HAL
open science

CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU AQUEUX EN PRESENCE DE SELS DE TERRE RARE (Y, Ce, La)

T T M Tran, E M M Sutter

To cite this version:

T T M Tran, E M M Sutter. CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU AQUEUX EN PRESENCE DE SELS DE TERRE RARE (Y, Ce, La). COPROMET (Corrosion et Protection des Métalliques) 2008, Mar 2008, Hammamet (TUN), Tunisie. hal-04113811

HAL Id: hal-04113811

https://hal.science/hal-04113811

Submitted on 1 Jun 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.

CORROSION DE L'ACIER EN MILIEU AQUEUX EN PRESENCE DE SELS DE TERRE RARE (Y, Ce, La)

T.T.M. Tran*, *E.M.M. Sutter

Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques; CNRS, UPR15-LISE, 4 Place Jussieu, Paris, F-75005 France
et ENSCP, Laboratoire de Génie des Procédés Plasmas et Traitement de Surface ; EA 3492
11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05 FRANCE – Tel. : (33) 01 44 27 67 20 –
e-mail : mai-tran@enscp.fr, eliane-sutter@enscp.fr

Abstract

Dans ce travail, la corrosion d'un acier au carbone (A37) en présence d'ions de terre rare REM^{3+} (REM= Y, Ce, La) a été étudiée par la mesure de la résistance de polarisation R_p et par le tracé des courbes intensité – potentiel, dans une solution NaCl 0,5 M, à l'aide d'une électrode tournante à disque et en fonction de différents paramètres : présence d'oxygène dissous, vitesse de rotation de l'électrode, concentration en ions de terre rare. L'action de trois types d'ions REM(III) est discutée et comparée. Inhibiteurs efficaces à des concentrations comprises entre 10^{-4} et 10^{-3} M en milieu aéré, les ions REM(III) accélèrent la corrosion de l'acier dans certaines conditions (concentration élevée en REM(III), absence d' oxygène dissous). Cet effet est attribué à la réduction de l'eau ligand dans l'aqua-complexe $[REM(H_2O)_x]^{3+}$.

Mots clés : Steel, Rare earth elements, Polarization

1. Introduction

Dans le but de remplacer les chromates dans les couches de conversion par des revêtements à caractère moins toxique (revêtements « verts »), l'effet inhibiteur de corrosion des sels de terre rare (REM) sur les métaux (acier, zinc, aluminium) a été beaucoup étudié pendant la dernière décennie [1-4]. Il a été montré que la présence en solution de cations trivalents tels que Y^{3+}, Ce^{3+} ou La^{3+} conduit à la formation sur la surface métallique d'un film protecteur d'oxydes/hydroxydes hydratés complexes. Il est généralement admis que la présence d'un film contenant des composés de REM diminue la vitesse de réduction de l'oxygène sur les sites cathodiques à la surface métallique et, par conséquent, diminue la vitesse de corrosion du métal. Cependant, des études récentes en présence d'yttrium [5-6] ont mis en évidence son effet accélérateur de corrosion dans certaines conditions, car la réduction de l'eau dans l'aqua-complexe $[Y(H_2O)_n]^{3+}$, qui peut constituer une deuxième réaction cathodique, devient significative dans ces cas. La réaction de réduction de l'eau ligand a été également constatée dans le cas de cérium et de lanthane [7].

Dans ce travail, afin d'approfondir la compréhension de l'action inhibitrice des ions de terre rare, la corrosion d'un acier au carbone (A37) en présence d'ions Y^{3+}, Ce^{3+} et La^{3+} a été étudiée par la mesure de la résistance de polarisation R_p et par le tracé des courbes intensité – potentiel i(E) dans la solution NaCl 0,5 M à l'aide d'une électrode tournante à disque en fonction de différents paramètres : présence d'oxygène dissous, vitesse de rotation de l'électrode, concentration en ions de terres rares.

2. Expérimental

Les essais électrochimiques ont été réalisés à température ambiante dans une cellule contenant trois électrodes. L'électrode auxiliaire est constituée d'une plaque de platine. Les potentiels E sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel Hg/Hg_2Cl_2 à solution saturée en KCl, ECS, (E = 0,241 V / ESH). Le métal utilisé dans cette étude est un acier au carbone A37. L'électrode de travail est un disque d'acier de 0,2 cm^2 de surface adapté sur un dispositif tournant (type BM - EDI101, RADIOMETER), dont la vitesse de rotation Ω peut varier de 0 à 5000 tours par minute ($tr.min^{-1}$). Avant l'essai, la surface de l'électrode de travail est polie mécaniquement à l'aide de papiers abrasifs de carbure de silicium SiC jusqu'à la granulométrie 1200, nettoyée aux ultra-sons dans l'acétone et séchée à l'air comprimé. Les essais ont été réalisés dans des solutions NaCl de concentration 0,5 $mol.L^{-1}$ (pH = 5,8) contenant du nitrate d'yttrium, de lanthane ou de cérium de grande pureté (SIGMA - ALDRICH).

Les mesures voltampérométriques sont effectuées à l'aide d'une interface électrochimique (Potentiostat/Galvanostat Model 263A, EG &G PRINCETON APPLIED RESEARCH) pilotée par le logiciel SOFTCORR développé par EG &G PRINCETON APPLIED RESEARCH. Les courbes intensité – potentiel i(E) anodiques et cathodiques sont tracées séparément, à partir du potentiel de corrosion $E_{i=0,}$ avec une vitesse de balayage en potentiel égale à 1 $mV.s^{-1}$. Les mesures de la résistance de polarisation R_p sont effectuées autour de $E_{i=0}$ (± 10 mV) avec une vitesse de balayage en potentiel de 0,1 $mV.s^{-1}$. Les courbes ont été enregistrées après deux heures d'immersion de l'électrode en solution, le temps nécessaire pour obtenir des valeurs quasi-stationnaires du potentiel de corrosion.

La couche de produits de corrosion formée à la surface de l'acier au cours de l'essai de corrosion a été examinée au microscope électronique à balayage (MEB) de modèle S2500 Hitachi, équipé d'un dispositif d'analyse X par dispersion d'énergie (EDX). Toutes les analyses ont été réalisées avec une énergie d'excitation de 20 keV.

3. Résultats et Discussion

3.1. Comportement cathodique de l'acier en présence d'ions REM(III)

Des courbes de polarisation cathodiques typiques d'une électrode tournante A37 (Ω = 1000 rpm), obtenues en solution NaCl 0,5 M en présence d'ions Y^{3+}, sont représentées sur la figure 1. En milieu aéré, en l'absence de Y(III), la densité de courant, due à la réduction de l'oxygène dissous, réaction (1), contrôlée par la diffusion de ce dernier, reste sensiblement constante jusqu'à –1,2 V. L'augmentation du courant à des potentiels plus négatifs que –1,2 V est due à la réduction de l'eau, réaction (2).

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^- \quad (1)$$

$$H_2O + 1e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + OH^- \quad (2)$$

En présence de 5.10^{-3} M Y(III), on distingue 4 domaines de potentiels sur les courbes i(E) cathodiques :

- dans le domaine I (-0,75 V < E < -0,60 V), le plateau diffusionnel de l'oxygène est moins étendu avec un courant limite plus faible que celui enregistré en l'absence de Y(III),

- dans le domaine II (-0,75 V < E < -0,95 V), le courant augmente avec une pente $\Delta E/\Delta \log i$ égale à 0,12 $V.dec^{-1}$
- le domaine III ((-0,95 V < E < -1,3 V) est caractérisé par un palier de courant d'intensité élevée, de l'ordre de 10^{-2} $A.cm^{-2}$
- à des potentiels plus négatifs que –1,3 V (région IV), le comportement de l'acier étant le même en l'absence qu'en présence d'ions Y(III), le courant peut être attribué à la réduction du solvant aqueux conformément à la réaction (2).

La comparaison entre les courbes de polarisation cathodiques de l'acier tracées en présence d' ions Ce^{3+}, La^{3+} ou Y^{3+} (Fig. 2) montre un comportement identique dans les trois cas.

L'augmentation du courant et la présence du plateau diffusionnel dans les régions II et III ont été attribuées [5, 7] à la réduction de l'eau ligand dans l'aqua-complexe de terre rare $[REM(H_2O)_x]^{3+}$ (réaction (3)) et à la diffusion de ce dernier.

$$[REM(H_2O)\ x]^{3+} + 3e^- \rightleftarrows [REM(H_2O)_{x-3}]^{3+} + 3/2\ H_2 + 3\ OH^- \qquad (3)$$

Ainsi, en présence d'ions REM(III) en solution, la réduction de l'eau ligand (réaction (3)) est une deuxième réaction cathodique à prendre en compte, en plus de la réduction de l'oxygène dissous, dans le processus de corrosion de l'acier.

3.2. Détermination de la vitesse de corrosion de l'acier en présence d'ions REM(III)

La figure 3 représente la morphologie de l'acier (Ω = 1000 rpm) après 2 h d'immersion en solution NaCl 0,5 M aérée, en l'absence ou en présence de 10^{-3} M de Y^{3+}, Ce^{3+} ou La^{3+}. En l'absence d'inhibiteurs (Fig. 3, A), la surface de l'acier est recouverte d'une couche épaisse de produits de corrosion alors qu'en présence des ions REM(III) elle n'est pas fortement attaquée, la couche de produits de corrosion étant suffisamment mince pour laisser apparaître les traits de polissage (fig. 3, B - D). Ces observations confirment qu'en présence d'oxygène dissous, les ions de terre rare inhibent la corrosion de l'acier. En outre l'analyse élémentaire par EDX met en évidence la présence de terre rare dans la couche, résultat de la précipitation de composés de terre rare à la surface de l'acier, à partir de la solution.

La vitesse de corrosion de l'acier en fonction de différents paramètres (vitesse de rotation de l'électrode, concentration en ions REM(III), présence d'oxygène dissous) est quantifiée par la mesure de la résistance de polarisation R_p du métal. L'efficacité de l'inhibition ou le taux de protection τ du métal est calculée par la relation (4) :

$$\tau = \frac{(i_{corr})_s - (i_{corr})_i}{(i_{corr})_s} = \frac{(R_p)_i - (R_p)_s}{(R_p)_i} \qquad (4)$$

où $(i_{corr})_s$, $(R_p)_s$ et $(i_{corr})_i$, $(R_p)_i$ sont le courant de corrosion et la résistance de polarisation du métal respectivement en l'absence et en présence de l'inhibiteur

3.2.1. Influence de la vitesse de rotation Ω de l'électrode

L'évolution du courant limite diffusionnel de l'oxygène $i_l(O_2)$ et celle de la résistance de polarisation R_p de l'acier en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode sont représentées sur la figure 4. En l'absence d'inhibiteur, la relation $i_l(O_2)$ - $\Omega^{1/2}$ est linéaire dans tout le domaine de Ω étudié (250 - 2000 rpm). La valeur de R_p est inversement proportionnelle à $\Omega^{1/2}$ pour $\Omega \leq 1000$ rpm, puis se stabilise à 100 Ω cm^{-2} pour des vitesses de rotation plus élevées. Cela signifie qu'en l'absence d'inhibiteur, la vitesse de corrosion de

l'acier est sous contrôle diffusionnel pour des vitesses de rotations faibles ($\Omega \leq 1000$ rpm), mais que le contrôle devient mixte pour $\Omega > 1000$ rpm.

En présence de 5.10^{-3} mol L^{-1} de Y^{3+}, le courant limite $i_l(O_2)$ et la résistance de polarisation R_p de l'acier ne sont pas sensibles à la variation de Ω. La vitesse de corrosion de l'acier n'est alors plus déterminée par la diffusion de l'oxygène dans la solution mais probablement par sa diffusion à travers la couche de produits de corrosion. De manière générale, les valeurs des coefficients de diffusion à travers une couche solide étant plus faibles que celles caractérisant une diffusion à travers un liquide [8], on peut attribuer la diminution de la vitesse de corrosion en présence de terre rare à la diminution du coefficient de diffusion de l'oxygène.

3.2.2. Influence de la concentration en ions de terre rare

On constate que l'effet inhibiteur des ions REM(III) commence à se manifester à partir de 2.10^{-5} M pour Ce(III) et La(III), et à partir de 5.10^{-5} M dans le cas de Y(III). Cependant, l'efficacité inhibitrice ne varie pas de façon monotone avec la concentration en ions REM(III). La figure 5 représente des courbes de polarisation de l'acier obtenues à différentes concentrations de Ce^{3+}. Le courant de corrosion de l'acier diminue lorsque la concentration de Ce^{3+} augmente de 5.10^{-5} à 10^{-4} M grâce à l'inhibition de la réduction de l'oxygène. Cependant, la corrosion redevient plus importante pour une concentration de 10^{-2} M de Ce^{3+}.

L'analyse de l'évolution du courant limite $i_l(O_2)$ et de celle de R_p en fonction de la concentration en ions de terre rare dans le domaine de $10^{-5} – 10^{-2}$ M (fig. 6) montre que :

- Les évolutions $i_l(O_2) – [REM^{3+}]$ et $R_p – [REM^{3+}]$ sont similaires pour les trois terres rares
- Les courbes $i_l(O_2) – [REM^{3+}]$ et $R_p – [REM^{3+}]$ comprennent 3 domaines de concentrations :
  - le 1er domaine ($[REM^{3+}] < 10^{-4}$ M) est caractérisé par une augmentation rapide de l'efficacité inhibitrice des ions terres rares (diminution de $i_l(O_2)$, augmentation de R_p), le taux de protection τ, calculé selon (4), passant de 0 à 95 - 98%,
  - dans le 2ème domaine ($10^{-4} – 10^{-3}$ M) l'efficacité inhibitrice des ions REM(III) est maximale et stable, le courant limite $i_l(O_2)$ et la résistance de polarisation R_p restant sensiblement constants,
  - dans le 3ème domaine ($10^{-3} – 10^{-2}$ M), l'efficacité inhibitrice diminue rapidement (diminution de R_p, augmentation légère de $i_l(O_2)$). L'effet est le plus net dans le cas de l'yttrium.

La diminution de l'efficacité inhibitrice à fortes concentrations en ions REM(III) est expliquée par la contribution de la deuxième réaction cathodique, c'est à dire par la réduction de l'eau ligand dans l'aqua-complexe de terre rare $[REM(H_2O)_x]^{3+}$ (réaction (3)) qui se produit à des potentiels de plus en plus positifs lorsque la concentration des ion REM(III) augmente. En effet, il a été montré [7] que le potentiel E_p pour lequel la réaction (3) démarre dépend de la nature des ions REM(III) et de leur concentration, que E_p diminue dans l'ordre : $E_Y > E_{Ce} > E_{La}$ et qu'il est une fonction linéaire du logarithme de la concentration des ions REM(III) selon:

pour Y(III) : $E_Y = 0{,}094 \log[Y^{3+}] – 0{,}523$ (5)

pour Ce(III) : $E_{Ce} = 0{,}086 \log[Ce^{3+}] – 0{,}594$ (6)

pour La(III) : $E_{La} = 0{,}083 \log [La^{3+}] – 0{,}645$ (7)

3.2.3. Influence de la présence de O_2 en solution – Milieux aéré et désaéré

En l'absence d'inhibiteurs, la désaération de la solution fait baisser fortement la vitesse de corrosion de l'acier : le potentiel de corrosion E_{corr} se déplace vers des valeurs plus négatives et la résistance de polarisation R_p du métal augmente d'un facteur d'environ 40 (de 110 $\Omega.cm^2$ en solution NaCl 0,5 M aérée à 4200 $\Omega.cm^2$ en milieu désaéré (tableau 1)).

En présence d'ions REM^{3+}, l'absence d'oxygène dissous n'a plus d'effets bénéfiques pour la protection de l'acier. En effet, pour les trois terres rares et pour les deux concentrations étudiées, 10^{-3} et 5.10^{-3} M, la vitesse de corrosion de l'acier en l'absence de l'oxygène est plus élevée qu'en sa présence. Simultanément, la résistance de polarisation R_p du métal en solution désaérée est plus faible que celle mesurée en milieu aéré (tableau 1). La vitesse de corrosion est encore amplifiée avec l'augmentation de la concentration des ions REM^{3+}, notamment dans le cas de l'yttrium.

Ainsi, l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'acier constatée en milieu désaéré est due au déplacement du potentiel de corrosion E_{corr} du métal vers des valeurs plus négatives, où la réduction de l'eau ligand dans l'aqua-complexe $[REM(H_2O)_x]^{3+}$ peut se produire. Dans ce cas, l'acier ne se corrode pas par action de l'oxygène dissous, mais principalement par action de l'aqua-complexe de terre rare.

4. Conclusion

La corrosion de l'acier au carbone (A37) en présence d'ions Y^{3+}, Ce^{3+} et La^{3+} a été étudiée par la mesure de la résistance de polarisation R_p et par le tracé des courbes intensité – potentiel dans la solution NaCl 0,5 M en fonction de différents paramètres : présence de l'oxygène dissous, conditions hydrodynamiques du milieu, concentration des ions terres rares. Les trois ions Ce^{3+}, La^{3+} et Y^{3+} ont un comportement similaire. L'action inhibitrice des terres rares est expliquée par le ralentissement de la diffusion de l'oxygène causé par la présence d'un film contenant des composés de terre rare, à la surface métallique. L'effet inhibiteur commence à se manifester à partir de la concentration égale à 2.10^{-5} M. Le taux de protection augmente avec la concentration des ions REM(III) et atteint 95 – 98% dans le domaine de concentration 10^{-4} – 10^{-3} M. Dans certaines conditions (concentration élevée de REM(III), absence de l'oxygène dans la solution), les ions REM(III) accélèrent la corrosion de l'acier par la réduction de l'eau ligand dans leur aqua-complexe $[REM(H_2O)_x]^{3+}$.

Références

1. K. Aramaki, *Corros. Sci.*, **43** (2001) 1573
2. S. Böhm, R. Greef. H.N. McMurrray, SM Powell, D.A. Worsley, *J. Electrochem.Soc.,* **143** (1996) 147
3. M.A. Arenas, J.J. de Damborenea, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 3693
4. M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G.S. Ferreira, *Progr.Org. Coat.*, **44** (2002) 111
5. M. Tran, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) B83
6. M. Tran, D. Mohammedi, C. Fiaud, E.M.M. Sutter, *Corros. Sci.*, **48** (2006) 4257
7. M. Tran, P. Dubot, E.M.M. Sutter, *Int. J. Hydrogen Energy*, sous presse
8. F.J. Presuel-Moreno, M.A. Jakab, and J.R. Scully, *J. Electrochem. Soc.***152** (2005) B376

Tableau 1 : Valeurs moyennes de E_{corr} et de R_p de l'acier A37 (Ω = 1000 rpm) mesurées après 2 h d'immersion en solution NaCl 0,5 M en présence des ions REM(III)

REM^{3+}		Solution aérée		Solution désaérée	
Nature	**$[REM^{3+}]$/M**	**E_{corr} (V/ECS)**	**R_p (Ω.cm^2)**	**E_{corr} (V/ECS)**	**R_p (Ω.cm^2)**
	0	-0,60	110	-0,75	4200
Y	10^{-3}	-0,55	2220	-0,67	1790
Y	5.10^{-3}	-0,57	1120	-0,64	590
Ce	10^{-3}	-0,55	2220	-0,67	2030
Ce	5.10^{-3}	-0,57	2100	-0,64	1430
La	10^{-3}	-0,55	1980	-0,68	2170
La	5.10^{-3}	-0,55	1870	-0,65	1590

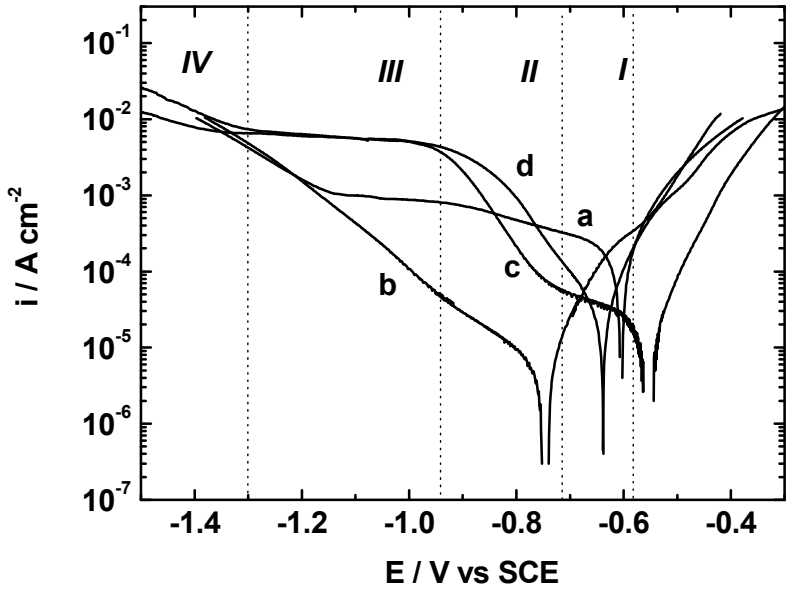

Fig. 1: Courbes intensité – potentiel ((v = 1mV s^{-1}) d'une électrode tournante (Ω = 1000 rpm) d'acier A37 en solution NaCl 0,5 M : (a) aérée sans yttrium, (b) désaérée sans yttrium, (c) aérée avec 5.10^{-3} M Y(III), (d) désaérée avec 5 10^{-3} M Y(III).

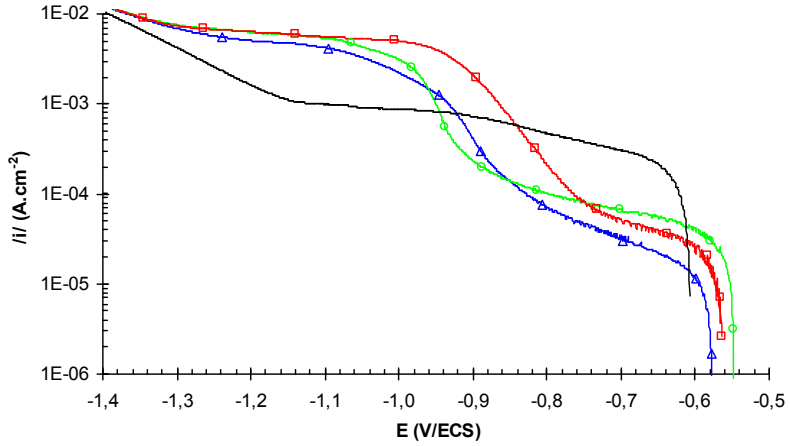

Fig. 2 : Courbes intensité – potentiel cathodiques tracées sur l'acier A37 (Ω = 1000 rpm) en solution 0,5 M NaCl aérée en l'absence (—) ou en présence de 5.10^{-3} M de Y^{3+} (−□−), de Ce^{3+} (−Δ−) ou de La^{3+} (−○−).

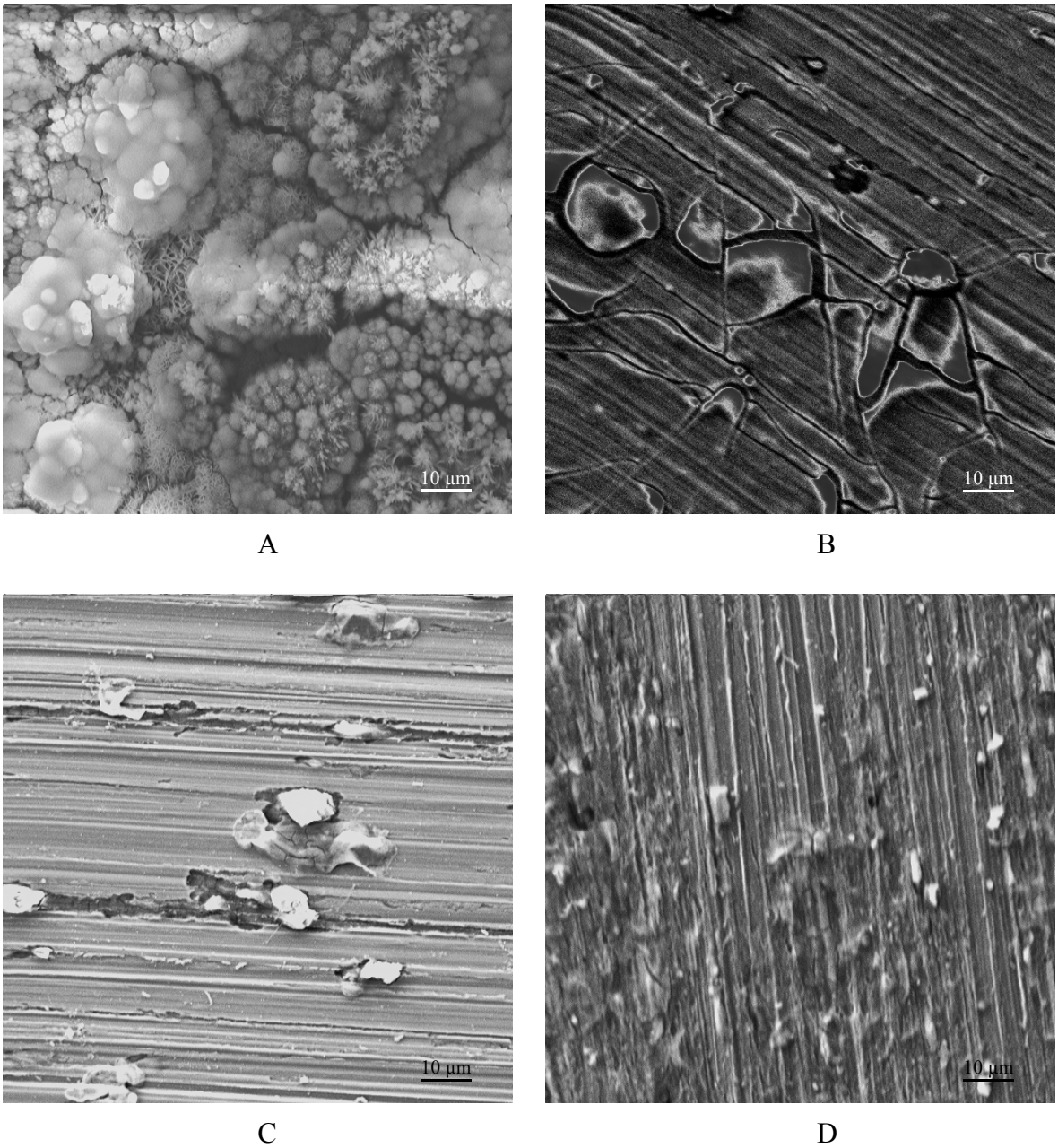

Fig. 3 : Morphologie de la surface d'une électrode tournante (Ω = 1000 rpm) d'acier A37 après 2 h d'immersion au potentiel libre de corrosion en solution NaCl 0,5 M aérée en l'absence (A) ou en présence de 10^{-3} M de Y^{3+} (B), Ce^{3+} (C) ou La^{3+} (D).

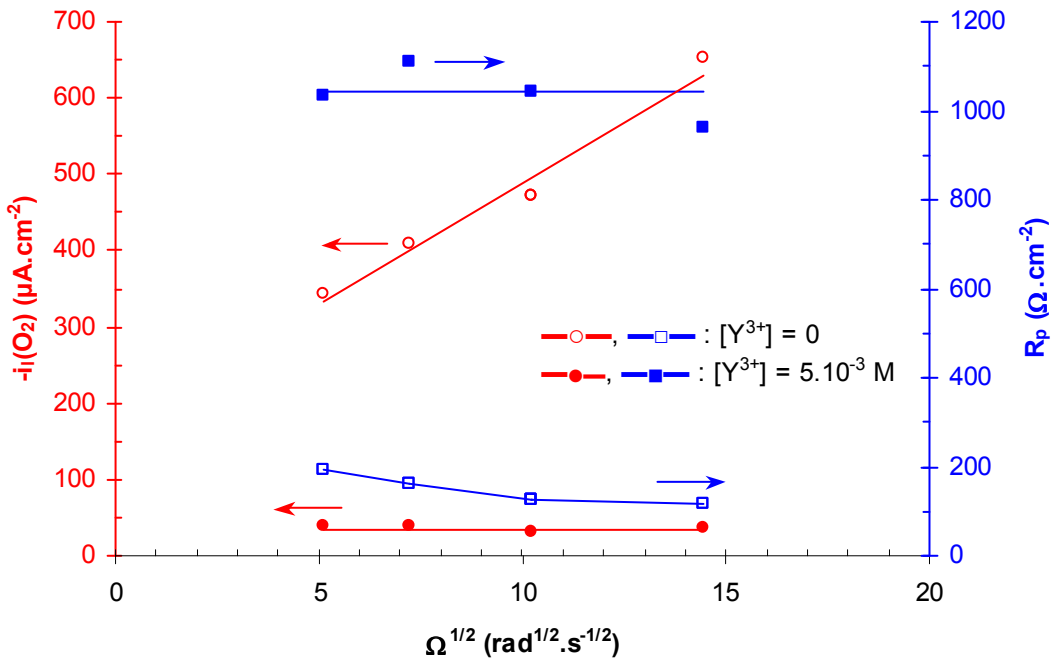

Fig. 4 : Courant limite de diffusion de l'oxygène $i_l(O_2)$ et Résistance de polarisation R_p d'une électrode tournante A37 en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation $\Omega^{1/2}$ de l'électrode - Solution NaCl 0,5 M aérée en l'absence ou en présence de 5.10^{-3} M de Y(III)

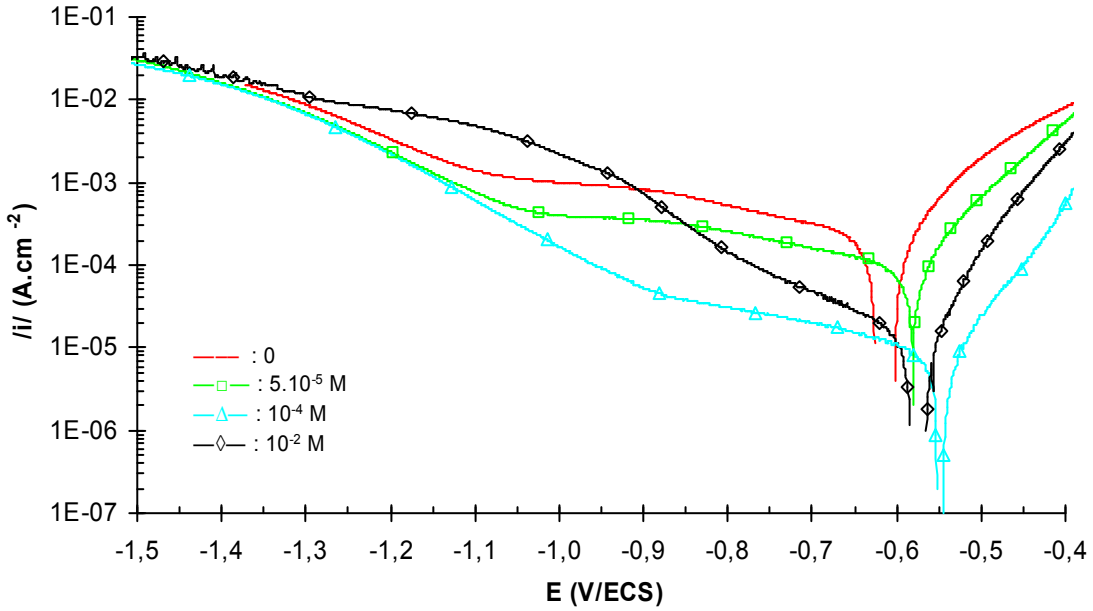

Fig. 5 : Courbes intensité – potentiel tracées sur une électrode tournante (Ω = 1000 rpm) d'acier A37 immergée 2 h au potentiel libre de corrosion en solution NaCl 0,5 M aérée à différentes concentrations de Ce^{3+}

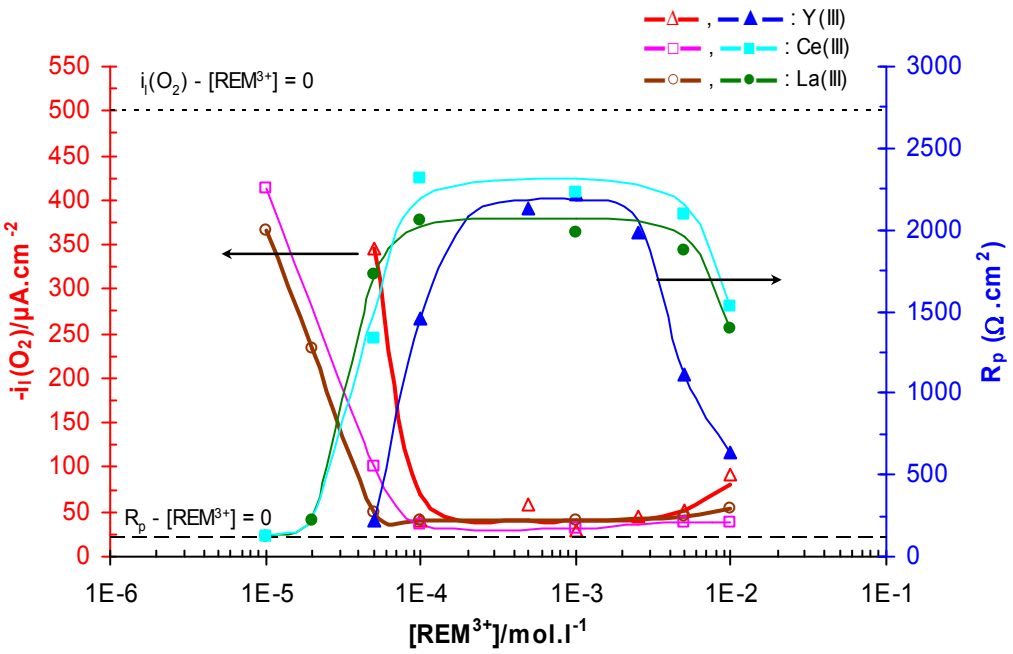

Fig. 6 : Evolutions du courant limite $i_l(O_2)$ et de la résistance de polarisation R_p de l'acier A37 (Ω = 1000 rpm) en fonction de la concentration des ions terres rares [REM^{3+}] - Solution NaCl 0,5 M aérée