

CINÉTIQUE DE LA DÉPASSIVATION D'UN ACIER 17-8 PAR DES SOLUTIONS DE H₂SO₄

N. FRINI, M. EL MAAOUI

Laboratoire de chimie minérale industrielle, Département de chimie,
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.

(Soumis en février 1992, accepté en novembre 1992)

RÉSUMÉ

Nous avons étudié la cinétique de la dissolution d'un acier inoxydable Cr 17 % - Ni 8 % dans des solutions de H₂SO₄ ayant des concentrations variant de 0 à 100 % en masse et des températures comprises entre 40 et 100°C. Il s'est avéré que la vitesse de dissolution passe par un maximum pour une concentration [H₂SO₄]_{max} qui diminue de 55 % à 43 % quand la température augmente de 40°C à 80°C. Le début de l'attaque se caractérise par une libération préférentielle du chrome et du nickel, et ce, jusqu'à la disparition d'une épaisseur de 40 µm environ. Ce phénomène semble avoir lieu par formation et destruction d'une couche protectrice ayant une épaisseur de 10 nm, celle-ci est toujours riche en chrome et en nickel, ce qui ne peut avoir lieu que par migration de ces éléments vers la surface.

ABSTRACT

We have studied the dissolution kinetics of stainless steel 17-8 in various H₂SO₄ solutions with concentration varying from 0 to 100 % by weight and having a temperature between 40 and 100°C. We find that the kinetics has a maximum corresponding to a [H₂SO₄]_{max} which decreases from 55 % at 40°C to 43 % at 80°C. The first stage of attack corresponds to a preferential liberation of Cr and Ni. This occurs along a thickness of about 40 µm and can be explained by the continual formation of a passivation layer rich in Cr and Ni. This formation involves a migration of these elements from under layers to the surface.

INTRODUCTION

La cinétique de l'attaque des aciers inoxydables par des solutions d'acide sulfurique, bien que largement étudiée (Réf. 1, 2, 3, 4, 5), pose un certain nombre de questions qui ne semblent pas encore bien élucidées.

En effet, la cinétique de dissolution est suivie par le courant de corrosion ou par la perte de masse, ces deux grandeurs sont proportionnelles selon la loi de Faraday. Le courant de corrosion i_c est inversement proportionnel à la résistance de polarisation R_p :

$$i_c = \frac{c}{R_p} \quad \text{où } c \text{ est une constante.}$$

On trouve également une expression plus générale (Réf. 6) :

$$v = \frac{c}{R_p^k} \quad \text{ou alors} \quad \log v = -k \log R_p + \log c$$

où k et c sont des constantes, v vitesse de corrosion.

$k = 1,09$ et $\log c = 2,665$ pour le fer pur attaqué par des solutions de H_2SO_4 10 %, H_2SO_4 1N, HCl 0,2 M et HCl 1 N (Ref. 6), v étant exprimée en g/m^2h .

Pour des aciers inoxydables Cr 14-25, Ni 0-10, Mo 1-1,5 et un milieu H_2SO_4 20 % ayant une température entre 25 et 65°C, Taminau et Vilain (Ref. 7) proposent $k = 1,20$ et $\log c = 1,78$, v en $mg/cm^2 h$ et R_p en Ωcm^2 .

La couche de passivation des aciers inoxydables joue un rôle fondamental. Les analyses par spectrographie à décharge lumineuse (Réf. 8) montrent que la couche a une épaisseur de 10 nm environ (Réf. 1) et que les proportions relatives de chrome et de nickel sont plus élevées que dans le reste de l'acier. Nous savons, par ailleurs, que les mécanismes de dissolution du film protecteur dépendent des conditions opératoires ainsi que des ions en solution et, en particulier, les cations oxydants tels que Cu^{2+} , Fe^{3+} , etc... et des anions halogénures tels que Cl^- qui entraînent la formation des piqûres (Ref. 9), on admet cependant qu'il y a généralement compétition entre les cinétiques de formation et de dissolution.

Dans ce travail, nous considérons le couple acier inoxydable Cr 17 % - Ni 8 % et du H_2SO_4 pur dilué dans de l'eau distillée.

Nous commencerons par une étude de l'influence de la concentration et de la température, il a été signalé que le maximum d'attaque se situe autour d'une concentration de H_2SO_4 de l'ordre de 45 % en masse (Réf. 10), aucune autre précision ne semble être donnée.

Par ailleurs, la littérature ne semble pas signaler d'études s'intéressant à la différence entre les vitesses de dissolution des éléments fer, chrome et nickel à partir d'un acier inoxydable.

La deuxième partie de notre travail s'occupera de ce point.

MODE OPÉRATOIRE

Nous avons travaillé sur l'acier inoxydable 17-8. Celui-ci est livré sous forme de barres de 6 mm de diamètre. Nous avons découpé des cylindres de 3 mm de longueur. Chaque essai est effectué sur 5 cylindres ayant une masse totale comprise entre 3,3 et 3,5 g.

La réaction est réalisée dans un tricol surmonté d'un réfrigérant. La température de la solution est maintenue constante à 0,5°C près à l'aide d'un bain marie. L'agitation est effectuée en utilisant un barreau magnétique. Les pièces d'acier inoxydable sont introduites quand la température se stabilise, le temps est compté à partir de ce moment.

Après un temps de réaction t la solution est immédiatement filtrée. L'acier inoxydable qui n'a pas réagi est lavé, séché et pesé. Le filtrat est recueilli et la solution est ajustée à 250 ml par de l'eau distillée en vue d'effectuer

le dosage du fer, du chrome et du nickel libérés.

Ces éléments sont dosés par absorption atomique à l'aide d'un appareil Perkin-Elmer 107. La flamme utilisée est du type air-acétylène.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE ET DE LA CONCENTRATION DE H_2SO_4

Nous avons effectué l'attaque d'un échantillon d'acier inoxydable 17-8 par des solutions d'acide sulfurique ayant différentes températures et différentes concentrations. Le temps de réaction a été gardé constant et égal à 6^h pour tous les points.

La Figure 1 résume les résultats obtenus. Il s'avère que :

- Le taux d'attaque est pratiquement nul pour des températures inférieures à 40°C.
- Le taux d'attaque augmente rapidement quand la concentration de H_2SO_4 augmente, il passe par un maximum puis s'annule pour $H_2SO_4 > 90\%$.
- Il y a deux pseudo-paliers pour $10 < H_2SO_4 < 30\%$ et pour $60 < H_2SO_4 < 80\%$.
- La concentration de H_2SO_4 correspondant au maximum d'attaque diminue quand la température augmente.

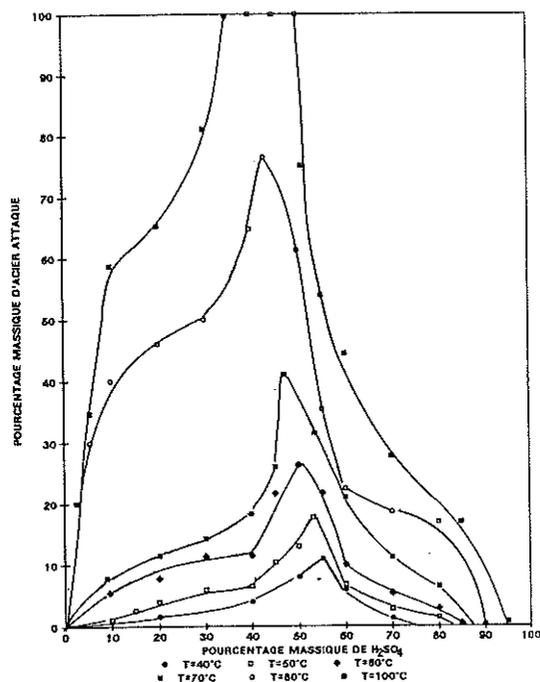


Figure 1 : Dissolution d'un acier 17-8 en milieu H_2SO_4 : $t=6h$.

Ces résultats ne sont pas surprenants dans la mesure où les concentrations des espèces H_3O^+ , SO_4^{2-} , HSO_4^- et H_2SO_4 sont tributaires de la température et de la concentration pour H_2SO_4 pur, le taux d'attaque nul de l'acier correspond à une dissociation très faible de l'acide.

La figure 2 représente la variation de la concentration de H_2SO_4 correspondant au maximum d'attaque $[H_2SO_4]_{max}$ en fonction de la température. Elle montre que $[H_2SO_4]_{max}$ diminue linéairement quand la température augmente. Nous pensons que $[H_2SO_4]_{max}$ correspond à la concentration où $[H_3O^+]$ libre est maximum.

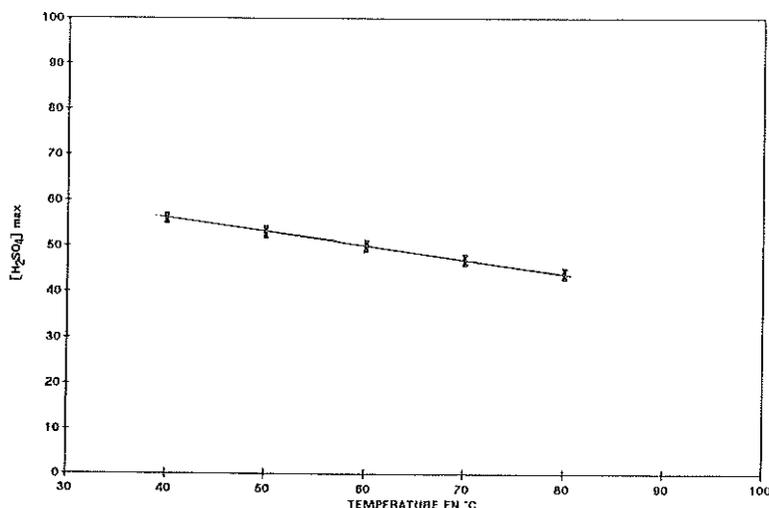
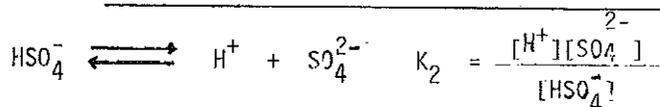


Figure 2 : Variation de la $[H_2SO_4]_{max}$ correspondant au max d'attaque en f(T°C).

La diminution de $[H_2SO_4]_{max}$ est en accord avec les travaux de Robinson et Stockes (Réf. 11) qui ont montré que la deuxième constante de dissociation de H_2SO_4 diminue quand la température augmente. Cette variation est donnée sur le tableau suivant :

Température en °C	K_2
5	0,0185
15	0,0139
25	0,0104
35	0,0077
45	0,00565
55	0,00413



Quand K_2 diminue, $[H^+]$ diminue et le maximum d'attaque se déplace vers les concentrations de H_2SO_4 plus faibles.

COURBES X = f (t)

Nous avons choisi de représenter les courbes $X = f(t)$ pour une température de 80°C et pour des concentrations de H_2SO_4 égales à 10, 20 et 30 % en masse

(Fig. 3). X est le taux d'attaque de l'acier et t est le temps de sa dissolution. Nous voyons que ces courbes ont une allure sigmoïde et illustrent le rôle bien connu de la couche protectrice. En effet, la cinétique reste faible jusqu'à une valeur $X = X_0$. Puis pour $X > X_1$, on assiste à une cinétique exponentielle pouvant être décrite par une relation habituelle du type :

$$X = A [1 - e^{-B(t-t_0)}]$$

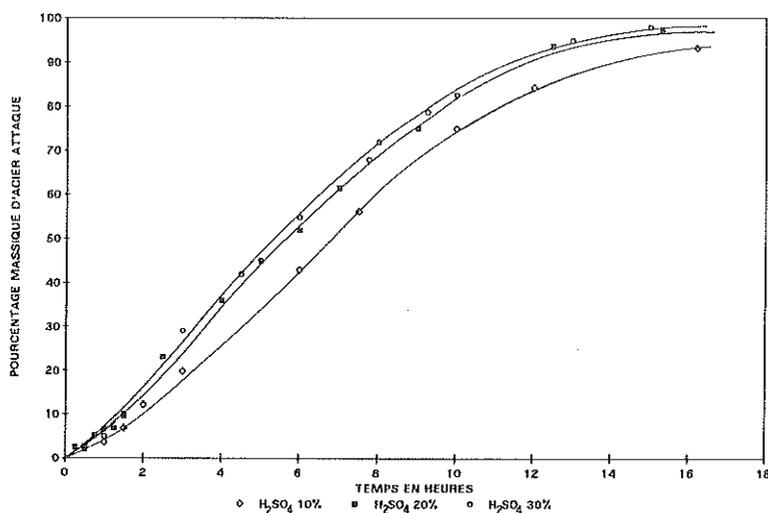


Figure 3 : Cinétique de dissolution de l'acier inox 17-8 à $T = 80^{\circ}\text{C}$.

Nous donnons sur la figure 4 les positions de X_0 et X_1 pour H_2SO_4 10 %. Nous constatons que la valeur de X_0 est pratiquement la même pour les trois concentrations d'acide utilisées, elle est de l'ordre de 6 %.

Si nous appelons m , la masse de l'échantillon initial et S_0 , la surface de l'échantillon initial.

Le rapport : $\frac{m \cdot X}{S_0}$

donne une épaisseur attaquée de l'ordre de 40 μm .

Cette valeur est trop élevée par rapport aux épaisseurs de couches protectrices connues et qui sont de l'ordre de 10 nm. Ceci peut s'expliquer par la compétition entre les vitesses de destruction et de formation in situ du film protecteur jusqu'au moment où la vitesse de destruction l'emporte sur la vitesse de formation.

Pour mieux comprendre le mécanisme de l'attaque, nous avons été amenés à doser les différents constituants de l'acier au fur et à mesure de leur libération.

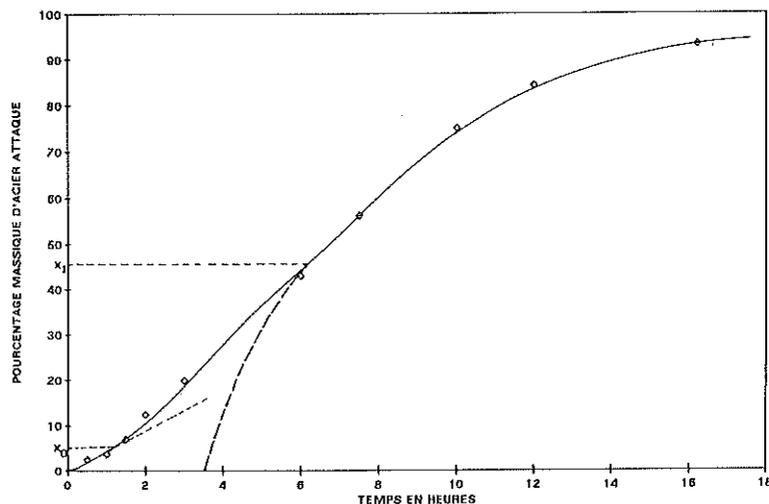


Figure 4 : Détermination de X_0 et X_1 sur la courbe de dissolution de l'acier inox par H_2SO_4 10 % à $T = 80^\circ C$.

ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION DU CHROME ET DU NICKEL LIBÉRÉS EN SOLUTION DE H_2SO_4 EN FONCTION DU TEMPS

Nous avons tracé les courbes donnant les concentrations du chrome et du nickel en solution rapportées à la masse d'acier inoxydable dissoute.

$$X_{Cr} = \frac{[Cr]_t}{[Cr]_t + [Ni]_t + [Fe]_t} \times 100$$

$[Cr]_t$ représente la masse de chrome total sous ses différents degrés d'oxydation, libéré en solution après un temps t , il en est de même pour $[Ni]_t$ et $[Fe]_t$.

$$X_{Cr} + X_{Ni} + X_{Fe} = 100$$

La figure 5 montre qu'il y a une libération sélective de chrome et de nickel au dépens du fer.

Les maximums de X_{Cr} et de X_{Ni} ont lieu pour le même temps, celui-ci est de 1^h pour H_2SO_4 20 et 30 % et 1^h15 pour H_2SO_4 10 %. Ces valeurs correspondent sur la figure 3 aux temps nécessaires pour obtenir un taux d'attaque X_0 .

Si nous admettons que la couche protectrice a une épaisseur de 10 nm environ, nous voyons que la perte de masse X_0 correspond à une épaisseur qui dépasse largement cette valeur. Pendant tout ce temps le chrome et le nickel continuent à être libérés en quantités plus élevées que la composition globale de l'acier.

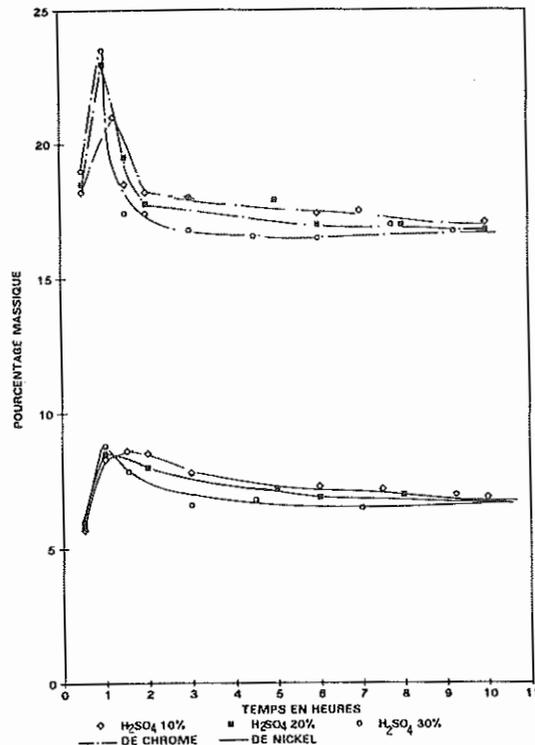


Figure 5 : Cinétique de dissolution du Cr et du Ni dans l'acier inox 17-8.

Nous pensons que dès que le film protecteur est détruit, il est renouvelé par un autre de caractéristiques voisines ; l'apport du chrome et du nickel supplémentaires et nécessaires à la formation de ce film peut provenir soit de la solution soit des couches adjacentes de l'acier. La première possibilité est exclue puisque le chrome et le nickel continuent à être anormalement élevés en solution. Il reste donc l'hypothèse d'une migration de ces éléments des couches adjacentes de l'acier vers la couche protectrice en cours de formation. Ce même cycle est renouvelé jusqu'à l'épaisseur de 40 μ m. Après cette valeur, la vitesse de destruction commence à dépasser celle de la formation, probablement par variation du potentiel du milieu; nous assistons alors à une chute des taux de chrome et de nickel libérés. Quand on dépasse la valeur de X_1 tout se passe comme si la couche ne se renouvelait plus.

Si on suppose que les maximums de chrome et de nickel correspondent à la composition d'une couche protectrice, celle-ci serait alors composée de : 68 % de fer, 23 % de chrome et 8,7 % de nickel au lieu de 76 % de fer, 17 % de chrome et 6,8 % de nickel correspondant à l'acier utilisé.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis de mettre en évidence que :

- La concentration de H_2SO_4 correspondant au maximum d'attaque de l'acier 17-8 varie avec la température, elle diminue régulièrement de 55 % pour 50°C à 43 % pour 80°C.
- La composition de la couche protectrice peut être évaluée à 68 % de fer, 23 % de chrome et 8,7 % de nickel.
- Le mécanisme de l'attaque de l'acier passe par une compétition entre les cinétiques de formation et de destruction de la couche protectrice. La cinétique de la formation, qui est prédominante au départ, a lieu par migration du chrome et du nickel vers la surface.

BIBLIOGRAPHIE

1. M. Colombie, Propriétés des alliages, Technique de l'Ingénieur, M2 I, 7 (1990).
2. B. Dagallier et M. Maroy, Manuel Technique des Aciers inoxydables, Pyc Edition/Semas, 2ème trimestre (1977).
3. C. Edleau, The study of corrosion phenomena, Nature, 173, 739 (1954).
4. L. Aries et H. Triche, Corrosion of austenitic iron-nickel-chromium alloys in a sulfuric environment, in a beaker and in a tubular cell, Mem. Sci. Rev. Met. 64(7-8), 669-76 (1967).
5. W. D. FRANCE, Jr, et N. D. Greene, Predicting the intergranular corrosion of austenitic stainless steels, Corros. Sci. 8(1), 9-18 (1968).
6. M. Prazak, Evaluation of corrosion rate by measuring the polarization resistance, Koroze ochr, Mater. 11(3), 49-51 (1967).
7. J. Taminau et A. Vilain, Use of linear polarization to evaluate the corrosion resistance of stainless steel in sulfuric acid medium. Corrosion, 17(4), 178-84 (1969).
8. J. C. Barbosa et Scully, The role of repassivation kinetics in the measurement of the pitting potential of AISI 304 stainless steel by the scratching method. Cor. Sci. 22- 1025 (1982).
9. T. P. Hoar et W. R. Jacob, Breakdown of passivity of stainless steels by halide ions. Nature 216-1299 (1967).
10. P. Pascal, Nouveau traité de Chimie Minérale, Tome XVII, Masson et Cie. Paris (1967).
11. R. A. Robinson et R. H. Stokes, Electrolyte Solutions, Second Edition, Butterworth & Co, p : 383-90 (1959).