquences sur les diagrammes. Là encore, le dégagement de bulles est probablement responsable de cette limitation.

Une épaisseur de couche d'oxydes relativement faible de l'ordre du nm est estimée à partir de C_∞ . L'acier 1.4361 est connu pour avoir une faible épaisseur d'oxydes. Laurent [66] avait pu estimer de façon *ex situ*, grâce à des analyses MET-EDX, une épaisseur d'oxydes d'environ 3 nm formée à la suite d'une immersion de 24 h dans HNO_3 4 mol L^{-1} .

De plus, l'évolution de la composition de la couche d'oxydes en fonction de la température n'a pas été étudiée et devra éventuellement faire l'objet d'un prochain travail. Laurent n'avait cependant pas observé de différence notable entre une couche d'oxydes formée à 25 °C et 100 °C dans HNO_3 4 mol L^{-1} [66].

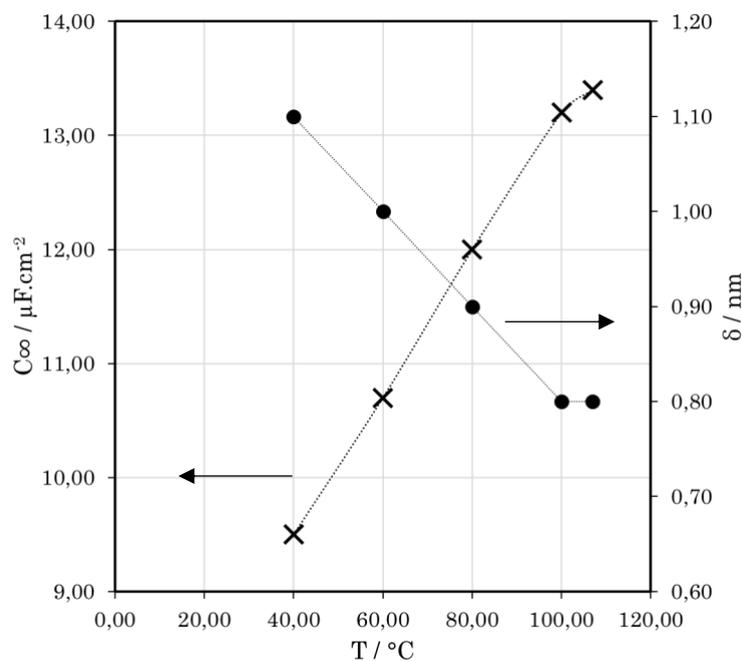


Figure 47 : Évolution de C_∞ (croix) et de l'épaisseur d'oxyde δ (cercles) estimés à partir C_∞ en fonction de la température.

1.2.5. Expression de la loi d'Arrhenius à partir des données SIE

La résistance de transfert de charge, R_{tc} , déterminée à partir des mesures d'impédances est inversement proportionnelle au courant de corrosion et est utilisée pour évaluer la loi d'Arrhenius. La **Figure 48** présente l'évolution de $1/R_{tc}$ en fonction de la température dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$. Ici, la rupture de pente est bien moins discernable au-delà de l'ébullition par rapport aux essais gravimétriques. L'énergie d'activation déterminée graphiquement est d'environ 63 kJ mol^{-1} sur le domaine de température compris entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$, alors que 77 kJ mol^{-1} est obtenue à partir des essais gravimétriques. Sous flux thermique, celle-ci est ici égale à environ 43 kJ mol^{-1} contre 20 kJ mol^{-1} pour les essais gravimétriques.

L'ensemble des résultats électrochimiques suggère que l'existence d'un changement de comportement sous flux thermique n'est donc pas à exclure même si son observation n'est pas toujours très simple en fonction des techniques de caractérisation utilisées.

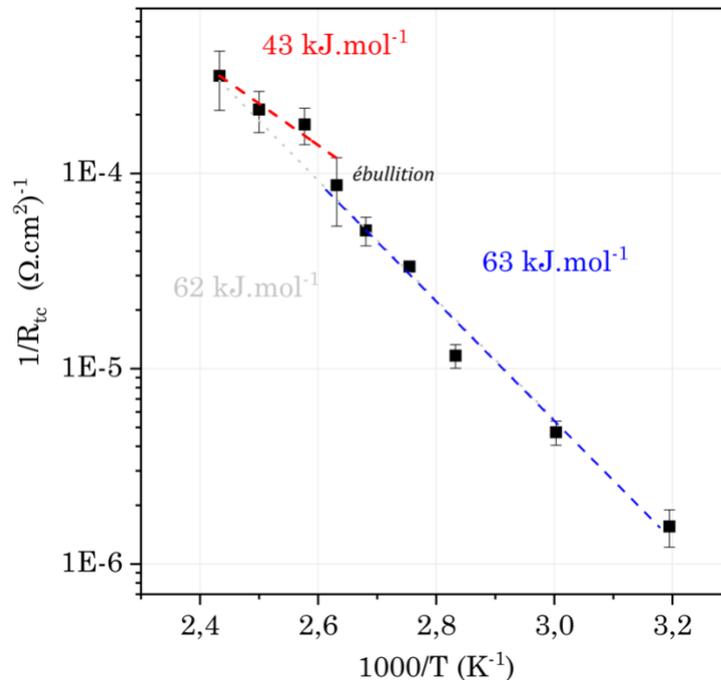


Figure 48 : Évolution de $1/R_{tc}$ (échelle logarithmique) en fonction de $1/T$.

Conclusion du chapitre 3

Sur la gamme de température étudiée (40 °C à $T_p = 142$ °C), l'acier 1.4361 présente une corrosion uniforme, que l'on soit en condition isotherme ou sous flux thermique. A partir de l'ébullition, le marquage des grains en surface devient visible mais est insuffisant (sans pénétration dans le matériau) pour générer une corrosion intergranulaire avec déchaussement de grains.

Pour des températures supérieures ou égales à $T_{éb}$, une autre morphologie de corrosion peut aussi être observée. Elle repose sur des inhomogénéités de composition au niveau de l'acier qui entraîne une absence de marquage au niveau des joints de grains sur certaines zones de l'échantillon. Des teneurs en Ni et Si légèrement plus importantes dans ces dernières entraînent une vitesse de dissolution de l'acier légèrement plus importante avec une réactivité similaire entre les grains et les joints de grains.

De 40 °C à l'ébullition, l'évolution de la vitesse de corrosion suit une loi d'Arrhenius justifiant que le processus de corrosion est un phénomène thermiquement activé. Une rupture de pente peut être observée que l'on attribue soit à un nouveau mécanisme, soit à une limitation cinétique du mécanisme existant en condition isotherme. La chimie du milieu est par ailleurs différente sous flux thermique puisqu'un régime d'ébullition est installé. Il faut donc se concentrer à présent sur les mécanismes anodiques et cathodiques de manière individuelle afin de dissocier les différents phénomènes mis en jeu.

CHAPITRE 4 : ETUDE DU PROCESSUS ANODIQUE ET INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

1.1. Étude de l'oxydation de l'acier 1.4361 dans l'acide nitrique

1.1.1. Courbe anodique

Une étude spécifique dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à température d'ébullition a été retenue pour étudier le comportement anodique de l'acier pour les raisons suivantes :

- Mise en place des essais plus simples par rapport à des essais sous flux thermique.
- Présence d'un régime d'ébullition, température d'intérêt pour l'usine de traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, que l'on retrouve aussi sous flux thermique.
- En condition isotherme, cela représente les courants les plus élevés et ainsi, cela donne accès à davantage d'informations avec les techniques de mesure employées.

Par mesure électrochimique seule, le comportement anodique de l'acier ne peut être connu qu'au-delà de E_{corr} , où les courants d'oxydation sont prédominants devant les courants cathodiques. En revanche, pour les potentiels inférieurs à E_{corr} , la réponse cathodique de l'acide nitrique est telle qu'elle masque les courants de dissolution de l'acier. C'est en particulier pourquoi le potentiel de transition actif/passif de l'acier n'est pas accessible.

La réalisation d'une courbe anodique permet donc d'accéder à l'évolution du courant d'oxydation de l'acier en fonction du potentiel sur l'intégralité de la fenêtre de potentiel (cf. Chapitre 2, partie 1.2). Elle est présentée **Figure 49**. La perte de masse obtenue après 24 h d'immersion pour chaque potentiel imposé est convertie en courant d'oxydation selon l'équation (36) (cf. Chapitre 2). Ce courant peut donc ensuite être comparé au courant total mesuré lors de la chronoampérométrie au potentiel associé ainsi qu'à la courbe de polarisation de l'éprouvette, également présentés sur la **Figure 49**.

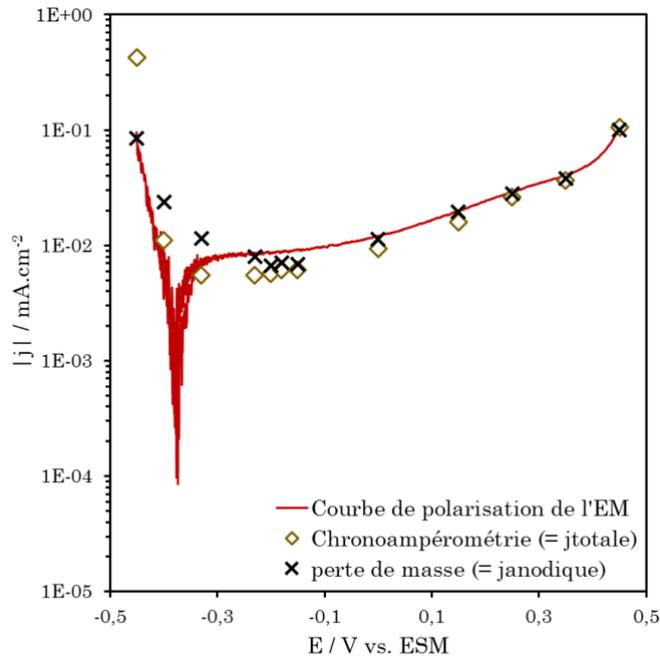


Figure 49 : Courbe anodique de l'éprouvette d'acier 1.4361 dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à $107 \text{ }^\circ\text{C}$ (croix) superposée à la courbe de polarisation (trait plein rouge, $v = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$) et aux courants des chronoampérométries (losanges)

Entre E_{corr} et $0,4 \text{ V/ESM}$, le pallier passif de l'acier présente une pente légèrement positive avec des courants d'oxydation qui augmentent avec le potentiel. Cette observation traduit d'un comportement pseudo-passif de l'acier dans l'acide nitrique. Cette pente avait notamment déjà été mise en évidence dans les travaux de Plante sur l'acier 1.4361 dans $5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ à ébullition [67].

Comme le potentiel de corrosion de l'éprouvette⁸ est proche du domaine actif, la transition actif/passif se dessine moins distinctement sur la courbe de polarisation. La courbe anodique montre qu'une hausse du courant d'oxydation est visible en deçà de $-0,3 \text{ V/ESM}$. De plus, une augmentation quasi-concomitante du courant de dissolution et du courant de réduction mesuré lors des chronoampérométries est également observée. Une perte des qualités passivantes de la couche d'oxydes

⁸ Pour des raisons que nous ignorons encore, le potentiel de corrosion de l'éprouvette électrochimique était relativement plus bas que sur des essais sur l'électrode en ogive et se trouvait au pied de son domaine actif.

pourrait expliquer l'amplification du courant cathodique en parallèle. La barrière d'énergie à franchir est réduite et facilite les processus faradiques.

1.1.2. Domaine passif de l'acier en fonction de la température

Cette sous-partie vise à détailler comment évolue, en fonction de la température, la plage de potentiel du domaine passif de l'acier 1.4361, sur laquelle les cinétiques de dissolution de l'acier sont les plus faibles.

1.1.2.1. Transition entre les domaines actif/passif

Dans la partie précédente 1.1.1, une corrélation a pu être faite entre l'évolution du courant de réduction des courbes de la polarisation à 107 °C, qui augmente brusquement pour des potentiels inférieurs à -0,4 V/ESM, et le courant d'oxydation de la courbe anodique. Cette augmentation brutale du courant de réduction peut donc être un marqueur de la transition dans le domaine actif de l'acier. Ainsi, cette transition dans le domaine actif exacerbe le courant de réduction par la perte des propriétés résistives de la couche d'oxydes favorisant les échanges d'électrons. La mesure des courants cathodiques a donc été réalisée par voltamétrie linéaire de 40 °C à 80 °C en s'assurant d'atteindre ce mur de courant de réduction. L'estimation d'un potentiel de transition actif/passif⁹, E_{act} , est alors effectuée graphiquement grâce à l'intersection de deux tangentes : une placée sur le palier du courant de réduction et l'autre placée sur le mur de courant aux bas potentiels, associé à la région active de l'acier. Les branches cathodiques isothermes et la méthode graphique pour obtenir E_{act} sont présentées sur la **Figure 50** (les branches cathodiques sous FT, déjà présentées dans le Chapitre 3, ne sont volontairement pas données ici, mais la méthode adoptée reste la même).

⁹ Il faut noter qu'il ne s'agit pas du potentiel d'activation de l'acier à proprement parler, mais de l'estimation d'un potentiel qui peut être assimilé à une transition actif/passif et déterminée de la même manière sur chaque courbe.

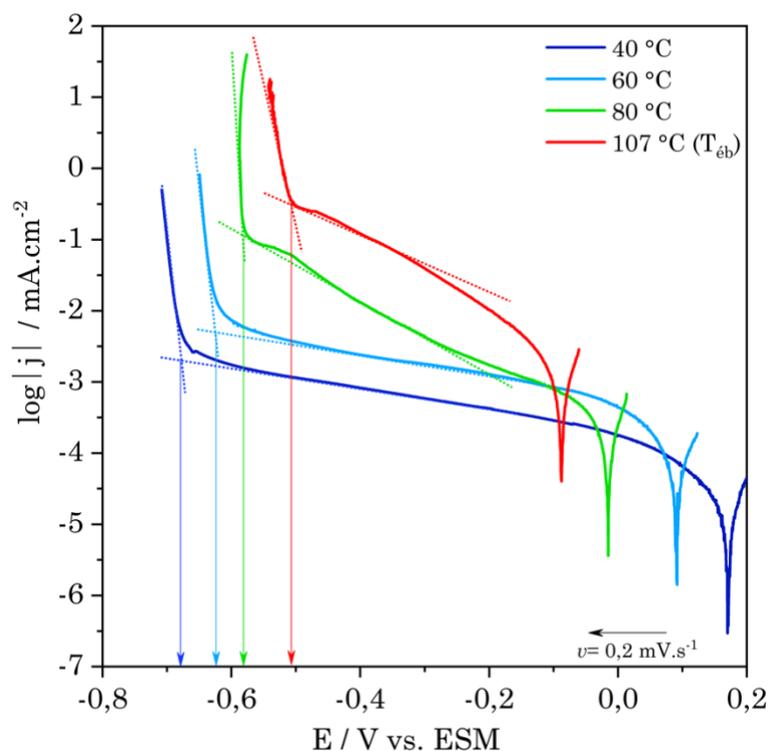


Figure 50 : Branches cathodiques des courbes de polarisation en condition isotherme de l'acier 1.4361 en milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T_{\text{éb}}$). L'intersection des tangentes en pointillés donne la valeur E_{act} en se reportant sur l'axe x (indiqué par les flèches).

L'évolution du E_{act} en fonction de la température est présentée sur la **Figure 51**. Une pente de $0,0027 \text{ V.K}^{-1}$ entre $40 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$ (ébullition) est obtenue. Ce coefficient est similaire à celui reporté par Laurent à partir des analyses AESEC¹⁰ qui visaient à déterminer le potentiel d'activation de l'acier dans HNO_3 4 mol L^{-1} entre $28 \text{ }^\circ\text{C}$ et $80 \text{ }^\circ\text{C}$ [4]. Ses valeurs sont comparées à celles obtenues graphiquement sur la **Figure 51**. Une déviation de $+34 \text{ mV}$ est néanmoins observée entre nos valeurs et celles de Laurent. Ce décalage peut provenir à la fois de l'approximation de la détermination graphique et des conditions expérimentales différentes entre les deux études.

Les E_{act} estimés sur les branches cathodiques sous flux thermique, représentés par des triangles rouges, ne suivent pas rigoureusement l'évolution de E_{act} établie en condition isotherme, avec des valeurs quasi identiques entre $T_p = 107 \text{ }^\circ\text{C}$ et

¹⁰ Atomic emission spectroelectrochemistry

$T_p = 127 \text{ }^\circ\text{C}$. L'estimation graphique sous flux thermique semble donner une tendance différente mais reste peu précise car les courbes ne sont pas aussi bien définies qu'en condition isotherme. La pente de $0,0027 \text{ V.K}^{-1}$ reste valable à minima pour les conditions isothermes (de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $107 \text{ }^\circ\text{C}$).

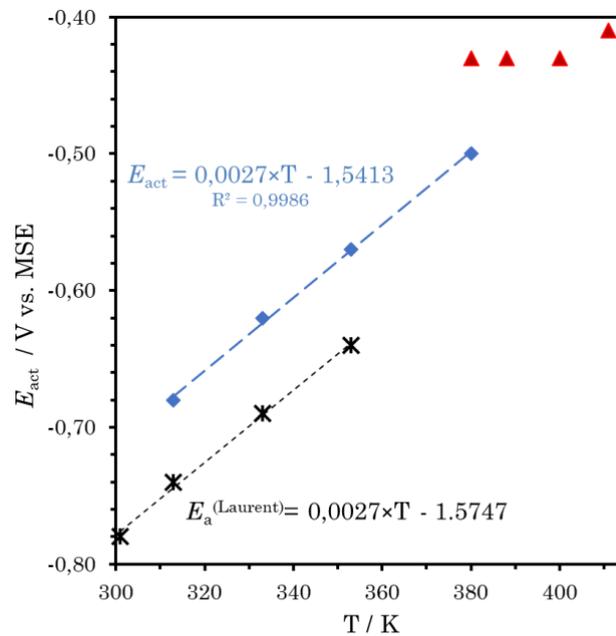


Figure 51 : Estimation graphique de E_{act} en fonction de la température (ronds bleus : condition isotherme ; ronds rouges : condition sous FT) juxtaposée à l'évolution du potentiel d'activation E_a déterminé par Laurent par AESEC [4]

1.1.2.2. Transition entre les domaines passif/transpassif

Comme discuté dans la partie 1.1.1 (**Figure 49**), le courant de la courbe de polarisation coïncide avec la courbe anodique lorsque $E > E_{corr}$. Ainsi, un potentiel de transition passif/transpassif, E_{tr} , peut être estimé graphiquement sur les courbes de polarisation de chaque température, déjà présentées dans le chapitre 3 (partie 1.2.3). E_{tr} est mesuré à l'intersection de deux tangentes avec la même méthodologie que pour la détermination de E_{act} : la tangente est déterminée sur le courant du palier pseudo-passif et l'autre sur le mur de courant aux plus hauts potentiels associé à la région transpassive de l'acier. La **Figure 52** présente l'évolution de E_{tr} en fonction de la température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $T_p = 138 \text{ }^\circ\text{C}$.

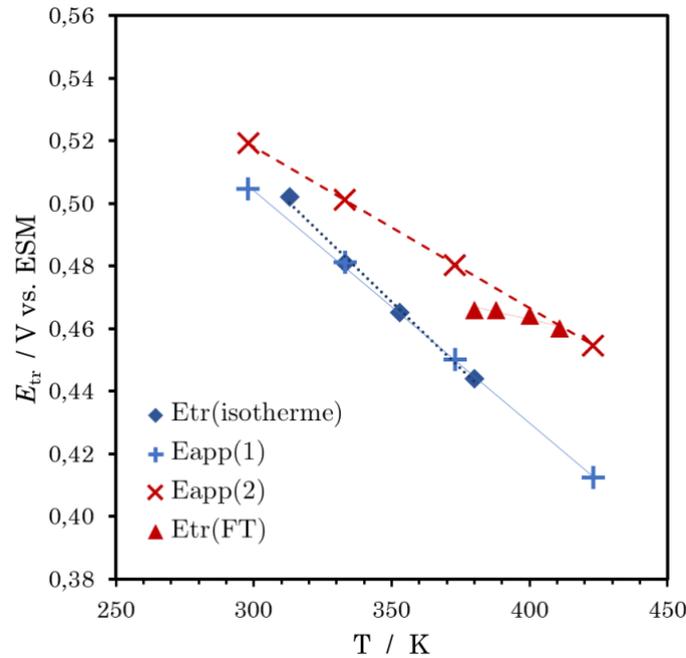
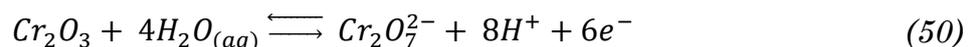
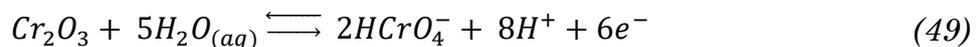


Figure 52 : E_{tr} de l'acier 1.4361 en fonction de la température dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ en condition isotherme (losanges bleus) et sous FT (triangles rouges) ainsi que des potentiels standards $E_{app,1}$ associé au couple $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (croix bleue) et $E_{app,2}$ associé au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ (croix rouge) en fonction de la température

E_{tr} décroît linéairement en condition isotherme, mais cette décroissance n'est pas observée sous flux thermique, et ce, malgré la correction de la chute ohmique sur les courbes de polarisation. Il a été montré dans la littérature que le passage dans le domaine transpassif des aciers inoxydables reposait sur l'oxydation du Cr(III) en Cr(VI) soluble, détériorant la couche d'oxyde protectrice de l'acier. En milieu acide, il existe en particulier deux équilibres pour l'oxydation d'un oxyde de Cr(III) en Cr(VI) :



Pour décrire l'oxydation de la chromine en milieu nitrique, certaines études suggèrent que l'équilibre en jeu implique la réaction (49) [68,69] tandis que d'autres études citent la réaction (50) [31]. Une étude thermodynamique a pu établir les diagrammes de Pourbaix du système Cr/H₂O à différentes températures

et a permis de calculer à chaque fois la relation de Nernst de ces deux équilibres [70]. L'évolution d'un potentiel apparent, $E_{app,1}$ et $E_{app,2}$, en fonction de la température est comparée à celle de E_{tr} sur la **Figure 52**. En condition isotherme, l'évolution de E_{tr} est corrélée à celle du potentiel apparent du couple $HCrO_4^-/Cr_2O_3$ (équation (50)) tandis que sous flux thermique l'évolution du E_{tr} correspondrait plutôt à l'évolution du potentiel apparent du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr_2O_3$. Cette conclusion indique que la transition vers le domaine transpassif de l'acier 1.4361 ne dépend pas du même équilibre entre la condition isotherme et sous FT pour la plage de température étudiée.

1.1.2.3. *Évolution du domaine passif en fonction de la température*

A partir des résultats précédents, l'évolution de l'étendue de la fenêtre de potentiel de la région passive de l'acier peut être établie entre 40 °C et $T_p = 138$ °C (**Figure 53**). La plage de potentiel du domaine passif de l'acier diminue au fur et à mesure que la température du système augmente avec la transition actif/passif plus sensible à l'effet de la température par rapport à la transition passif/transpassif.

Cependant, l'évolution du potentiel de transition actif/passif ne peut, à ce stade, pas être expliquée à partir de l'évolution du potentiel des couples Fe_2O_3/Fe ou Cr_2O_3/Cr en fonction de la température, comme cela a pu être fait pour E_{tr} .

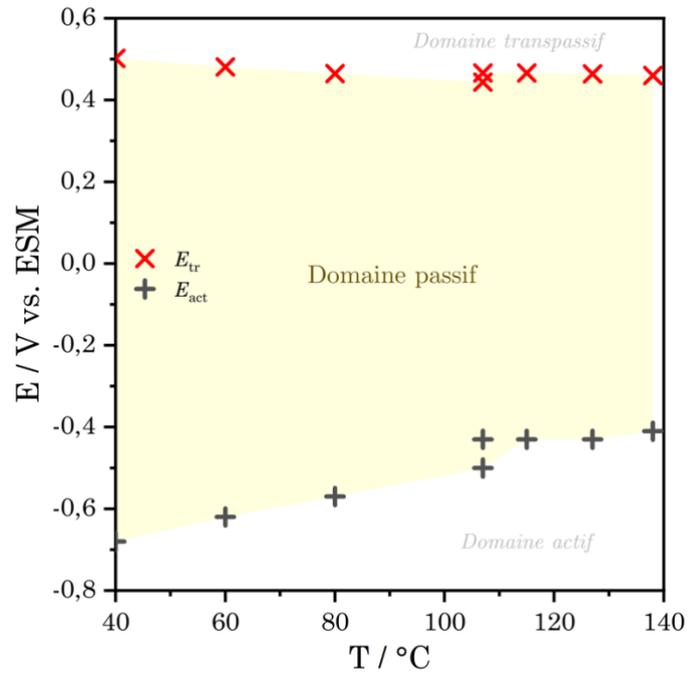


Figure 53 : Évolution du domaine passif de l'acier 1.4361 dans le milieu nitrique en fonction de la température.

1.1.3. Évolution du courant stationnaire anodique dans la région passive en fonction de la température

Des chronoampérométries sont réalisées pour différents potentiels anodiques appartenant au domaine passif sur l'ensemble des températures étudiées.

La **Figure 54** montre l'évolution du temps nécessaire avant d'atteindre un courant stationnaire en fonction de la température de l'essai. Cette durée décroît de manière exponentielle en fonction de la température. Les cinétiques de réaction d'oxydation accélérées par la température, permettent donc d'arriver plus rapidement à un état stationnaire. Ceci est notamment en accord avec les mesures d'impédance à E_{corr} qui montre que l'atteinte d'une résistance de transfert de charge stable (liée à la passivation de l'acier) en fonction du temps est, par exemple, plus rapide à 107 °C qu'à 80 °C (cf. Chapitre 3, partie 1.2.4).

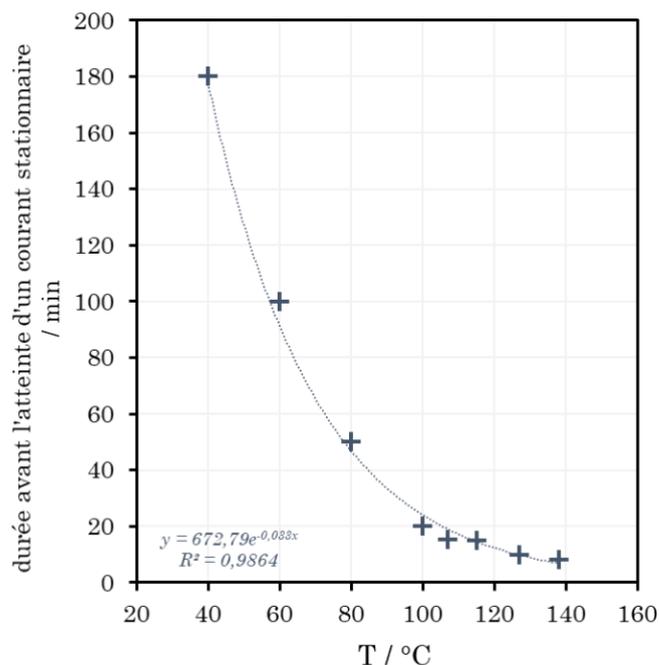


Figure 54 : Évolution du temps moyen nécessaire pour atteindre un courant anodique stationnaire lors des mesures chronoampérométriques en fonction de la température.

L'évolution de la densité de courant en fonction du potentiel anodique est ensuite présentée dans la **Figure 55** pour les différentes températures. Entre 100 °C et $T_p = 138$ °C, la pente des courbes est relativement similaire laissant supposer un même mécanisme d'oxydation sur la gamme de potentiel étudiée. En revanche, le coefficient de pente en dessous 100 °C est plus important (particulièrement visible à 80 °C). Ce constat coïncide avec les observations faites sur les courbes de polarisation du chapitre 3 (partie 1.2.3). Les mécanismes caractéristiques des processus anodiques aux températures de 40 °C à 80 °C sont probablement différents de ceux déterminés à partir de 100 °C.

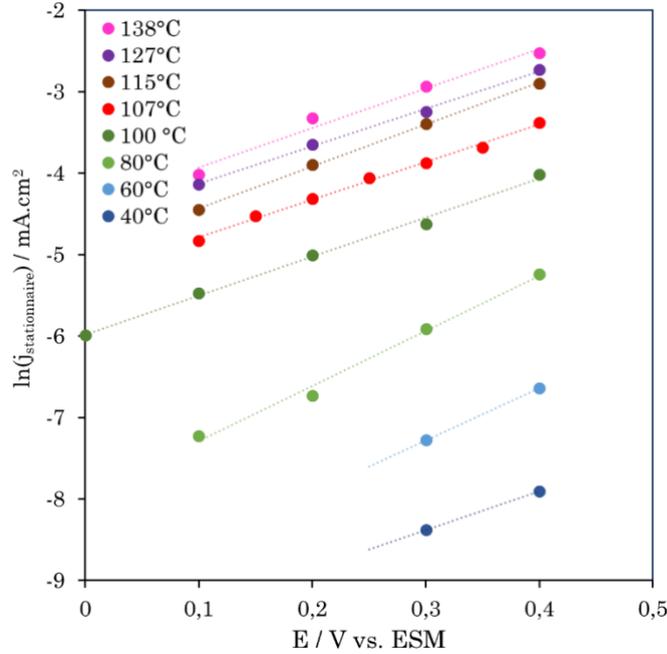


Figure 55 : Évolution de la densité de courant mesurée par chronoampérométrie en fonction du potentiel anodique pour les différentes températures.

1.1.4. Lien entre la vitesse de dissolution de l'acier et la composition de la couche passive

L'augmentation du courant d'oxydation sur le domaine passif pourrait être la cause d'une couche d'oxydes « dynamique », dont l'épaisseur dépend du potentiel. En effet, Robin *et al.* [18] avaient réalisé des analyses XPS de la couche d'oxydes après une immersion de l'acier 1.4361 dans HNO₃ 40,5 %m. (*i.e.*, 7,5 mol L⁻¹) à 50 °C en lui imposant un potentiel passif (0,4 V/ESM), un potentiel au pied du domaine transpassif (0,55 V/ESM) et sur le domaine transpassif (0,7 V/ESM). Lors du passage de 0,4 V/ESM à 0,55 V/ESM, ils avaient constaté un accroissement de la teneur relative de Si, à hauteur de 14 %, sous la forme de SiO₂ dans la couche au détriment de la teneur relative en Cr, mais qui n'était pas retrouvé à 0,7 V/ESM. Pour ce potentiel transpassif, la teneur relative en Fe augmente et est expliquée par la dissolution du Cr. En effet, dans le cas d'un acier inoxydable usuel type 304L (sans Si dans la couche d'oxydes), des analyses XPS par Tcharkhtchi-Gillard [71] ont mis en évidence une diminution de la teneur en Cr faisant accroître la part de

Fe dans la couche d'oxydes lors de la transition du domaine passif à transpassif de l'acier dans HNO_3 4 mol L^{-1} à 100 °C.

Pour comprendre ces résultats, des analyses XPS ont été réalisées après 24 h d'immersion de l'acier dans le milieu 2,5 mol L^{-1} HNO_3 + 2,5 mol L^{-1} NaNO_3 à ébullition (107 °C) à E_{corr} et à différents potentiels anodiques proche du domaine transpassif. La **Figure 56** présente l'évolution des éléments majoritaires (Fe, Cr et Si) déterminés par XPS en fonction du potentiel. On observe que la composition de la couche d'oxydes change en fonction du potentiel au niveau de la transition passif-transpassif. La teneur en oxyde de Cr diminue plus le potentiel approche le domaine transpassif, ce qui est cohérent avec les résultats de la littérature [71]. Cette diminution s'accompagne d'une baisse de la teneur en oxyde de Fe. Par conséquent, la proportion d'oxydes de Si dans la couche (sous forme de silicate) devient plus importante. Il faudrait étendre cette analyse à des potentiels plus réducteurs dans le domaine passif de l'acier pour voir si une réelle tendance se dessine sur toute la fenêtre de potentiel et non seulement au niveau de la transition passif/transpassif.

Ainsi, la pente visible dans le domaine passif de l'acier 1.4361 pourrait traduire une augmentation progressive de la vitesse de corrosion en fonction du potentiel et reposer en partie sur un enrichissement de la couche en oxyde de Si au détriment du Cr, élément protecteur de la couche.

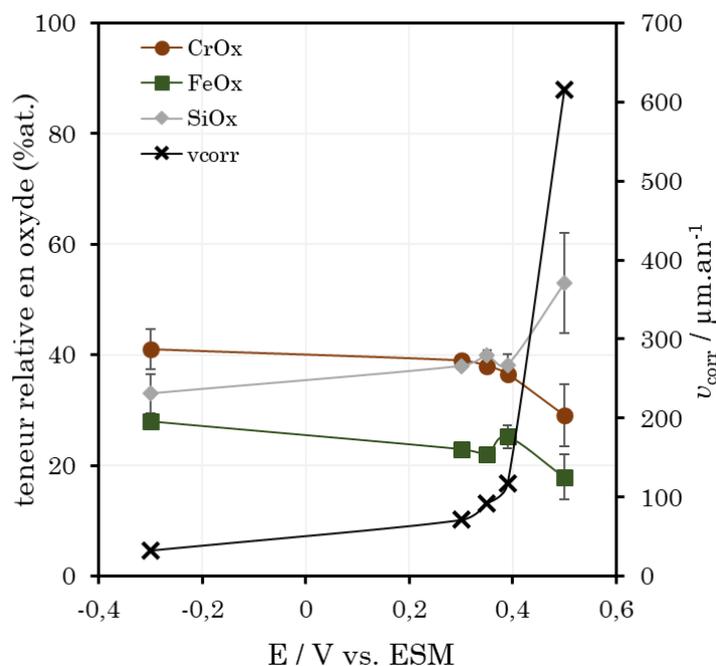


Figure 56 : Évolution de la vitesse de dissolution de l'acier et de la composition des éléments majeurs en Si, Fe, Cr dans la couche d'oxydes en fonction du potentiel appliqué dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à ébullition

L'imposition d'un potentiel ne permettait pas toujours d'obtenir un courant d'oxydation similaire pour un potentiel donné, ce qui pourrait influencer la composition de la couche d'oxydes analysée par XPS. Ainsi, une relation entre la vitesse de dissolution - calculée via la perte de masse - et la composition de la couche d'oxydes a pu être mise en évidence (**Figure 57**). Plus la vitesse de dissolution de l'acier augmente, plus la quantité de chromine et d'oxyde de Fe au sein de la couche diminue. Quand $v_{\text{dissolution}}$ atteint $600 \mu\text{m an}^{-1}$, le potentiel associé appartient au domaine transpassif (0,5 V/ESM). Les différentes analyses XPS sur l'échantillon à un même potentiel donnent des compositions plus hétérogènes que dans le domaine passif.

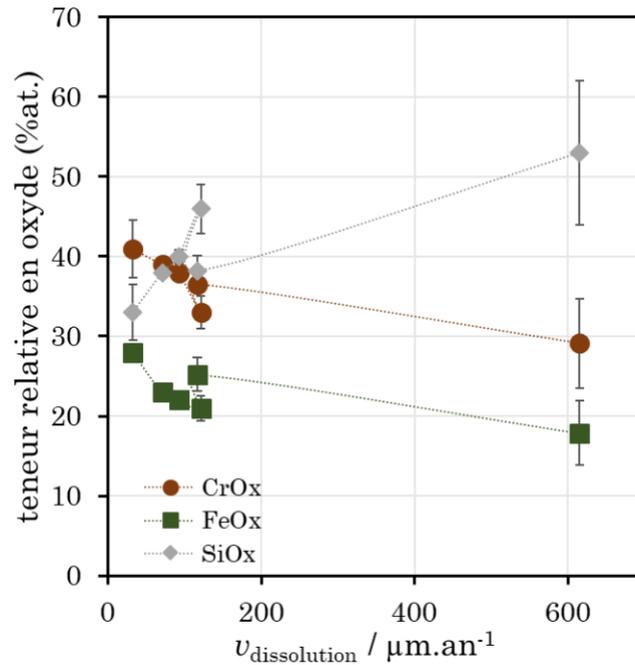


Figure 57 : Évolution de la teneur en oxydes de Si, de Fe et de Cr en fonction de la vitesse de dissolution de l'acier dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{NaNO}_3$ à ébullition.

De plus, deux analyses ont été systématiquement réalisées en XPS : une acquisition avant et après nettoyage de la surface de la zone analysée avec un cluster d'Ar. Ce dernier permet d'ôter toute pollution organique de la surface pouvant fausser les teneurs relatives en élément. La **Figure 58** présente l'évolution de la teneur en Si avant et après un nettoyage au cluster d'Ar en fonction de la vitesse de dissolution. Avant le nettoyage, la part de Si est significativement plus grande et augmente avec la vitesse de dissolution. Cette tendance n'est vraisemblablement pas le résultat d'une pollution mais plutôt due à l'oxyde de Si redéposé, sous forme de SiO_2 , en extrême surface de l'échantillon lors du processus de dissolution de l'acier dans le milieu nitrique. La faible énergie d'abrasion du cluster d'Ar suffit pour l'ôter de la surface. Plus la vitesse de dissolution est grande, plus la fraction de SiO_2 redéposée est importante. Cette observation pourrait s'expliquer par la stabilité des oxydes de Si dans les conditions d'essais, car le Si est thermodynamiquement stable sous forme d'oxyde en milieu acide dans la gamme de potentiel étudiée [72]. Au cours de la dissolution à des potentiels oxydants, une fraction peut donc rester sous forme d'oxyde à la

surface tandis que le Fe et Cr s'oxyderont préférentiellement en Fe(III) et Cr(VI) solubles en solution.

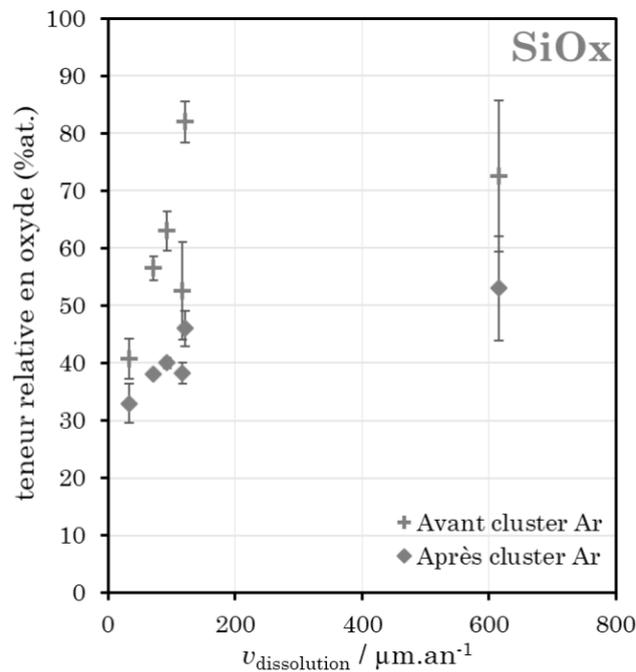


Figure 58 : Évolution de la teneur en oxyde de Si en fonction de la vitesse de dissolution de l'acier dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à ébullition avant et après le nettoyage au cluster d'Ar lors des analyses XPS.

1.2. Mesures d'impédances aux potentiels anodiques

1.2.1. Analyse des impédances à l'ébullition

Des mesures d'impédances ont été réalisées à différents potentiels anodiques sur le domaine passif ($E > E_{\text{corr}}$) dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à ébullition pour caractériser l'évolution de l'interface acier/électrolyte. Les diagrammes de Nyquist et de Bode associés sont présentés **Figure 59**.

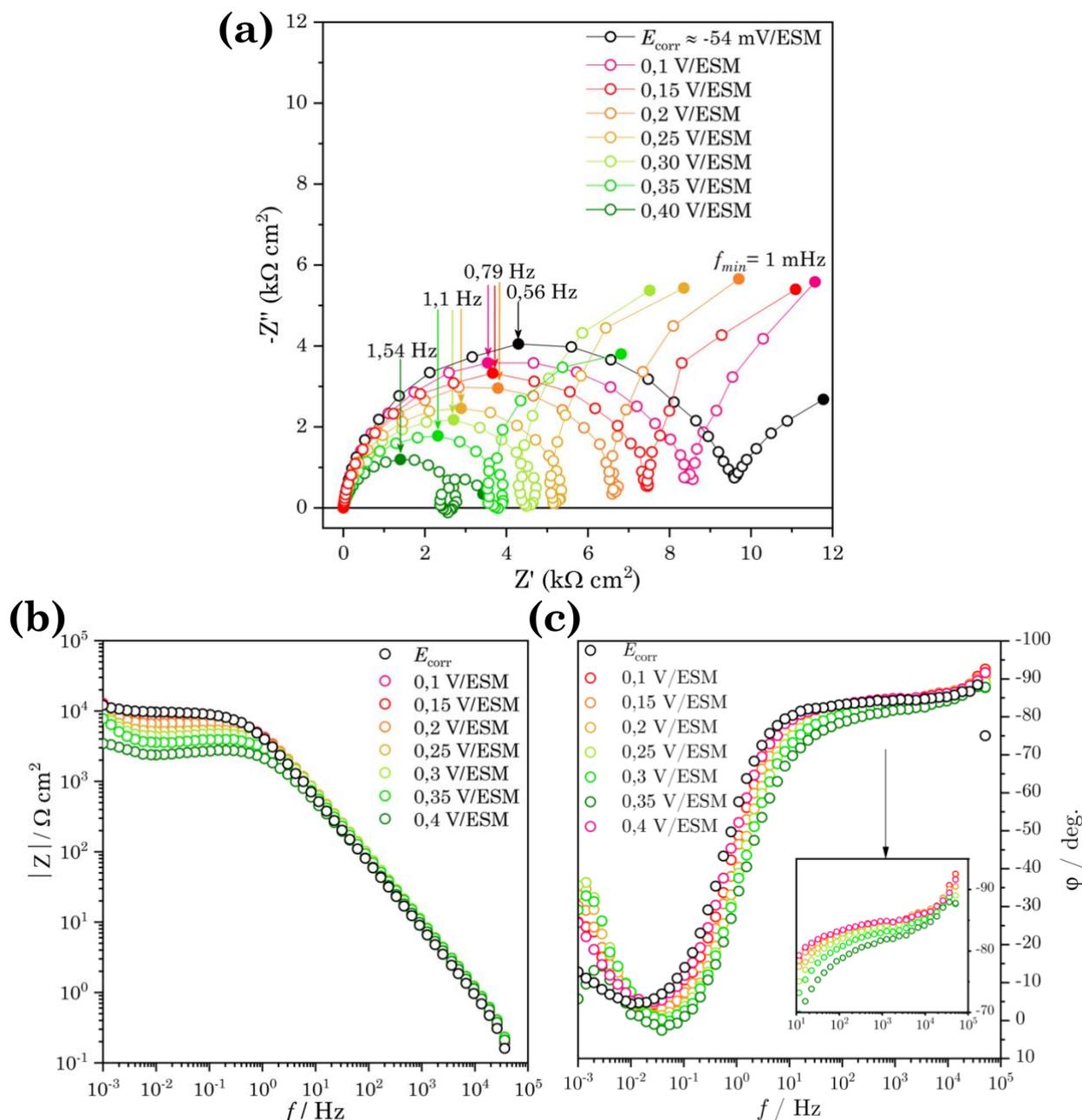


Figure 59 : (a) diagrammes de Nyquist et diagrammes de Bode avec (b) $|Z|$ et (c) φ en fonction de la fréquence pour les différents potentiels anodiques et le potentiel de corrosion de l'acier 1.4361 dans le milieu nitrique à 107 °C ($T_{\text{éb}}$)

Comme rappelé dans le chapitre 3, deux boucles capacitatives sont visibles sur l'impédance au potentiel de corrosion à 107 °C, avec celle aux hautes fréquences qui caractérise le processus de transfert de charge. L'augmentation du potentiel appliqué diminue la valeur de R_{tc} (inversement proportionnelle au courant anodique) traduisant l'accélération du processus faradique. De plus, la boucle capacitive aux basses fréquences est toujours observée sur toute la gamme des

potentiels étudiés (**Figure 59.a**), confirmant que cette constante de temps doit être attribuée à une étape du mécanisme de dissolution anodique du matériau.

A partir de 0,2 V/ESM, une boucle inductive dans le domaine des fréquences intermédiaires apparaît entre les deux boucles capacitives dont l'amplitude augmente progressivement avec le potentiel. Elle traduit la présence d'espèces adsorbées intermédiaires dont le recouvrement deviendrait certainement plus important plus le potentiel augmente, expliquant son élargissement. A partir de 0,4 V/ESM, la seconde boucle capacitive à basse fréquence diminue fortement, indiquant le début de la transition dans le domaine transpassif, ce qui est, là encore, cohérent avec la courbe de polarisation (**Figure 49**, partie 1.1.1).

Ces diagrammes de Nyquist peuvent être comparés à ceux de Keddam *et al.* [73,74] obtenus lors d'une étude sur la passivité du Fe en milieu acide sulfurique à 25 °C. La **Figure 60.a** montre leurs résultats sur l'évolution des diagrammes de Nyquist en fonction du potentiel de passivation du Fe.

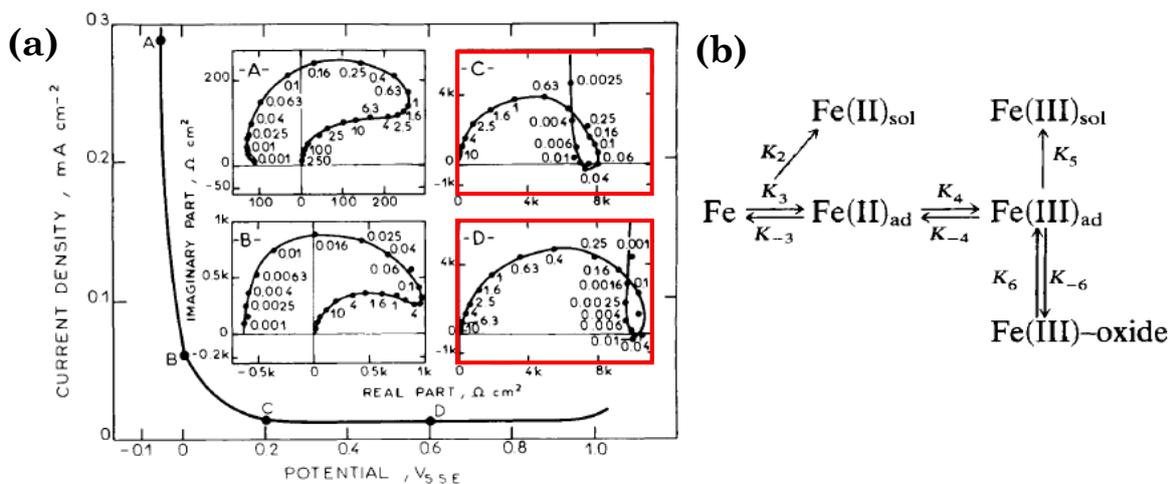


Figure 60 : (a) Courbe de polarisation d'une électrode disque en Fe dans H_2SO_4 1 mol L^{-1} à 25 °C avec les impédances associées mesurées aux potentiels de A à D, (b) mécanisme de dissolution/passivation du Fe proposé dans H_2SO_4 [74]

On retrouve à 0,2 V/ESM, cette même boucle inductive liée à l'adsorption du Fe(III) à la surface de l'électrode. La **Figure 60.b** montre le mécanisme réactionnel du Fe associé, où l'équilibre K_6 est considéré comme l'étape cinétiquement limitante, correspondant dans notre cas, à l'équilibre entre $Fe^{3+}_{(ads)}$ et l'oxyde Fe(III) (probablement Fe_2O_3). Nous pouvons faire une analogie avec la dissolution de

l'acier 1.4361 dont la composition est majoritairement constituée de Fe (à hauteur de 60 %m.). La réponse en impédance sur l'acier aux potentiels anodiques serait alors principalement celle du mécanisme de passivation/dissolution du Fe. De plus, la boucle capacitive aux basses fréquences serait attribuée à la croissance du film d'oxydes (**Figure 59.a**). Sa baisse significative à 0,4 V/ESM peut donc se justifier, comme discuté plus haut, par la déstabilisation du film d'oxydes à l'approche de la région transpassive. Par ailleurs, dans le cas de l'acide nitrique, le caractère très oxydant du milieu tend à oxyder « instantanément » le Fe(II) relargué en solution sous forme de Fe(III).

L'exploitation des diagrammes de Bode (**Figure 59.b-c**) a ensuite été effectuée comme développé dans le chapitre 3. Aucune influence du potentiel imposé sur la résistance d'électrolyte n'a été observée, ce qui est un résultat attendu, mais qui permet néanmoins de confirmer que la résistance de la couche d'oxyde est négligeable, du moins sur la partie haute fréquence du diagramme d'impédance. Pour la correction du diagramme Bode, la résistance de l'électrolyte utilisée est donc la même ($R_e = 0,53 \Omega \text{ cm}^2$) sur toute la gamme de potentiels anodiques étudiée (de E_{corr} à 0,4 V/ESM). La phase n'est pas parfaitement constante à haute fréquence, ce qui est dû à la contribution de la résistance de transfert de charge qui ne peut pas être considérée comme infinie dans le calcul de la phase. Les paramètres α et Q du CPE ont ainsi été déterminés sur le domaine de fréquences $10^2 < f(\text{Hz}) < 10^4$ (**Figure 61**). Une diminution progressive de α est observée jusqu'à 0,25 V/ESM et chute ensuite rapidement jusqu'à 0,4 V/ESM. Quant à la composante Q , elle reste relativement stable jusqu'à 0,25 V/ESM puis croit jusqu'à 0,4 V/ESM. Même si l'on ne peut pas comparer directement les valeurs de Q entre elles (car elles n'ont pas les mêmes unités), on remarque que ce changement de comportement des deux paramètres du CPE à 0,25 V/ESM coïncide notamment avec l'apparition de la boucle inductive sur les diagrammes de Nyquist (**Figure 59.a**). Ces observations peuvent laisser supposer qu'elles sont le résultat d'une modification de la réactivité de surface due à la formation d'espèces adsorbées.

Les épaisseurs d'oxydes ont été calculées à partir des C_∞ extraits des diagrammes Cole - Cole. L'ensemble de ces valeurs est reporté dans le **Tableau 10**.

Tableau 10 : Paramètres extraits des spectres d'impédance (Nyquist, Bode, Cole & Cole) à E_{corr} et aux différents potentiels anodiques dans le milieu nitrique à 107 °C

E (V/ESM)	R_{tc} (Ω cm ²)	f_c (Hz)	α	Q (μF s ^(α-1) cm ⁻²)	C_∞ (μF cm ⁻²)	δ (nm)
-0,054*	9630	0,056	0,928	26,1	13,4	0,8
0,1	8500	0,079	0,929	30,0	12,8	0,8
0,15	7460	0,079	0,927	30,3	12,6	0,8
0,2	6660	1,1	0,926	29,5	11,2	0,9
0,25	5370	1,1	0,924	29,1	11	1,0
0,3	4750	1,1	0,915	31,1	9,9	1,1
0,35	3960	1,1	0,901	36,4	8,4	1,3
0,4	2780	1,54	0,880	48,3	10,5	1,0

* E_{corr}

Le calcul de l'épaisseur de la couche d'oxydes à partir de la C_{∞} montre une augmentation en fonction du potentiel anodique (**Figure 62**). Cette tendance concorde notamment avec les résultats de Tcharkhtchi-Gillard [75] qui avait trouvé à la fois par impédance et XPS une croissance de la couche d'oxydes avec l'augmentation de la surtension anodique dans le domaine passif. En revanche, une diminution de l'épaisseur est obtenue à 0,4 V/ESM, potentiel correspondant au pied du domaine transpassif. L'amincissement du film d'oxydes est également concomitant avec la disparition de la boucle capacitive aux basses fréquences (**Figure 59.a**).

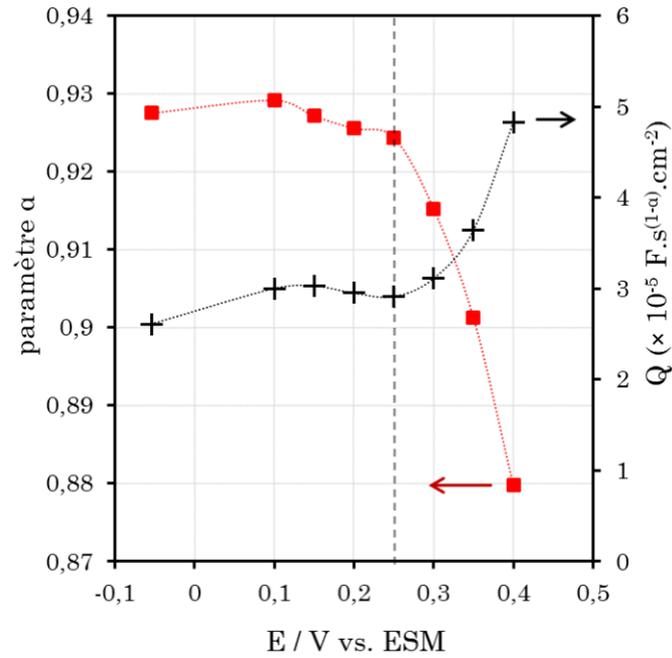


Figure 61 : Évolution des paramètres α et Q du CPE en fonction du potentiel anodique de l'acier 1.4361 en milieu nitrique à 107 °C

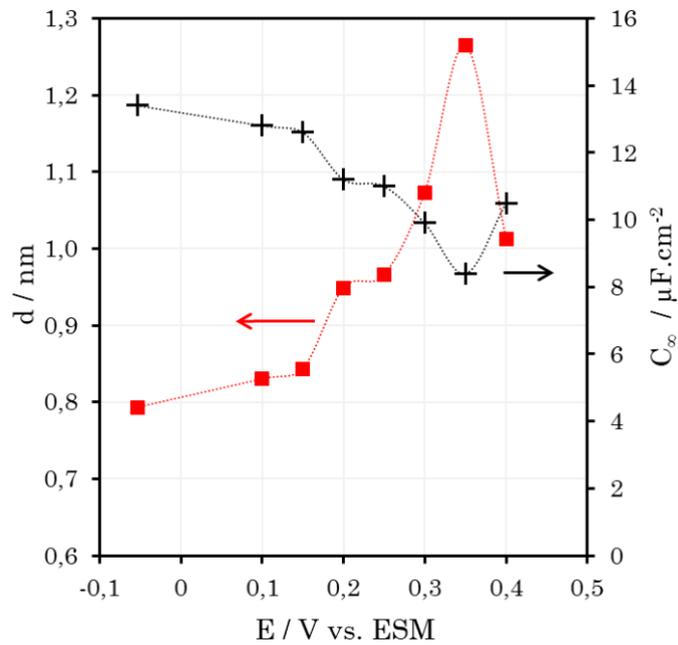


Figure 62 : Évolution de la C_{∞} (croix noires) et de l'épaisseur de couche d'oxydes, δ (carrés rouges) en fonction du potentiel anodique (de E_{corr} à 0,4 V/ESM) de l'acier 1.4361 en milieu nitrique à ébullition, 107 °C.

1.2.2. Analyse des impédances à différentes températures

Des spectres d'impédances ont été réalisés de 40 °C pour $T_p = 138$ °C entre E_{corr} et 0,4 V/ESM. Ici, seules les représentations de Nyquist sont présentées dans la **Figure 63**. L'augmentation de la température accélère les processus anodiques faisant progressivement apparaître, entre 40 °C et 100 °C, la boucle capacitive à basse fréquence et la boucle inductive à moyenne fréquence à partir de 0,2 V/ESM.

Pour un potentiel donné, la fréquence caractéristique de la boucle capacitive aux hautes fréquences augmente avec la température et témoigne de l'accélération du processus de transfert de charge liée à la dissolution de l'oxyde en espèces solubles et/ou adsorbées.

Ces résultats permettent de montrer que les étapes cinétiquement déterminantes du mécanisme anodique sont probablement les mêmes sur toute la gamme de température étudiée, y compris sous flux thermique. Cependant, l'analyse des courants dynamiques (courbe de polarisation) et quasi-stationnaires (chronoampérométrie) en fonction du potentiel n'exclut pas la possibilité d'un mécanisme anodique différent avant et après 80 °C.

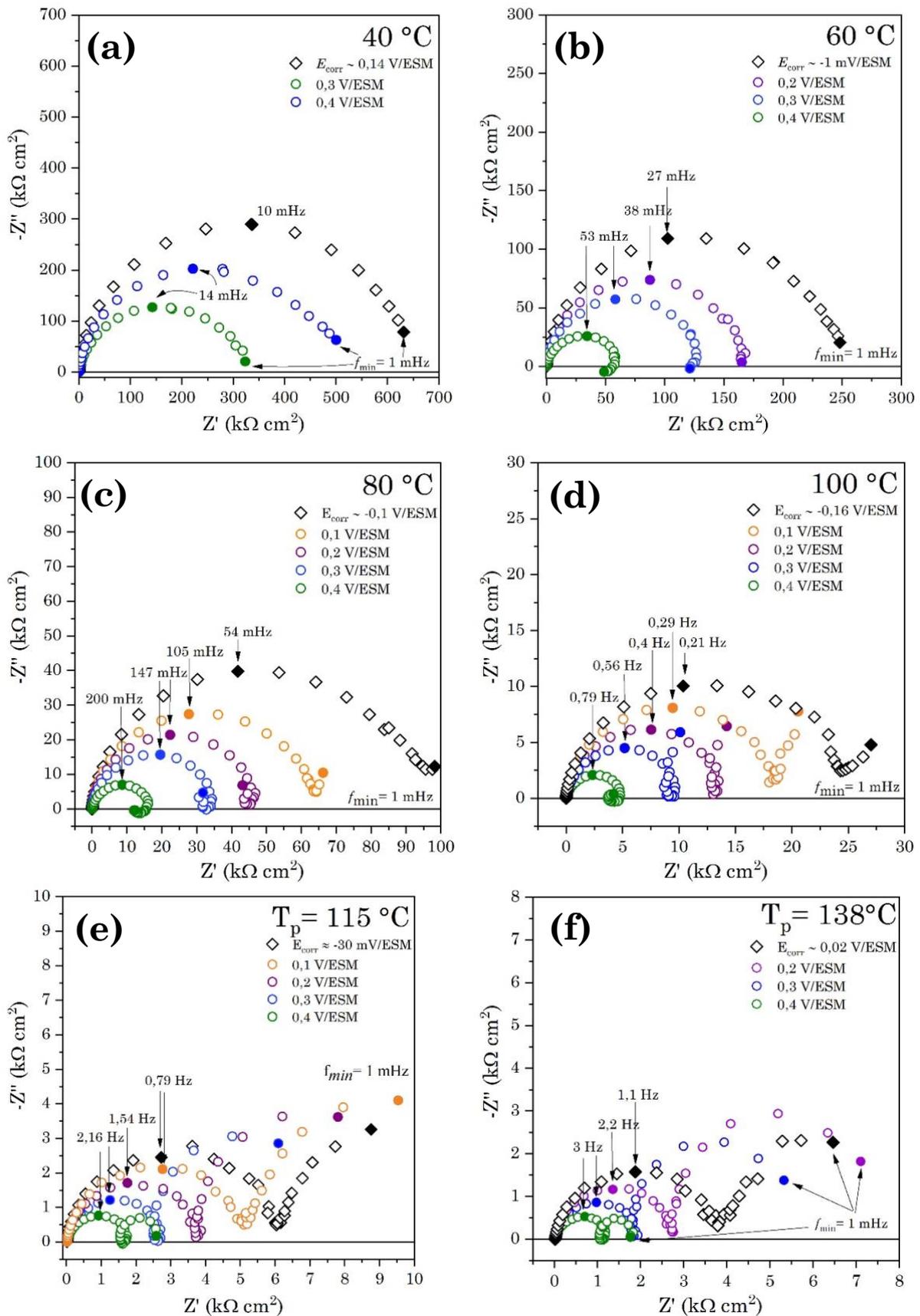


Figure 63 : Diagrammes de Nyquist aux potentiels anodiques sur le domaine passif de l'acier 1.4361 en milieu nitrique à (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C, (d) 100 °C (e) $T_p = 115$ °C et (f) $T_p = 138$ °C

Conclusion du chapitre 4

Le comportement anodique de l'acier 1.4361 a été étudié de 40 °C à $T_p = 138$ °C avec également une étude spécifique à la température d'ébullition (107 °C).

Au cours de cette étude à 107 °C, une courbe anodique de l'acier a été déterminée. L'évolution du courant de dissolution (obtenue par perte de masse) et du courant dynamique (voltamétrie) se superposent pour $E > E_{\text{corr}}$. Le courant anodique augmente sur tout le domaine passif de l'acier. Cette pseudo passivité résulte d'une couche d'oxydes qui pourrait subir une légère modification de sa composition accélérant sa dissolution. En effet, il a été montré que plus la vitesse de dissolution est importante et plus la couche d'oxydes se retrouve enrichie en oxyde de Si au détriment de l'oxyde de Cr. Par ailleurs, les mesures d'impédance ont montré que le mécanisme de passivation/dissolution de l'acier en milieu nitrique est similaire à celui de Fe en milieu acide sulfurique. Elle impliquerait une étape d'adsorption du Fe(III) comme étape limitante à partir de 0,2 V/ESM. En revanche, les mesures de courant ont montré l'existence possible de deux mécanismes anodiques : un entre 40 °C et 80 °C et l'autre au-delà de 80 °C (jusqu'à $T_p = 138$ °C).

Un potentiel de transition passif/transpassif a pu être estimé graphiquement sur les courbes de polarisation de l'ensemble des températures. L'évolution de E_{tr} en fonction de la température a pu être corrélée à l'évolution du potentiel apparent du couple $\text{HCrO}_4^-/\text{Cr}_2\text{O}_3$ en condition isotherme et au couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ sous flux thermique.

D'après la courbe anodique à 107 °C, lorsque $E < E_{\text{corr}}$, le courant de dissolution augmente progressivement à partir de -0,3 V/ESM correspondant au domaine actif de l'acier. Cette augmentation va de pair avec une hausse du courant de réduction mesurée par chronoampérométrie. La dissolution de l'acier - et de sa couche d'oxydes - favorisée aux potentiels cathodiques facilitent les échanges d'électrons à l'interface amplifiant le courant de réduction de l'acide nitrique. Cela explique notamment pourquoi le mur de courant visible sur les courbes de

polarisation peut être un indicateur du début du domaine actif de l'acier avec une accélération des réactions faradiques de réduction.

Finalement, le domaine pseudo-passif de l'acier se réduit avec la température entre 40 °C à $T_p = 138$ °C et les courants anodiques stationnaires (mesurées par chronoampérométrie) compris dans cette région de potentiel augmente également sous l'effet de la température.

**CHAPITRE 5 : ETUDE DE LA
REDUCTION DE L'ACIDE NITRIQUE
SUR L'ACIER 1.4361**

Après le comportement anodique de l'acier 1.4361 dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à différentes températures (Chapitre 4), il convient d'étudier la réduction de l'acide nitrique, second processus impliqué dans le phénomène de corrosion. La compréhension du mécanisme de réduction de l'acide nitrique est importante pour prédire l'évolution du comportement en corrosion de l'acier 1.4361 en fonction de la température.

1.1. Effet de la température et du potentiel sur la réduction de l'acide nitrique sur acier 1.4361

1.1.1. Évolution du courant cathodique en fonction du potentiel à différentes températures

Le domaine de réduction de l'acide nitrique sur l'acier 1.4361 a fait l'objet dans un premier temps d'une étude par mesures électrochimiques (courbes de polarisation, chronoampérométries et spectroscopie d'impédance électrochimique) aux différentes températures, en condition isotherme et sous flux thermique. Sur les branches cathodiques présentées **Figure 64**, se superposent les courants cathodiques stationnaires mesurés par chronoampérométrie sur une gamme de potentiels cathodiques.

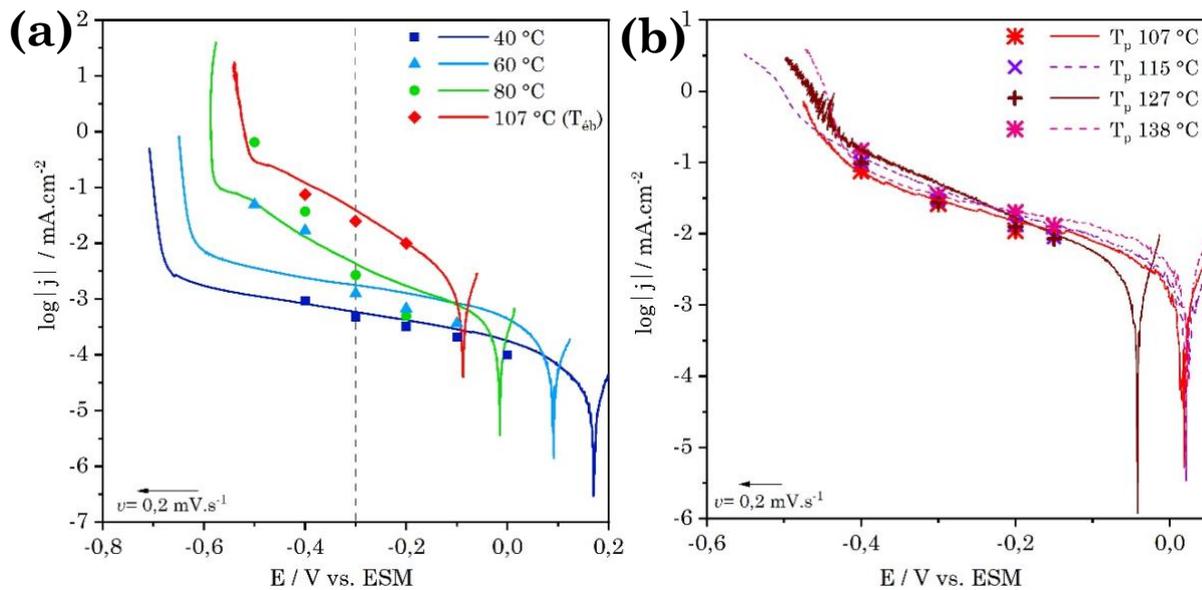


Figure 64 : (a) Branches cathodiques des courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique (traits pleins) de l'acier 1.4361 en condition isotherme (40 °C, 60 °C, 80 °C et 107 °C) dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ et courants stationnaires après 3 h de polarisation obtenus par chronoampérométrie (symboles). La ligne verticale en pointillé à -0,3 V/ESM correspond au potentiel de transition entre deux mécanismes de réduction.

(b) Branches cathodiques des courbes de polarisation corrigées de la chute ohmique sous flux thermique (traits pleins) et courants stationnaires après 3 h de polarisation obtenus par chronoampérométrie (symboles).

Dans le domaine passif, les courbes de polarisation montrent une augmentation du courant de réduction de 40 °C à 107 °C avec un changement notable de la pente à 80 °C qui suggère une modification du mécanisme provoquée par la température. Le mur de courant aux potentiels les plus réducteurs est associé, quant à lui, à l'entrée dans le domaine actif de l'acier qui exacerbe les courants de réduction (même si en réalité il est sûrement légèrement décalé par rapport au domaine actif).

Les courants stationnaires mesurés à 40 °C, 60 °C et 80 °C (**Figure 64.a**) se superposent relativement bien aux courants dynamiques des branches cathodiques au-delà de -0,3 V/ESM. Cette corrélation indique que la vitesse de balayage choisie ($v = 0,2 \text{ mV s}^{-1}$) est suffisamment faible pour mesurer des courants dynamiques représentatifs d'un état quasi-stationnaire du système acier/électrolyte. En revanche, pour des potentiels inférieurs à -0,3 V/ESM, les courants stationnaires deviennent plus élevés que ceux enregistrés avec les courbes de polarisation à 60

et 80 °C. On en déduit que la vitesse de balayage en potentiel est trop rapide pour atteindre un courant quasi-stationnaire sur cette gamme de potentiels.

Un changement de mécanisme pourrait expliquer la cassure de l'évolution du courant stationnaire vers -0,3 V/ESM. En deçà de cette valeur, cette augmentation brusque du courant cathodique pourrait résulter de la mise en place d'un mécanisme auto-catalytique de réduction de l'acide nitrique.

A l'ébullition et sous flux thermique (**Figure 64.b**), les courants dynamiques issus des courbes de polarisation suivent l'évolution du courant stationnaire sur l'ensemble des potentiels cathodiques. Dans ces conditions, le phénomène d'ébullition pourrait, entre autres, en être la cause puisqu'il apporte un régime de convection sensiblement différent de celui des essais de 40 à 80 °C. Le transport des espèces vers et depuis l'électrode peut donc être modifié.

De plus, les courants de réduction sont relativement proches pour les différentes températures de paroi, aussi bien sur les courbes de polarisation que sur les mesures réalisées par chronoampérométrie. La température de paroi aurait donc peu d'effet sur la cinétique de réduction de l'acide nitrique. Cette dernière dépendrait surtout de la température de l'électrolyte qui est de 107 °C sous flux thermique.

1.1.2. Interprétation des chronoampérométries

Il n'existe pas de relation exponentielle entre la température et la durée nécessaire pour atteindre un courant quasi-stationnaire, comme cela a pu être observé sur les courants anodiques (cf. partie 1.1.3).

Dans certains cas, l'établissement d'un courant pseudo-stationnaire n'a pas été facile à observer, en particulier à la température d'ébullition pour des potentiels inférieurs à -0,3 V/ESM.

Des chronoampérométries sur des temps plus longs ont été réalisées pour étudier cette évolution du courant comme l'illustre la **Figure 65** qui présente les densités de courant mesurées pendant 20 h de polarisation à -0,4 V/ESM à 80 °C et 107 °C (ébullition).

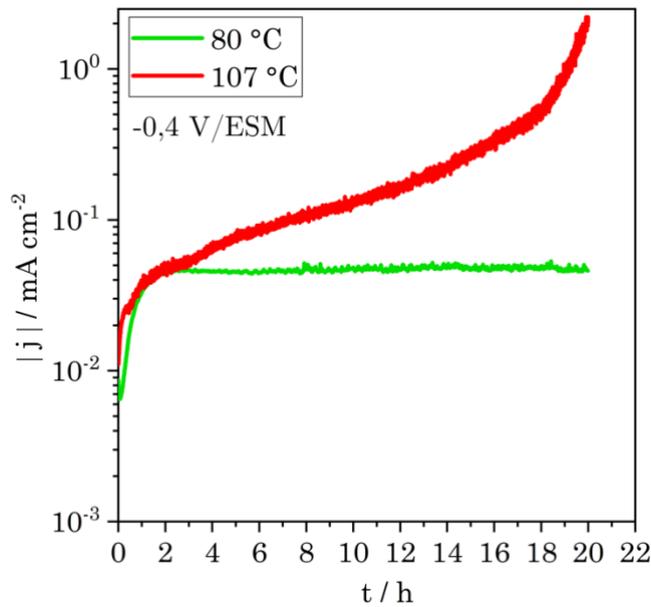


Figure 65 : Evolution de la densité de courant en valeur absolue à $-0,4$ V/ESM sur acier 1.4361 dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{NaNO}_3$ à 80 °C et 107 °C.

A 80 °C, la densité de courant se stabilise au bout de 2 h et reste constante à une valeur d'environ $45 \mu\text{A cm}^{-2}$. En revanche, la densité de courant ne cesse de croître sur toute la durée d'analyse à la température d'ébullition pour la mesure réalisée à 107 °C pour atteindre une valeur d'environ 2 mA cm^{-2} après 20 heures de polarisation. Cette différence de comportement permet de mieux comprendre pourquoi des valeurs relativement proches étaient obtenues après seulement 3 h de polarisation sur la **Figure 64**. L'écart de courant entre les deux températures augmente avec le temps. Le paramètre temporel est déterminant et cela plus particulièrement à 107 °C. A nouveau, le phénomène d'ébullition est certainement à l'origine de ce comportement puisque la convection engendre un régime hydrodynamique qui peut modifier la couche de diffusion et le renouvellement des espèces à l'interface. Par ailleurs, cette évolution constante du courant à l'ébullition est un nouvel indicateur de l'enclenchement d'un mécanisme auto-catalytique pour des potentiels inférieurs à $-0,3$ V/ESM. En effet, après 20 heures de polarisation la densité de courant cathodique s'élève à 2 mA cm^{-2} en valeur absolue, valeur très grande par rapport à celles habituellement reportées sur les aciers inoxydables en milieu acide nitrique [52].

Aussi, l'évolution du courant a été étudiée sous flux thermique où le régime d'ébullition est également présent. La **Figure 66.a** présente l'évolution du courant de réduction en fonction du temps pour différents potentiels cathodiques pour $T_p = 138\text{ °C}$.

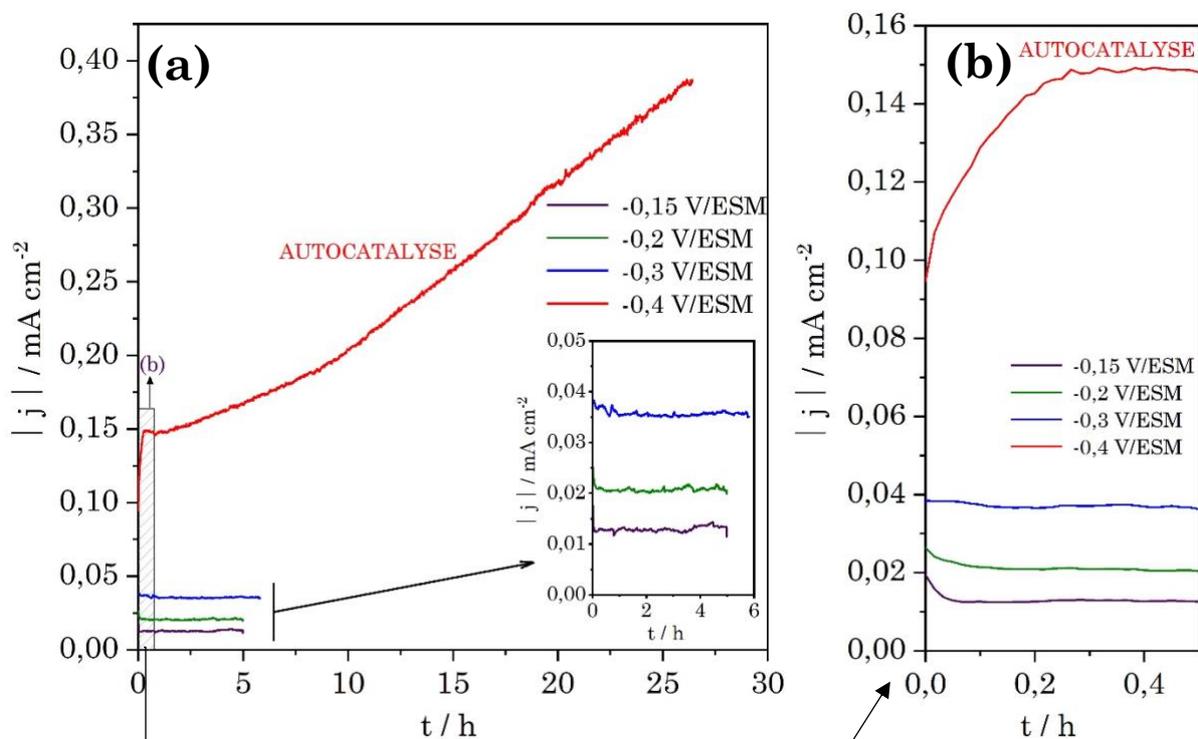


Figure 66 : (a) Evolution de la densité de courant en valeur absolue mesurée sur une électrode en acier 1.4361 en fonction du temps à $-0,15$, $-0,2$, $-0,3$ et $-0,4\text{ V/ESM}$ dans le milieu $2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3 + 2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ NaNO}_3$ sous flux thermique à $T_p = 138\text{ °C}$ (b) Zoom sur les 30 premières minutes de polarisation.

Pour les potentiels $-0,15$, $-0,2$ et $-0,3\text{ V/ESM}$, le courant devient rapidement stationnaire. En revanche, un saut de courant est observé vers $-0,4\text{ V/ESM}$ suivi d'une constante croissance (en valeur absolue) assujéti au temps. Les chronoampérométries réalisées, à la fois en condition isotherme et sous flux thermique, présentent en général deux types de profil d'évolution du courant de réduction sur les temps courts dès l'application d'un potentiel cathodique :

- un courant décroissant (en valeur absolue) avec le temps lorsque $E > -0,3\text{ V/ESM}$
- un courant croissant (en valeur absolue) avec le temps pour $E < -0,3\text{ V/ESM}$

La **Figure 66.b** illustre le cas de figure sous flux thermique à $T_p = 138\text{ °C}$. Elle correspond à un agrandissement sur les premières minutes de polarisation de la **Figure 66.a**. Pour $-0,15$ et $-0,2\text{ V/ESM}$, un courant élevé est généré à l'imposition du potentiel avant de diminuer et converger vers une valeur stable. Ce comportement peut être associé à une évolution du courant faradique régie par la diffusion. Cette hypothèse peut s'illustrer dans des cas de systèmes simplifiés par la loi de Cottrell où la réponse du courant à l'application d'un saut de potentiel est contrôlée par la diffusion d'espèces azotées en solution [76].

En revanche, le courant de réduction évolue de façon différente à $-0,4\text{ V/ESM}$: dès l'imposition du potentiel, il croît jusqu'à atteindre un pseudo-pallier puis continue à augmenter sur les temps plus longs. Cette croissance « quasi-instantanée » du courant dès les premières minutes de polarisation pourrait également être la manifestation d'un type de mécanisme différent de celui opérant à des potentiels supérieurs à $-0,3\text{ V/ESM}$. Un mécanisme hétérogène contrôlé par des espèces adsorbées à la surface de l'acier pourrait, par exemple, être envisagé. En effet, lors de ses travaux consacrés à la réduction de l'acide nitrique sur électrode inerte, Lange a relié l'obtention d'un plateau de courant dans la région auto-catalytique de réduction de l'acide nitrique à l'adsorption de $\text{NO}_{(g)}$ à la surface du matériau [49]. Un tel comportement permet de rendre compte des résultats obtenus à 80 °C (**Figure 65**).

1.1.3. Mesures d'impédance aux potentiels cathodiques

1.1.3.1. Conditions isothermes

Des mesures d'impédances sont réalisées à la suite des chronoampérométries sur une sélection de potentiels cathodiques¹¹.

¹¹ Note : Lorsque le courant devient très élevé pour des potentiels inférieurs ou égaux à $-0,4\text{ V/ESM}$, il n'est généralement pas possible d'obtenir une impédance exploitable car l'interface est, entre autres, perturbée par une production non négligeable de gaz à la surface de l'électrode et visible à l'œil nu.

La **Figure 67** présente l'évolution des diagrammes d'impédance en fonction du potentiel cathodique à 40 °C, 60 °C, 80 °C et 107 °C.

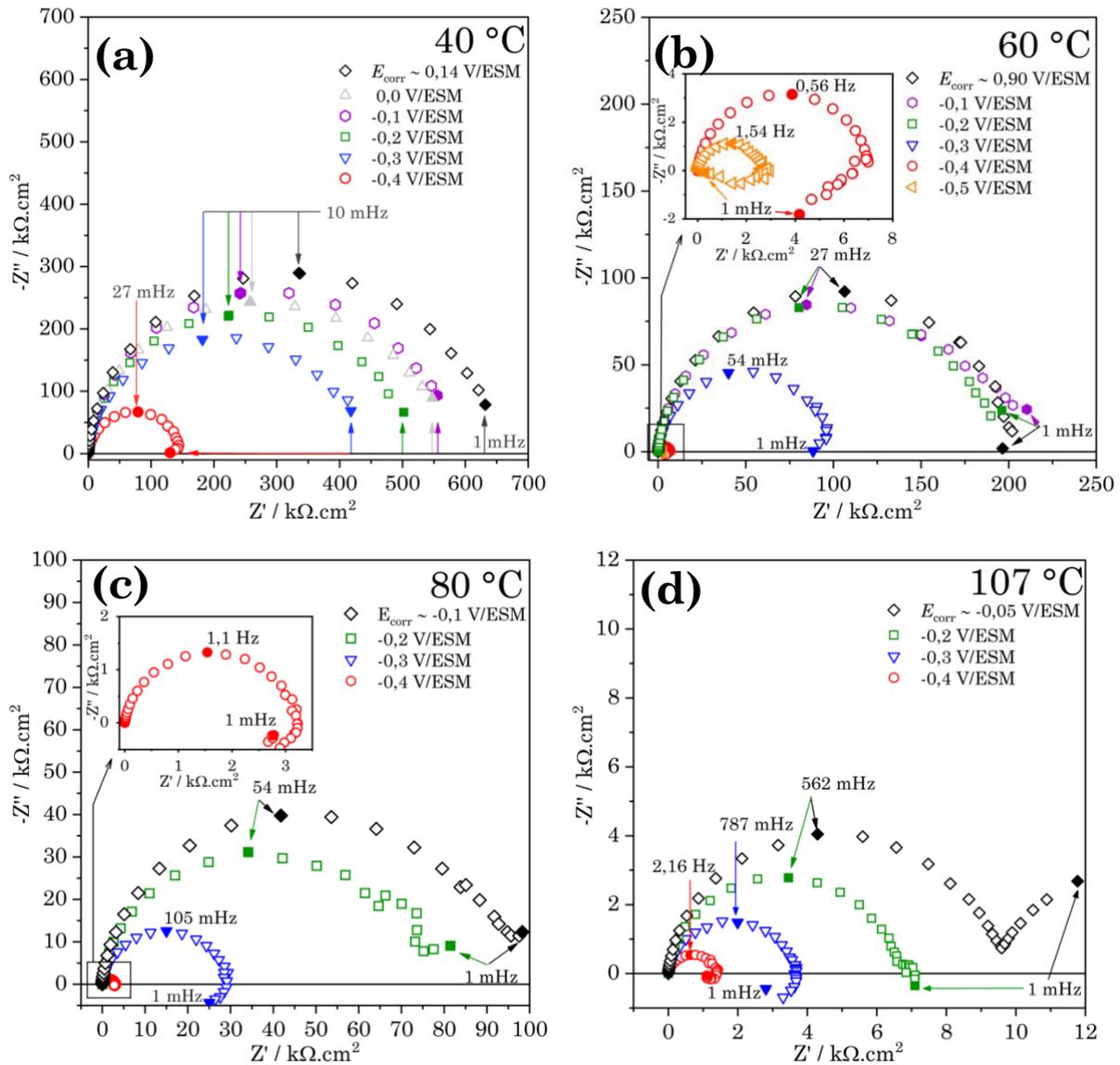


Figure 67 : Diagrammes de Nyquist pour les différents potentiels cathodiques appliqués à l'acier 1.4361 dans le milieu 2,5 mol L⁻¹ HNO₃ + 2,5 mol L⁻¹ NaNO₃ à (a) 40 °C (b) 60 °C (c) 80 °C et (d) 107 °C

Pour l'ensemble des températures étudiées, une boucle capacitive est d'abord observée aux hautes fréquences. Cette constante de temps est caractéristique de la résistance de transfert de charge, R_{tc} car elle diminue en fonction du potentiel cathodique. A 107 °C (**Figure 67.d**), la boucle capacitive observée aux basses

fréquences à E_{corr} est attribuée à la réponse anodique de l'acier et disparaît lorsqu'une surtension cathodique est appliquée (-0,2 V/ESM).

La **Figure 68** présente l'évolution de R_{tc} en fonction du potentiel cathodique pour chaque température. Nous retrouvons, de la même manière que pour l'évolution du courant cathodique (cf. 1.1.1), une rupture de l'évolution de R_{tc} pour un potentiel d'environ -0,3 V/ESM, identifié comme valeur seuil entre les deux mécanismes de réduction.

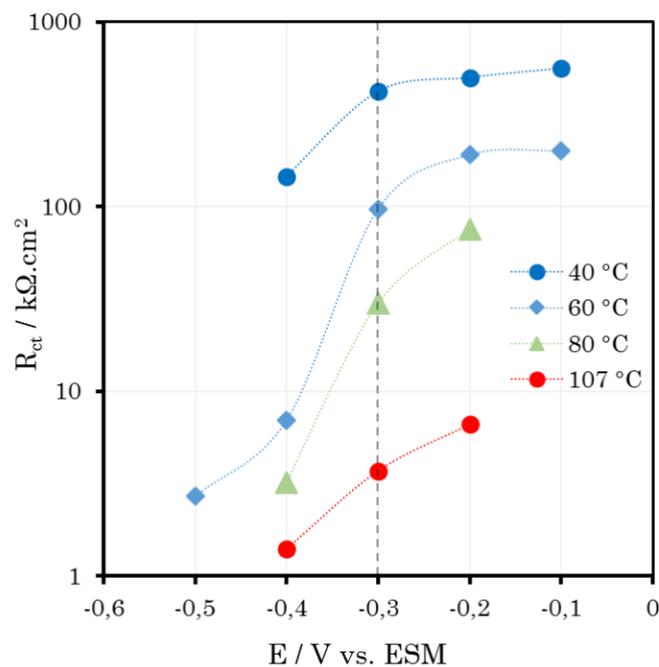


Figure 68 : Évolution de R_{tc} en fonction du potentiel cathodique à 40 °C (cercles bleus), 60 °C (losanges bleus), 80 °C (triangles verts) et 107 °C (cercles rouges). Mise en évidence de la cassure à -0,3 V/ESM avec une ligne de pointillés.

Autre constatation, une boucle inductive à basses fréquences apparaît à partir de -0,3 V/ESM à 60 °C, 80 °C et 107 °C (**Figure 67.b-d**). Elle traduit l'existence d'un processus de relaxation d'espèces adsorbées à la surface de l'acier comme étape limitante dans le mécanisme de réduction. Cette observation est donc cohérente avec la précédente description des chronoampérométries (cf. 5.1.2). A 40 °C (**Figure 67.a**), les cinétiques sont certainement trop lentes à -0,3 V/ESM pour mettre en évidence une boucle inductive dans la gamme de fréquences utilisée.

Lors d'une étude sur la réduction de l'acide nitrique sur acier 304L, Benoit observe une boucle inductive aux fortes surtensions cathodiques (-0,2 et -0,25 V/ESM) dans

l'acide nitrique 8 mol L⁻¹ à 100 °C [59]. En revanche, dans un milieu moins agressif (4 mol L⁻¹ à 40 °C), cette boucle inductive n'est pas constatée.

Il est donc possible que l'espèce adsorbée à l'origine de la boucle inductive (**Figure 67**) corresponde à une espèce NO_x participant à la réduction de l'acide nitrique, telle que NO. Néanmoins, il conviendra d'évaluer dans quelle mesure le Fe(III) dissous durant nos expériences peut contribuer à la réduction de l'acide nitrique [58] (cf partie 1.2.2).

1.1.3.2. Spécificités des conditions sous flux thermique

Des mesures d'impédances sont également réalisées à -0,2, -0,3 et -0,4 V/ESM sous flux thermique à T_p = 115 °C et 127 °C.

La **Figure 69** présente les représentations de Nyquist pour ces deux températures et celle obtenue à 107 °C.

Les diamètres des boucles capacitives sous flux thermique sont similaires et légèrement inférieurs à celui mesuré à 107 °C. Ceci indique que le processus de transfert de charge est légèrement accéléré sous flux thermique mais sans baisse de R_{tc} entre les deux températures de paroi.

Les différences entre les essais sous flux thermique et à 107 °C se distinguent surtout à basses fréquences. En effet, les spectres d'impédance à -0,2 V/ESM sous flux thermique présentent une pente de 45°, absente à 107 °C, assimilée à un phénomène de diffusion d'espèces comme étape limitante du mécanisme (**Figure 69.a**).

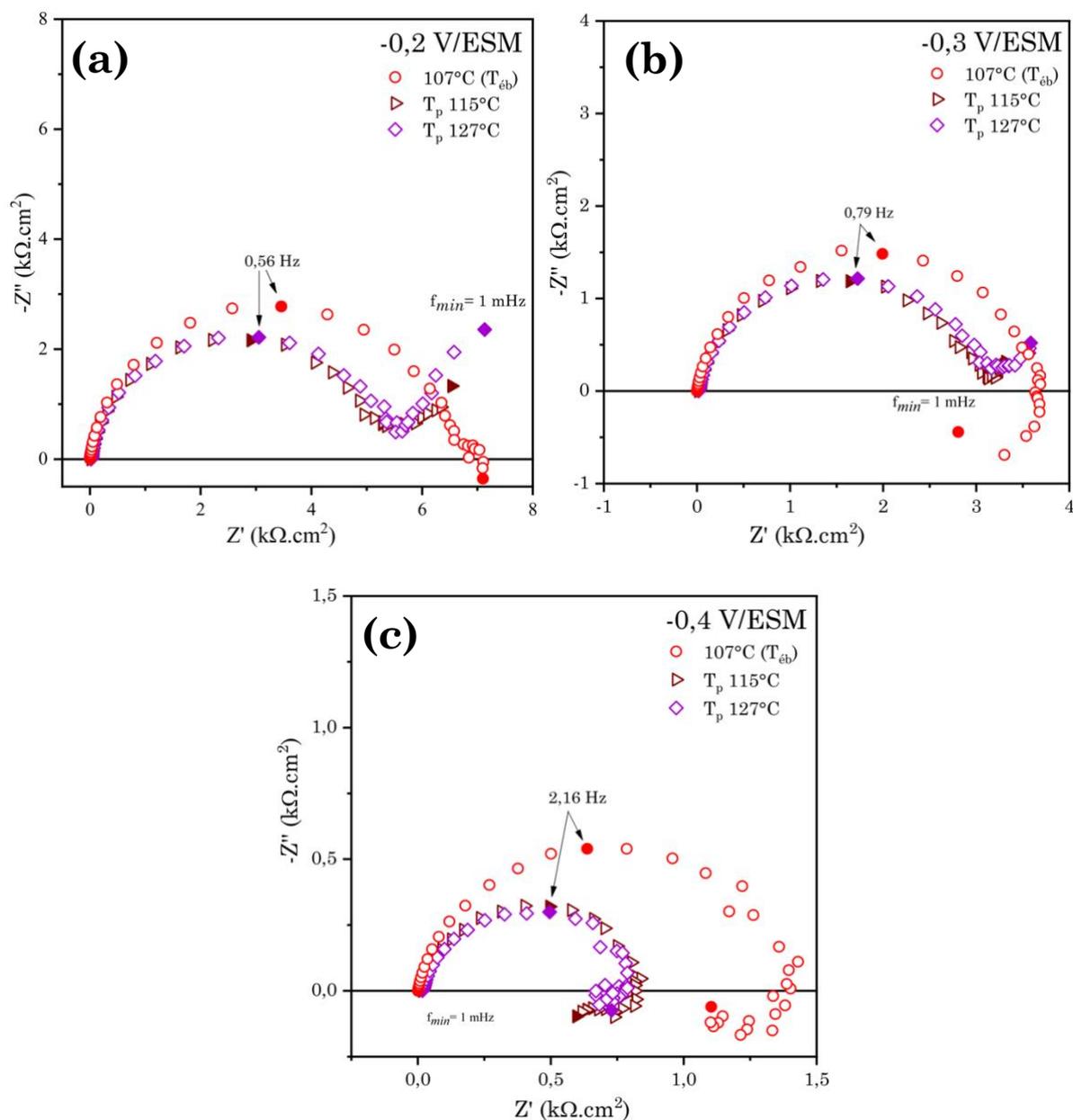


Figure 69 : Comparaison des diagrammes de Nyquist sous flux thermique à $T_p = 115\text{ °C}$ (triangles marrons) et $T_p = 127\text{ °C}$ (losanges violets) avec ceux obtenus à 107 °C en condition isotherme (cercles rouges) à différents potentiels : (a) $-0,2\text{ V/ESM}$ (b) $-0,3\text{ V/ESM}$ (c) $-0,4\text{ V/ESM}$ dans le milieu $2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ HNO}_3 + 2,5\text{ mol L}^{-1}\text{ NaNO}_3$

À $-0,3\text{ V/ESM}$, une boucle inductive est observée à 107 °C alors que la diffusion reste toujours visible sur le diagramme de l'expérience sous flux thermique (**Figure 69.b**). À $-0,4\text{ V/ESM}$, la boucle inductive est présente pour les trois températures (**Figure 69.c**). La boucle inductive sous flux thermique apparaît donc en décalage par rapport aux conditions isothermes. Ce phénomène pourrait

résulter d'un changement d'étape limitante qui se produirait à un potentiel plus réducteur sous flux thermique. Dans ces conditions, la présence du gradient thermique à l'interface acier/solution serait susceptible d'engendrer un gradient de concentration des espèces azotées impliquées dans le mécanisme de réduction.

Ces résultats sont en bon accord avec l'existence de deux mécanismes de réduction déjà caractérisés et abordés dans l'analyse des chronoampérogrammes. Ils confirment un changement d'étape limitante dans le mécanisme de réduction et mettent en évidence l'enclenchement du cycle auto-catalytique pour des potentiels inférieurs à $-0,3$ V/ESM.

1.2. Identification des espèces impliquées dans la réduction de l'acide nitrique sur acier 1.4361

Les mesures électrochimiques ont donc apporté des premières informations déterminantes sur le mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier 1.4361.

Pour résumer, deux régions de potentiel ont pu être identifiées :

- Lorsque $E > -0,3$ V/ESM : la réduction du milieu ne présente pas de caractère autocatalytique et semble régie par la diffusion d'espèces en solution.
- Lorsque $E < -0,3$ V/ESM : les courants caractéristiques des réactions de réduction sont élevés et sont associés à la mise en place d'un mécanisme autocatalytique dont l'étape limitante reposerait sur l'adsorption d'espèces intermédiaires à la surface de l'électrode.

Il s'agit à présent d'identifier les espèces impliquées dans la réduction de l'acide nitrique sur l'acier 1.4361, chose que l'électrochimie à elle seule n'est pas en mesure de faire.

Il a fallu à cet effet procéder à une identification des espèces générées lors de la réduction de l'acide nitrique sur l'acier. Un dispositif couplant un spectromètre de masse en phase gaz au montage électrochimique (EC-MS) et un protocole opératoire ont été conçus pour optimiser l'identification des produits de réduction

de l'acide nitrique sur l'acier enrichi dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ (cf. Chapitre 2, partie 1.3 pour la description du dispositif expérimental).

L'étude a été réalisée à 80°C et à 107°C (ébullition de la solution), températures dont les cinétiques de réduction sont les plus élevées en condition isotherme. Le choix s'est porté sur une électrode de travail de grande surface (18 cm^2) en raison de sa capacité à amplifier la réponse en courant de réduction et à détecter une plus grande quantité d'espèces.

L'expérience consiste à appliquer une succession de potentiels cathodiques jusqu'au domaine actif de l'acier (E_{act} ayant été évalué dans le chapitre 4, partie 1.1.2.1) en suivant, à chaque transition de potentiel, l'évolution des gaz NO_x , des nitrites et éventuellement de Fe(III) en solution. Fe(III) est un produit de corrosion qui peut interférer dans le mécanisme de réduction de l'acide nitrique [37].

1.2.1. Identification de espèces NO_x en phase gaz

Le suivi temporel de la quantité de NO , NO_2 et N_2O (sous forme de courant ionique) a d'abord été réalisé dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à 80°C . Une succession de potentiels entre $-0,2$ et $-0,6 \text{ V/ESM}$ a été appliquée à l'électrode d'acier et la production de gaz analysée durant chaque saut de potentiel¹². Les résultats suivants ont été obtenus :

- ✓ À $-0,2 \text{ V/ESM}$: Ce potentiel n'entraîne pas de production de NO_x .
- ✓ À $-0,45 \text{ V/ESM}$: Ce potentiel appartient à la région présumée autocatalytique proche du domaine actif de l'acier. Le spectromètre de masse n'a, à nouveau, pas mesuré d'augmentation des NO_x malgré une formation de bulles de gaz pourtant perceptible à l'œil nu sur la surface de l'électrode (**Figure 70.a**). Dans ces conditions, le gaz peut en effet être généré mais se trouver sous le seuil de détection de l'appareil. Aussi, la solubilité des NO_x et la faible convection forcée à 80°C ne facilitent probablement pas leur échappement vers la phase gaz.

¹² Pour information : La pression, PKR, est restée constante durant la totalité de la mesure. Les variations du courant ionique mesurée sont donc le résultat d'une production de NO_x .

✓ À $-0,6$ V/ESM : Ce potentiel se situe dans le domaine actif de l'acier. Un courant de réduction important est alors généré car les processus faradiques sont amplifiés par la perte des propriétés passivantes de la couche d'oxydes. Une génération significative de bulles se détachant de la surface de l'électrode est visible et s'accompagne d'une augmentation nette des signaux relatifs à NO, NO₂ et N₂O (**Figure 70.b**). Les flèches noires sur le graphique indiquent la perturbation du courant ionique liée aux prélèvements de solution destinés à la quantification des espèces dissoutes en solution (NO₂⁻ et Fe³⁺).

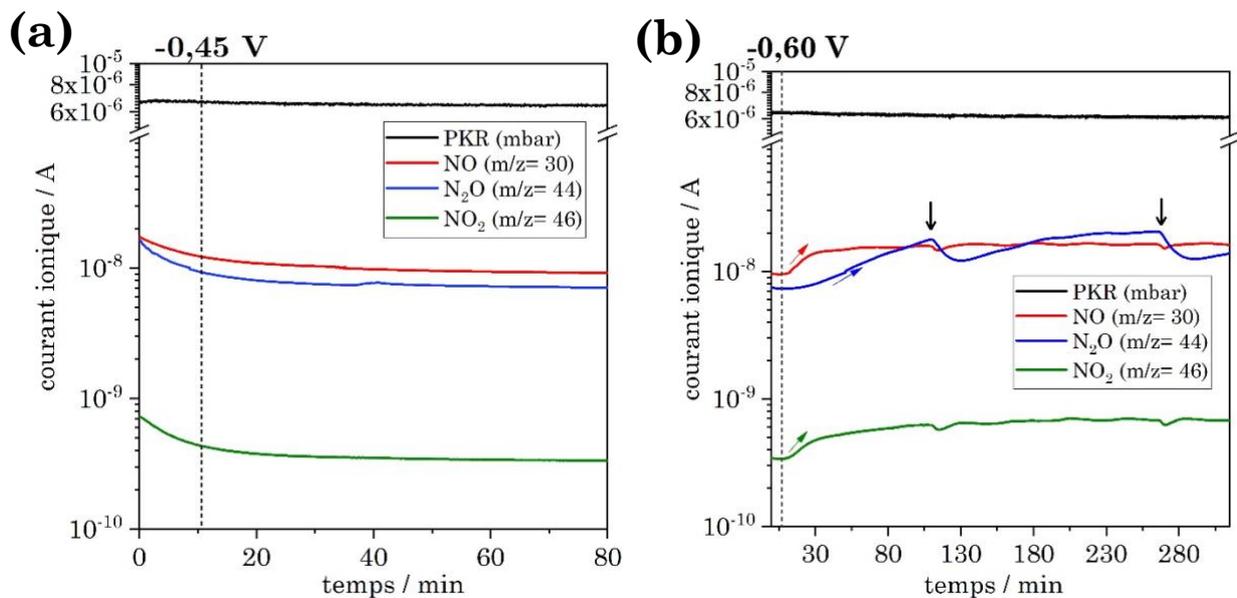


Figure 70 : Suivi des espèces gazeuses NO, NO₂ et N₂O en fonction du temps à 80 °C suite à l'application d'un saut de potentiel (a) de $-0,2$ à $-0,45$ V/ESM et (b) de $-0,45$ à $-0,6$ V/ESM. Les flèches noires indiquent les perturbations du signal liées aux prélèvements de la solution

Une analyse comparable a ensuite été réalisée à 107 °C. Dans ces conditions, les cinétiques de réduction sont accélérées et doivent permettre une détection plus facile de la production de NO_x avec le spectromètre de masse. Il est probable que la solubilité des NO_x, minimale à 107 °C, et la convection de la solution générée par le régime d'ébullition facilitent le passage des NO_x en phase gazeuse. En revanche, le phénomène d'ébullition rend moins perceptible à l'œil nu les bulles de gaz potentiellement produites à la surface de l'électrode. Les mesures réalisées ont permis d'obtenir les informations suivantes :

- ✓ À -0,3 V/ESM : Aucun gaz n'est détecté pour ce potentiel où un changement de mécanisme est possible.
- ✓ À -0,4 V/ESM : le cycle autocatalytique est censé pouvoir s'enclencher mais les courants générés sont encore probablement insuffisants ($-0,2 \text{ mA cm}^{-2}$) pour permettre la détection des NO_x (**Figure 71.a**).
- ✓ À -0,45 V/ESM : Une surtension supplémentaire de 50 mV permet de mettre en évidence une faible production de NO et NO_2 (**Figure 71.a**).
- ✓ A -0,6 V/ESM : NO et NO_2 augmentent de manière significative et s'accompagnent de la libération de N_2O , à l'instar de l'essai à $80 \text{ }^\circ\text{C}$. En revanche, la quantité de N_2O produite est faible par rapport à celle de NO et NO_2 lorsque l'on compare ces résultats à ceux obtenus à $80 \text{ }^\circ\text{C}$.

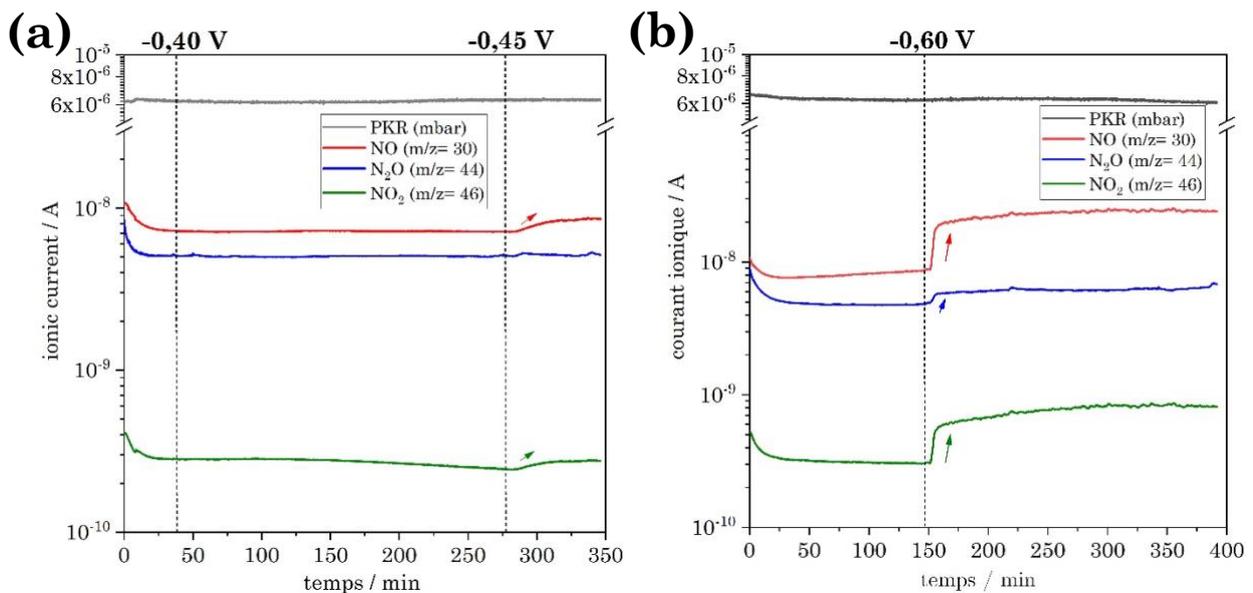
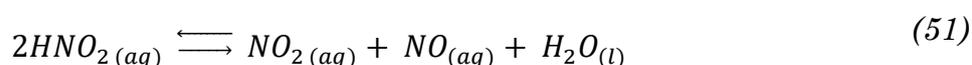


Figure 71 : Suivis de la production des espèces gazeuses NO, NO_2 et N_2O en fonction du temps à $107 \text{ }^\circ\text{C}$ lors de chronoampérométries à : (a) -0,3 ; -0,4 et -0,45 V/ESM et (b) -0,45 et -0,6 V/ESM.

La production de NO et NO_2 au cours des polarisations cathodiques est la signature d'une activité autocatalytique de la réduction de l'acide nitrique correspondant au mécanisme de Schmid auquel Sicsic [40] et Pellé [55] se réfèrent sur métaux nobles.

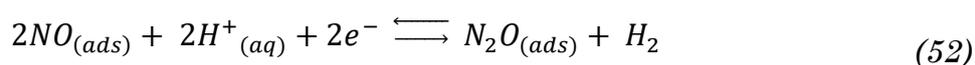
Lors des deux expériences à 80 °C et 107 °C, l'augmentation du signal de NO et NO₂ est simultanée. Cette corrélation entre les deux espèces pourrait notamment se justifier par la décomposition de HNO₂ au cours de la réaction de réduction selon l'équilibre suivant :



Contrairement à l'hypothèse de Benoit, ces essais permettent donc d'affirmer que l'autocatalyse n'est pas totalement inhibée sur acier inoxydable [59]. Sa présence est possible à des potentiels réducteurs ($E < -0,3 \text{ V/ESM}$) comme Balbaud avait pu le mentionner dans ces travaux sur acier 304L [39]. Il faut cependant noter que cette surtension à l'interface est forcément pilotée par la présence de la couche d'oxydes qui joue le rôle de barrière de potentiel et dont les propriétés dépendent à la fois de son épaisseur et de sa composition.

La détection des produits gazeux à partir de la technique d'analyse employée n'a été possible qu'aux températures suffisamment élevées et/ou préférentiellement aux potentiels situés dans la région active de l'acier où la réponse cathodique est exacerbée.

En parallèle du cycle autocatalytique, la formation de N₂O à -0,6 V/ESM résulte de la réduction de NO selon l'équilibre :



On peut supposer que si le potentiel est décalé à des potentiels plus réducteurs, la production de N₂O deviendra plus importante, ce qui indique que le mécanisme de réduction n'est progressivement plus piloté par le cycle auto-catalytique.

1.2.2. Influence du Fe(III) dissous et de HNO₂ sur la réduction de l'acide nitrique

Lors de ces expériences, les potentiels choisis pour réaliser l'analyse des gaz à -0,45 et -0,6 V/ESM se situent respectivement au pied du domaine actif et dans le domaine actif de l'acier. Ainsi, les vitesses de dissolution de l'acier deviennent plus élevées et la durée des expériences peut donc entraîner une accumulation

significative de Fe(III) en solution. Il a fallu vérifier dans quelle mesure ce dernier participait au mécanisme de réduction sur acier.

A cette fin, le courant de réduction à -0,45 V/ESM a été mesuré avant puis après la polarisation de l'échantillon à un potentiel plus réducteur (-0,6 V/ESM) pendant 19 heures. Cette étape entraîne une génération importante de Fe(III) en solution *via* la dissolution active de l'acier. Si une différence de courant notable est observée entre les deux mesures de courant à -0,45 V/ESM alors le rôle catalytique du Fe(III) – décrit par Pellé [55] - ne pourra pas être négligé dans nos conditions.

Les **Figure 72.a** et **b** présentent respectivement à 80 et 107 °C, l'évolution du courant en fonction du temps durant lequel la succession de potentiels est appliquée (-0,45 ; -0,6 ; -0,45 V/ESM). Durant cette mesure, une quantification des nitrites et du Fe(III) en solution a été réalisée à différents temps (**Annexe 7**). Les concentrations obtenues sont également superposées sur les graphes.

A 80 °C (**Figure 72.a**), on observe une corrélation entre l'évolution de la concentration de HNO₂ et la densité de courant cathodique. A 0,6 V/ESM, la concentration en HNO₂ atteint une concentration très élevée (de l'ordre de 10⁻² mol L⁻¹ dans la solution, avec une concentration interfaciale probablement plus importante), ce qui tend à jaunir la solution dans le réacteur. A -0,45 V/ESM, la concentration de HNO₂ diminue avec la densité de courant. Cette dernière évolue lentement vers une valeur d'équilibre d'environ -0,5 mA cm⁻², qui est proche de la densité de courant initiale d'environ -0,2 mA cm⁻².

Ceci indique qu'aucune influence significative des ions Fe(III) accumulés dans la solution n'est observée. Après 20 heures à -0,6 V/ESM, environ une quantité de 4,5 × 10⁻⁵ mol L⁻¹ de Fe(III) est mesurée dans la solution. Cette concentration peut s'avérer insuffisante pour contribuer à la réaction d'autocatalyse comparée à celle de 5 × 10⁻² mol L⁻¹ utilisée par Pellé *et al.* [37]. Comme la concentration en Fe(III) dans la présente étude reste loin de celle requise pour enclencher l'autocatalyse [37], l'établissement de la réaction de réduction dépend principalement des espèces azotées impliquées. Cette conclusion est également cohérente avec les travaux de Balbaud *et al.* qui ont étudié la réduction de l'acide nitrique sur un alliage en acier inoxydable 304L [57].

A 107 °C (**Figure 72.b**), un comportement similaire est observé, mais HNO₂ est présent en plus faible concentration par rapport à l'expérience réalisée à 80 °C en raison du régime d'ébullition. Cela est la raison probable de la libération favorisée de HNO₂ en phase gazeuse et d'une augmentation de la production de NO_x selon l'équation (51). Ce constat est notamment en accord avec l'évolution de E_{redox} explicitée dans la partie 1.2.1. La quantification du HNO₂ n'a donc pas toujours été possible, sa concentration étant le plus souvent inférieure à la limite de détection de la technique analytique (< 10⁻⁶ mol L⁻¹). Néanmoins, une augmentation de la concentration de HNO₂ a pu être enregistrée après 18 h de polarisation à -0,6 V/ESM (potentiel dans le domaine actif). Ceci indique que l'accumulation de HNO₂ en solution semble être possible lorsque sa production à partir de la réaction de réduction devient plus rapide que sa vitesse de décomposition (équation (51)) à la température d'ébullition après 18 heures à -0,6 V/ESM). Malgré la faible concentration de HNO₂ en solution, des densités de courant cathodique élevées ont été mesurées. Ceci n'indique probablement pas qu'une telle espèce n'est pas impliquée dans le cycle de réduction autocatalytique, mais plutôt que le HNO₂ produit pendant la réaction est principalement transformé en NO_x (Equation (1)). La concentration de Fe(III) dans la solution a été augmentée d'un facteur 3 après l'application d'un potentiel de -0,6 V/ESM, ce qui correspond à une concentration de 1,6 × 10⁻⁵ mol L⁻¹. Cette dernière ne semble pas avoir d'influence sur la densité de courant puisque qu'elle diminue rapidement lorsque le potentiel est commuté à -0,45 V/ESM et le courant retrouve alors sa valeur initiale (-2 mA cm⁻²).

En outre, la densité de courant mesurée à -0,6 V/ESM à 80 °C (**Figure 72.a**) est plus élevée que celle enregistrée à 107 °C (**Figure 72.b**). Ici encore, la concentration en ions Fe(III) et son taux de dissolution sont presque quatre fois plus importants à 107 °C. Cette observation est donc à nouveau cohérente avec l'effet négligeable des ions Fe(III) sur la réaction de réduction dans nos conditions expérimentales, conduisant à la conclusion que le mécanisme autocatalytique dans la réduction de l'acide nitrique devrait essentiellement résulter des produits NO_x accumulés en solution.

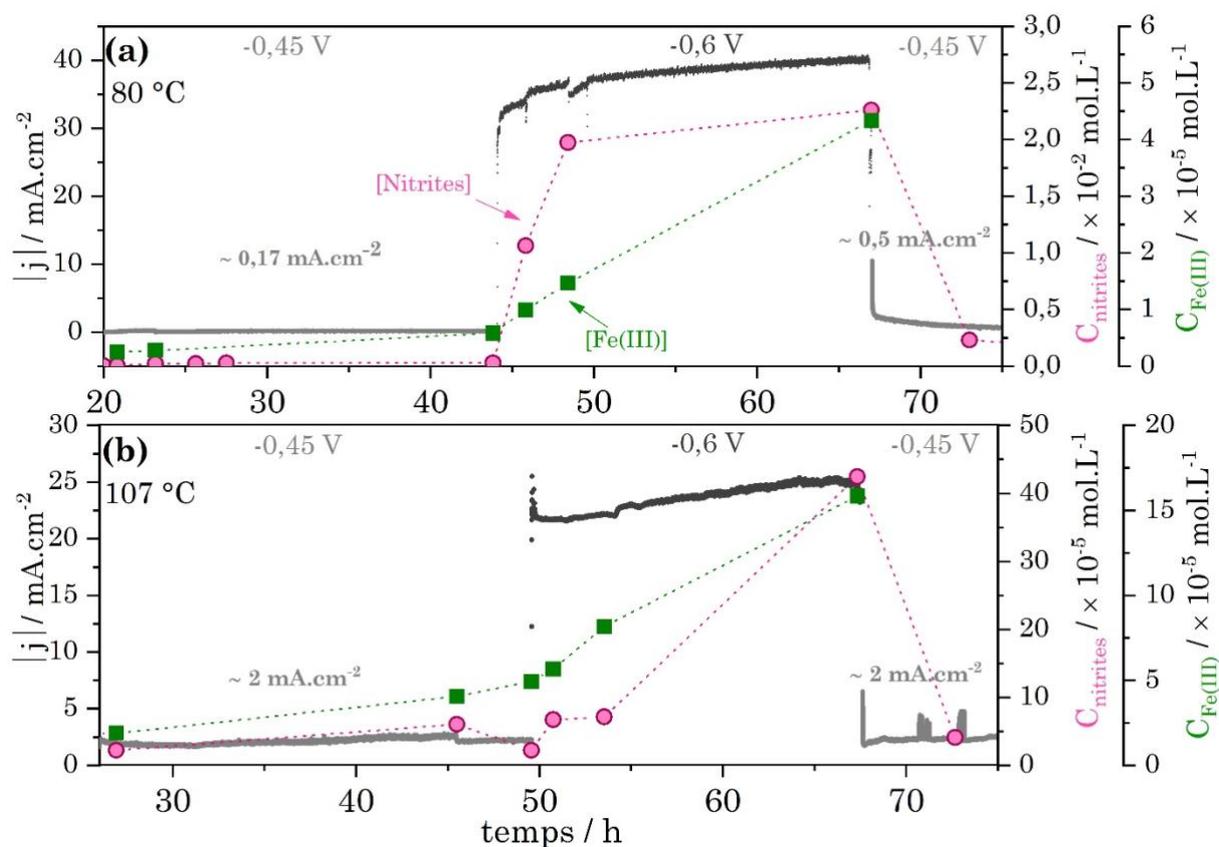


Figure 72 : Évolution de la densité de courant cathodique (en valeur absolue) et de la concentrations en nitrites et Fe(III) dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{NaNO}_3$ lors de l'application successive des potentiels $-0,45$, $-0,6$ et $-0,45 \text{ V/ESM}$ à (a) 80 °C et (b) 107 °C .

1.2.3. Synthèse des résultats d'analyse couplé à l'électrochimie

Les **Figure 73** et **Figure 74** synthétisent respectivement l'étude analytique réalisée avec le montage EC-MS et l'analyse de la production d'espèces NO_x gazeuses sur un large domaine de potentiel cathodique (entre E_{corr} et $-0,6 \text{ V/ESM}$) à 80 et 107 °C .

Les domaines de potentiel notés (δ) et (ε) sur la **Figure 73** sont repris de la **Figure 72**. L'expérience réalisée à 80 °C permet d'affirmer que la concentration en HNO_2 est bien corrélée à l'évolution du courant (**Figure 73**).

A 107 °C , malgré des concentrations en HNO_2 très faibles, l'expérience permet une détection des espèces NO_x en phase gazeuse dès $-0,45 \text{ V/ESM}$ (**Figure 74**).

Plusieurs facteurs peuvent être invoqués : une transition du domaine actif/passif plus précoce qui accélère les réactions faradiques, une libération facilitée des espèces NO_x dans la phase gazeuse avec le régime d'ébullition ou encore une cinétique plus rapide de la réaction de réduction de l'acide nitrique en raison de la température plus élevée du milieu.

Pour ces deux températures, l'électrode en acier présente une couche d'oxydes moins protectrice à $-0,6 \text{ V/ESM}$ car le potentiel appartient au domaine actif du matériau. Dans cette configuration, les espèces NO_x et l'acide nitreux sont produits et détectés.

Au-delà de $-0,45 \text{ V/ESM}$, le courant généré n'est pas suffisant pour dépasser la limite de détection pour l'analyse des gaz. Selon les analyses EIS et chronoampérométrie, le mécanisme qui entraîne la formation des espèces gazeuses HNO_2 et NO_x s'enclenche à partir de $-0,3 \text{ V/ESM}$. Ce mécanisme impliquerait des espèces intermédiaires NO_x adsorbées telles que $\text{NO}_{(\text{ads})}$, alors que l'ion Fe(III) produit par la dissolution de l'acier inoxydable ne montre aucun effet significatif sur ce mécanisme, du moins pour des concentrations correspondant à 20 heures de dissolution. Dans les conditions de flux thermique, ce mécanisme n'opérerait qu'à partir de $-0,4 \text{ V/ESM}$ car le phénomène de diffusion est encore présent à $-0,3 \text{ V/ESM}$.

Ces résultats sont donc cohérents avec la mise en place d'un mécanisme de type Schmid clairement identifié à partir de 80 °C lorsque $E < -0,3 \text{ V/ESM}$. Dans ces conditions, la réduction de l'acide nitrique est pilotée par une espèce azotée de valence +III telle que HNO_2 .

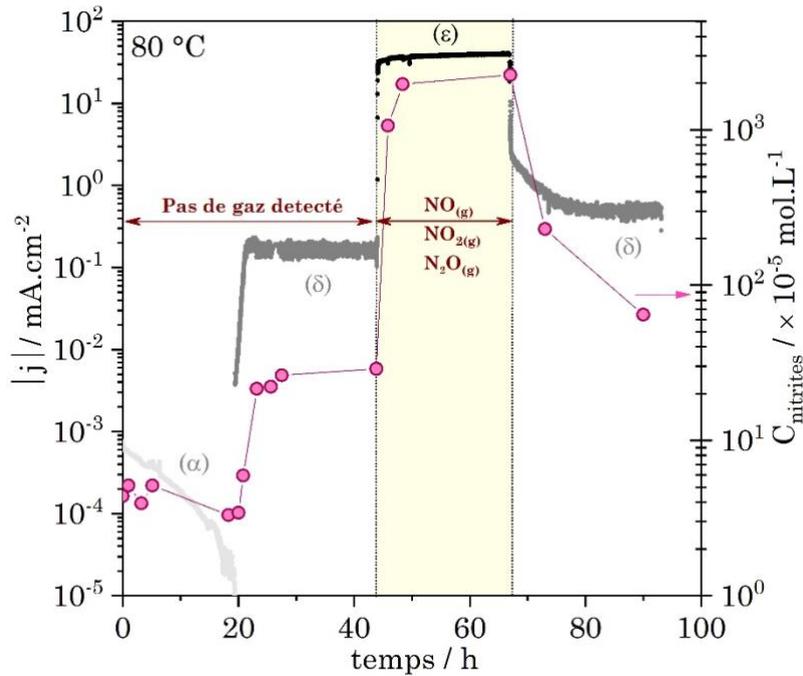


Figure 73 : (axe y - gauche) Évolution de la densité de courant en valeur absolue en fonction du temps suite à l'application des différents potentiels (α) -0,2 V/ESM, (δ) -0,45 V/ESM, (ε) -0,6 V/ESM, (δ) -0,45 V/ESM (axe y - droit) : Évolution de la concentration en nitrites en solution, représentée par des cercles roses.

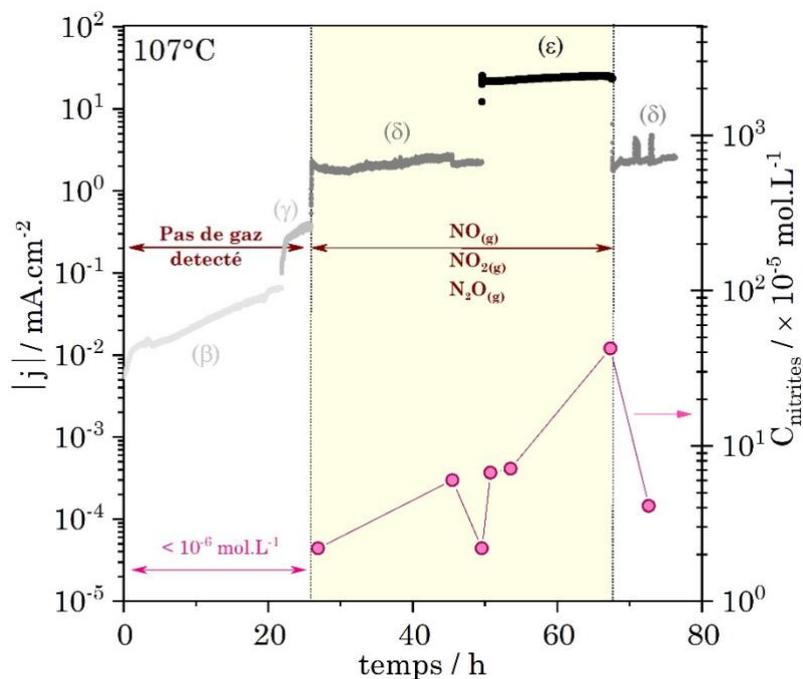


Figure 74 : (axe y - gauche) Évolution de la densité de courant en absolue en fonction du temps suite à l'application des différents potentiels à l'acier 1.4361 dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ (β) -0,3 V/ESM, (γ) -0,4 V/ESM, (δ) -0,45 V/ESM, (ε) -0,6 V/ESM, (δ) -0,45 V/ESM. (axe y - droit) Évolution de la concentration en nitrites représentée par des cercles roses.

Conclusion du Chapitre 5

Le chapitre 5 porte sur l'étude de la réduction de l'acide nitrique sur l'acier 1.4361 dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ par voie électrochimique sur une large gamme de températures en condition isotherme (de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $107 \text{ }^\circ\text{C}$) et sous flux thermique (de $T_p = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ à $T_p = 138 \text{ }^\circ\text{C}$) avec une solution à ébullition.

Il a été montré que les courants de réduction de l'acide nitrique augmentent jusqu'à la température d'ébullition. Sous flux thermique, les courants de réduction sont peu sensibles à l'effet de la température de paroi. Ceci indique que le mécanisme de réduction est surtout sensible à la température de solution, qui, elle, est maintenue à ébullition ($107 \text{ }^\circ\text{C}$) sous flux thermique.

L'évolution du potentiel de réduction en fonction du potentiel cathodique présente deux régions de potentiel assimilées à deux mécanismes distincts :

- Lorsque $E > -0,3 \text{ V/ESM}$: le mécanisme de réduction est régi par la diffusion d'espèces en solution et est clairement mis en évidence sous flux thermique. Ici, le mécanisme ne présente pas de caractère autocatalytique.
- Lorsque $E < -0,3 \text{ V/ESM}$: un changement d'étape limitante du mécanisme opère et repose dorénavant sur l'adsorption d'espèces intermédiaires à la surface de l'électrode. Des courants de réduction importants peuvent être mesurés et confirment la mise en place d'un mécanisme autocatalytique.

Ce mécanisme autocatalytique de réduction de l'acide nitrique a pu être mis en avant dans un second temps en couplant les mesures électrochimiques à des analyses gaz par spectrométrie de masse et au dosage de l'acide nitreux en solution à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$. L'évolution du courant de réduction peut être corrélée à la concentration en HNO_2 dans le milieu. Pour des potentiels suffisamment réducteurs ($E < -0,4 \text{ V/ESM}$) assortis de courants de réduction élevés, la production de gaz NO et NO_2 a pu confirmer l'existence d'un mécanisme de type Schmid sur acier inoxydable. Ce dernier opérerait pour l'ensemble des températures en condition isotherme lorsque $E \leq -0,3 \text{ V/ESM}$ et pour les conditions sous flux thermique lorsque $E \leq -0,4 \text{ V/ESM}$.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail de thèse était d'étudier le rôle de la température sur le comportement de l'acier 1.4361 dans un milieu acide nitrique représentatif mais simplifié des conditions des évaporateurs-concentrateurs de produits de fission de l'usine de la Hague en termes de concentrations en protons et en ions nitrates (milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$). L'étude a été réalisée sur une large gamme de températures :

- En condition isotherme ($T_p = T_{éb}$) : de 40 °C à 107 °C correspondant à l'ébullition du milieu
- Sous flux thermique ($T_p > T_{éb}$) : de T_p 107 °C à 142 °C sous ébullition du milieu

Dans la littérature scientifique, l'étude de l'effet de la température sur la corrosion des aciers dans l'acide nitrique est limitée, d'autant plus sous flux thermique. Pour les travaux existants, les résultats divergent et il est souvent difficile d'aboutir à un consensus. En effet, un grand nombre de variables peut influencer sur le processus de corrosion qu'il s'agisse du choix du matériau [52], de la concentration en acide nitrique [53,60], de la température et de la présence ou non d'espèces oxydantes, d'un régime d'ébullition ou encore d'un flux thermique...

Dans nos conditions d'étude, les résultats montrent que la température accélère la vitesse de corrosion de l'acier 1.4361. Pour l'ensemble des températures étudiées, l'acier 1.4361 présente une corrosion uniforme malgré des morphologies de corrosion qui peuvent varier dues à des hétérogénéités de composition initialement présentes, avec des zones plus enrichies en Ni et en Si que d'autres.

Une loi d'Arrhenius est établie – avec une énergie d'activation, E_a , de 77 kJ mol^{-1} – sur l'évolution des vitesses de corrosion de 40 °C jusqu'à l'ébullition et calculées à partir des essais gravimétriques. Sous flux thermique, l'évolution des vitesses de

corrosion en fonction de T_p suit toujours une loi d'Arrhenius mais un changement de pente apparaît ($E_a = 20 \text{ kJ mol}^{-1}$). D'un point de vue thermodynamique, ce résultat induit qu'un nouveau mécanisme avec une barrière énergétique plus faible piloterait le processus de corrosion sous flux thermique. Il convient néanmoins de nuancer ces résultats. En effet, il est possible que le processus cathodique impliqué dans le phénomène de corrosion soit dépendant de la température de solution qui est maintenue à ébullition (107 °C), quelle que soit la température de paroi imposée à l'acier. Cela implique que le processus de corrosion deviendrait limité par la cinétique de réduction de l'acide nitrique et expliquerait la plus faible évolution de v_{corr} sous flux thermique.

Des essais électrochimiques ont été réalisés au potentiel de corrosion de l'acier 1.4361 dans nos conditions d'étude. A l'instar des essais gravimétriques, ils ont montré une accélération des cinétiques de réaction par la température. Les processus anodiques et cathodiques ont ensuite été étudiés séparément. Le comportement en corrosion de l'acier 1.4361 a ainsi été étudié en fonction de la température et du potentiel et les résultats suivants ont été constatés :

- ❖ Pour les processus anodiques (étudiés entre E_{corr} et $0,4 \text{ V/ESM}$), les courbes obtenues en chronoampérométrie et en voltamétrie linéaire montrent qu'un premier mécanisme existerait jusqu'à 80 °C . Au-delà, un nouveau mécanisme se mettrait en place valable jusqu'à une température de paroi de 138 °C . En revanche, les données obtenues par impédance électrochimique suggèrent que l'étape cinétiquement limitante reste la même sur toute la gamme de températures étudiée.

L'évolution du courant d'oxydation a ensuite été établie à ébullition du domaine actif au domaine transpassif de l'acier. Au sein du domaine passif, un « pseudo-pallier » a été obtenu avec des vitesses de dissolution qui augmentait progressivement par rapport à des aciers usuels tels que le 304L. L'origine de cette pente pourrait être dû à un changement de la composition de la couche d'oxydes en fonction du potentiel. En effet, un changement de composition de la couche d'oxydes au niveau de la transition du domaine passif/transpassif, a été mis en évidence par XPS avec une teneur relative en Cr qui diminue (élément

protecteur de la couche). Ceci est cohérent avec la corrélation établie entre le potentiel de transition passif/transpassif (E_{tr}) et le potentiel apparent du couple $HCrO_4^-/Cr_2O_3$ en condition isotherme et du couple $Cr_2O_7^{2-}/Cr_2O_3$ sous flux thermique. La baisse de E_{tr} observée en fonction de la température est alors liée à la diminution du potentiel apparent de ces couples pour leurs conditions respectives.

La transition passif/actif est fortement impactée par la température mais contrairement à la transition passif/transpassif, elle ne semble pas dépendre du potentiel apparent d'espèces appartenant à la composition de l'acier (tels que les couples Cr^{3+}/Cr ou Fe^{3+}/Fe).

- ❖ Pour les processus cathodiques (étudiés entre E_{corr} et -0,6 V/ESM), les courbes obtenues par voltamétrie linéaire et chronoampérométrie ont montré un changement de mécanisme à partir de 80 °C mais également en fonction du potentiel (potentiel de transition : -0,3 V/ESM).

Nos essais ont, pour la première fois, mis en évidence le mécanisme autocatalytique de la réduction de l'acide nitrique sur l'acier 1.4361 à partir de 80 °C. Pour ce faire, des mesures électrochimiques (chronoampérométries, spectroscopie d'impédances électrochimiques) ont été couplées à des techniques analytiques (spectrométrie de masse en phase gaz, spectroscopie UV-Vis, ICP-AES) à 80 °C et 107 °C. Les espèces impliquées dans les réactions ont pu être caractérisées de E_{corr} à -0,6 V/ESM. L'ensemble des données obtenues par impédance, par chronoampérométrie et de quantification des espèces azotées ($HNO_{2(aq)}$ et $NO_{(g)}$, $NO_{2(g)}$ et $N_2O_{(g)}$) a abouti aux résultats suivants :

- Lorsque $-0,3 \text{ V/ESM} < E < E_{corr}$: la réduction du milieu ne présente pas de caractère autocatalytique et semble régie par la diffusion d'espèces en solution. Aucune production d'espèce azotée n'a été détectée avec la limite de détection de nos techniques d'analyses. Usuellement, l'identification d'un mécanisme aux faibles surtensions est attribuée à celui de Vetter et est décrit comme un mécanisme hétérogène sur métal inerte. Dans notre cas, nous ne pouvons pas trancher à ce stade s'il s'agit du mécanisme de Vetter. En revanche, nous pouvons attester que l'étape cinétiquement limitante serait plutôt liée à un

phénomène de diffusion. Ceci peut notamment être la cause d'une réactivité de surface différente sur acier (présence de la couche d'oxydes isolante) qui changerait l'étape limitante du mécanisme de Vetter. Razygraev *et al.* [52] avait d'ailleurs spécifié que ce dernier était plutôt favorisé quand la température augmente due à la faible solubilité des NO_x .

- Lorsque $E < -0,3 \text{ V/ESM}$: les courants caractéristiques des réactions de réduction sont très élevés et sont associés à la mise en place d'un mécanisme autocatalytique dont l'étape limitante reposerait sur l'adsorption d'espèces intermédiaires à la surface de l'électrode. Une production de NO et NO_2 est possible (mais détectée par nos méthodes d'analyse qu'en dessous de $-0,45 \text{ V/ESM}$) avec une génération conjointe d'acide nitreux en solution (jusqu'à $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ à $-0,6 \text{ V/ESM}$). Il s'agirait donc d'un mécanisme proche de celui de Schmid mais en condition hétérogène. La détermination du mécanisme autocatalytique semble possible dans notre cas car l'augmentation de la température déplace la transition actif/ passif vers des potentiels plus oxydants. Ainsi, la couche d'oxydes n'est plus aussi protectrice qu'au cœur du domaine passif. La barrière de potentiel à franchir devient moins importante facilitant les échanges d'électrons et donc la réduction de l'acide nitrique. Ainsi, il a été montré que le mécanisme autocatalytique pouvait être amplifié si sa région de potentiel était conjointe à celle du domaine actif (ce qui était notamment le cas à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$).

- Aux potentiels ($E \leq -0,6 \text{ V/ESM}$), une production de N_2O est mesurée en sus de NO et NO_2 , à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$ caractéristique de l'arrêt progressif du cycle autocatalytique.

De plus, la quantification en parallèle du Fe(III) en solution par ICP-AES – produit de corrosion majoritaire de l'acier – permet d'affirmer que l'influence de cet élément sur le mécanisme de réduction est négligeable (quantité maximale mesurée à $4,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). En effet, cet ion peut dans une certaine mesure et à des concentrations suffisantes ($5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) catalyser la réduction de l'acide nitrique. Les espèces azotées seraient, dans notre cas, initiatrices de l'enclenchement de l'autocatalyse.

Ce travail a donc étudié de manière significative le comportement de l'acier 1.4361 dans un milieu nitrique proche des conditions industrielles en variant à la fois la température et le potentiel (anodique et cathodique). Cette vision d'ensemble sur le système Acier 1.4361/Electrolyte ouvre ainsi la voie à un certain nombre de perspectives :

- ❖ Dans un premier temps, il serait bon de vérifier l'effet des zones de l'acier plus enrichies en Ni et Si sur des temps longs d'immersion à l'ébullition. Aussi, une étude statistique sur le taux de présence de ces zones dans un échantillon peut être envisagée et voir si dans certains cas, la perte de masse additionnelle par rapport aux zones moins dissoutes doit être prise en compte dans le calcul de v_{corr} .
- ❖ Le milieu d'étude est un environnement complexe et nécessite des essais de répétabilité supplémentaires notamment sous flux thermique. Il faut par ailleurs, reproduire les essais gravimétriques sous flux thermique afin d'obtenir une fourchette d'incertitudes fiable et qui permettra de corroborer l'existence de la rupture de pente (Arrhenius) au passage à l'ébullition.
- ❖ Les mesures d'impédance à basses fréquences entre E_{corr} et 0,4 V/ESM (branche anodique) apportent des informations sur les étapes limitantes du processus anodique. Par ailleurs, le développement d'une cellule « channel flow double electrodes » adaptée à l'analyse en température - dont le principe est similaire à celui d'une électrode tournante disque anneau – pourra fournir des données complémentaires sur les cinétiques du processus et la dissolution de Fe, et autres produits de corrosion. Cette cellule pourrait aussi servir à suivre l'évolution du potentiel de transition actif/passif et passif/transpassif en fonction de la température en condition isotherme. En sus du travail expérimental, une étude thermodynamique peut être judicieuse pour identifier et/ou conforter les couples qui pilotent ces potentiels de transitions dans les conditions isothermes et flux thermique.
- ❖ Il faudra aussi compléter l'étude expérimentale sur la réduction de l'acide nitrique sur acier 1.4316 notamment avec l'utilisation d'une électrode tournante en condition isotherme (contrôle du régime hydrodynamique, du

transfert de masse et vérification de l'effet de la vitesse de rotation sur les courants de réduction) et le développement d'une méthode de quantification des NO_x (courbe d'étalonnage). L'ensemble des données permettra, in fine, de proposer un mécanisme de réduction de l'acide nitrique sur acier 1.4361 via la modélisation. Il serait également intéressant de voir dans quelle mesure ce mécanisme est transposable sur d'autres aciers inoxydables utilisés dans l'Usine de retraitement et également soumis à des températures spécifiques.

A terme, la collecte de toutes ces données pourra permettre d'aboutir à la proposition d'un mécanisme de corrosion à E_{corr} idéalement applicable aux conditions sous flux thermique inhérentes à celles des évaporateurs-concentrateurs des produits de fission.

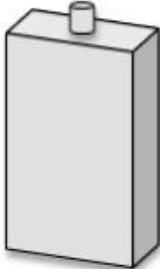
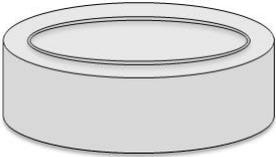
ANNEXES

Annexe 1 : Tableau récapitulant l'évolution de constantes thermodynamiques calculées à 25 °C, 40 °C et 100 °C pour différents équilibres azotés [54]

<i>Équilibres</i>	<i>K_{25°C}</i>	<i>K_{40°C}</i>	<i>K_{100°C}</i>
$HNO_3(aq) \overset{K1}{\leftrightarrow} H^+(aq) + NO_3^-(aq)$	19,5	13,8	3,49
$HNO_3(g) \overset{K2}{\leftrightarrow} H^+(aq) + NO_3^-(aq)$	$2,88 \times 10^6$	$6,98 \times 10^5$	$5,96 \times 10^3$
$HNO_3(g) \overset{K3}{\leftrightarrow} HNO_3(aq)$	$1,49 \times 10^5$	$5,06 \times 10^4$	$1,71 \times 10^3$
$2HNO_3(g) \overset{K4}{\leftrightarrow} 2NO(g) + 3/2O_2(g) + H_2O(g)$	$6,10 \times 10^{-17}$	$3,37 \times 10^{-15}$	$1,32 \times 10^{-9}$
$2NO_2(g) \overset{K5}{\leftrightarrow} N_2O_4(g)$	6,76	2,24	$6,71 \times 10^{-2}$
$NO(g) + NO_2(g) \overset{K6}{\leftrightarrow} N_2O_3(g)$	$5,19 \times 10^{-1}$	$2,37 \times 10^{-1}$	$1,97 \times 10^{-2}$
$NO(g) + NO_2(g) + H_2O(g) \overset{K7}{\leftrightarrow} 2HNO_2(g)$	$7,41 \times 10^{-1}$	$3,52 \times 10^{-1}$	$3,22 \times 10^{-2}$
$N_2O_4(g) + H_2O(g) \overset{K8}{\leftrightarrow} HNO_2(aq) + H^+(aq) + NO_3^-(aq)$	$2,20 \times 10^5$	$3,55 \times 10^4$	$7,89 \times 10^1$
$N_2O_3(aq) + H_2O(l) \overset{K9}{\leftrightarrow} 2HNO_2(aq)$	$5 - 4 \times 10^2$		

Annexe 2 : Caractéristiques de l'acier 1.4361 utilisé pour l'étude et différents types d'échantillons utilisés.

Tableau 11 : Liste des différents échantillons utilisés et leur application dans ce travail

Géométrie	Surface	Utilisation	Schéma
Ogive	2 cm ²	- Essais électrochimiques Condition isotherme	
Eprouvette rectangulaire	13,5 cm ²	- Essais gravimétriques Condition isotherme	
Eprouvette rectangulaire	18 cm ²	- Essais électrochimiques - Essais gravimétriques + électrochimiques Condition isotherme	
Pastille	20,4 cm ²	- Essais gravimétriques - Essais électrochimiques Sous flux thermique	

Tous les échantillons utilisés pour cette étude ont été usinés à partir d'une même coulée (L3097) et d'une même tôle (numérotée 816656). La composition chimique de la tôle donnée par le fournisseur est indiquée dans le tableau suivant :

Tableau 12 : Composition nominale de l'acier 1.4361 en %m.

Coulée	Fe	Cr	Ni	Si	Mn	C	S	Mo	Nb	N
L3097	61,95	17,4	14,7	4	1,68	0,003	0	0,19	0,05	0,015

Données complémentaires sur l'acier :

- Masse molaire : $M = 53,46 \text{ g mol}^{-1}$
- Masse volumique : $\rho = 7,72 \text{ g cm}^{-3}$
- Conductivité thermique : $\lambda = 17,5 \text{ W cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$

❖ Préparation des échantillons :

Afin d'avoir un état de surface comparable pour toutes les différentes géométries d'échantillon, le polissage électrochimique a été retenu comme traitement de surface, à l'exception des éprouvettes utilisées pour les essais gravimétriques qui sont traitées par un polissage mécanique pour des questions de praticité. On a montré que la différence de traitement de surface n'a pas d'effet significatif sur la mesure de la perte de masse. Ces traitements ont été réalisés à la réception des échantillons de l'usinage.

Polissage mécanique :

Les éprouvettes plates sont collées sur un plateau tournant fixé à une polisseuse semi-automatique de type *Struers_Tegramine 30 v.1.15*. Une succession de polissage est réalisée avec les draps suivants : Papier SIC 320 ; Papier SIC 800 ; MD Largo ; MD Dac ; MD Nap, l'ensemble à 150 tours min^{-1} . Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis nettoyés au bain à ultrason dans un mélange éthanol puis éthanol/acétone.

Polissage électrochimique :

* *Protocole :*

Les échantillons sont plongés dans un mélange dosé à 50/50 de H₂SO₄ (95%)/H₃PO₄ (85%) à température ambiante. Un courant de 0,177 A cm⁻² est appliqué pendant 30 minutes environ. Le polissage électrochimique s'effectue avec un potentiostat VSP-Biologic comprenant un booster 4A.

* *Etat de surface pré- et post-traitement :*

La **Figure 75** montre une photo de l'état de surface d'une éprouvette brute d'usinage (photo a) et d'une éprouvette ayant subi un polissage électrochimique (photo b). Cette dernière présente un aspect à la fois plus brillant et plus « rugueux ». Cette observation s'explique par la création de relief liée à l'absence d'action mécanique lors de l'élimination de la couche micrométrique. Les défauts microscopiques (microrayures) visibles sur les clichés optiques de l'échantillon brut d'usinage disparaissent après le traitement. Une surface lisse est obtenue comme le montre les profils réalisés à l'interféromètre (**Figure 76**) ou encore sur les images optiques de grossissement ×20 et ×50.

Dans le cadre de l'étude, les différentes caractérisations de la morphologie de surface sont réalisées avec les appareils suivants :

- La microscopie optique (Appareil OLYMPUS GX51)
- L'interférométrie à partir d'un profilomètre Contour GT-X optical (Brucker).
- La microscopie électronique à balayage, (MEB) à partir d'un appareil ULTRA55 SEM FEG (Zeiss)

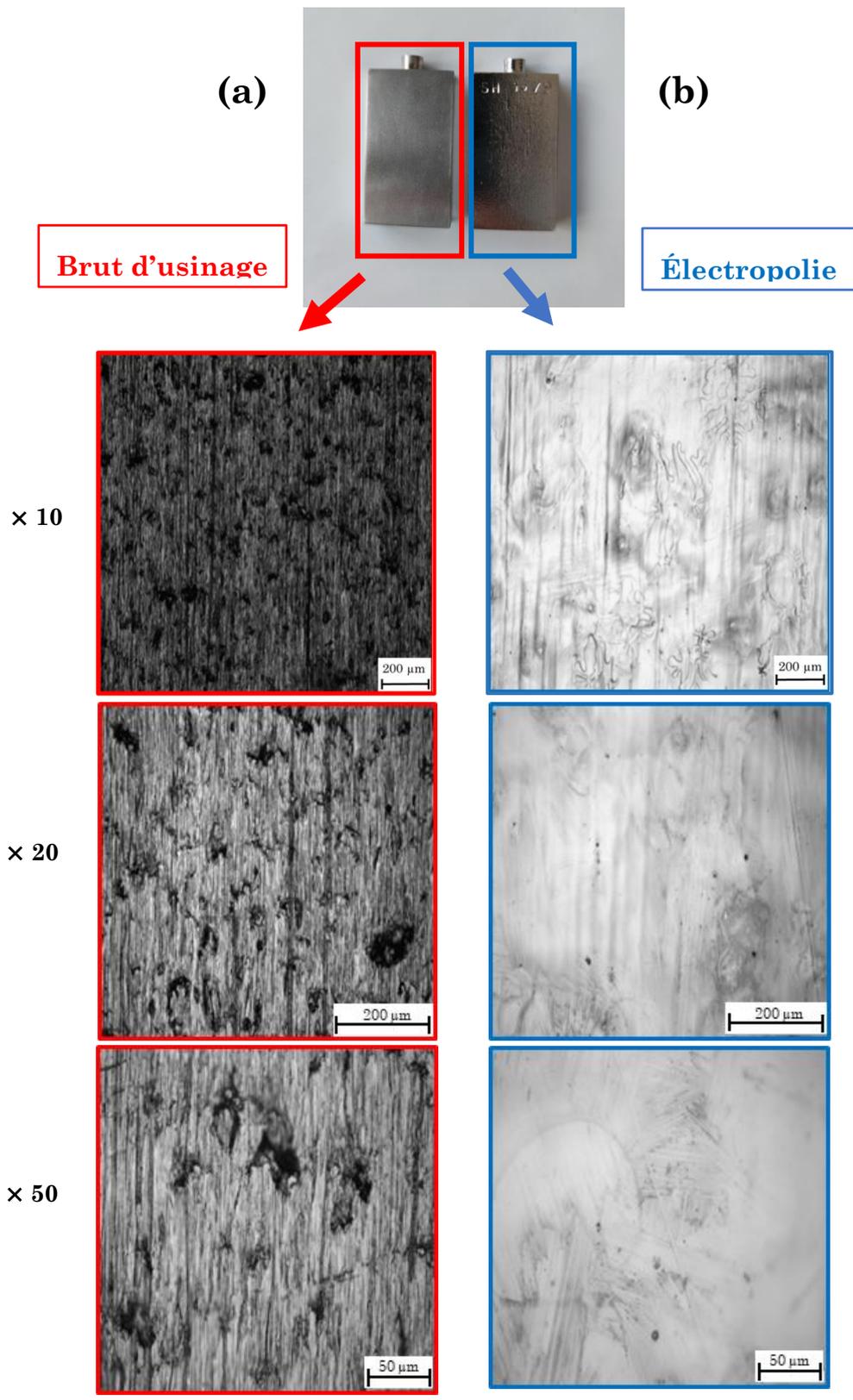


Figure 75 : Photos et clichés pris au microscope optique à différents grossissements de (a) l'éprouvette brute d'usinage et (b) l'éprouvette électropolie

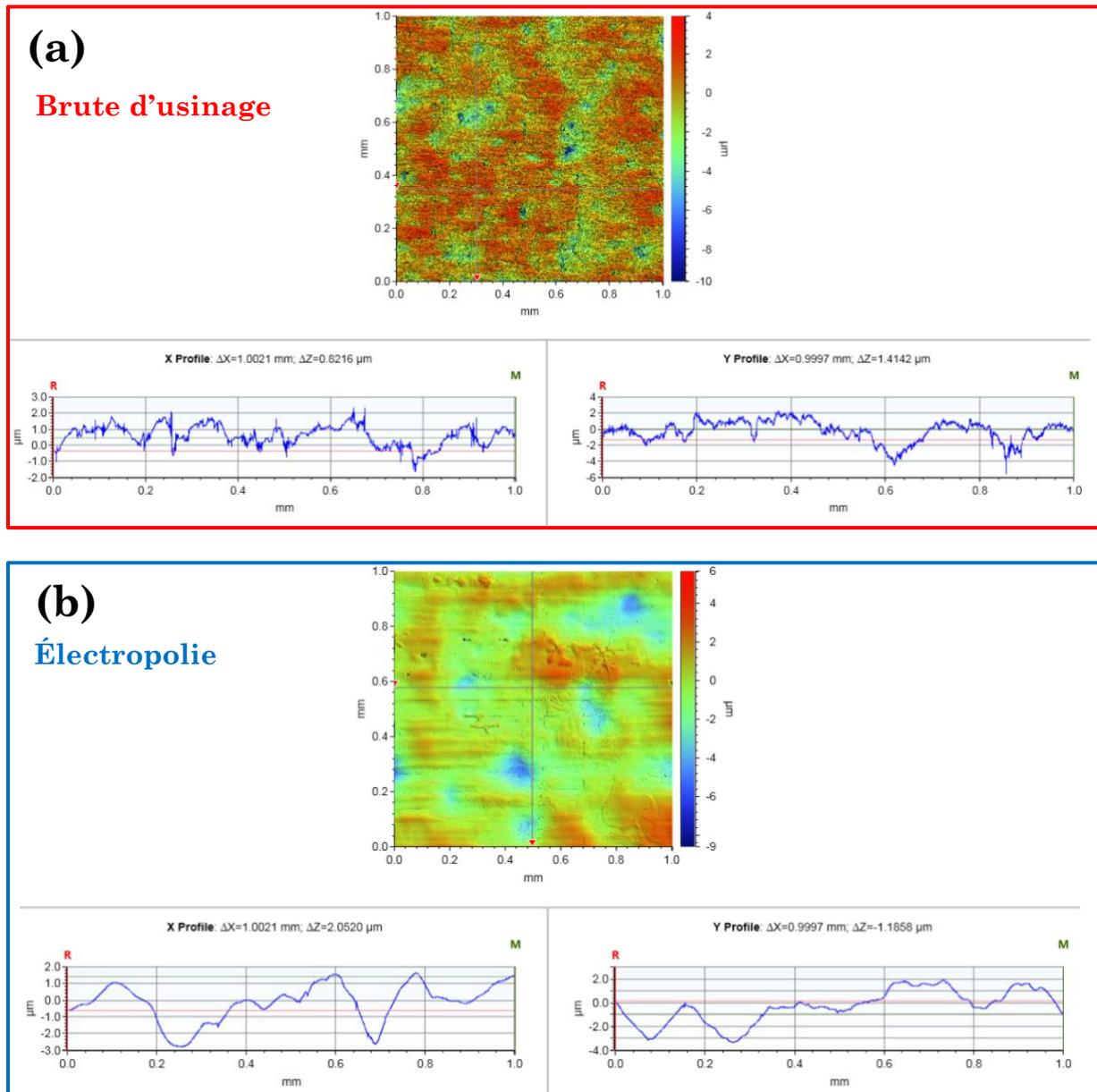


Figure 76 : Profils obtenus par interférométrie avec un objectif $\times 50$ (cartographie de $1 \times 1 \text{ mm}^2$) pour l'éprouvette (a) brute d'usinage et (b) électropolie

Le polissage électrochimique permet d'obtenir une rugosité, R_a , proche d'un polissage miroir, autour de 30 nm (les différences de relief macroscopiques ne sont pas prises en compte dans la détermination de R_a). De plus, la valeur de microdureté est abaissée aux alentours de 180 $\text{HV}^{0,1}$ au lieu de 280-300 $\text{HV}^{0,1}$ pour l'échantillon brut d'usinage ; elle est comparable avec celle d'un échantillon poli miroir. De cette manière, on s'assure que la couche d'écrouissage est bien éliminée.

Annexe 3 : Essais gravimétriques en condition isotherme et sous flux thermique

❖ Condition isotherme

Le but de ces expériences est de mesurer la perte de masse de l'acier (*i.e.* la vitesse de corrosion) en fonction du temps et de la température du milieu. Afin d'obtenir une meilleure statistique sur les valeurs de perte de masse, trois éprouvettes, polies miroir, sont immergées pendant 6 périodes consécutives de 48 h dans une solution de 2 L dans le milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ à diverses températures. Les mesures sont réalisées à $40 \text{ }^\circ\text{C}$, $60 \text{ }^\circ\text{C}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, $90 \text{ }^\circ\text{C}$ et $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Les thermocouples utilisés ont été préalablement vérifiés à l'aide d'une référence Pt100 sur la gamme de température étudiée.

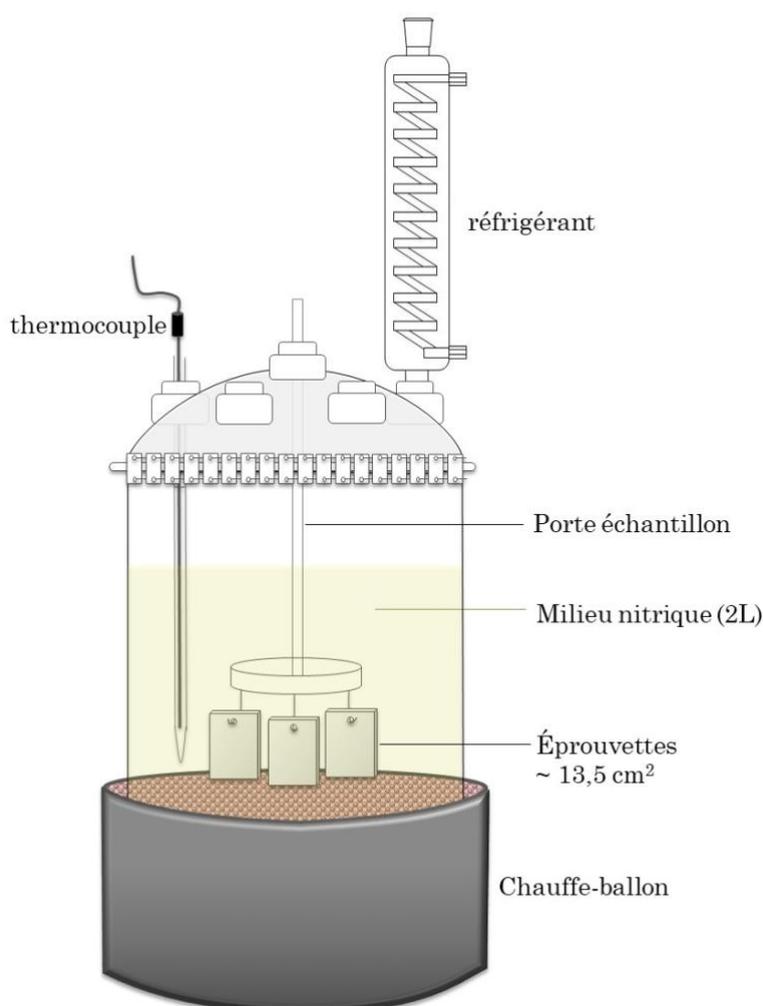


Figure 77 : Montage d'immersion des trois éprouvettes à une température donnée dans $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ en condition isotherme.

❖ *Condition sous flux thermique :*

Afin d'étendre l'étude en température au-delà de l'ébullition, des expériences de corrosion sous flux thermique ont été réalisées dans un dispositif dédié, appelé CONSTANSE (CORrosioN STudy under heaT trANSfEr) (**Figure 78**).

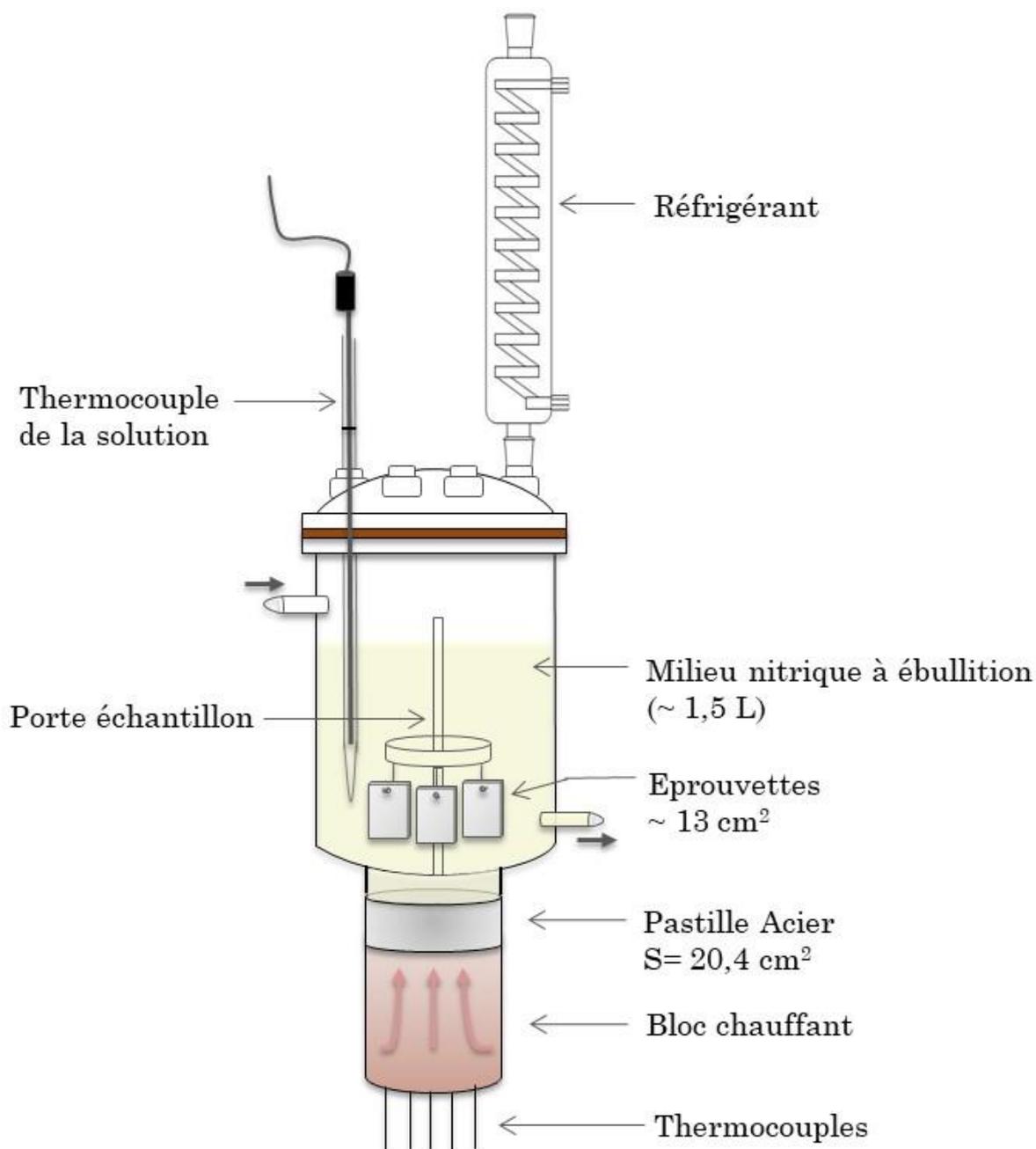


Figure 78 : Montage sous flux thermique CONSTANSE utilisé pour la réalisation des essais gravimétriques à 127 °C et 142 °C (température de paroi de la pastille) dans une solution en renouvellement $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ portée à ébullition (débit moyen = 1 L/h)

Le système est à pression atmosphérique et en reflux total. La particularité de ce montage réside dans sa capacité à chauffer l'échantillon d'acier, sous forme de pastille, au-delà de la température d'ébullition de la solution, température atteinte par l'utilisation conjointe de cordons chauffants entourant le réacteur en verre et d'un bloc chauffant placé au bas du réacteur auquel est superposée la pastille. La température de paroi de cette dernière en contact avec la solution est estimée via l'utilisation de thermocouples insérés en son sein.

La complexité de ce montage requiert des durées d'immersion plus longues afin de négliger l'impact de la période transitoire (temps de chauffe et d'atteinte de l'état stationnaire du système) sur la perte de masse. Ainsi, des immersions successives de 6 périodes d'une semaine sont réalisées à une température de paroi donnée (en l'occurrence 127 °C et 142 °C). Un renouvellement de la solution en continu est alors nécessaire pour limiter l'accumulation des produits de corrosion.

Trois éprouvettes plates similaires à celles utilisées en condition isotherme sont disposées à l'intérieur du réacteur et permettent d'obtenir parallèlement et indépendamment les valeurs de perte de masse à 107 °C (ébullition). Après immersion, les échantillons sont rincés à l'eau distillée pendant 10 min, puis nettoyés avec de l'éthanol, avant d'être séchés et pesés.

Annexe 4 : Dispositifs électrochimiques en condition isotherme et sous flux thermique

Un montage à trois électrodes comprenant une électrode de référence au sulfate mercurique Hg/Hg₂SO₄ (REF ou ESM), une contre électrode de platine (CE) et une électrode de travail (WE) en acier 1.4361 est utilisé pour étudier plus finement le comportement électrochimique du système acier/acide nitrique, que ce soit en condition isotherme (**Figure 79**) que sous flux thermique (**Figure 80**). La distinction entre les deux conditions repose essentiellement sur la géométrie de l'électrode de travail et le type de dispositif. Les acquisitions se font via un potentiostat VSP-Biologic piloté avec le logiciel EC-lab (v.11.36).

❖ Condition isotherme

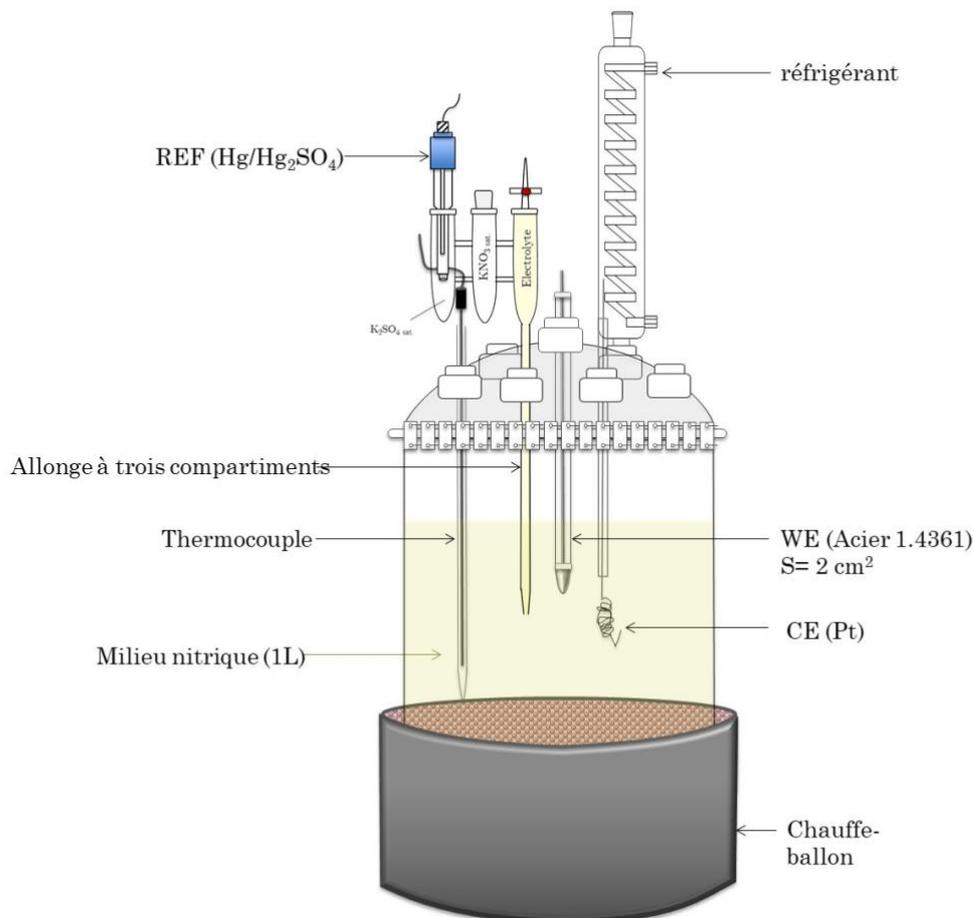


Figure 79 : Montage électrochimique pour les mesures en condition isotherme. Selon l'objectif des expériences, le choix de la surface de la WE peut varier entre 2 cm² et 18 cm²

❖ Condition sous flux thermique

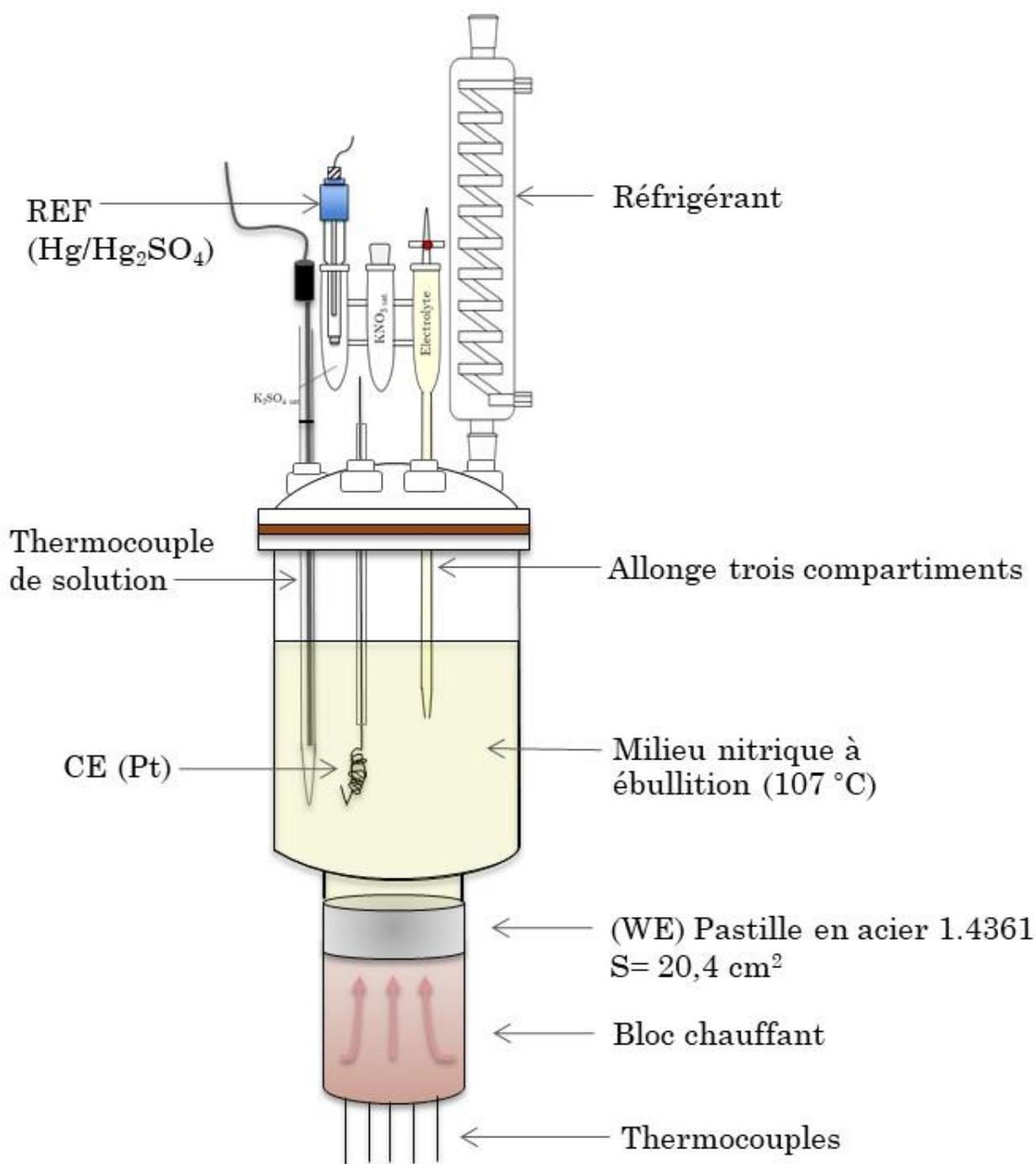


Figure 80 : Montage électrochimique adapté sur CONSTANSE pour les mesures sous flux thermique.

Annexe 5 : Principe et protocole des méthodes électrochimiques

❖ Voltamétrie linéaire (LSV)

Un suivi du potentiel libre d'une durée de 72 h est réalisé avant la mesure des courbes de polarisation. Cette durée permet d'atteindre l'état stationnaire du système pour l'ensemble des températures avant de procéder aux mesures électrochimiques. Les courbes de polarisations sont obtenues par voltamétrie linéaire avec un balayage lent de $0,2 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. La branche cathodique du matériau est d'abord mesurée en partant de $+0,030 \text{ V}/E_{oc}$ jusqu'à $-0,550 \text{ V}/\text{ESM}$. Ici, le potentiel libre E_{oc} correspond au potentiel de corrosion E_{corr} . Une durée d'au moins 10 h au potentiel libre est ensuite nécessaire pour s'assurer que le système retourne à sa valeur E_{corr} initiale. La branche anodique est ensuite enregistrée en partant, cette fois-ci, de $-0,030 \text{ V}/E_{oc}$ jusqu'à $+0,550 \text{ V}/\text{ESM}$. Les données brutes permettent ainsi de tracer la courbe semi-logarithmique, $\log i = f(E)$ présentée sur la **Figure 81.b**.

Le courant total correspond à la somme des courants cathodique et anodique. Dès que le potentiel appliqué est suffisamment éloigné du potentiel de corrosion tel que $E < -0,1 \text{ V}/E_{corr}$, le courant cathodique, correspondant à la réduction de l'électrolyte, est considéré comme majoritaire (branche cathodique). De manière analogue, le courant anodique attribué à l'oxydation du matériau est considéré majoritaire quand $E > +0,1 \text{ V}/E_{corr}$ sur la courbe verte (branche anodique).

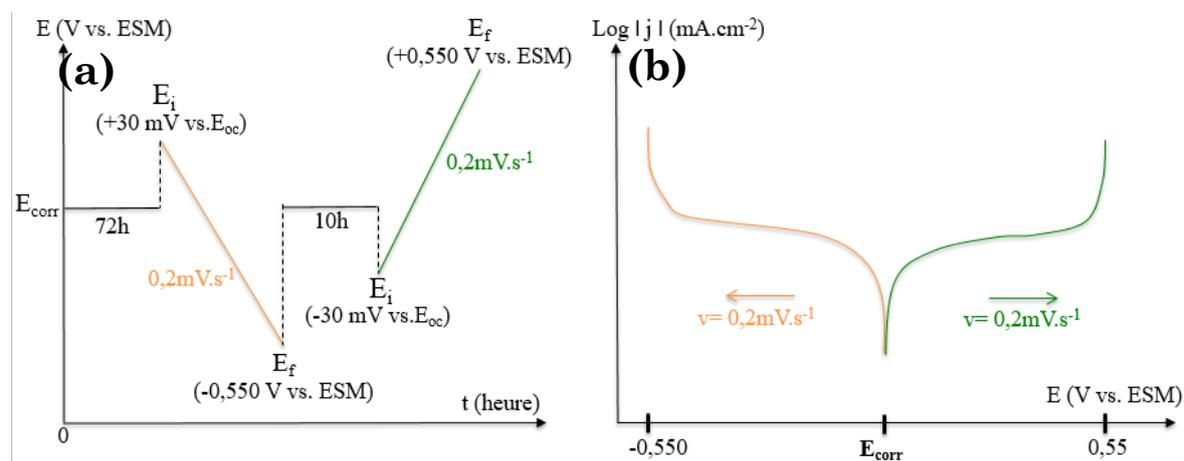


Figure 81 : (a) Motif de potentiel appliqué à une électrode d'acier 1.4361 (b) courbes de polarisation obtenues par application de ce motif de potentiel.

❖ Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Principe :

La spectroscopie d'impédance électrochimique permet l'analyse du comportement d'une interface électrochimique (électrode/électrolyte). Une perturbation sinusoïdale de faible amplitude de potentiel (ou courant) est appliquée à un point de polarisation et une réponse en courant (ou en potentiel) est enregistrée. Elle est réalisée à différentes pulsations ω (ou fréquences). À chacune d'elles est associée une fonction de transfert $Z(\omega)$ déterminée par le rapport du signal de sortie sur le signal d'entrée. Il s'agit d'une grandeur complexe possédant une phase φ et un module $|Z|$ qui se définit aussi par la somme de sa partie réelle et imaginaire telle que : $Z(\omega) = \text{Re}[Z(\omega)] + j \text{Im}[Z(\omega)]$. Il existe plusieurs représentations d'un diagramme d'impédance dont celle de Bode qui représente φ et $|Z|$ en fonction de la fréquence et celle de Nyquist qui trace la partie imaginaire en fonction de la partie réelle.

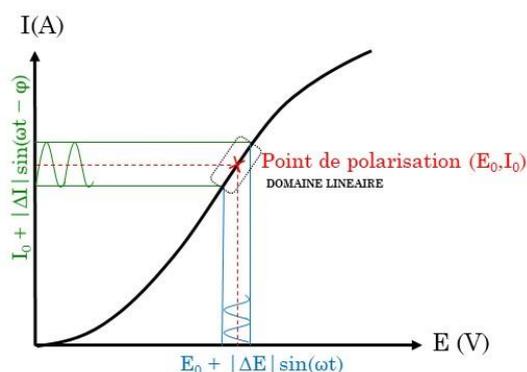


Figure 82 : Principe de la mesure d'impédance

Paramètres d'acquisition :

Les mesures ont été réalisées avec 7 points/décade sur une gamme de fréquences de 100 kHz à 1 mHz. L'acquisition est faite en deux temps : une première amplitude de 10 mV est appliquée entre 100 kHz et 10 mHz puis une seconde amplitude de 20 mV de 10 mHz à 1 mHz. Les spectres d'impédance sont ensuite vérifiés avec les relations de Kramers-Kronig (logiciel EC-Lab), qui recalculent la partie imaginaire à partir de la partie réelle pour chaque fréquence. L'acquisition d'impédance est réalisée à E_{corr} et à potentiels imposés (anodiques et cathodiques). Pour ces derniers, une chronoampérométrie est effectuée en amont pour atteindre un courant quasi-stationnaire avant de réaliser la mesure d'impédance.

Annexe 6 : Caractérisation de surface par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS)

Principe :

L'analyse avec un spectromètre XPS repose sur un effet photoélectrique. Ceci correspond à l'interaction entre le photon incident de la source émettrice de rayon X et les électrons du matériau lors de l'irradiation. Dans le cas où l'énergie du photon est supérieure à l'énergie de liaison de l'électron à son atome, l'électron peut alors être éjecté de son orbitale avec une certaine énergie cinétique. Ainsi, le bilan énergétique entre l'énergie du rayon X incident et l'énergie cinétique des photoélectrons mesurée permet de déduire l'énergie de liaison propre à chaque élément.

Protocole :

Les mesures sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de type Thermofisher Escalab 250 XI. Une source de rayon X monochromatique de type Al-K α d'une énergie de 1486,6 eV est utilisée. Une fois dans l'enceinte de l'appareil, une très légère érosion est effectuée à partir d'une source de cluster d'argon à faible énergie (4 keV avec 2000 atomes d'argon). Ce « nettoyage » permet d'avoir des résultats plus répétables en s'affranchissant de toute pollution de surface (notamment du carbone). Au moins trois analyses sur différentes zones de l'échantillon sont réalisées afin de s'assurer de son homogénéité. Le traitement des résultats se fait ensuite sur le logiciel commercial Advantage.

Annexe 7 : Principe et protocoles des techniques analytiques pour la qualification des produits d'oxydation et de réduction.

Pour l'étude, les espèces $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$, $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ et $\text{NO}_{(\text{g})}$, $\text{NO}_{2(\text{g})}$ et $\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$ sont considérés comme les produits d'oxydation et de réduction majeurs du système et font l'objet d'une quantification via différentes techniques analytiques.

❖ Méthode de Griess

Le dosage des ions nitreux est possible en faisant réagir les ions NO_2^- avec le réactif de Griess (GRIESS-ILOSVAYS, Merck KGaA). Un composé rose est alors formé et peut être dosé par spectroscopie UV-Vis (Cary 50, VARIAN). Ainsi, plus le milieu est concentré en NO_2^- et plus foncée sera la couleur rose de la solution à doser. Au préalable, une courbe d'étalonnage est réalisée entre $0,5 - 2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ à partir de la valeur d'absorbance maximale à 530 nm (**Figure 83**). Cette courbe est ensuite utilisée pour remonter à la concentration des solutions à doser.

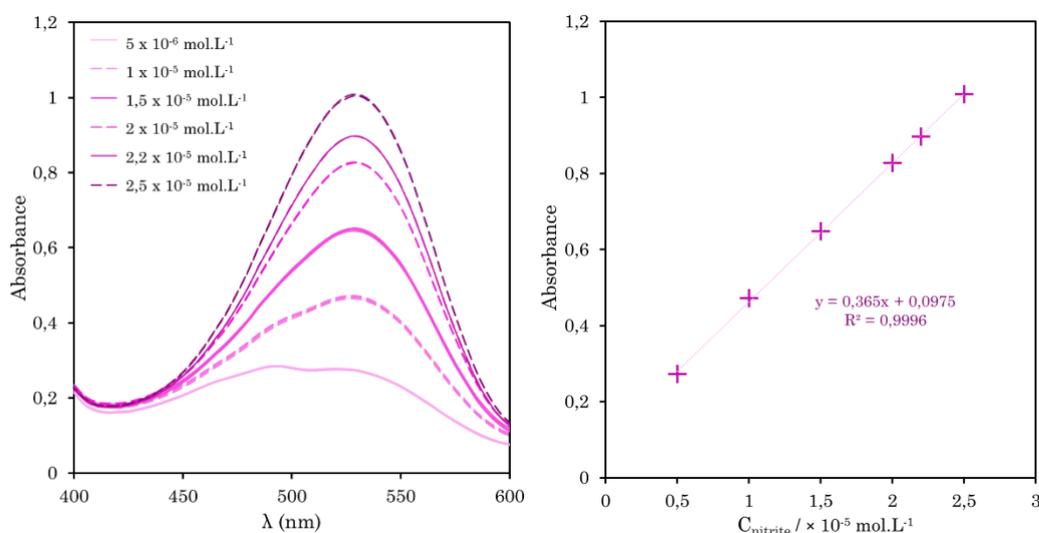


Figure 83 : (a) spectres UV-vis des différentes solutions étalons avec $\lambda_{\text{max}} = 530 \text{ nm}$. (b) droite d'étalonnage associée représentant l'absorbance en fonction de la concentration en nitrites.

Un volume de solution prélevée du réacteur ($< 2 \text{ ml}$) est directement mélangé au réactif de Griess commercial. Le mélange est ensuite laissé 24 h avant d'être dosé. Lorsque le milieu est trop concentré, une deuxième dilution doit être effectuée afin de ne pas être hors de la gamme d'étalonnage. Le facteur de dilution total durant

l'étude est utilisé pour calculer la concentration réelle en nitrites dans le réacteur au cours de l'expérience.

❖ **Spectrométrie de masse en phase gaz**

L'analyse des gaz NO_x est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse Omnistar™ (Pfeiffer) spécifique à l'analyse gaz et disposant d'un détecteur channeltron. Un suivi des rapports masse sur charge (m/z) 30, 44 et 46 est effectué en fonction du temps et correspondent respectivement aux espèces NO , N_2O et NO_2 . L'intensité du signal m/z , proportionnelle à la quantité de l'espèce associée, est exprimée en courant ionique. En parallèle, la pression dans l'enceinte du spectromètre (PKR) est également mesurée pendant l'analyse afin de s'assurer qu'une augmentation du courant ionique est bien liée à une production d'espèces NO_x et non à un changement de pression qui modifierait l'intensité du signal.

❖ **Spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-AES)**

Les analyses ICP-AES pour la quantification du Fe(III) en solution sont réalisées avec un SpectroBlue (Ametek) sur des volumes de 3 ml provenant de la solution du réacteur. L'évolution de la concentration du Fe(III) dissous en fonction du temps est obtenue lorsque -0,45 V/ESM et -0,6 V/ESM sont appliqués à l'acier dans le milieu d'étude à 80 °C et 107 °C.

Pour les analyses, le spectroblue possède une visée radiale et dispose d'une chambre de Scott en quartz et d'un nébuliseur de type crossflow en quartz également pour l'introduction de l'échantillon. Pour l'ionisation, les paramètres suivants ont été appliqués :

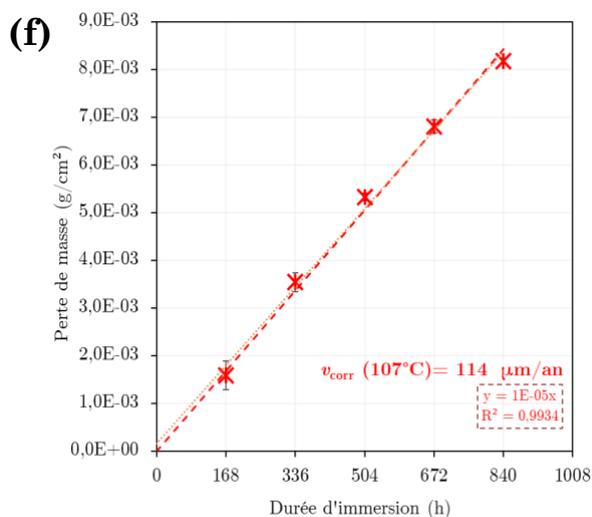
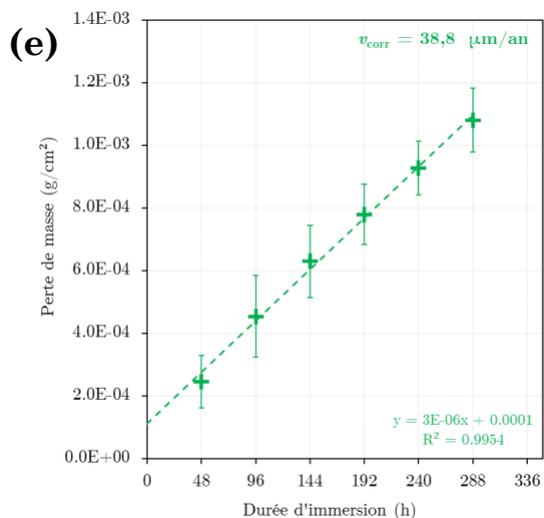
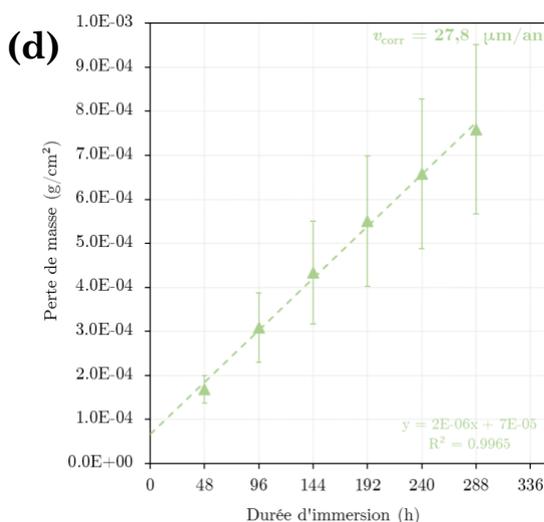
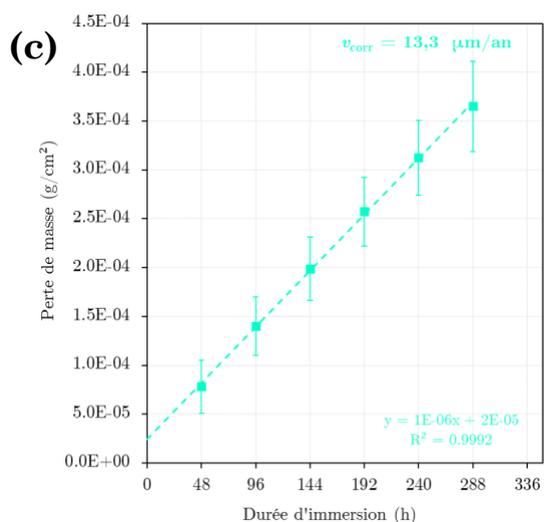
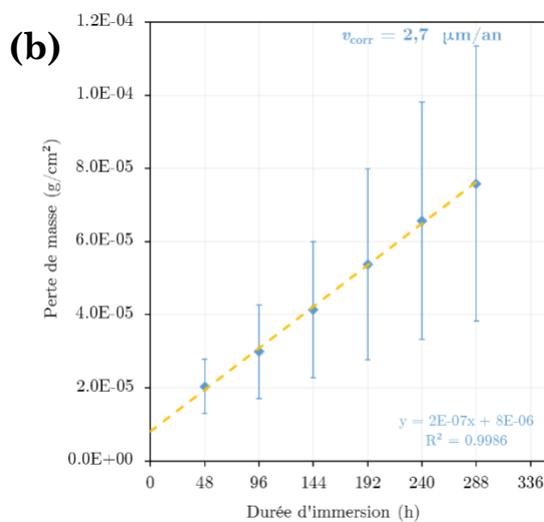
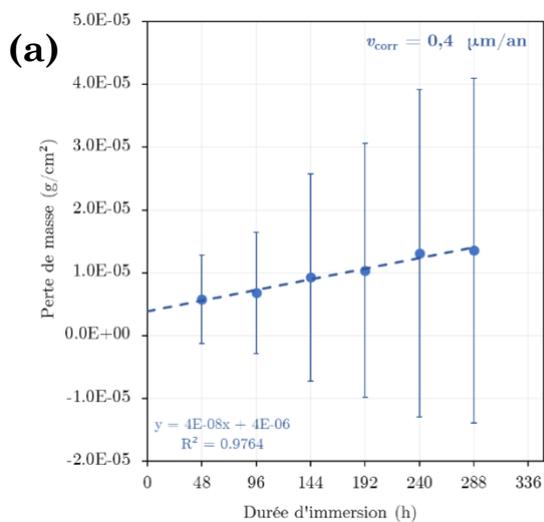
Puissance du plasma : 1450 W,

Débit gaz plasmagène : 12 L min^{-1} (pour créer le plasma)

Débit gaz auxiliaire : 1 L min^{-1}

Débit gaz du nébuliseur : 0,71 L min^{-1} (pour introduire l'échantillon).

Annexe 8 : Évolution de la perte de masse cumulée en fonction du temps d'immersion à (a) 40 °C, (b) 60 °C, (c) 80 °C, (d) 90 °C, (e) 100 °C et (f) $T_{éb}=107$ °C (éprouvettes immergées dans le dispositif FT)



REFERENCES

- [1] CEA, Le traitement-recyclage du combustible nucléaire usé, Le Moniteur, 2008.
- [2] Note technique : corrosion des évaporateurs concentrateurs de produits de fission de La Hague, ASN, 2016. <https://www.asn.fr/>.
- [3] R. Revellin, M. Lallemand, Transferts en changement de phase - Ébullition convective, (2020) 33.
- [4] B. Laurent, Compréhension du comportement en corrosion d'un acier austénitique inoxydable enrichi en silicium en milieu acide nitrique chaud et concentré, Ph.D. Thesis, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, 2017.
- [5] P. Fauvet, 19 - Corrosion issues in nuclear fuel reprocessing plants, in: D. Féron (Ed.), Nuclear Corrosion Science and Engineering, Woodhead Publishing, 2012: pp. 679–728.
- [6] V. Soares-Teixeira, Rapport de stage, CEA/DPC/SCCME/LECNA, 2018.
- [7] N. Gruet, B. Puga, O. Geneve, Mise à jour de l'expertise CEA sur la maîtrise du vieillissement des évaporateurs-concentrateurs des produits de fission de l'usine de la Hague, NT DPC/SCCME, CEA, 2019.
- [8] B. Laurent, Compréhension du comportement en corrosion d'un acier austénitique inoxydable enrichi en silicium en milieu acide nitrique chaud et concentré, Université de recherche Paris Sciences et Lettres, PSL, 2017.
- [9] H. Coriou, A. Desestret, L. Grall, J. Hochmann, Métallographie - Influence des additions de silicium sur la corrosion des aciers austénitiques au chrome-nickel dans les milieux nitriques contenant du chrome hexavalent., Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C. 254 (1962) 4467–4469.
- [10] H. Coriou, A. Desestret, L. Grall, J. Hochmann, Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux acides très oxydants. Influence de la teneur en Si de l'acier., Memoires Scientifiques Rev. Métallurg. 61 (1964) 177–183.
- [11] N. Ghiban', G. Cosmeleata, Structural aspect of the intergranular corrosion resistant of some silicon alloyed stainless steels, Metalurgia. 2 (1997) 19.
- [12] J.S. Armijo, B.E. Wilde, Influence of Si content on the corrosion resistance of austenitic

Fe-Cr-Ni alloys in oxidizing acids, *Corrosion Science*. 8 (1968) 649–664.

[13] A. Desestret, I. Epelboin, M. Froment, P. Guiraldenq, Sur la comparaison des facies D'attaque electrolytique et thermique D'aciers inoxydables austenitiques a teneur variable En Si, *Corrosion Science*. 8 (1968) 225–234.

[14] A. Camus, A. Desestret, M. Froment, P. Guiraldenq, 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*. 264 (1967) 425–428.

[15] O.V. Kasparova, Peculiarities of Intergranular Corrosion of Silicon-Containing Austenitic Stainless Steels, 40 (2004) 7.

[16] O.V. Kasparova, Y.V. Baldokhin, G.A. Kochetov, The Effect of Silicon on the Electronic Structure and Corrosion–Electrochemical Behavior of Austenitic Steels, 38 (2002) 8.

[17] A. Emery, corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques en milieu acide nitrique oxydant, Thèse de doctorat, Université PSL, 2020.

[18] R. Robin, F. Miserque, 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*. 375 (2008) 65–71.

[19] B. Beverskog, I. Puigdomenech, Revised pourbaix diagrams for chromium at 25–300 °C, *Corrosion Science*. 39 (1997) 43–57. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(97\)89244-X](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(97)89244-X).

[20] B. Laurent, N. Gruet, B. Gwinner, F. Miserque, K. Rousseau, K. Ogle, Dissolution and Passivation of a Silicon-Rich Austenitic Stainless Steel during Active-Passive Cycles in Sulfuric and Nitric Acid, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C892–C900.

[21] T. Honda, T. Yokosuka, Y. Arai, M. Sukekawa, Effect of silicon on intergranular corrosion of stainless steel in nitric acid solutions, *Corrosion* 97. (1997) 11.

[22] K.A. Connors, *Chemical Kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, John Wiley & Sons, 1990.

[23] E.M. Horn, Effects of temperature and concentration on the corrosion of austenitic stainless steels in nitric acid, *Metalurgia I Odlewnictwo*. 16 (1990) 189–201.

[24] S. Hasegawa, Effect of boiling phenomena on the corrosion of stainless steel (R-

SUS304ULC) in nitric acid solution containing chromium ions, Paper presented at 23rd International Conference on Nuclear Engineering: Nuclear Power - Reliable Global Energy, ICONE 2015, Chiba, Japan, 2015.

[25] R.D. Armstrong, G.E. Cleland, G.O.H. Whillock, Effect of dissolved chromium species on the corrosion of stainless steel in nitric acid, *Journal of Applied Electrochemistry*. 28 (1998) 1205–1211.

[26] S. Ningshen, U.K. Mudali, S. Ramya, B. Raj, Corrosion behaviour of AISI type 304L stainless steel in nitric acid media containing oxidizing species, *Corrosion Science*. 53 (2011) 64–70.

[27] P. Fauvet, P. Laghoutaris, N. Gruet, B. Puga, N. Cavalière, R. Robin, Bilan des études (2013-2016) sur la corrosion de l'acier Uranus S1N dans le cadre des évaporateurs de produits de fission, RT DPC/SCCME 16-919-A, CEA, 2016.

[28] A.O. Fisher, F.L. Whitney, Laboratory Methods for Determining Corrosion Rates Under Heat Flux Conditions, 15 (1959) 257t.

[29] R.J.L. Andon, R.C. Pemberton, J.G.N. Thomas, J.M. Harisson, S.E. Worthington, R.D. Shaw, Corrosion of stainless steel under heat transfer conditions in nitric acid, *Br. Corros. J.* 21 (1986).

[30] Hayashi S., Ojima H., Kawaguchi K., Shinohara M., Kawano T., Corrosion behavior of stainless steels under heat transfer condition in simulated solution of dissolver for FBR fuel reprocessing., *Journal of the Atomic Energy Society of Japan / Atomic Energy Society of Japan*. 31 (1989) 1273–1282.

[31] R.D. Armstrong, G.E. Cleland, G.O.H. Whillock, Effect of dissolved chromium species on the corrosion of stainless steel in nitric acid, *Journal of Applied Electrochemistry*. 28 (1998) 1205–1211.

[32] C. Kato, M. Yano, K. Kiuchi, K. Sugimoto, Effects of Heat-Transfer on Corrosion of Zirconium in a Boiling Nitric Acid Solution, *Corrosion Engineering*. 52 (2003) 15.

[33] F. Ueno, H. Shiraishi, S. Inoue, T. Motooka, C. Kato, M. Yamamoto, G. Uchiyama, Y. Nojima, S. Fujine, Study on Corrosion of Stainless Steel in Boiling Nitric Acid Under Heat Transfer Conditions, in: *ICONE20-POWER2012*, Anaheim, California, USA, 2012: pp. 355–362.

[34] S. Leistikow, H.V. Berg, Corrosion under heat transfer of the CrNi stainless steels in

azeotropic nitric acid, Metallurgy and Foundry Engineering. 18 (n.d.) 368–383.

[35] C. Kato, 4.19 - Corrosion in Nuclear Fuel Reprocessing Plants: Corrosion in Boiling Nitric Acid, in: R.J.M. Konings, R.E. Stoller (Eds.), *Comprehensive Nuclear Materials* (Second Edition), Elsevier, Oxford, 2020: pp. 528–563.

[36] J.B. Joshi, V.V. Mahajani, V.A. Juvekar, INVITED REVIEW ABSORPTION OF NOX GASES, *Chemical Engineering Communications*. 33 (1985) 1–92. <https://doi.org/10.1080/00986448508911161>.

[37] J. Pellé, Rôle du Fe(III) sur les mécanismes de réduction de l'acide nitrique concentré sur un matériau inerte et sur acier inoxydable riche en Si, Thèse, Sorbonne Université, 2020.

[38] C. Kato, K. Kiuchi, K. Sugimoto, Thermodynamic Study on Redox Reactions of Boiling Nitric Acid Solutions, *CORROSION ENGINEERING*. 52 (2003) 44–52.

[39] F. Balbaud Celerier, G. Sanchez, G. Santarini, G. Picard, Cathodic Reactions Involved in Corrosion Processes Occurring in Concentrated Nitric Acid at 100 °C, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2000 (2000) 665–674.

[40] D. Sicsic, F. Balbaud-Célérier, B. Tribollet, Mechanism of Nitric Acid Reduction and Kinetic Modelling, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2014) 6174–6184.

[41] E.L. Shock, 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*. 52 (1988) 2009–2036.

[42] E.L. Shock, D.C. Sassani, M. Willis, D.A. Sverjensky, Inorganic species in geologic fluids: Correlations among standard molal thermodynamic properties of aqueous ions and hydroxide complexes, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 61 (1997) 907–950.

[43] Ihsan. Barin, *Thermochemical data of pure substances*, Weinheim, Federal Republic of Germany: VHC, VCH, New-York, 1993.

[44] G. Schmid, Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure: III Mathematische Behandlung einer autokatalytischen Elektrodenreaktion 1. Ordnung, *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 65 (1961) 531–534.

[45] G. Schmid, J. Delfs, Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von

Salpetersäure zu salpetriger Säure II. Der galvanostatische Einschaltvorgang, Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 63 (1959) 1192–1197.

[46] G. Schmid, G. Krichel, Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure IV. Der potentiostatische Einschaltvorgang [1], Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie. 68 (1964) 677–688.

[47] K.J. Vetter, Über den enstellungsmechanismus des HNO₂/HNO₃ redoxpotentials, Z. Phys. Chem. (1950) 199–206.

[48] K.J. Vetter, Entgegnung auf die vorstehende Arbeit von G. Schmid über „Die autokatalytische Natur der kathodischen Reduktion von Salpetersäure zu salpetriger Säure“, Zeitschrift für Elektrochemie. 63 (1959) 3.

[49] R. Lange, Phénomènes de couplage acier 304L – platinoïdes dans les milieux de dissolution des combustibles usés, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2012.

[50] V.P. Razygraev, M.V. Lebedeva, S.A. Kabakchi, Certain characteristics of the cathodic reduction of nitric acid on a platinum electrode, Dokl. Phys. Chem. 288 (1986) 4–6.

[51] V.P. Razygraev, M.V. Lebedeva, S.A. Kabakchi, E.Y. Ponomareva, R.S. Balovneva, L.P. Lobanova, Features of cathode reduction of boiling solutions of nitric acid on a platinum electrode, J. Appl. Chem. USSR. 61 (1988) 71–79.

[52] V.P. Razygraev, M.V. Lebedeva, The effect of cathode material on nitric acid reduction kinetics, Prot Met Phys Chem Surf. 50 (2014) 833–840.

[53] F. Balbaud, Mécanisme de corrosion de l'acier inoxydable z3 cn 18. 10 en présence de condensats nitriques, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 1998.

[54] D. Sicsic, Modélisation thermodynamique et cinétique de la réduction de l'acide nitrique concentré, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, 2011.

[55] J. Pellé, N. Gruet, B. Gwinner, M.L. Schlegel, V. Vivier, On the role of Fe(III) ions on the reduction mechanisms of concentrated nitric acid, Electrochimica Acta. 335 (2020) 135578.

[56] V. Razygraev, R.S. Balovneva, M.V. Lebedeva, E.Y. Ponomareva, Kinetics of the reduction of nitric acid on stainless steels and alloys., Protection of Metals (English Translation of Zashchita Metallov). 26 (1990) 43–48.

[57] F. Balbaud, G. Sanchez, P. Fauvet, G. Santarini, G. Picard, Mechanism of corrosion of

AISI 304L stainless steel in the presence of nitric acid condensates, *Corrosion Science*. 42 (2000) 1685–1707.

[58] Y. Arai, T. Honda, Study on electrochemical reactions of stainless steel and dissolved species in nitric acid solutions, in: 1994: pp. 24–28.

[59] M. Benoit, Modélisation de la cinétique de réduction de l'acide nitrique concentré sur acier inoxydable 304L, Paris, Université Pierre et Marie Curie, 2016.

[60] R.C. Woodhouse, C. Boxall, R.J. Wilbraham, Nitric Acid Reduction on 316L Stainless Steel under Conditions Representative of Reprocessing, *ECS Transactions*. 53 (2013) 33–44.

[61] A. Camus, A. Desestret, M. Froment, P. Guiraldenq, 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*. 264 (1967) 425–428.

[62] C. Kato, M. Yano, K. Kiuchi, K. Sugimoto, Effects of Heat-Transfer on Corrosion of Zirconium in a Boiling Nitric Acid Solution, *Corrosion Engineering*. 52 (2003) 15.

[63] V. Vivier, M.E. Orazem, Impedance Analysis of Electrochemical Systems, *Chem. Rev.* 122 (2022) 11131–11168. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00876>.

[64] M. Benoit, C. Bataillon, B. Gwinner, F. Miserque, M.E. Orazem, C.M. Sánchez-Sánchez, B. Tribollet, V. Vivier, Comparison of different methods for measuring the passive film thickness on metals, *Electrochimica Acta*. 201 (2016) 340–347.

[65] M.G.S. Ferreira, M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, G. Goodlet, M.F. Montemor, A.M.P. Simões, Semiconducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and Alloy 600, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002).

[66] B. Laurent, N. Gruet, B. Gwinner, F. Miserque, K. Rousseau, K. Ogle, Dissolution and Passivation of a Silicon-Rich Austenitic Stainless Steel during Active-Passive Cycles in Sulfuric and Nitric Acid, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) C892–C900.

[67] G. Plante, Influence de divers oxydants et de traces d'ions sulfates sur la corrosion d'un acier austénitique au silicium en milieu nitrique, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences Serie C*. 264 (1967) 1743–1746.

[68] S. Hasegawa, T. Ebina, H. Tokuda, M. Inaguma, K. Hitomi, K. Ishii, S.-Y. Kim, Redox behavior of chromium on the corrosion of austenitic stainless steel (R-SUS304ULC) in 8 M

nitric acid solution, *Journal of Nuclear Science and Technology*. (2014) 1–11. <https://doi.org/10.1080/00223131.2014.962637>.

[69] Haruhiko Kajimura, H. Morikawa, H. Nagano, Formation mechanism of Cr⁶⁺ ions and their accelerating effect on the corrosion of stainless steel in high temperature concentrated nitric acid, *Corrosion Engineering*. 36 (1987) 636–642.

[70] P. Radhakrishnamurthy, P. Adaikkalam, pH-potential diagrams at elevated temperatures for the chromium/water system, *Corrosion Science*. 22 (1982) 753–773.

[71] E. Tcharkhtchi-Gillard, M. Benoit, P. Clavier, B. Gwinner, F. Miserque, V. Vivier, Kinetics of the oxidation of stainless steel in hot and concentrated nitric acid in the passive and transpassive domains, *Corrosion Science*. 107 (2016) 182–192.

[72] G.H. Kelsall, R.A. Williams, Electrochemical Behavior of Ferrosilicides (Fe_x Si) in Neutral and Alkaline Aqueous Electrolytes: I . Thermodynamics of Systems at 298 K, *Journal of The Electrochemical Society*. 138 (1991) 931. <https://doi.org/10.1149/1.2085750>.

[73] M. Keddam, J. -F. Lizee, C. Pallotta, H. Takenouti, Electrochemical Behavior of Passive Iron in Acid Medium: I . Impedance Approach, *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 2016–2024. <https://doi.org/10.1149/1.2116010>.

[74] J.O. Bockris, B.E. Conway, E. Yeager, R.E. White, eds., *Electrochemical Materials Science*, Springer US, Boston, MA, 1981. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4825-3>.

[75] E. Tcharkhtchi Gillard, Passivité et rupture de passivité de l'acier 304L en milieu acide nitrique concentré et chaud, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2014.

[76] A.J. Bard, L.R. Faulkner, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2nd ed, New York, 2001.

RESUME EN FRANÇAIS

Ce travail de thèse traite du comportement en corrosion de l'acier austénitique enrichi en Si (acier 1.4361) dans un milieu $2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ en fonction de la température et s'inscrit dans un cadre d'étude sur le vieillissement des matériaux constitutifs des installations de l'usine de la Hague.

La plage de température étudiée s'étend des conditions isothermes (de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $107 \text{ }^\circ\text{C}$, correspondant à l'ébullition de la solution, $T_{\text{éb}}$) aux conditions sous flux thermique avec une température de paroi de l'acier, T_p , supérieure à $T_{\text{éb}}$ (de $T_p=107 \text{ }^\circ\text{C}$ à $142 \text{ }^\circ\text{C}$).

Dans un premier temps, les résultats des essais montrent que la vitesse de corrosion de l'acier augmente avec la hausse de la température. Le processus de corrosion est un phénomène thermiquement activé suivant une loi d'Arrhenius de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ à l'ébullition. Au-delà, une rupture de la droite d'Arrhenius établie au condition isotherme est observée, certainement liée à l'ébullition du milieu.

Dans un second temps, les processus cathodiques et anodiques opérant sur l'acier ont donc été analysés séparément pour comprendre l'évolution de chacun en fonction de la température.

Des données sur le mécanisme anodique ont d'abord pu être collectées sur une large fenêtre de potentiel à l'aide de mesures électrochimiques (voltamétrie linéaire, chronoampérométrie), d'impédance, de caractérisation XPS ou encore par la réalisation d'une courbe anodique à $107 \text{ }^\circ\text{C}$.

Puis, la réduction de l'acide nitrique sur acier 1.4361 a été étudiée expérimentalement en couplant des mesures électrochimiques à des techniques analytiques (spectrométrie de masse en phase gaz, spectroscopie UV-vis). Ces dernières ont permis de suivre la formation des produits de réduction majoritaires $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ et $\text{NO}_{(\text{g})}$, $\text{NO}_{2(\text{g})}$ et $\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$ en fonction du potentiel à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ et $107 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats ont alors montré que deux mécanismes de réduction en fonction du potentiel existent. Aux potentiels réducteurs ($E < 0,3 \text{ V/ESM}$), le cycle autocatalytique de la réduction de l'acide nitrique a clairement été identifié sur l'acier 1.4361.

RESUME EN ANGLAIS

This thesis deals with the corrosion behavior of Si-enriched austenitic steel (stainless steel 1.4361) in a $2.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3 + 2.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ NaNO}_3$ medium as a function of temperature and contributes to studies on the aging of materials used in the La Hague plant.

The temperature range studied extends from isothermal conditions (from $40 \text{ }^\circ\text{C}$ to $107 \text{ }^\circ\text{C}$, corresponding to the boiling of the solution, T_{boiling}) to conditions under heat transfer with a surface temperature of the steel, T_{surf} , higher than T_{boiling} (from $T_{\text{surf}}=107 \text{ }^\circ\text{C}$ to $142 \text{ }^\circ\text{C}$).

In a first step, the test results show that the corrosion rate of the steel increases with increasing temperature. From $40 \text{ }^\circ\text{C}$ to boiling, the corrosion process is a thermally activated phenomenon according to the Arrhenius law. Beyond the boiling point, a break with the Arrhenius relation established at isothermal condition is obtained. This observation is probably the result of the boiling phenomenon.

In a second step, the cathodic and anodic processes operating on the steel were analyzed separately to understand the evolution of each as a function of temperature.

Data on the anodic mechanism were first collected over a large potential window using electrochemical measurements (linear voltammetry, chronoamperometry), impedance measurements, XPS characterization or by the means of an anodic curve at $107 \text{ }^\circ\text{C}$.

Then, the reduction of nitric acid on 1.4361 steel was studied experimentally by coupling electrochemical measurements to analytical techniques (gas phase mass spectrometry, UV-vis spectroscopy). The latter allowed to follow the formation of the major reduction products $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ and $\text{NO}_{(\text{g})}$, $\text{NO}_{2(\text{g})}$ and $\text{N}_2\text{O}_{(\text{g})}$ as a function of the potential at $80 \text{ }^\circ\text{C}$ and $107 \text{ }^\circ\text{C}$. The results show the presence of two reduction mechanisms as a function of potential. At reducing potentials ($E < 0.3 \text{ V/MSE}$), the autocatalytic cycle of nitric acid reduction is clearly identified on 1.4361 steel.