

50 376
1987
317

50376
1987
317

THÈSE

N° d'ordre 144

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR

Spécialité : Sciences des Matériaux

par

Mohamed ELACHAB



INFLUENCE DE L'ADDITION DE NICKEL AUX ACIERS INOXYDABLES
29 % Cr - 4 % Mo - (Ti), SUR LA STABILITE MICROSTRUCTURALE
ET LA TENUE A LA CORROSION ELECTROCHIMIQUE

Exemplaire corrigé après avis du jury

Soutenue le 6 Juillet 1987, devant la Commission d'Examen :

| | |
|--------------|------------|
| J.M. LEROY | Président |
| J.C. BAVAY | Rapporteur |
| J. FOCT | Rapporteur |
| M. LAMBERTIN | Examineur |
| M. TRAISNEL | Examineur |

S O M M A I R E

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION | 5 |
| CHAPITRE I : ETUDES MICROSTRUCTURALES ET PROPRIETES MECANIQUES DES ACIERS INOXYDABLES SUPERFERRITIQUES : 29 Cr - 4 Mo - (0 à 4)Ni | |
| I.I. INTRODUCTION | 10 |
| I.II. CONDITIONS EXPERIMENTALES | 10 |
| I.III. STABILITE MICROSTRUCTURALE | 14 |
| I.III.1. Caractérisation des phases précipitées | 14 |
| I.III.2. Précipitation des phases et | 14 |
| I.III.3. Caractérisation des phases précipitées à 900°C | 15 |
| I.III.4. Composition chimique par microsonde de Castaing des alliages traités 100h à 850°C | 19 |
| I.III.5. Cinétique de précipitation des phases | 33 |
| I.III.6. Effets des éléments d'addition sur la précipitation de phase | 34 |
| I.IV. INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LA RESILIENCE | 37 |
| CONCLUSION | 41 |
| BIBLIOGRAPHIE | 42 |
| CHAPITRE II : APTITUDE A LA PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES SUPERFERRITIQUES 29 Cr - 4 Mo - (0 à 4)Ni | 44 |
| II.I. | |
| II.I.1. Méthode d'obtention des courbes intensité- potentiel des alliages passivables | 45 |
| II.I.2. Paramètres affectant la forme des courbes de polarisation des alliages passivables | 46 |
| II.I.3. Caractérisation des courbes intensité-potentiel des alliages passivables | 46 |
| II.I.4. Prévion du comportement à la corrosion | 47 |
| II.I.5. Sélection d'un alliage résistant à la corrosion uniforme | 47 |
| II.I.6. Elaboration d'un alliage résistant à la corrosion | 50 |

| | |
|--|----|
| II.II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ALLIAGE SUR L'APTITUDE A LA PASSIVATION | 51 |
| II.II.1. Propriétés électrochimiques des métaux purs Fe, Cr, Ni, Mo | 51 |
| II.II.2. Influence des éléments d'alliages sur l'aptitude à la passivation du fer | 61 |
| II.II.3. Aptitude à la passivation des aciers inoxydables ferritiques : 25 Cr - Mo - Ni | 64 |
| II.II.4. Rôle des éléments d'alliage | 69 |
| II.III. APTITUDE A LA PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES SUPER- FERRITIQUES 29 Cr - 4 Mo - (0 à 4)Ni STABILISES AU TITANE | 71 |
| II.III.1. Aptitude à la passivation dans l'acide sulfurique et chlorhydrique | 71 |
| II.III.2. Comportement de la polarisation des aciers inoxydables 29 Mo dans l'acide sulfurique (H ₂ SO ₄ 1N) | 73 |
| II.III.3. Comportement de la polarisation des aciers inoxydables 29 Mo dans l'acide chlorhydrique (HCl 1N) | 80 |
| CONCLUSION | 89 |
| BIBLIOGRAPHIE | 90 |

| | |
|---|-----|
| CHAPITRE III : CINETIQUE DE REDUCTION DES PROTONS-DOSAGE DES PRODUITS DE CORROSION PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUES - RESISTANCE A LA CORROSION LOCALISEE - MESURES DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE METAL/ELECTROLYTE | 92 |
| III.I. CINETIQUE DE REDUCTION DES PROTONS | 93 |
| III.I.1. Caractérisation des courbes de polarisation cathodique | 93 |
| III.I.2. Principe de détermination du processus de le R.D.H. | 93 |
| III.II. DOSAGE DES ELEMENTS D'ALLIAGE EN SOLUTION SULFURIQUE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE | 102 |
| III.II.1. Analyse des dépôts à la microsonde | 110 |
| BIBLIOGRAPHIE | 115 |
| III.III. RESISTANCE A LA CORROSION LOCALISEE | 116 |
| III.III.1. Résistance à la corrosion par piqûres | 116 |
| III.III.1.1. Variables affectant la susceptibilité à la corrosion par piqûres | 117 |
| III.III.1.2. Mécanismes de la corrosion par piqûres | 120 |
| RESUSLTATS ET DISCUSSION | 124 |

| | |
|---|-----|
| III.III.2. Résistance à la corrosion caverneuse | 125 |
| III.III.2.1. Mécanisme | 125 |
| III.III.2.2. Conditions expérimentales | 127 |
| RESULTATS ET DISCUSSION | 127 |
| III.III.2.3. Caractérisation de l'état de surface des films passifs | 129 |
| CONCLUSION | 131 |
| BIBLIOGRAPHIE | 132 |
| III.IV. MESURES DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE : EVALUATION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION EN MILIEU (H ₂ SO ₄ ET HCl) | 134 |
| III.IV.1. Introduction | 134 |
| III.IV.2. Principe des mesures d'impédance électrochimique | 135 |
| III.IV.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique | 136 |
| III.IV.4. Interprétation des diagrammes d'impédance | 139 |
| III.IV.5. Impédance - Mécanisme et vitesse de corrosion | 140 |
| III.IV.6. Justification du choix de la résistance de transfert de charges - Impédance de la réaction | 141 |
| III.IV.7. Caractéristiques de l'appareillage | 143 |
| III.IV.8. Diagrammes d'impédance en milieu HCl | 143 |
| III.IV.9. Diagrammes d'impédance en milieu H ₂ SO ₄ | 147 |
| CONCLUSION | 157 |
| BIBLIOGRAPHIE | 158 |
| CHAPITRE IV : ANALYSES DES COUCHES DE PASSIVATION PAR SPECTROSCOPIES | |
| XPS ET AES | 159 |
| IV.I. LA SPECTROSCOPIE DE PHOTOELECTRONS (XPS) | 160 |
| IV.I.1. Principe | 160 |
| IV.I.2. Appareillage | 160 |
| IV.I.3. Analyse qualitative | 160 |
| IV.I.4. Détermination de l'énergie de liaison (E.L.) | 161 |
| IV.I.5. Analyse de surface | 164 |
| IV.I.6. Déplacement chimique | 164 |
| IV.I.7. Expression de l'épaisseur de la couche d'oxyde | 165 |
| IV.I.8. Expression du libre parcours moyen des photoélectrons : | 167 |
| IV.I.9. Calculs des sections efficaces d'ionisation et des densités atomiques | 168 |
| IV.I.10. La composition des spectres | 169 |
| IV.I.11. Calcul de la composition du film d'oxyde | 170 |

| | |
|--|---------|
| IV.II. ANALYSE DES COUCHES PASSIVES FORMEES SUR LES ACIERS INOXYDABLES SUPERFERRITIQUES AU MOLYBDENE : INFLUENCE DU NICKEL EN MILIEU H ₂ SO ₄ 1N | 171 |
| IV.II.1. Analyse qualitative | 171 |
| IV.II.1.a. Alliages non passivés | 171 |
| IV.II.1.b. Alliages passivés cathodiquement | 172 |
| IV.II.1.c. Alliages passivés anodiquement | 173 |
| IV.II.2. Analyse quantitative | 181 |
| IV.II.2.a. Composition chimique des couches de passivation | 181 |
| IV.II.2.b. Epaisseurs des couches de passivation | 184 |
| IV.II.3. Décapage ionique | 189 |
| IV.II.3.1. Résultats expérimentaux | 189 |
| IV.II.3.1.a. Analyses qualitatives | 189 |
| IV.II.3.1.b. Analyses quantitatives | 196 |
| IV.III. APPROCHE QUANTITATIVE DE LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER-FORMALISME POUR LE CALCUL DES CONCENTRATIONS EN SURFACE | 201 |
| IV.III.1. Introduction | 201 |
| IV.III.2. Appareil utilisé | 202 |
| IV.III.3. Formalisme de la spectroscopie Auger | 203 |
| IV.III.4. Définitions des paramètres | 204 |
| IV.III.5. Calcul de la stoechiométrie des couches de passivation | 209 |
| RESULTATS ET DISCUSSION | 212 |
| CONCLUSION | 213 |
| BIBLIOGRAPHIE | 214 |
| CONCLUSION | 216 |

I N T R O D U C T I O N

Les sources d'approvisionnement et les coûts respectifs des matières premières sont d'une importance primordiale pour la production des aciers inoxydables.

Les aciers inoxydables superferritiques Fe (25 à 30 %)Cr - Mo présentent un ensemble de propriétés attractives. En effet, l'acier inoxydable à 29 % Cr - 4 % Mo - Ti (nuance Usinor Chatillon 290 Mo) est un alliage qui a été spécialement développé pour l'emploi en eau saline, en particulier dans les condenseurs tubulaires de centrales électriques établies en bord de mer ou dans les estuaires.

Pour des raisons économiques, l'alliage 290 Mo peut être substitué au titane, dont le comportement vis-à-vis de l'eau de mer est généralement considéré comme excellent, mais de coût plus élevé, surtout en périodes de pénurie.

L'addition de titane et/ou niobium (0,5 %) aux aciers superferritiques à 29 % Cr - 4 % Mo et à basses teneurs en carbone et azote permet de conserver une structure entièrement ferritique quelle que soit la température et d'accéder à des niveaux de caractéristiques mécaniques satisfaisants à l'état brut de soudage. L'effet alphasène du titane et niobium résulte de l'appauvrissement en carbone et azote de la matrice par suite de la formation de composés stables : carbures et nitrures.

Cependant, la résistance au choc des alliages ainsi obtenus est moins bonne que celle des alliages élaborés sous vide, et il semble que seule la fabrication des produits relativement minces (feuillards laminés à froid et tubes par exemple) pourrait alors être envisagée (1).

Le comportement performant de l'acier inoxydable superferritique 290 Mo dans l'eau de mer a pour origine l'adoption de hautes teneurs en molybdène et en chrome. Pour les utilisations en eau de mer, il est admis que la somme % Cr + 3,3 (% Mo) doit être supérieure à 32 pour obtenir une résistance correcte à la corrosion par piqûre et à 36 pour que la résistance à la corrosion cavernieuse soit satisfaisante. De par sa composition chimique, le 290 Mo répond largement à ces exigences. Mais le choix d'un tel optimum s'accompagne d'un accroissement très sensible des difficultés de fabrication par la filière coulée continue, laminage à chaud sur train à bandes et laminage à froid en bobines. La difficulté majeure liée à la

fabrication de l'alliage 290 Mo réside dans le risque élevé de précipitation de la phase fragilisante sigma. Certains producteurs étrangers réduisent donc les teneurs en chrome et/ou en molybdène afin de ralentir la cinétique de formation de la phase sigma, mais cela au détriment de la résistance à la corrosion localisée.

La résistance à la corrosion générale des nouvelles nuances "superferritiques" est comparée à celle des aciers inoxydables austénitiques : type 316, Hastelloy Carpentier 20 Cb 3, C et du titane (tableau 1) (2), dans les milieux acides à ébullition. Les additions de nickel à l'alliage 29 Cr - 4 Mo améliorent très nettement l'aptitude à la passivation dans l'acide sulfurique. Les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni possèdent ainsi une très bonne résistance à la corrosion et pourront faire l'objet d'une pratique industrielle avec une grande marge de sécurité (industrie chimique et parachimique).

Tableau 1 - Résistance à la corrosion des aciers inoxydables superferritiques 29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni dans les acides à ébullition.

| Milieu corrosif | Vitesse de corrosion (mm/an) | | | | | |
|--|------------------------------|----------------------------------|------|--------|----------|----------------------|
| | Type 316 | Hastelloy Carpentier 20Cb3 | C | Titane | 29Cr-4Mo | 29Cr- 4Mo- 2Ni |
| 65 % acide nitrique | 0,3 | 0,2 | 11,5 | 0,3 | 0,1 | 0,1 |
| 50 % acide sulfurique, sulfate ferrique | 0,6 | 0,2 | 6 | 3,6 | 0,15 | - |
| 45 % acide formique | 13 | 0,2 | 0,13 | 22 | 0,03 | - |
| 10 % acide oxalique | 2,4 | 0,2 | 0,2 | 24 | 0,3 | 0,1 |
| 10 % acide sulfamique | 1,9 | 0,4 | 0,2 | 7 | 0 | 0 |
| 10 % acide sulfurique | 22 | 1 | 0,4 | 160 | 1300 | 0,2 |

Dans les milieux acides concentrés et chauds de l'industrie chimique, les limites de résistance à la corrosion uniforme sont définies par des diagrammes d'isocorrosion à deux variables, température et concentration. Ces diagrammes présentent une frontière brutale entre les domaines de non corrosion (état passif stable) et de corrosion inacceptable en service (diminution d'épaisseur supérieure à 0,1 mm/an à l'état actif). Ils ne permettent pas de préjuger de l'influence néfaste ou bénéfique des impuretés oxydo-réductrices. La densité du courant critique de passivation, qui est le paramètre électrochimique le plus représentatif de la résistance d'un alliage à la corrosion uniforme, peut constituer la base d'une comparaison entre les différentes nuances d'alliages vis-à-vis du risque d'apparition de la corrosion uniforme à l'état actif.

Dans notre travail, nous avons examiné la résistance à la corrosion des aciers inoxydables superferritiques dans l'acide sulfurique 20 % concentration, au-dessus de laquelle les aciers inoxydables courants donnent rarement satisfaction, surtout à l'état actif, d'après la valeur du courant critique de passivation.

Les vitesses de corrosion, déduites des mesures gravimétriques, seront comparées aux estimations électrochimiques. De plus, cette étude précise l'influence :

- . de la composition chimique nominale des alliages sur l'aptitude à la passivation et la vitesse de dissolution à l'état actif.
- . de la température sur la passivation et la corrosion des alliages
- . des ségrégations superficielles résultant des phénomènes de dissolution sélective ou de dissolution - reprécipitation, sur le comportement électrochimique.

La mise en oeuvre des mesures d'impédance et la caractérisation des couches de passivation par les techniques spectroscopiques (XPS, Auger) ont permis de formuler des propositions sur la nature des processus contrôlant la réaction globale de dissolution et les mécanismes à l'origine de la bonne résistance à la corrosion des alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni en milieu H_2SO_4 .

Enfin, la résistance à la corrosion localisée a été évaluée à partir du potentiel de piqûres, du pH de dépassivation et des enrichissements superficiels des couches de passivation, en milieu NaCl, à température et concentration en chlorures variables.

[1] - R. MAYOUD "Les aciers inoxydables ferritiques à haute teneur en chrome, ductiles. Bulletin du Cercle d'études des métaux, TOME XII, n°10, Juin 1974. 643.

[2] - M. STRAICHER "New Stainless steels for the Process and Power Industries" Metal Progress, Octobre 1985, 29.

C H A P I T R E I

ETUDES MICROSTRUCTURALES ET PROPRIETES MECANIQUES DES
ACIERS INOXYDABLES SUPERFERRITIQUES : 29 Cr - 4 Mo - (0 à 4)Ni

I.I. INTRODUCTION

Les nuances industrielles les plus connues d'aciers inoxydables, dénommées "superferritiques", contiennent de très basses teneurs en carbone et en azote ou sont stabilisés grâce à une faible addition de titane ou de niobium pour éviter la sensibilisation à la corrosion intergranulaire lors du soudage. Cependant, selon les teneurs en éléments d'alliage et en interstitiels, ces aciers inoxydables présentent soit une tenacité insuffisante, soit une précipitation néfaste de composés intermétalliques pendant la transformation à chaud ou le soudage. Ceci explique le développement industriel de plusieurs compositions d'alliage en fonction de la forme des produits, des domaines d'application et des propriétés désirées (1, 2).

I.II. CONDITIONS EXPERIMENTALES

Alliages expérimentaux

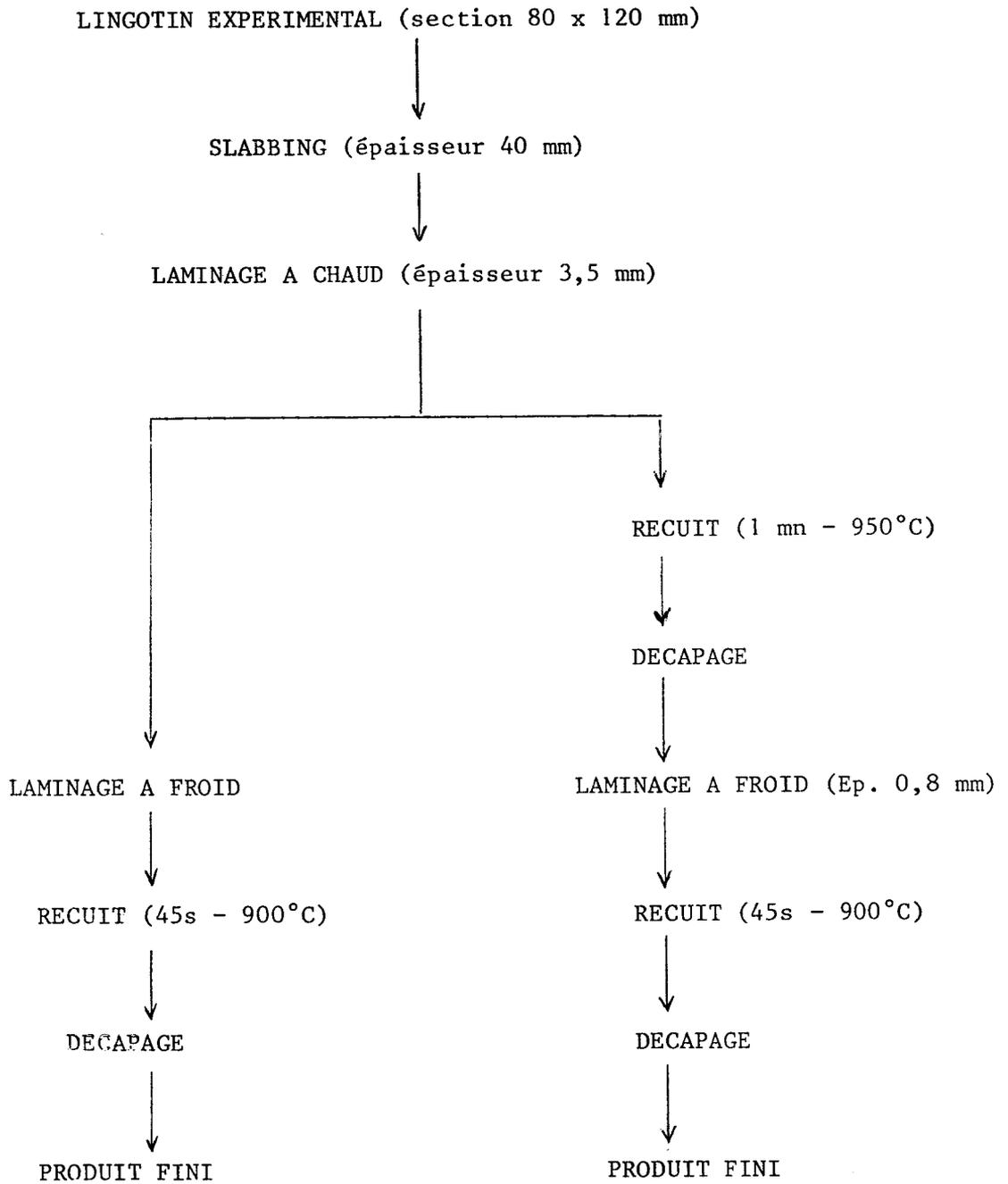
Des coulées de 25 kg environ ont été élaborées au four à induction sous vide. Les lingotins, de 80 x 120 mm de section, sont transformés en bramettes de 40 mm d'épaisseur après réchauffage à 1225°C.

Les bramettes sont ensuite laminées à chaud depuis cette température en tôles d'épaisseur 3,5 mm. Ces tôles subissent deux cycles de transformation :

- soit un laminage à froid jusqu'à l'épaisseur 0,8 mm (cycle A)
- soit un recuit préalable au laminage à froid (cycle B)

Les tôles d'épaisseur 0,8 mm sont enfin soumises à un ultime traitement thermique de recuit. Les cycles de transformation possible sont détaillés sur la figure I.1.

Les microstructures finales sont entièrement ferritiques (fig.I.2.), et recristallisées à grains fins (taille 7-8, selon la norme AFNOR A 04-102). Les compositions chimiques des différents lingots élaborés sont réunies dans le tableau I.1.



Repère :

A

B

FIGURE I.1 - Cycles de transformation des coulées

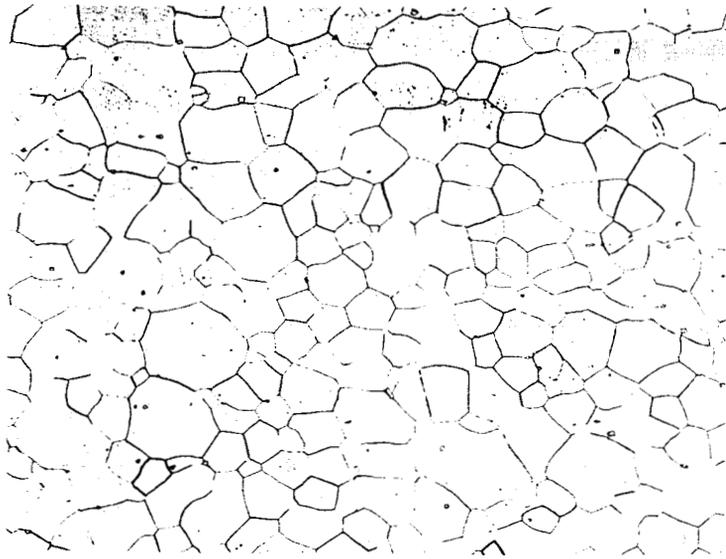


FIGURE I.2. Microstructure finale de l'alliage 29 Cr - 4 Mo à l'état recuit (1050°C - 30 secondes) et trempé à l'eau (attaque à l'acide oxalique)

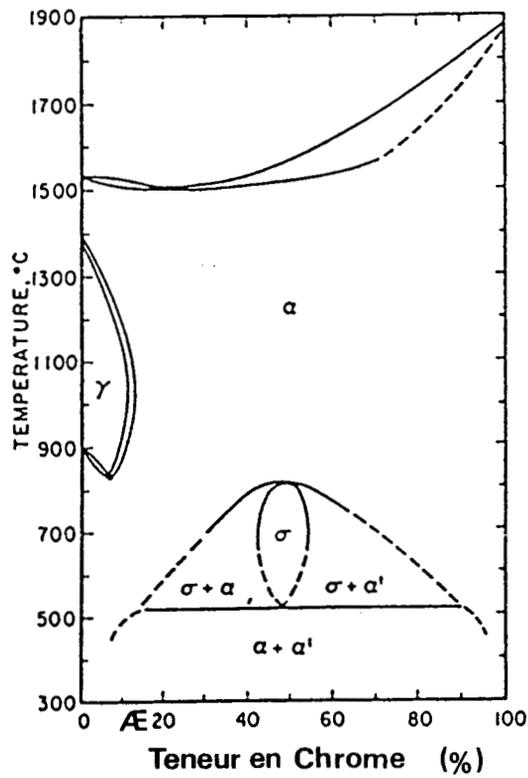


FIGURE I.3. Diagramme d'équilibre fer - chrome (3)

| Nuance | C | Si | S | P | Mn | Cr | Ni | Mo | Ti | Nb | Al | Cu | V | Pb | N ₂ ppm |
|-----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|----|-----------------------|
| 25Cr-4Mo-4Ni-Ti | 0,025 | 0,195 | 0,09 | 0,012 | 0,161 | 25,1 | 4,04 | 3,9 | 0,476 | - | - | 0,32 | - | - | 200 |
| 29Cr-4Mo-4Ni-Ti | 0,029 | 0,207 | 0,09 | 0,011 | 0,193 | 29,02 | 3,98 | 3,96 | 0,408 | 0,01 | - | 0,20 | - | - | 200 |
| 25Cr-4Mo-4Ni-Nb | 0,015 | 0,13 | 0,003 | 0,008 | 0,208 | 25,7 | 4,13 | 4,06 | 0,006 | 0,545 | - | 0,19 | - | - | 240 |
| 29Cr-4Mo-2Ni-Nb | 0,02 | 0,205 | 0,004 | 0,015 | 0,189 | 28,76 | 4,023 | 3,98 | 0,006 | 0,506 | 0,05 | 0,036 | 0,016 | - | 200 |
| 25Cr-4Mo-2Ni-Ti | 0,016 | 0,292 | 0,008 | 0,012 | 0,193 | 24,89 | 2,03 | 4,01 | 0,45 | 0,009 | - | 0,036 | - | - | 200 |
| 29Cr-4Mo-2Ni-Ti | 0,022 | 0,215 | 0,009 | 0,011 | 0,182 | 28,86 | 2,09 | 3,98 | 0,55 | 0,011 | - | 0,028 | - | - | 190 |
| 25Cr-4Mo-4Ni-Ti | 0,021 | 0,21 | 0,002 | 0,01 | 0,175 | 25,3 | 3,95 | 3,98 | 0,46 | 0,007 | 0,011 | 0,039 | 0,017 | - | 120 |
| 29Cr-3Mo-Nb | 0,019 | 0,25 | 0,003 | 0,014 | 0,196 | 29,46 | 0,023 | 3,043 | 0,005 | 0,524 | 0,061 | 0,04 | 0,013 | - | 260 |
| 29Cr-4Mo-Nb | 0,016 | 0,131 | 0,003 | 0,003 | 0,21 | 29,05 | 0,04 | 3,93 | 0,007 | 0,508 | - | 0,25 | - | - | 240 |
| 29Cr-3Mo-2Ni-Nb | 0,020 | 0,229 | 0,003 | 0,01 | 0,219 | 29,35 | 2,03 | 3,00 | 0,005 | 0,527 | 0,167 | 0,033 | 0,013 | - | 200 |
| 29Cr-4Mo-2Ni-Nb | 0,02 | 0,21 | 0,03 | 0,014 | 0,181 | 29,01 | 2,033 | 3,95 | 0,005 | 0,52 | 0,076 | 0,037 | 0,014 | - | 220 |
| 29Cr-3Mo-4Ni-Nb | 0,02 | 0,226 | 0,004 | 0,014 | 0,186 | 28,71 | 4,02 | 3,17 | 0,005 | 0,51 | 0,054 | 0,035 | 0,025 | - | 250 |
| 29Cr-4Mo-4Ni-Nb | 0,02 | 0,205 | 0,004 | 0,015 | 0,189 | 28,80 | 4,023 | 3,98 | 0,006 | 0,506 | 0,05 | 0,036 | 0,016 | - | 200 |
| 29Cr-4Mo-Ti | 0,012 | 0,21 | 0,008 | 0,014 | 0,20 | 28,95 | 0,14 | 3,94 | 0,50 | - | - | 0,036 | - | - | 180 |

TABEAU I.1. Composition chimique des alliages testés (pourcentage pondéral)

I.III. STABILITE MICROSTRUCTURALE

L'alliage de fer contenant 29 % de chrome possède après solidification une structure entièrement ferritique qui est conservée à la température ambiante si la vitesse de refroidissement est suffisamment rapide. L'examen de la partie basse du diagramme d'équilibre des alliages fer - chrome permet de prévoir l'évolution en fonction de la température de la ferrite contenant 29 % de chrome (fig. I.3). Les phases sigma ou alpha prime, plus riches en chrome, peuvent apparaître par maintien prolongé à des températures respectivement de l'ordre de 450 - 900 (phase sigma) ou inférieures à 450°C (phase alpha prime). Ces transformations structurales s'accompagnent d'une diminution de la ductilité.

L'effet du traitement thermique sur la microstructure et les propriétés des alliages 29 Cr - 4 Mo - Ti, 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti avec des basses teneurs en carbone et azote ($250 < C+N < 500$ ppm) est étudié dans cette partie.

I.III.1. Caractérisation des phases précipitées

Le diagramme de phases Fe - Cr - Mo est relativement bien établi en ce qui concerne les phases σ et χ dans le domaine 700 - 900°C (fig. I.4) (4, 5, 6). Dans le cas des aciers au Cr (17 - 30 %) Mo (< 5 %), il semble y avoir un rôle très important des autres éléments d'alliage (Ni, Ti) à la fois sur la cinétique et sur la quantité respective des phases χ et σ formées (7).

I.III.2. Précipitation des phases sigma et chi

STEIGERWALD et Ci (7) ont étudié l'influence de la teneur du molybdène sur le diagramme temps-température - précipitation de phases relatif aux aciers inoxydables ferritiques (18-20)% Cr. Les résultats sont réunis dans le tableau I.2.

Tableau I.2. - Etude de l'apparition des phases σ et χ (7)

| Type d'alliage | % Mo | Apparition de phase sigma | | Apparition de phase chi | |
|------------------------------|------|---------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| | | temps, h | température °C | temps, h | température °C |
| 20Cr-0,004C-0,002N | 0 | 8000 | 625 | non détecté après 10h | |
| 20Cr-0,004C-0,002N | 2 | 8000 | 650 | 350 | 680 |
| 20Cr-0,004C-0,002N | 3,5 | 8000 | 625 | 5 | 750 |
| 20Cr-0,004C-0,002N | 5 | non détecté après 10h | | <0,1 | 850 |
| <hr/> | | | | | |
| 18Cr-0,015C-0,015N 0,3 Ti | 0 | non détecté après 10h | | non détecté après 10h | |
| 18Cr-0,015C-0,015N 0,3 Ti | 1 | 300 | 650 | non détecté après 10h | |
| 18Cr-0,015C-0,015N | 2 | 10 | 650 | 300 | 750 |
| 18Cr-0,015C-0,015N | 3 | 2 | 750 | 20 | 800 |
| 18Cr-0,015C-0,015N | 5 | <0,1 | 700 | <0,1 | 850 |

Pour les alliages de haute pureté, la précipitation de la phase χ est plus rapide que la phase σ et s'accroît avec les ajouts croissants du molybdène. Quant aux alliages de pureté commerciale, stabilisés au titane, l'addition du molybdène (0 à 5 %) accélère la précipitation des deux phases intermétalliques (σ et χ)

I.III.3. Caractérisation des phases précipitées à 900°C

Nous avons examiné les échantillons 29 Cr - 4 Mo - Ti, 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti traités 1h à 900°C à l'aide de microscope optique et microsonde sur coupe métallographique polie attaquée (fig. I.5).

D'après la micrographie I.5 (a), nous observons deux phases :

- une phase qui a précipité de façon massive sur les joints de grains et dans la matrice constitue une fraction importante de l'échantillon, est la phase σ
- l'autre phase reste limitée à quelques particules semblant avoir germé sur les anciens joints de grains ferritiques et paraît incluse dans la phase σ .

En accord avec BROWN et col. (8) qui ont mis en évidence, à l'aide du microscope électronique, une troisième phase sous forme de particules très fines, dite de Laves. Cette phase dont la composition atomique est voisine de $Ti_{0,8}Fe_{0,8}Cr_{0,1}P$.

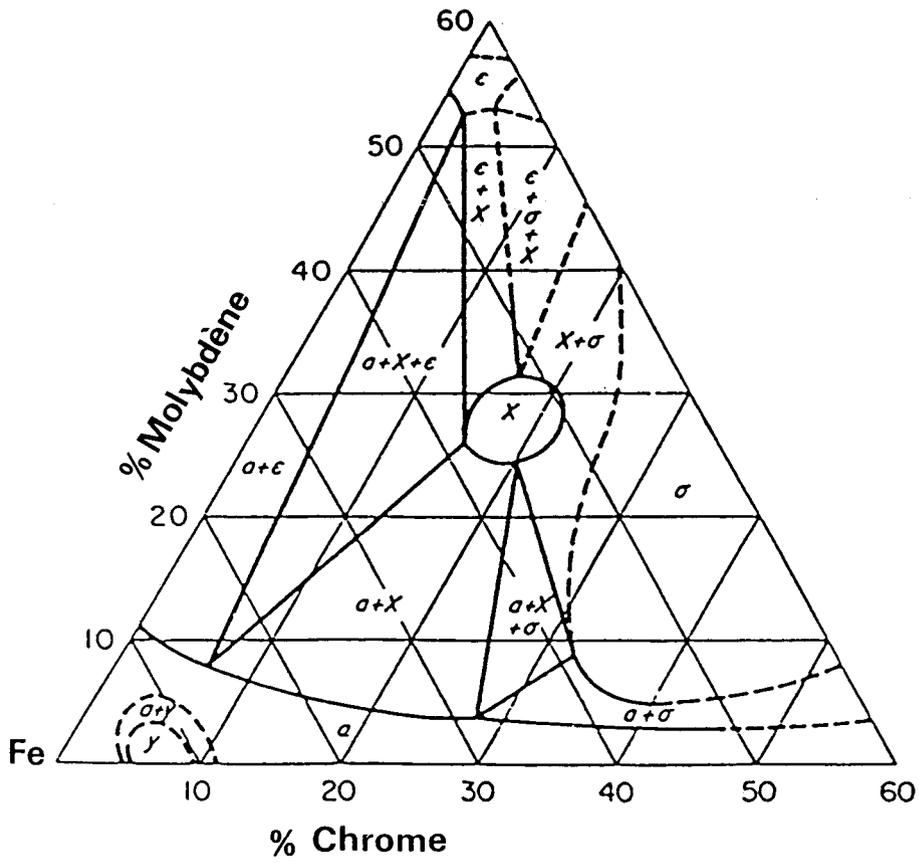


FIGURE I.4. - Section isothermique à 850°C du système d'alliage ternaire Fer - Chrome - Molybdène (4)

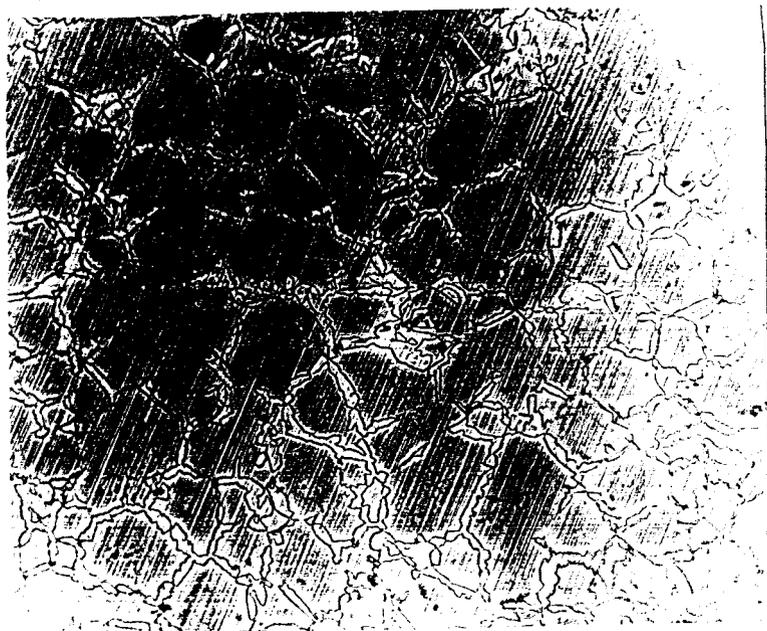


FIGURE I.5.a

Micrographie de l'alliage
29 Cr - 4 Mo - Ti traité
1h à 900°C

G = 200

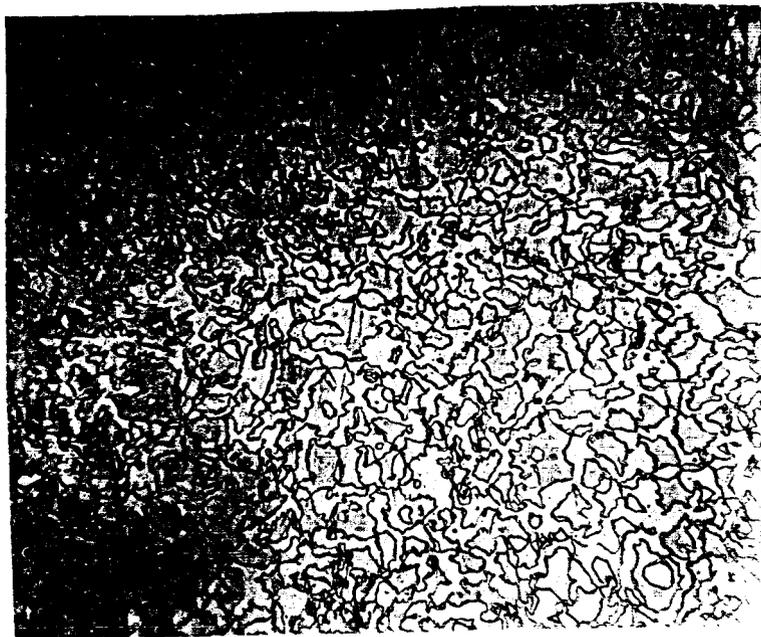


FIGURE I.5.b

Micrographie de l'alliage
29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti
traité 1h à 900°C

G = 200

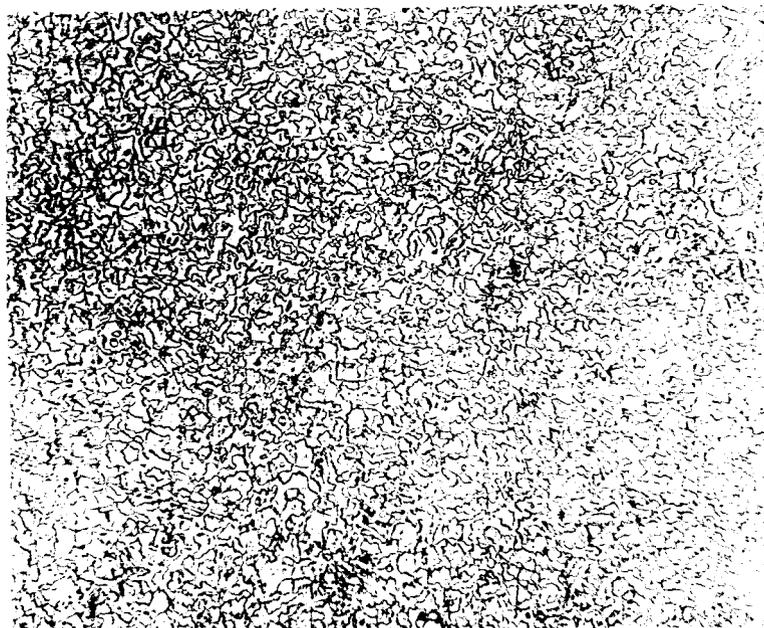


FIGURE I.5.c

Micrographie de l'alliage
29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti
traité 1h à 900°C

G = 200

Les paramètres de maille des phases intermétalliques sont représentés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 (8)

| Paramètre de la maille | Sigma (Tétraгонаle) | Chi (Cubique complexe) | Laves (Hexagonal) |
|------------------------|---------------------|------------------------|-------------------|
| a (nm) | 0,882 | 0,889 | 0,478 |
| c (nm) | 0,46 | - | 0,780 |

Les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti sont caractérisés par des grains très fins avec une précipitation très massive de phases intermétalliques (σ et χ) (fig. I.5., b et c). Les additions de nickel accélèrent des phases σ et χ (9).

I.III.4. Composition chimique par microsonde de Castaing des alliages traités 100h à 850°C

La microsonde électronique utilisée est du type CAMEBAX (CAMECA) entièrement automatisée selon la version MICRO. Le cristal monochromateur utilisé est du type T.A.P. Le spectromètre utilisé est vertical (fenêtre : mylar 6 μ m métallisé). L'angle d'émergence des rayons X est de 40° .

Les conditions expérimentales d'analyse sont reportées ci-dessous :

- tension d'accélération : 15 KV
- raies analysées :
 - $K_{\alpha P}$: $\lambda = 0,6154$ nm
 - $K_{\alpha Fe}$: $\lambda = 0,1936$ nm
 - $K_{\alpha Cr}$: $\lambda = 0,2290$ nm
 - $K_{\alpha Ni}$: $\lambda = 0,1668$ nm
 - $K_{\alpha Ti}$: $\lambda = 0,2749$ nm
 - $K_{\alpha Si}$: $\lambda = 0,7125$ nm
 - $K_{\alpha M}$: $\lambda = 0,5406$ nm

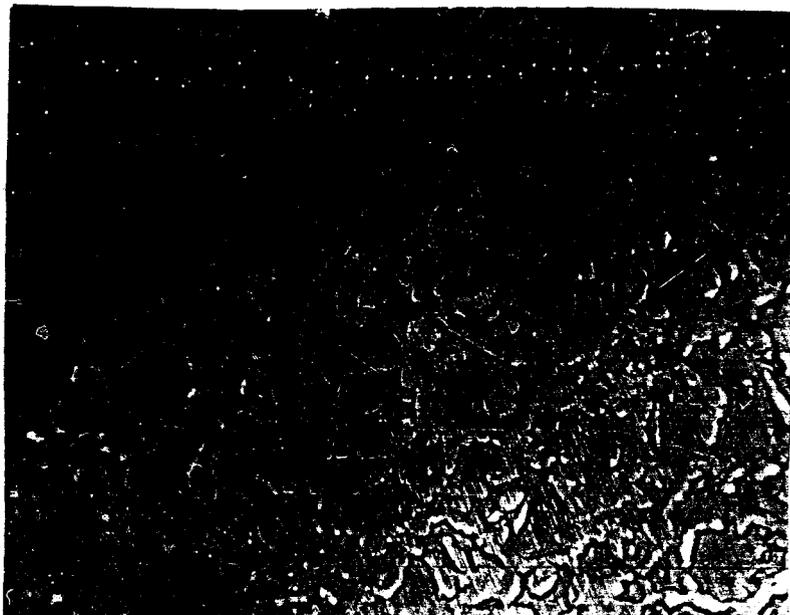


FIGURE I.5.d

Micrographie de l'alli
29 Cr - 4 Mo - 2 Ni -
traité 1h à 900°C

G = 400

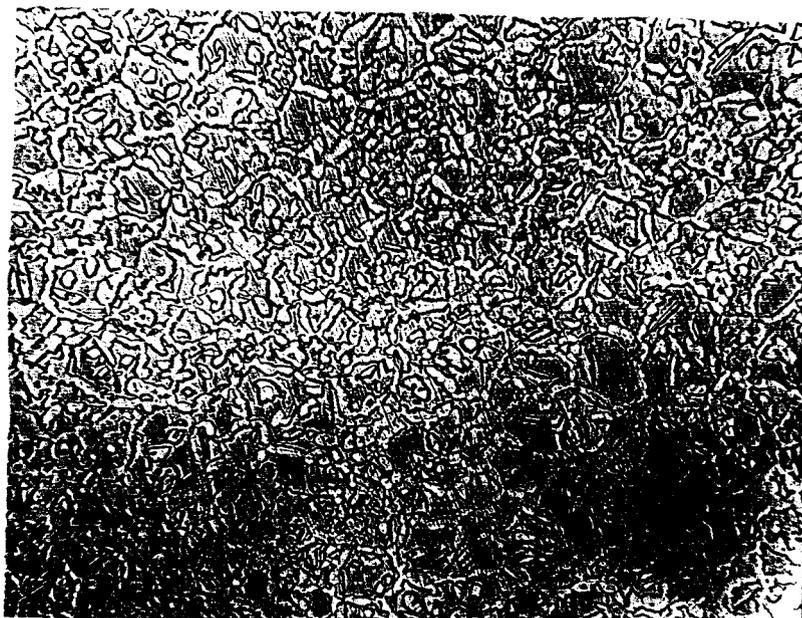


FIGURE I.5.e

Micrographie de l'alli
29 Cr - 4 Mo - 4 Ni -
traité 1h à 900°C

G = 400

- déplacement de l'échantillon : en XY par incrément de 1 μm , en Z sur chaque point (pour focalisation éventuelle).

- courant de sonde : régulé automatiquement

- durée des comptages imposée par l'automatisation de la machine : 5s sur l'échantillon et le témoin.

A) Alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti

La structure de l'alliage traité à 850°C avec attaque électrochimique (95 % H_2 + 5 % H_2SO_4) est représentée sur les figures (I.6,7)

Le trait en pointillés représente le trajet du faisceau électronique. Les zones rencontrées lors de l'analyse en suivant le faisceau électronique du haut en bas, sont régulièrement disposées :

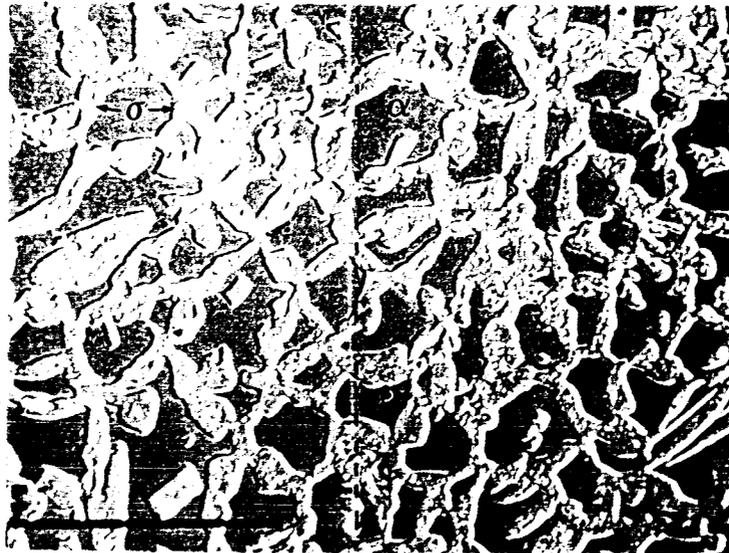


FIGURE I.6. - Micrographie électronique à balayage (15 KV) (200 points, 1 μm par 1 μm) de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti, traité 100h à 850°C

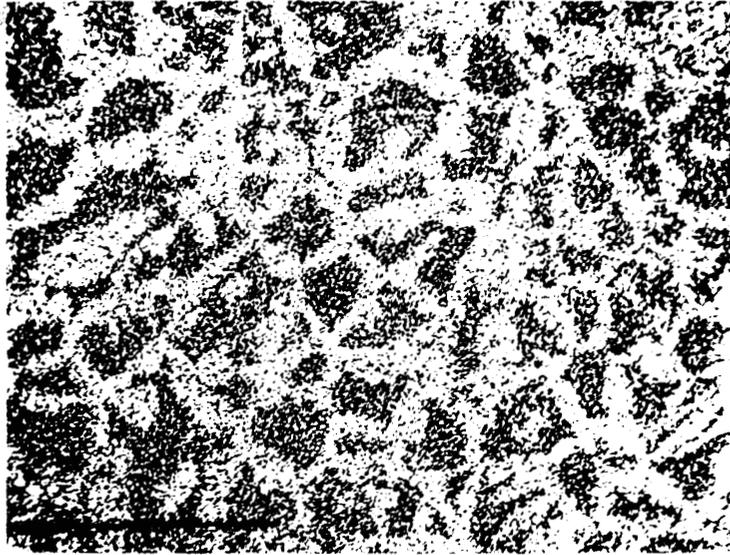


FIGURE I.7. Micrographie aux R.X. de la distribution du molybdène dans l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti traité 100 à 850°C.

- la ferrite étant la zone non attaquée, en relief sur la figure I.7
- les deux phases associées σ et χ , dans la zone attaquée

Les résultats des analyses à la microsonde sont représentés sur la figure I.9.

- profils de concentrations des différents éléments en fonction de la distance balayée

La formation, dans les joints de grains de la ferrite d'ilôts d'une phase très dure est à remarquer. Les mesures de microdureté VICKERS (charge 5g) donnent des valeurs de 1370 pour cette phase et de 180 à 200 pour la ferrite. La nature fragile de cette phase est mise en évidence par l'existence de fissures rectilignes (fig.I.8)(9).



— Microfissure

---- Zone analysée

FIGURE I.8 - Microstructure après 100h de maintien à 900°C

Les compositions pondérales que nous avons obtenues par microsonde d'une part et les mesures réalisées à la microsonde d'Isbergues d'autre part, sont en parfait accord et sont consignées dans les tableaux (I. 4 et 5). Les mesures réalisées à l'aide d'une microsonde par KIESHEYER (5) sur un alliage Fe - 28 Cr - 3,5 Mo traité 5000h à 800°C sont également indiquées à titre de comparaison.

| Phase sigma | Fe | Cr | Mo | Ti | Si |
|--|------|------|-----|-----|------|
| Analyse microsonde ISBERGUES 1h à 700°C | 60,7 | 31,6 | 5,6 | 0,8 | 0,36 |
| 72h à 900°C | 59,4 | 32,0 | 6,7 | 0,6 | - |
| Analyse microsonde E.N.S.C.L. 100h à 850°C | 60 | 31,5 | 6,7 | 0,5 | 0,3 |
| Analyse microsonde KIESHEYER (5) Alliage 28Cr-3,5Mo 5000h à 800°C | 60,1 | 31,9 | 6,7 | - | - |

Tableau I.4

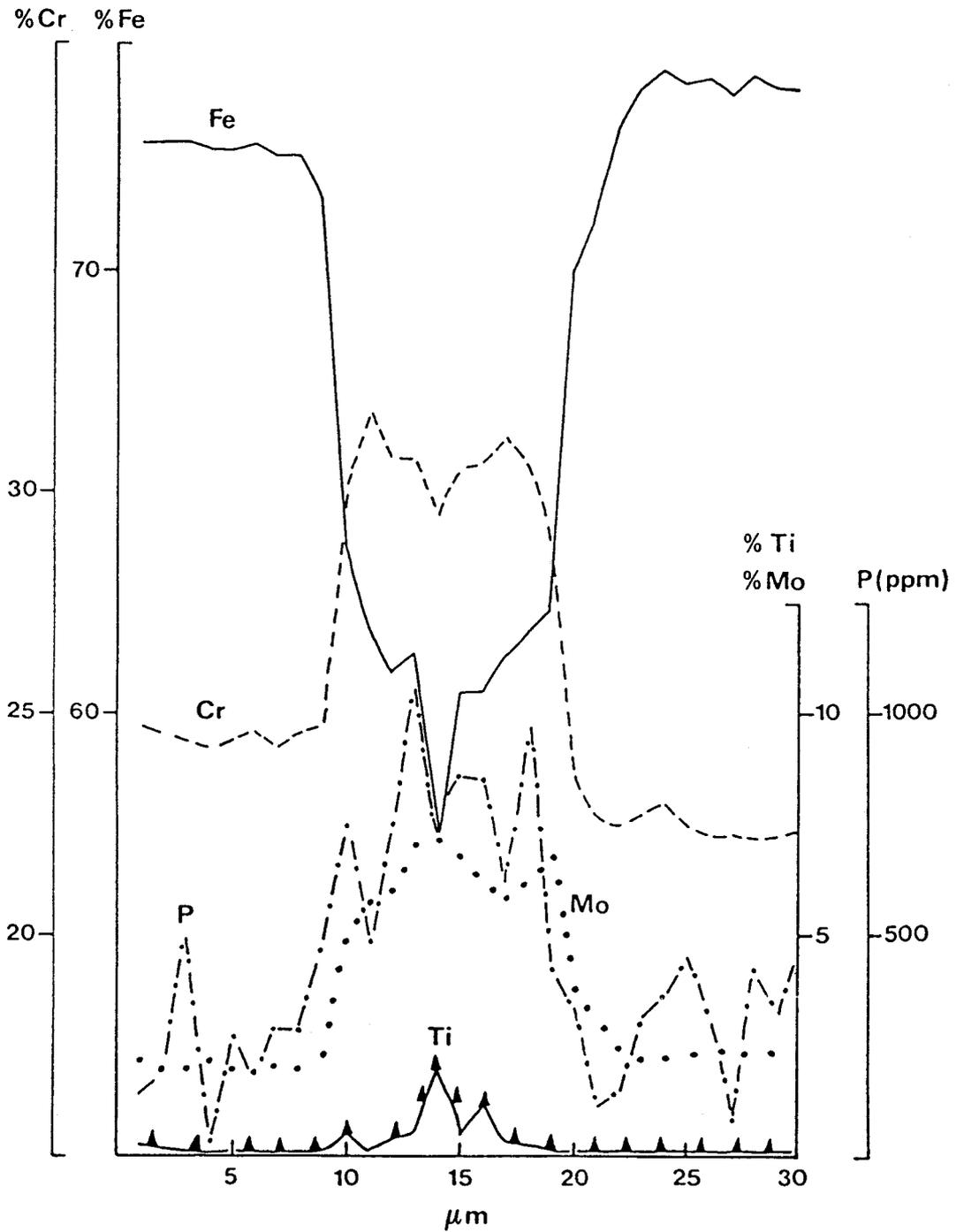


FIGURE I.9 - Profil de concentration des éléments d'alliage : Fe, Cr, Mo, Ti et P de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti traité 100h à 850°C (Microsonde CAMEBAX)

Tableau I.5

| Phase Chi | Fe | Cr | Mo | Ti | Si |
|--|-------|-------|------|---------|---------|
| Analyse microsonde ISBERGUES 1h à 700°C 72h à 900°C | 61-63 | 25-27 | 7-11 | 1,6-2,3 | 0,4-0,5 |
| Analyse microsonde E.N.S.C.L. 100h à 850°C | 60 | 28 | 8 | 1,9 | 0,3 |
| Analyse microsonde KIESHEYER (5) Alliage 28 Cr - 3,5 Mo 5000h à 800°C | 55,5 | 25,3 | 17,9 | - | - |

B) Alliages 29 Cr - 4 Mo - (2 et 4) Ni-Ti

STREICHER ayant effectué des mesures sur les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni (C + N < 150 ppm), après traitement thermique à 820°C ; température pour laquelle la formation des phases sigma et chi de cette nuance d'acier, est la plus rapide. Il constata, au bout de 1h de maintien à 820°C, la disparition aux joints de grains d'une des deux phases σ ou χ .

D'après STREICHER, le traitement thermique de 100h à 820°C produit, d'une part une très large quantité de phase chi (χ) (environ 50 %) aux joints de grains et à l'intérieur des grains, et d'autre part une petite quantité de phase sigma à l'intérieur de la phase chi (χ). On note l'absence de fissures dans la phase chi. Ce traitement rend l'alliage susceptible à la piqûration et à l'attaque préférentielle de la ferrite dans le test au sulfate ferrique, mais pas d'attaque intergranulaire. Ainsi, la phase chi de cet alliage devient plus résistante à la corrosion générale que la ferrite de la matrice. Ceci suggère que la phase chi a une concentration plus élevée en éléments d'alliage (Cr - Mo et peut-être Ni) que celle de la ferrite.

Notre étude à la microsonde, de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti traité 100h à 850°C, montre que la phase sigma précipite aux joints de grains et à l'intérieur même des grains. Cette précipitation est d'autant plus importante que la teneur en nickel est grande (fig. I.10, a, b, c).

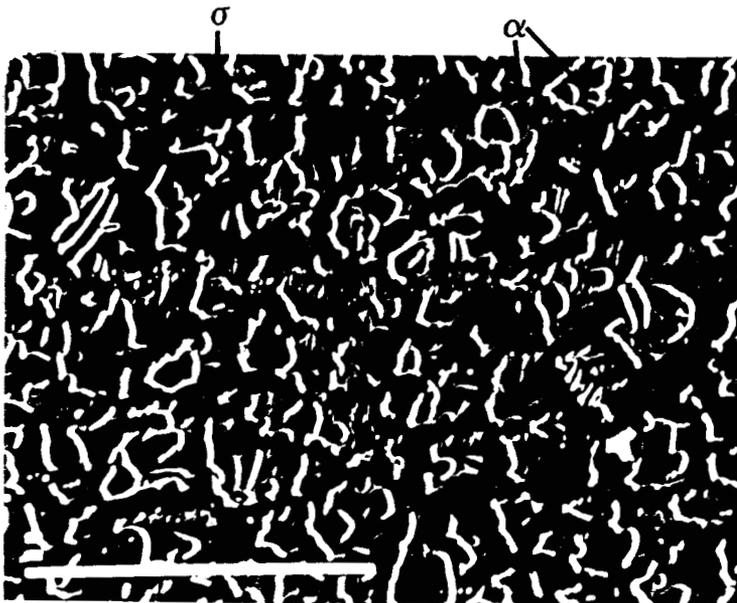


FIGURE I.11

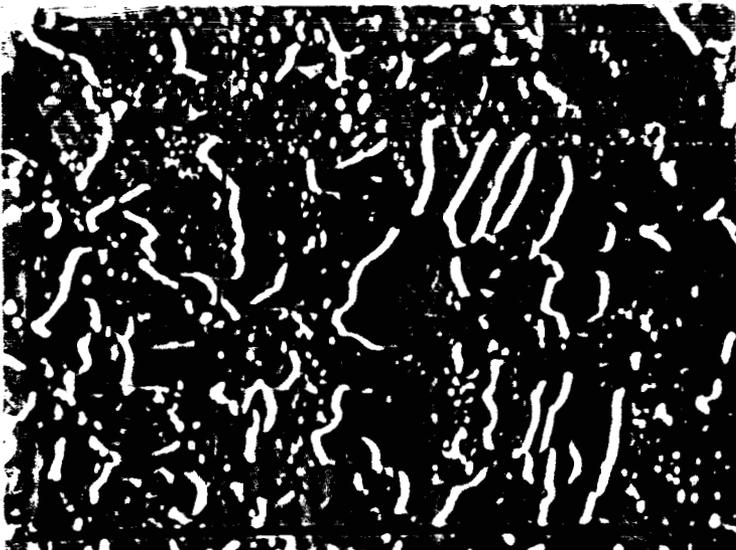
(a) Micrographie électronique à balayage (15 KV, 200 points, 1 μm par 1 μm) de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti traité 100h à 850°C

G = 400



(b) Micrographie électronique à balayage (15 KV, 300 points, 1 μm par 1 μm) de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti traité 100h à 850°C

G = 200



(c) Micrographie électronique à balayage (15 KV) de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti traité 100h à 850°C

G = 800

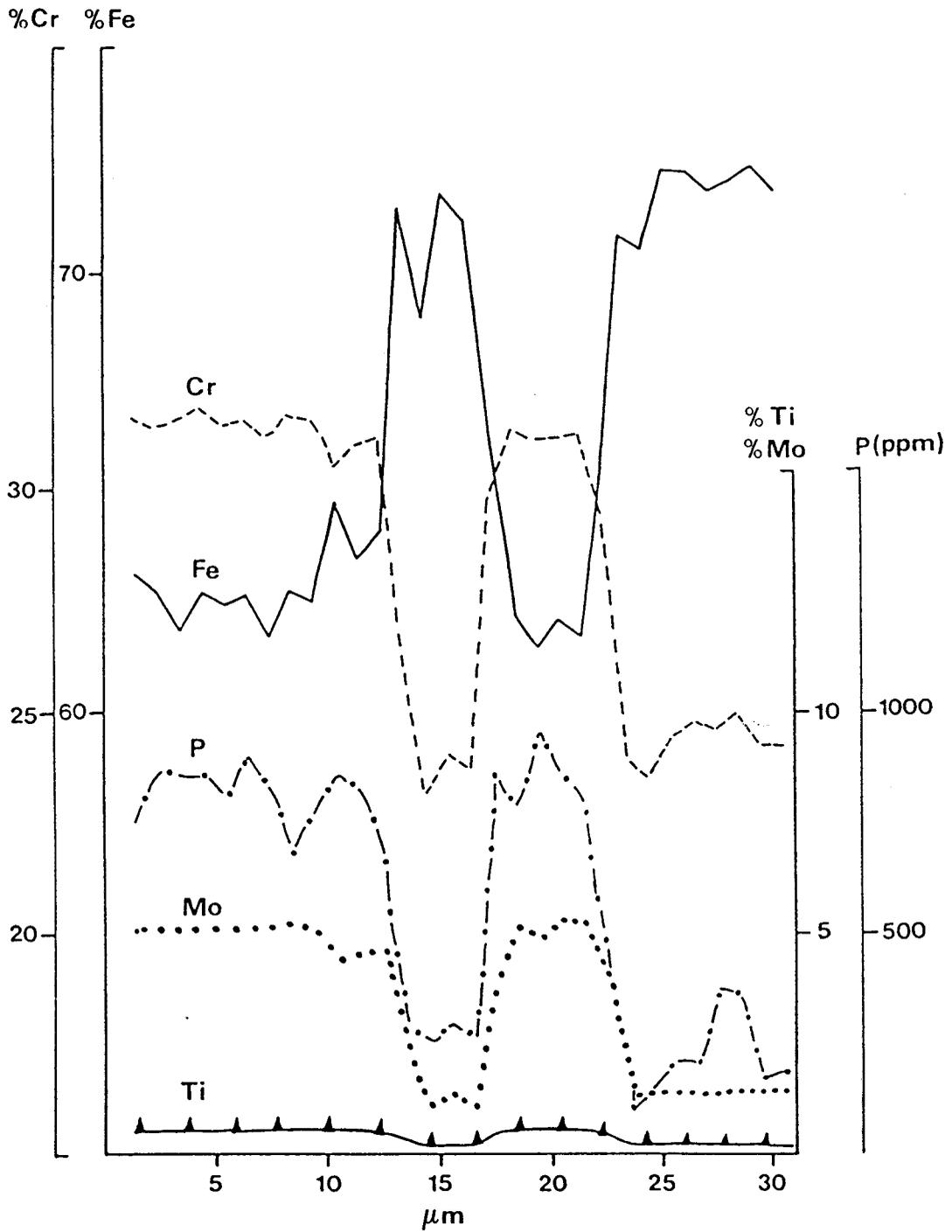


FIGURE I.11 - Profil de concentration des éléments d'alliage : Fe, Cr, Mo, Ti et P de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni traité 100h à 850°C (Microsonde CAMEBAX)

Les profils de concentration de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti (fig. I.11) mettent en évidence l'existence de deux phases :

- la ferrite contenant plus de fer, moins de chrome et molybdène par rapport aux concentrations nominales données dans le tableau I.1.

- la phase sigma, enrichie en chrome et molybdène et appauvrie en fer.

La teneur en nickel demeure constante durant les 200 µm analysés.

Les micrographies de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti traité 100h à 850°C (fig. I.11.b , c) montrent que la phase sigma constitue la grande partie de l'échantillon. Les profils de concentration (fig. I.12) mettent en évidence 3 phases :

| 29Cr-4Mo-4Ni-Ti traité 100h à 850°C | Fe | Cr | Mo | Ni | Ti |
|--|----|----|-----|-----|------|
| Ferrite | 68 | 25 | 1,5 | 3,5 | 0,3 |
| Phase sigma | 57 | 32 | 6 | 3,5 | 0,3 |
| Austénite instable | 72 | 18 | 0,9 | 8 | 0,15 |

Tableau I.6. - Composition chimique en pourcentage pondéral

La phase ayant la composition chimique de l'austénite instable précipite probablement à l'interface ferrite - phase sigma, dans les régions interdendritiques de la phase sigma. E.L. BROWN et M.E. BURNETT ont observé, à l'aide du microscope électronique en transmission et diffraction X, de l'austénite dans les alliages 25 Cr - 3,5 Mo - 4 Ni - Nb à basses teneurs en interstitiels (C + N < 280 ppm). Il est plus significatif que des proportions de la matrice ferritique se transforment en austénite. Le modèle proposé par G. WALLWORK et J. CROLL (11) clarifie cette transformation (fig. I.14).

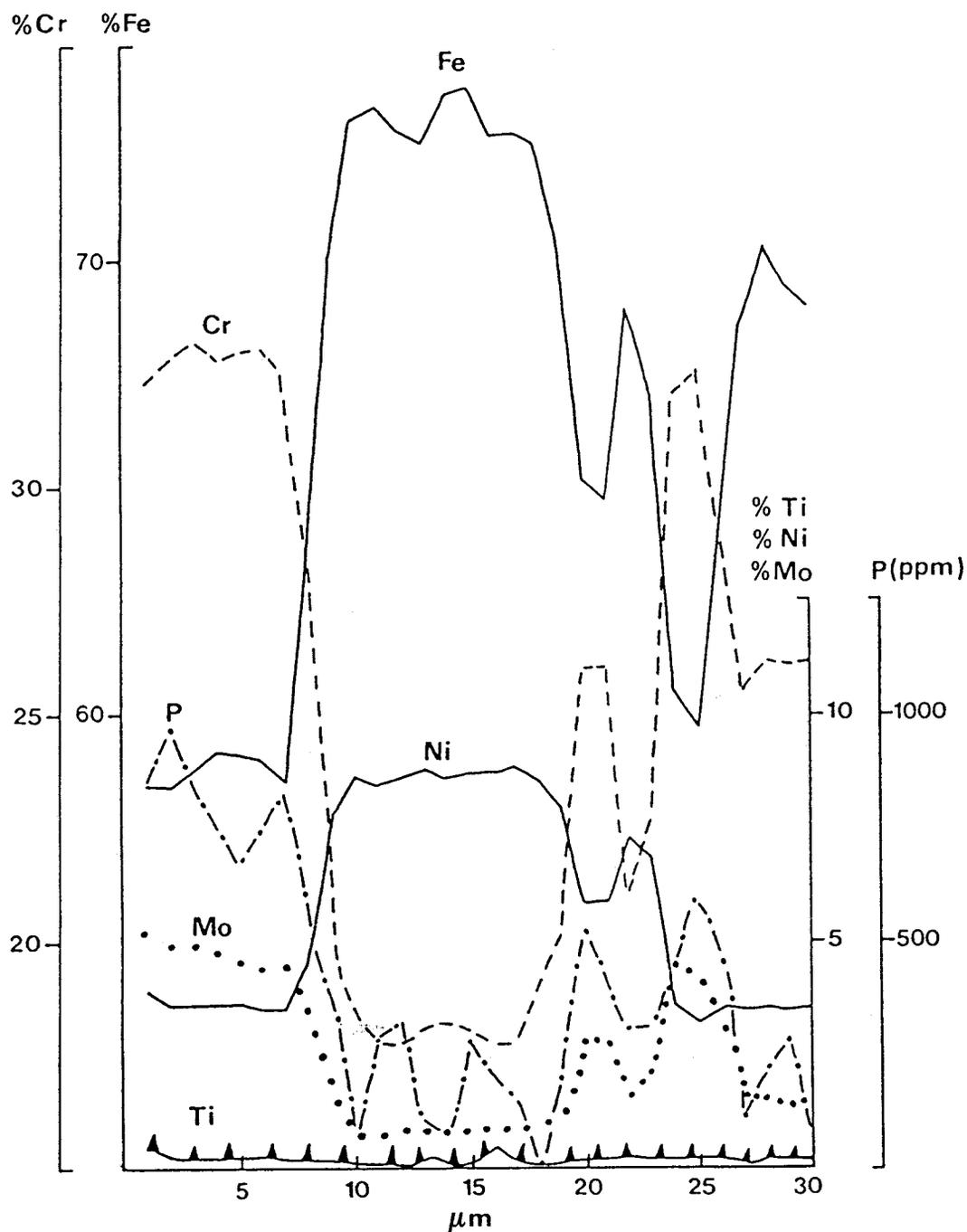


FIGURE I.12 - Profil de concentration des éléments d'alliage : Fe, Cr, Mo, Ni, Ti de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni traité 100h à 850°C (Microsonde CAMEBEX)

En outre l'examen du diagramme de SCHAEFFLER prévoit la présence de trois phases (Austénite + Martensite + Ferrite), en tenant compte des analyses de la microsonde (fig. I.13).

$$\text{Equivalent chrome} = \% \text{ Cr} + 2(\% \text{ Mo}) + 1,5 (\% \text{ Si}) + 0,5 (\% \text{ Ti}) = 20$$

$$\text{Equivalent nickel} = \% \text{ Ni} + 30 (\% \text{ C} + \text{ N}) + 0,5(\% \text{ Mn}) = 9,5$$

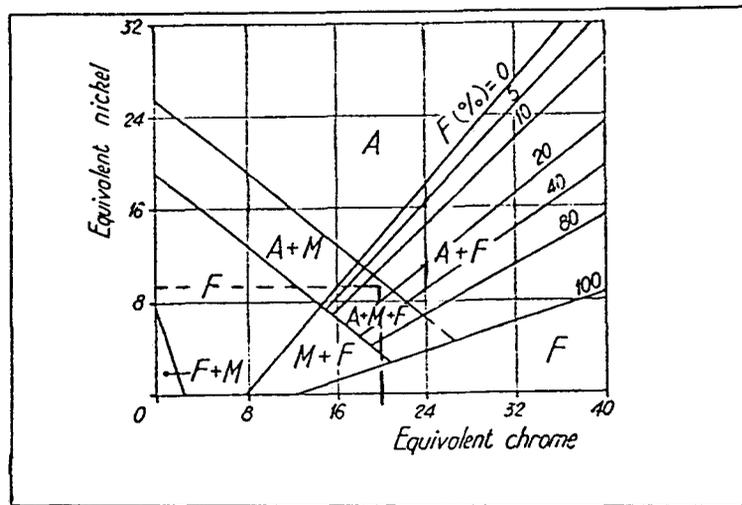
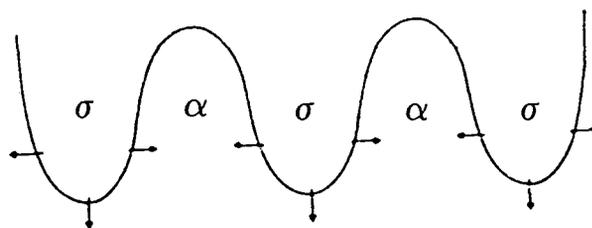
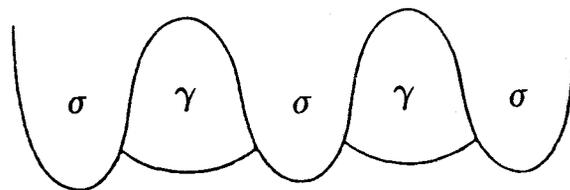


FIGURE I.13 - Diagramme de SCHAEFFLER



(a) instabilité interfaciale



(b) transformation $\alpha \rightarrow \gamma$

FIGURE I.14 - Modèle de formation de l'austénite

- (a) Développement de la morphologie dendritique de la phase sigma avec rééjection du nickel dans les régions interdendritiques.
- (b) Transformation ferrite-austénite.

Diffraction de rayons X

Les spectres de diffraction X relatifs aux transformations structurales induites par des traitements thermiques à 500 et 900°C ont été réalisés, à USINOR CHATILLON (10), sur un diffractomètre à compteur proportionnel équipé d'un tube au Mo ($\lambda K_{\alpha_1} = 0,709 \text{ nm}$; filtre : Zr), dans le but d'identifier les différentes phases.

La figure I.15 représente les spectres de diffraction X obtenus dans l'intervalle $16 < 2 < 24^\circ$.

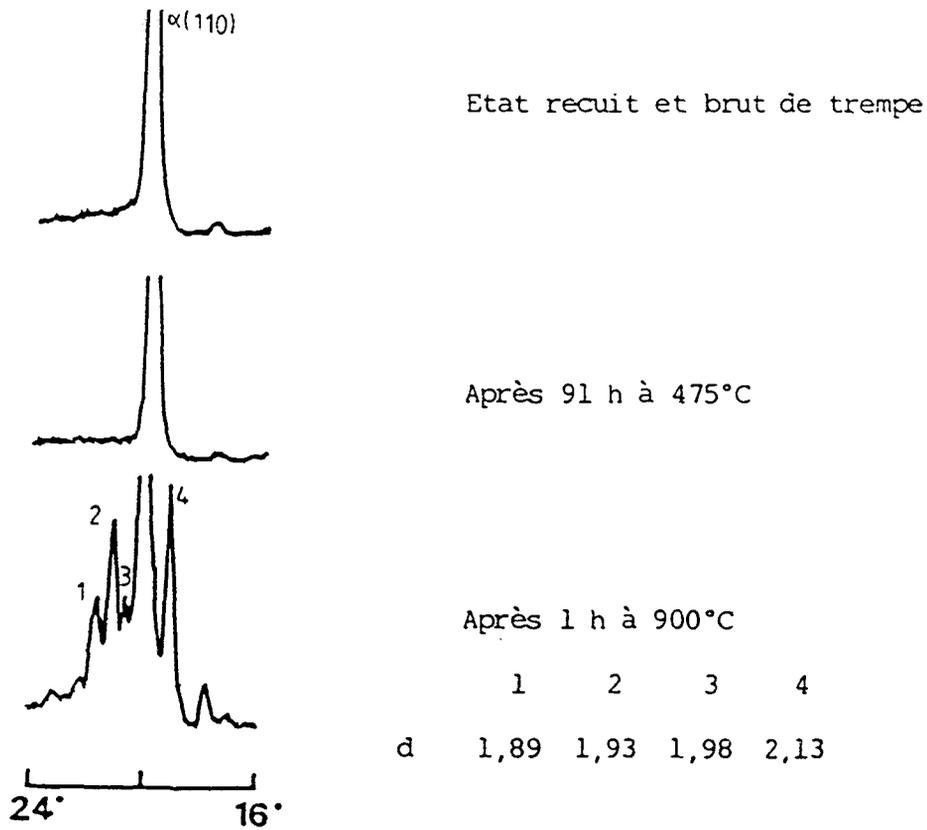


FIGURE I.15 - Evolution du spectre de diffraction X de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti en fonction de la température de fragilisation.

A 475°C, la précipitation de la phase α' a lieu sous forme de particules trop fines, inférieures à 100 Å, pour être mises en évidence par diffraction X. Des études de diffraction électronique, mettant en oeuvre la technique des répliques (12) et des lames minces (13) sur des alliages Fe - (30 à 46 %)Cr, ont montré qu'il s'agissait d'une phase à structure cubique centrée dont les distances interréticulaires sont comprises entre celles du fer et du chrome.

Le tableau suivant résume les principales caractéristiques cristallographiques des phases sigma et chi mentionnées par le fichier A.S.T.M.

| | | | | | |
|---|------------|--|------|------|------|
| - σ - Fe - Cr | (5 - 0708) | : Système tétragonal | | | |
| d (Å) | 2,13 | 1,93 | 2,06 | 1,96 | 1,88 |
| I/I ₁ | 100 | 100 | 80 | 80 | 80 |
| | | | | | |
| - σ - Fe - Cr - Mo | (9 - 50) | : Système tétragonal | | | |
| d (Å) | 2,13 | 2,01 | 2,46 | 2,37 | 2,16 |
| I/I ₁ | 100 | 100 | 50 | 50 | 50 |
| | | | | | |
| - χ - Mo ₅ Cr ₆ Fe ₁₈ | (8 - 200) | : Système cubique (type α - Mn) | | | |
| d (Å) | 2,11 | 1,21 | 1,91 | 1,82 | 1,25 |
| I/I ₁ | 100 | 66 | 64 | 29 | 29 |

Le diagramme de diffraction X, obtenu après 1h de maintien à 900°C, montre que les raies les plus intenses correspondent aux distances interréticulaires suivantes :

| | | | | |
|-------|------|------|------|------|
| d (Å) | 2,13 | 1,93 | 1,98 | 1,89 |
|-------|------|------|------|------|

La raie relative à la famille de plans de distance interréticulaire 2,06 est masquée par la raie (110) de la ferrite. Nous sommes vraisemblablement en présence d'une phase sigma, et non d'une phase chi.

Nous avons analysé, à l'aide de la diffraction des rayons X, les mêmes échantillons examinés à la microsonde (29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni traités 100h à 850°C) afin de vérifier la présence de l'austénite dans l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni. Sur les 200 μ m analysés à la microsonde, il y a environ 10 % d'ilôts

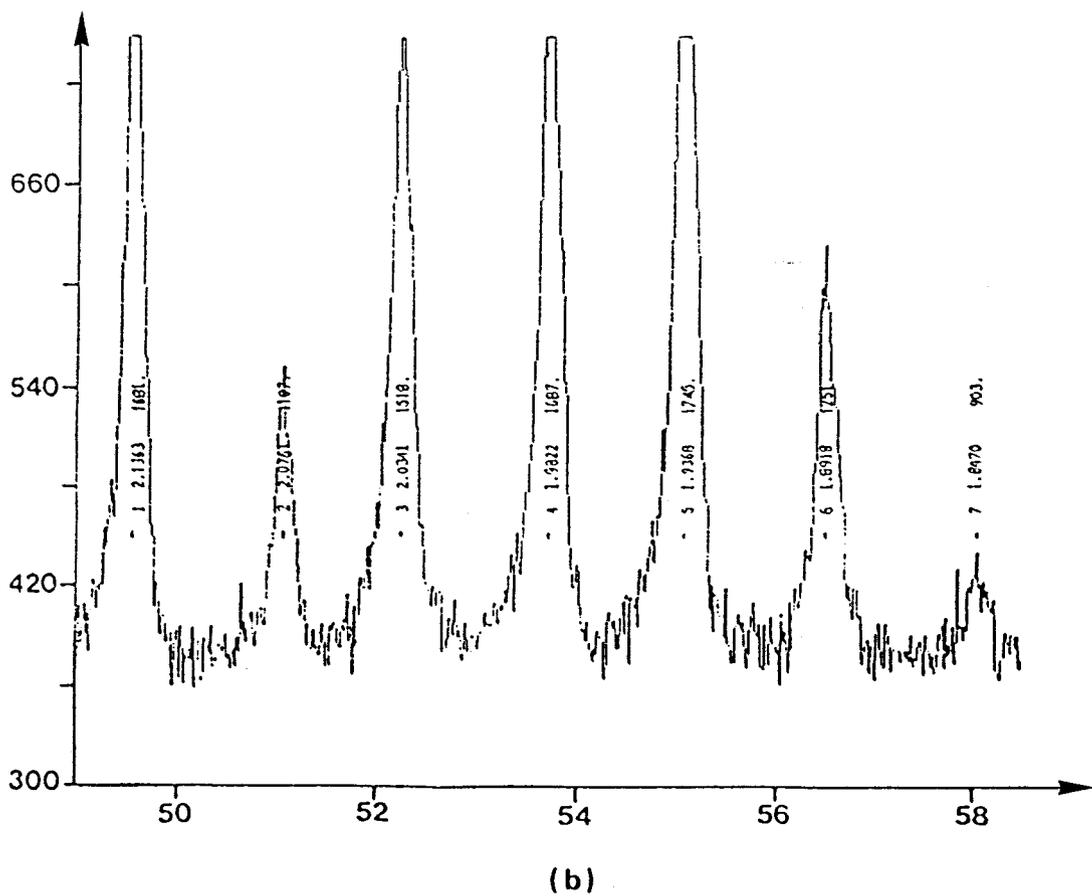
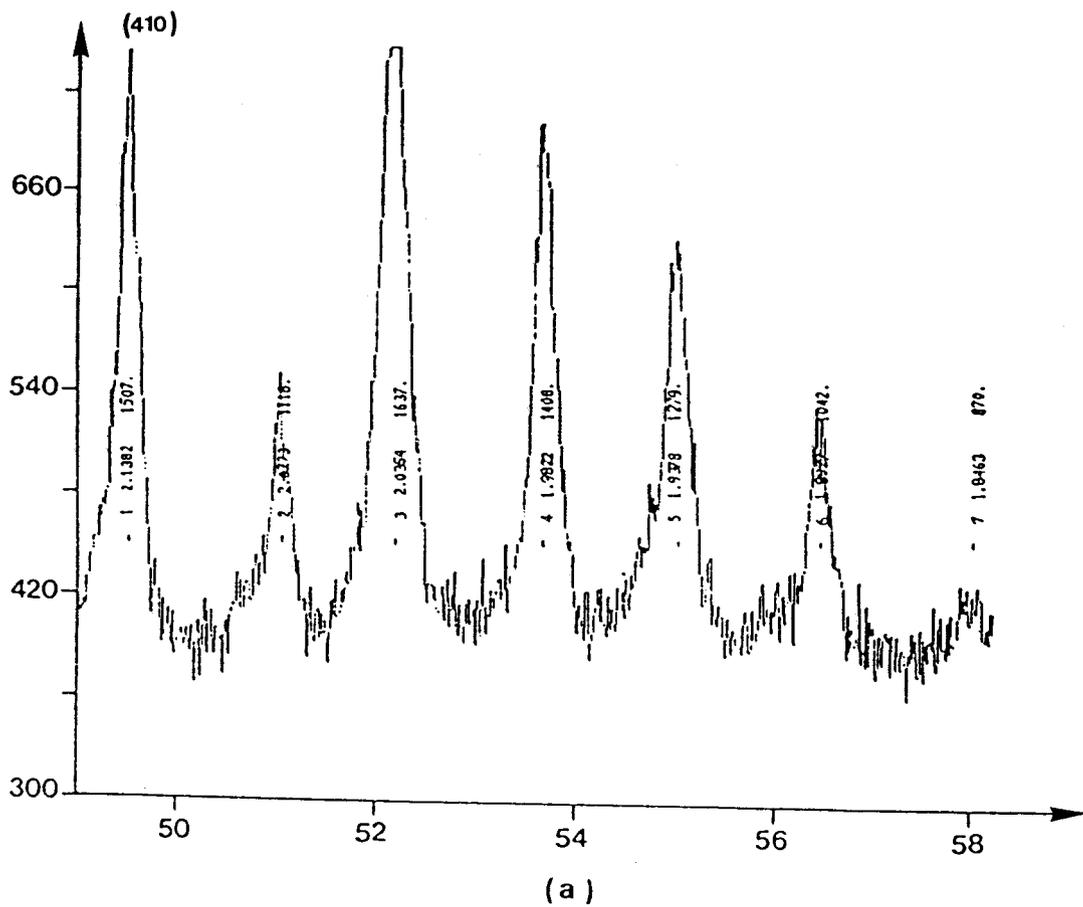


FIGURE I.16 - Analyse par diffraction des RX des alliages traités 100h à 850°C
a) 29 Cr - 4 Mo - Ti
b) 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti

ayant la composition chimique de l'austénite instable. La diffraction X est capable de détecter la présence même d'une phase en faible concentration (> 2 %).

D'après les spectres de diffraction X (fig. I.16.a, b) des alliages 29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni, nous n'observons pas de phase austénitique. Cette divergence doit faire l'objet d'une étude approfondie à l'aide des techniques de répliques et des lames minces avec diffraction électronique.

I.III.5. La cinétique de précipitation des phases

A une température donnée dans l'intervalle 450 - 1000°C, le temps de maintien suffisant à provoquer la fragilisation de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti, peut être déterminé à partir d'essais de pliage effectués selon la norme NF 03 - 157. L'alliage est considéré comme fragile lorsque la fissuration intervient pour un angle de pliage inférieur à 180°.

L'alliage ferritique 29 Cr - 4 Mo - Ti subit une baisse rapide de ductilité lorsqu'il est chauffé à 900°C. Vers 500°C, la fragilisation n'intervient que pour des maintiens en température de plusieurs dizaines d'heures, au lieu de quelques minutes à 900°C (fig. I.17). Ainsi, les résultats de STREICHER (9) confirment cette fragilisation, en traitant thermiquement les alliages 29 Cr - 4 Mo pendant 100h à des températures de 480 à 1040°C. En effet, tous les échantillons traités entre 600 et 1030°C sont "rompus" au test de pliage.

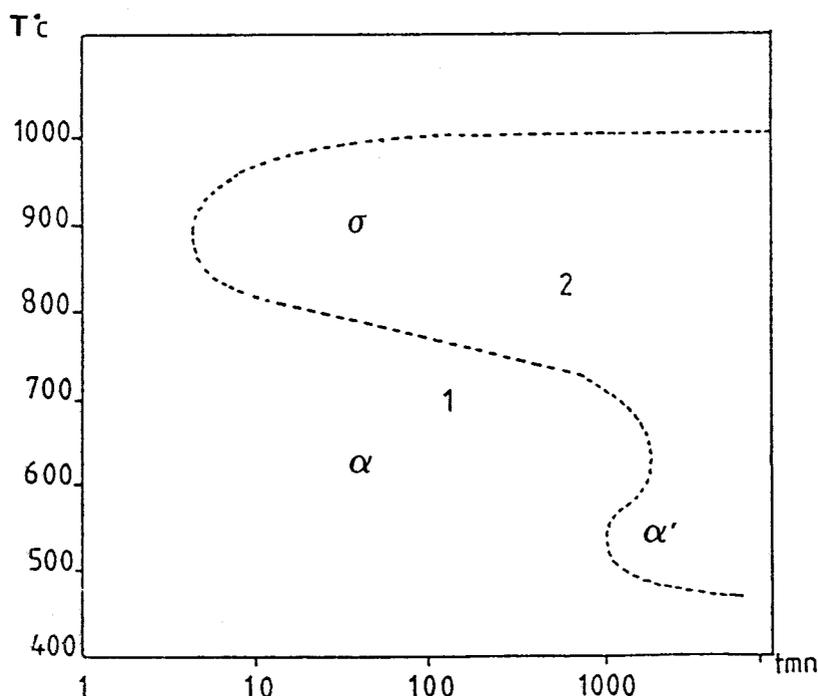


FIGURE I.17 - Courbe temps - température - fragilisation

I.III.6. Effets des éléments d'addition sur la précipitation de phases

a) Molybdène

Le molybdène accélère la formation de la phase sigma et étend son domaine de stabilité (14). A une température donnée, le temps de maintien nécessaire à l'apparition de la fragilisation par précipitation des phases sigma et chi (χ) peut être déterminé à partir d'essais de pliage. On obtient ainsi, pour une tôle d'acier 29 Cr - 4 Mo - Ti d'épaisseur 0,5 mm, le diagramme suivant de fragilisation en fonction de la température en molybdène (fig. I.18). La cinétique de formation de la teneur sigma est particulièrement rapide vers 900°C, température pour laquelle la fragilisation intervient après quelques minutes de maintien pour l'alliage 29 Cr - 3,8 Mo. Par contre, la précipitation de la phase σ apparaît beaucoup plus lente pour l'alliage 29 Cr - 3 Mo. Cependant, le molybdène favorise la sensibilité à la fragilisation des alliages ferritiques.

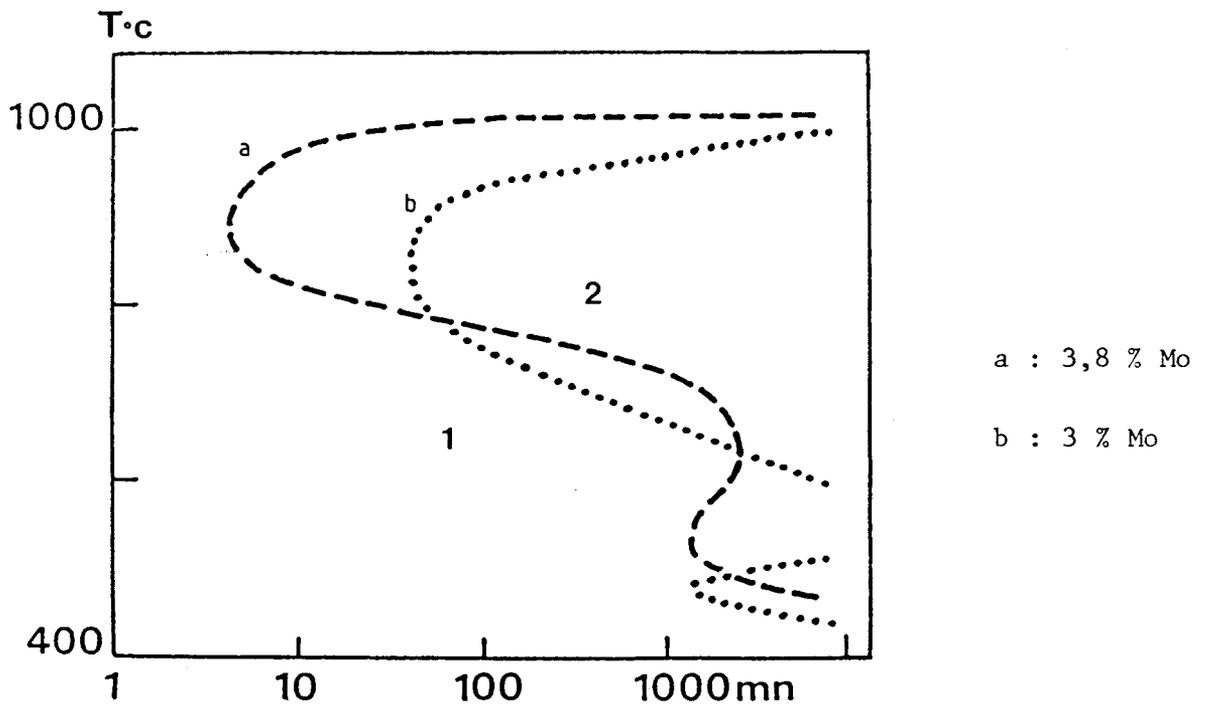


FIGURE I.18- Influence de la teneur en molybdène sur la sensibilité à la fragilisation de l'alliage 29 Cr stabilisé au titane
1 - absence de fissuration au test de pliage 180°
2 - formation de fissuration

b) Nickel, Titane et Niobium

Le nickel et le titane accélèrent la cinétique de formation des phases intermétalliques. D'après la figure I.19, nous constatons que les alliages 29 Cr - 3 Mo - 2 Ni et 29 Cr - 3 Mo - 4 Ni se distinguent de l'alliage sans nickel par :

- une température élevée de précipitation des phases intermétalliques
- un élargissement de leur domaine d'existence

De la même façon pour l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni contenant du titane (fig. I.20).

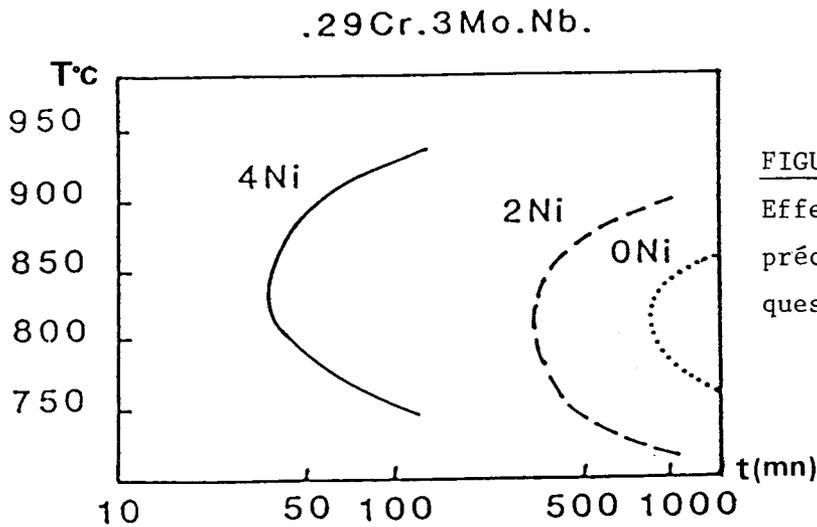


FIGURE I.19

Effet du nickel sur la cinétique de précipitation de phases intermétalliques, de l'alliage 29 Cr - 3 Mo - Nb

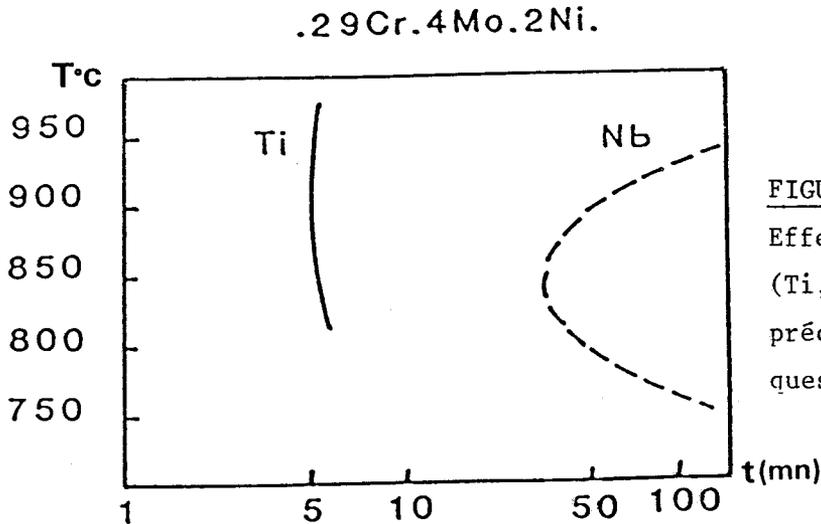


FIGURE I.20

Effet des éléments stabilisants (Ti, Nb) sur la cinétique de précipitation de phases intermétalliques, de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni

c) Effet des éléments interstitiels

Les éléments interstitiels, carbone et azote, accélèrent la précipitation des phases intermétalliques. Ainsi, la température de fragilisation devient plus élevée et les temps très courts. Ce phénomène est moins accentué lorsque les alliages sont stabilisés au niobium.

FIGURE I.21 - Effet des interstitiels (C + N) sur la cinétique de précipitation de phases intermétalliques de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti

I.IV. INFLUENCE DES ELEMENTS D'ADDITION SUR LA RESILIENCE

La principale limite d'utilisation des aciers inoxydables ferritiques réside dans leur faible tenacité, en comparaison avec les aciers inoxydables austénitiques. La tenacité des aciers inoxydables "superferritiques" est une complexe fonction des teneurs en chrome, molybdène, nickel, des éléments interstitiels (C + N) et leurs stabilisateurs Nb + Ti, de la grosseur des grains, de l'histoire thermique et de l'épaisseur de l'échantillon (15). La tenacité peut être établie en terme de température de transition fragile - ductile.

La figure (I.22) met en évidence l'effet de l'épaisseur de l'échantillon sur les valeurs de la résilience (énergie absorbée) en fonction de la température de l'essai. Une partie de l'effet bénéfique de l'épaisseur réduite sur la résilience provient de l'affinement de la grosseur de grain.

I.IV.1.- Effets des éléments d'addition sur la résilience

L'addition du nickel réduit l'énergie absorbée (fig. I.24). Les alliages (25-29)Cr - 4 Mo - 4 Ni stabilisés au titane ont une énergie absorbée plus basse, au-dessus de la température de transition, que celle des alliages (25-29)Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti. La réduction de la teneur en chrome, de 29 à 25 %, augmente la résistance à la rupture ductile et diminue la température de transition fragile-ductile des alliages superferritiques Cr - Mo - Ni stabilisés au titane.

Par contre, la résistance à la rupture ductile ne change pas avec l'augmentation de la teneur en nickel de 2 à 4 % pour les alliages 29 Cr - 4 Mo - (0 à 4)Ni stabilisés au niobium (fig. I.23)(16).

En accord avec les résultats de H. BRANDIS (17), à propos de l'influence de la teneur en molybdène sur la température de transition des aciers inoxydables de haute pureté contenant 28 % Cr et sans élément stabilisateur, l'augmentation de la teneur en molybdène, de 3 à 4 %, des alliages 29 Cr - Mo - Nb entraîne une valeur élevée de la température de transition fragile-ductile en l'absence de nickel (fig.I.23), et une diminution de l'énergie absorbée.

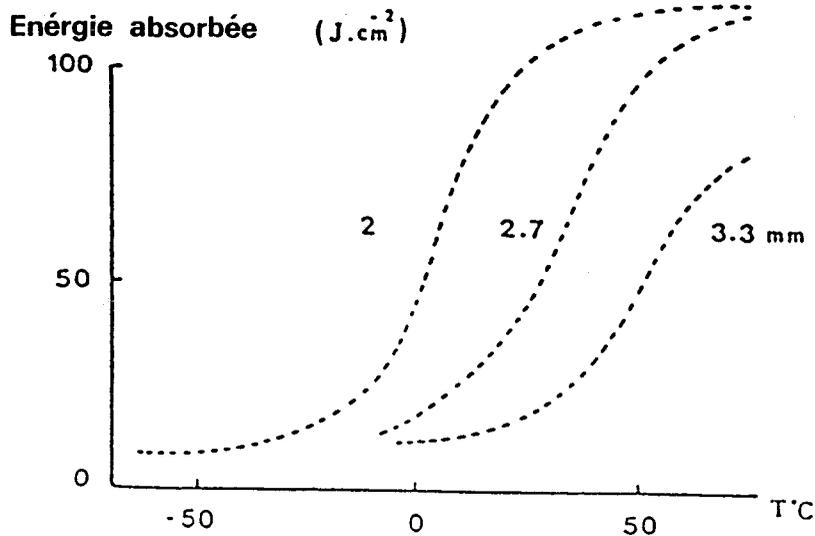


FIGURE I.22

Effet de l'épaisseur de l'échantillon 29 Cr - 4 Mo sur l'énergie absorbée en fonction de la température de l'essai de résilienc (Eprouvettes Charpy V)

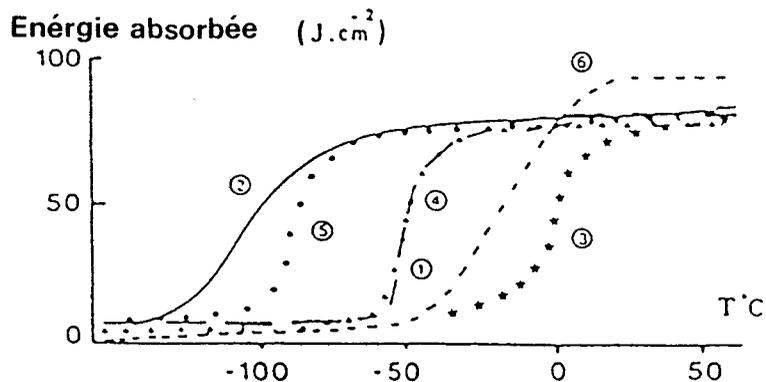


FIGURE I.23

Effets du nickel et molybdène sur l'énergie absorbée en fonction de la température de l'essai des alliages 29Cr-(3-4)Mo-(0-4Ni)-Nb, recuits et trempés à l'eau (épaisseur de l'éprouvette Charpy V : 2 mm)

- | | |
|--------------------|-------------------|
| ① 29Cr-4 Mo-2Ni-Nb | ④ 29Cr-3Mo-2Ni-Nb |
| ② 29Cr-4 Mo-4Ni-Nb | ⑤ 29Cr-3Mo-4Ni-Nb |
| ③ 29Cr-4 Mo-Nb | ⑥ 29Cr-3Mo-Nb |

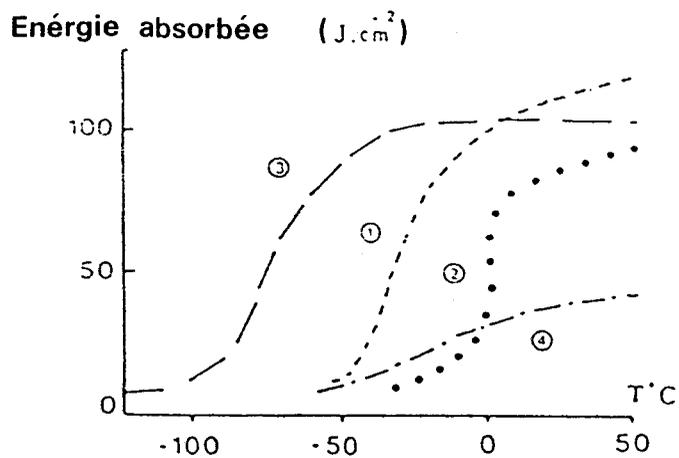


FIGURE I.24

Effet du nickel sur l'énergie absorbée en fonction de la température de l'essai des alliages (25-29)Cr - 4 Mo - (2-4)Ni-Ti recuits et trempés à l'eau (épaisseur de l'éprouvette Charpy V : 2 mm)

- | | |
|--------------------|--------------------|
| ① 25Cr-4 Mo-2Ni-Ti | ③ 25Cr-4 Mo-4Ni-Ti |
| ② 29Cr-4 Mo-2Ni-Ti | ④ 29Cr-4 Mo-4Ni-Ti |

I.IV.2. Effet des interstitiels : carbone et azote

Tableau I. - composition chimique (pourcentage pondéral)

En l'absence d'élément stabilisateur, la réduction des concentrations en carbone et azote diminue la température de transition ductile-fragile (18). La fragilisation des aciers inoxydables ferritiques de haute pureté est associée à la formation des carbures et nitrures de chrome dans les joints de grains (15). La solubilité du (C + N) diminue avec l'augmentation de la teneur en chrome. Les alliages de haute pureté 29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo et 2 Ni, avec des teneurs en carbone et azote $C + N < 0,025\%$, ont des températures de transition relativement basses : pour des éprouvettes de résilience entaillées Charpy V de dimension standard 10 mm, la température de transition fragile-ductile est de -7°C pour les alliages de haute pureté, sans effet bénéfique du nickel, et de $+16^{\circ}\text{C}$ pour les alliages industriels (19).

En accord avec les résultats cités ci-dessus, la figure I.25 représentant la variation de l'énergie de résilience en fonction de la température, confirme que l'alliage 29 Cr - 4 Mo à basse teneur en interstitiels (C + N) a une température de transition ductile-fragile (0°C) inférieure à celle de l'alliage industriel 29 Cr - 4 Mo (20°C)

FIGURE I.25 - Effet des éléments interstitiels C et N sur l'énergie absorbée en fonction de la température de l'essai des alliages 29 Cr - 4 Mo - 0,4 Ni - Ti, recuits et trempés à l'eau.

CONCLUSION

Les aciers inoxydables superferritiques 290 Mo stabilisés au Ti ou Ni présentent une structure entièrement ferritiques après trempe à l'eau depuis la température de mise en solution 1050°C.

L'accélération de la précipitation de la phase σ dans les aciers stabilisés au Ti, entre 700 et 900°C, pourrait expliquer l'apparente contradiction de nos résultats avec les observations de STREICHER qui indiquent la présence massive de χ par rapport à σ dans les aciers 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni (C + N < 150) ppm traité 100h à 820°C.

L'examen de la tendance à la précipitation fragilisante des phases sigma et chi, montre l'instabilité de la structure ferritique due aux difficultés de transformation des aciers inoxydables superferritiques, spécialement dans le cas de grandes épaisseurs.

Les aciers inoxydables contenant du niobium sont plus résistants aux essais de résilience que les aciers inoxydables contenant du titane, et moins sensibles à la formation de la phase sigma.

L'addition du nickel peut apparaître comme une méthode attractive afin d'améliorer les propriétés mécaniques des alliages superferritiques. Mais il faut noter que c'est un élément promoteur de précipitation de la phase sigma, comme le molybdène (chrome, titane).

Cependant, la solution métallurgique liée à la production de grandes sections demandées de tubes, consistera à stabiliser les aciers inoxydables superferritiques au niobium avec addition de 4 % Ni en limitant les teneurs en chrome et molybdène pour réaliser un compromis entre la tenacité et la résistance à la corrosion.

Des études des caractéristiques mécaniques - fissuration par fatigue, essai de dureté, essai de traction - restent indispensables pour bien comprendre l'influence des additions de nickel à la fois sur les propriétés microstructurales et mécaniques.

- 1 - R.M. DAVISON and R.F. STEIGERWALD - Metal Progress, June 1979, 40-46, 71
- 2 - H. KIESHEYER and H. BRANDIS - Proceedings of the International conference on Recent Developments in Specialty steels and Hard Materials, Pretoria, 8-12 Novembre 1982, 321-327.
- 3 - ELLIOT, R.P. Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement, McGraw-Hill, NEW YORK, 1965
- 4 - J.C. McMULLIN, S.F. REITER and D.G. EBELING, "Equilibrium structures in Fe-Cr-Mo Alloys", Trans. ASM 46, 1954, 799
- 5 - H. KIESHEYER, H. BRANDIS, Investigation of phase equilibria in the ternary system Fe-Cr-Mo in solid state, Z. Metallk, 67, 1976, 258
- 6 - G.V. RAYNOR, V.G. RIVLIN, Critical evaluation of ternary alloys of Fe and Mo with Co, Cr, Mn and Ni, International Metals Reviews, 29, 1984, 329
- 7 - R.F. STEIGERWALD, H.J. DUNDAS, J.D. REDMOND, R.M. DAVISON, the Metallurgical evolution of stainless steel, Ed. R.B. PICKERING, ASM Pub, 1979, 284.
- 8 - E.L. BROWN, ME. BURNETT, P.T. PURTSCHER, G. KRAUSS, "Intermetallic phase formation in 25Cr3Mo4Ni ferritic stainless steel, Met.Trans. 14A, 1983, 791
- 9 - M.A. STREICHER, "Microstructure and some properties of Fe28%Cr4%Mo alloys", corrosion 30, 1974, 115
- 10 - Becquerelle, Mémoire D.E.A., Lille, 1984
- 11 - G. WALLWORK, J. CROLL, "Reviews on High-Temperature Materials", J. B. NEWKIRK, ed, Freund Publishing House, Ltd, Israel, vol.111. n° 2, 1976, 69
- 12 - M.J. MARCINKOWSKI, R.M. FISCHER, A. SZIRMAE, Trans.A.I.M.E., vol. 202, 1964, 610
- 13 - R. MAYOUD "Les aciers inoxydables ferritiques à haute teneur en chrome, ductibles, Bulletin du cercle d'Etudes des Métaux, TOME XII, N° 10, Juin 1974, 643
- 14 - NICHOL, T.J., Metallurgical Transactions, vol.5A, 1974, 2257
- 15 - R.N. WRIGHT, Toughness of Ferritic Stainless Steels, ASTM STP 706, R.A. Lula, Ed., 1980, 2.
- 16 - J.C. BAVAY, J.M. BOULET, J. CASTEL et P. BOURGAIN, Corrosion 87, March 9-13, 1987, Moscone Center/San Francisco, California, 350/1 - 350-25.

- 17 - H. BRANDIS, H. KIESHEYER, G. LENWARTZ, Arch. Eisenhüttenwes, vol. 46, n°12, 1975, 799
- 18 - H. ABO, T. NAKAZAWA, S. TAKEMURA, M. ONOYAMA, H. OGAWA, H. OKADA, Stainless steel'77, R..Q. Barr, Ed., 35.
- 19 - M.A. STREICHER, Stainless steel'77, R.Q. Barr, Ed., 1.

C H A P I T R E I I

APTITUDE A LA PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES

"SUPERFERRITIQUES" (Fe - 29 Cr - 4 Mo - 0 à 4 Ni)

Le phénomène de passivation présente une grande importance dans la pratique industrielle. En effet, la résistance à la corrosion des métaux et alliages repose le plus souvent sur l'existence d'une couche passive stable, c'est-à-dire d'un film protecteur se formant spontanément in situ. Il s'ensuit une diminution considérable de la corrosion.

II.I.1. Méthodes d'obtention des courbes intensité-potentiel des alliages passivables

Dans un milieu électrolytique donné, la courbe intensité-potentiel d'un alliage peut être déterminée selon deux procédures distinctes, qui consistent à imposer soit le potentiel, soit le courant. Dans la méthode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est fixé à la valeur choisie pendant le temps nécessaire à la réalisation de l'équilibre. L'intensité de courant est mesurée entre le métal et une contre-électrode de platine. La courbe est ainsi tracée point par point.

Le mode potentiocinétique que nous avons adopté est une variante de la méthode potentiostatique. Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de façon continue en adoptant une vitesse d'évolution du potentiel suffisamment lente de façon que l'interface métal/solution puisse être supposé à l'état d'équilibre à chaque instant. L'intensité du courant qui circule entre les deux électrodes est enregistrée pour chaque valeur du potentiel.

Dans la deuxième procédure expérimentale, le courant, et non plus le potentiel est imposé, soit de façon discontinue en mode potentiostatique, soit de façon continue en mode potentiocinétique. On mesure alors le potentiel de l'échantillon, cette seconde méthode est utilisée si à une faible valeur du potentiel correspond une forte variation de l'intensité du courant.

Dans le cas des alliages passivables, seule l'application du potentiel permet d'obtenir l'intégralité de la courbe de polarisation. A une valeur du courant peut correspondre plusieurs valeurs de potentiel ; phénomène non mis en évidence sur les courbes à courant imposé (1).

II.I.2. Paramètres affectant la forme des courbes de polarisation des alliages passivables

L'amplitude et la position du pic d'activité sont fonction de :

- la structure cristallographique des phases.
- la composition chimique de ces phases, qui varie suivant la nature des traitements thermiques subit par l'alliage.
- la température.
- la concentration en acide.

II.I.3. Caractéristiques des courbes intensité-potentiel des alliages passivables

Trois domaines peuvent être distingués sur la courbe de polarisation anodique d'un alliage passivable (fig. II.1)

- aux faibles tensions, le courant croît d'abord avec le potentiel. Cette zone correspond à la dissolution active du métal, la vitesse de corrosion étant proportionnelle au courant.
- à partir d'un potentiel E_F , appelé potentiel de Flade, le courant devient très faible. Le métal est alors à l'état passif.
- pour des tensions plus élevées, le courant croît à nouveau avec le potentiel. Cette zone, dite de transpassivité, correspond à une nouvelle activité du métal.

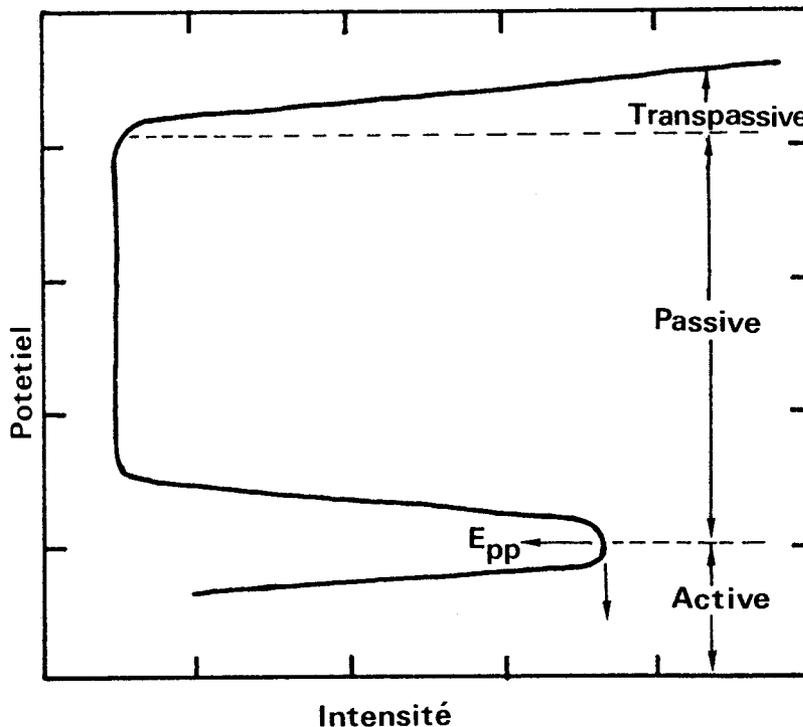


FIGURE II.1

Courbe de polarisation d'un métal susceptible de se passiver

II.I.4. Prévision du comportement à la corrosion

Face à un problème spécifique de corrosion, l'utilisateur se trouve devant un choix difficile, vu le nombre élevé des nuances disponibles. Deux questions se posent alors : quelle nuance d'alliage inoxydable faut-il adopter et quels sont les moyens quantitatifs d'appréciation de la tenue à la corrosion d'un alliage dans des conditions d'emploi, caractérisées notamment par la température et la composition chimique du milieu.

Les techniques électrochimiques sont à l'origine du choix rationnel de la nuance la mieux appropriée à résoudre un problème de corrosion. Elles permettent également d'optimiser les teneurs en éléments d'alliage en vue de l'élaboration de nouvelles nuances plus résistantes à la corrosion.

II.I.5. Sélection d'un alliage résistant à la corrosion uniforme

En milieu acide, il faut que le métal soit naturellement à l'état passif. Un milieu passivant doit être suffisamment oxydant pour que, au potentiel E_{pp} correspondant au sommet du pic d'activité, le courant cathodique i_c soit supérieur au courant critique de passivation (fig. II.2.)

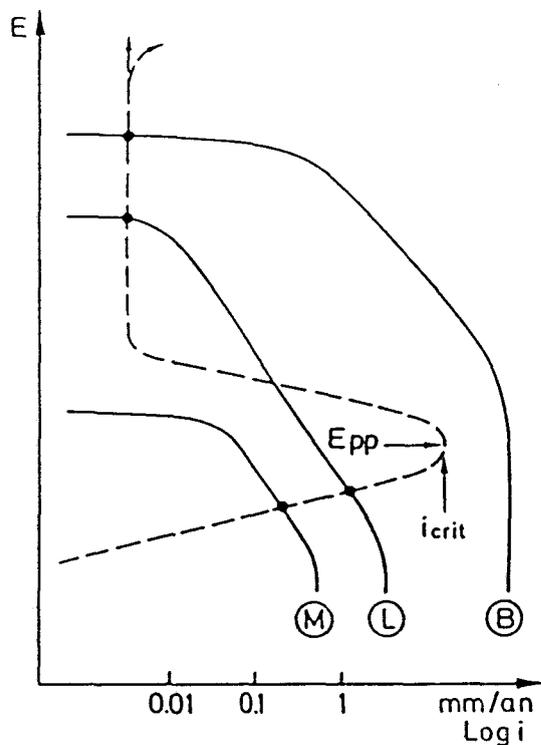


FIGURE II.2 - Influence du pouvoir oxydant du milieu sur la courbe de polarisation anodique d'un métal passivable. Les courbes de polarisation cathodique M, L et B correspondent à un pouvoir oxydant croissant de M à B.

La fig.II.2 nous montre trois types de comportement d'aciers inoxydables en milieu acide :

a) l'acier inoxydable M présente une dissolution active en corrosion libre, il n'est pas passivable dans ce milieu (fig.II.3.a)

b) l'acier inoxydable L possède une passivité instable (métastable) : sa courbe de polarisation est caractérisée par une succession de transition active-passive. Le choix de cet acier inoxydable est à rejeter (fig.II.3.b.)

c) l'acier inoxydable B, dont la passivité est stable, présente une bonne résistance à la corrosion (fig.II.3.c). C'est une nuance de pratique industrielle dans le milieu considéré.

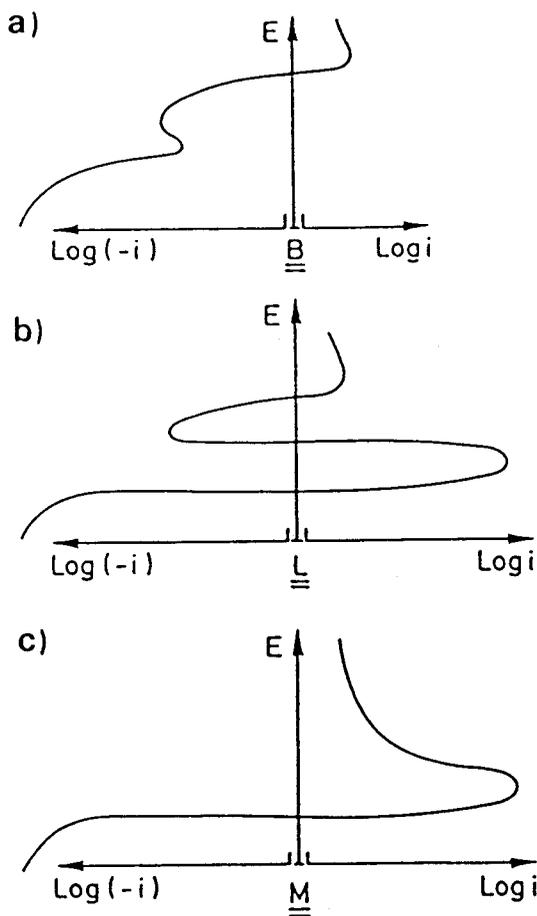


FIGURE II.3 - Courbes de polarisation expérimentales d'un acier inoxydable en milieu acide.

M = métal actif en corrosion libre

L = passivité instable

B = passivité stable

On peut définir ainsi un critère de passivité P(1)

$$P = \frac{i_c}{i_{crit}}$$

où i_c est la densité de courant de la réduction cathodique au potentiel E_{pp} et i_{crit} la densité de courant critique de passivation du métal. Si P est inférieur à l'unité, le système ne peut évoluer spontanément de la forme active à la forme passive. Par contre, si P est supérieur à 1, la passivation s'établit d'elle même.

Cette formule met en évidence le fait que l'aptitude à la passivation est inversement proportionnelle à la valeur de courant critique de passivation. La seule mesure de i_{crit} permet donc un classement des divers alliages. Une nuance est d'autant plus résistante à la corrosion uniforme que sa densité de courant critique est plus faible, car elle est alors passivable par un plus grand nombre de milieux.

Si le milieu n'est pas suffisamment oxydant pour que la passivité s'établisse, le critère de choix peut être le potentiel de corrosion du métal. Plus celui-ci est noble, plus le courant de corrosion i_{corr} est faible : c'est le cas de l'alliage A qui résiste mieux que l'alliage B (fig. II.4).

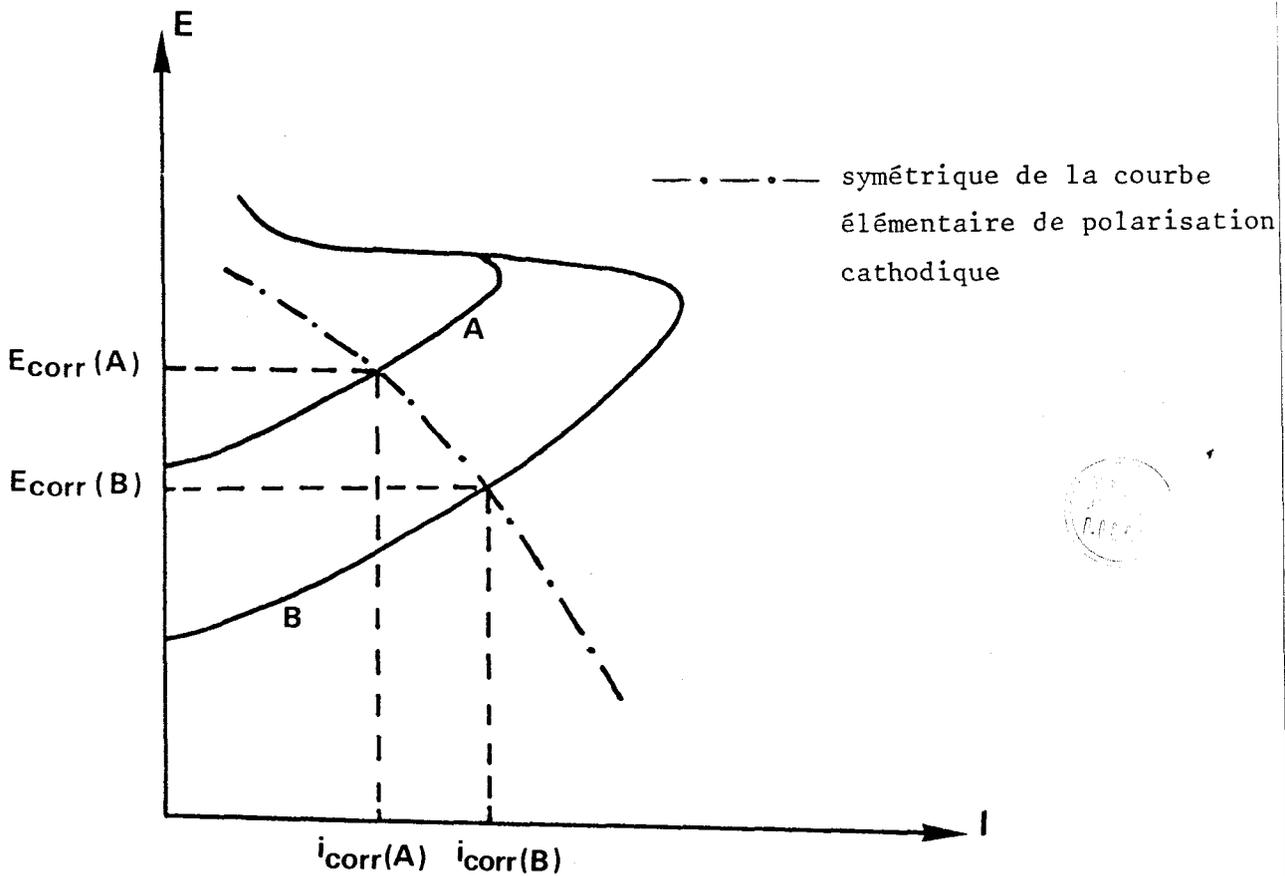


FIGURE II.4.

Rôle du potentiel de corrosion pour le choix d'un alliage dans un milieu non passivant.

II.1.6. Elaboration d'un alliage résistant à la corrosion

L'amélioration des propriétés physico-chimiques des alliages reste un facteur important du développement de la technologie moderne. L'augmentation de la résistance à la corrosion des métaux dans les milieux agressifs est l'une des conditions essentielles du progrès de l'industrie, notamment chimique. L'élaboration de ces nouvelles nuances requiert l'optimisation de la teneur de chacun des éléments d'alliage afin d'obtenir la meilleure tenue à la corrosion. Sur la figure II.5., on peut suivre l'effet du nickel sur la résistance à la piqûre d'un alliage à 25 % Cr, 3 % Cu et 2,5 % Mo (2). L'effet du nickel est bénéfique jusqu'à des teneurs de l'ordre de 5,5 %. Au-dessus de cette valeur, le nickel joue un rôle néfaste. Ceci n'est qu'un exemple de l'intérêt des mesures électrochimiques pour l'ajustement optimal de la composition chimique d'un alliage.

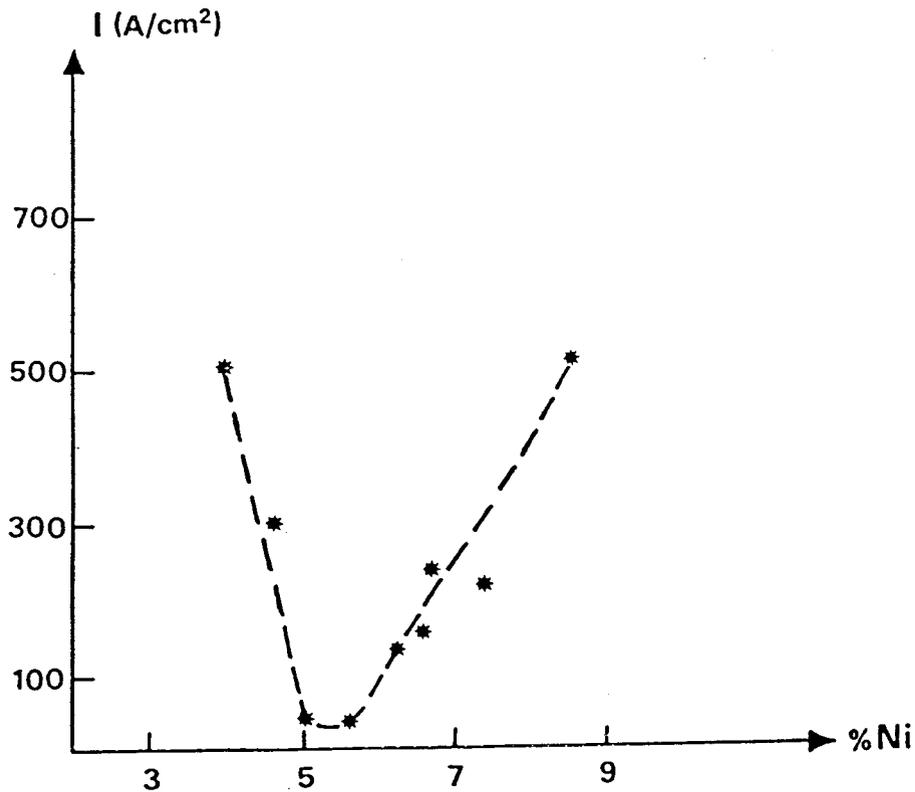


FIGURE II.5.

Effet du nickel sur la résistance à la piqûre d'un alliage à 25 % Cr - 3 % Cu - 2,5 % Mo : densité de courant après 16h de maintien à 600 mV/E.C.S. dans NaCl 3 % à 30°C, avec barbotage d'azote

II.II. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE DE L'INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DE L'ALLIAGE SUR L'APTITUDE A LA PASSIVATION

II.II.1. Propriétés électrochimiques des métaux purs Fe, Cr, Ni, Mo

Le fer, le chrome, le nickel et le molybdène sont des métaux actifs dont le potentiel standard se situe respectivement à - 0,41, - 0,56, - 0,23 et - 0,2 V par rapport à l'électrode normale d'hydrogène E.N.H.(3). Ces éléments présentent une transition active-passive (fig. II.6). Les densités de courant critique de passivation du chrome et du nickel sont plus faibles (de l'ordre de 1 à 10 mA/cm²) que celle du fer (de l'ordre de 1 A/cm²) en milieu H₂SO₄ 1N à 25°C.

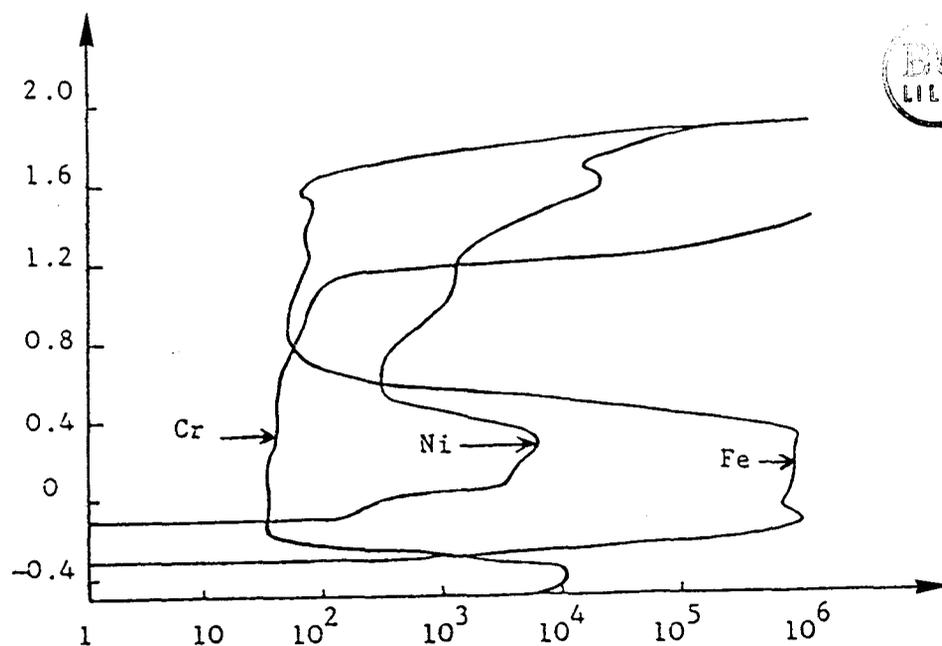


FIGURE II.6

Courbes de polarisation anodique du fer, du chrome et du nickel dans H₂SO₄ 1N à 25°C (3)

La densité de courant de dissolution à l'état passif du nickel est supérieure à celles du chrome et du fer. La principale caractéristique de la passivité du chrome réside dans le fait qu'elle s'établit pour une basse valeur du potentiel : 0,15 V/E.N.H.

Il en résulte que le chrome peut résister à la corrosion dans la plupart des acides réducteurs.

Cette propriété est à l'origine de l'intérêt du chrome : allié au nickel, ou au fer, ou aux deux à la fois, il améliore l'aptitude à la passivation. La passivation cesse vers 1,25 V/E.N.H., le chrome se dissout à l'état transpassif sous forme d'ions Cr^{6+} .

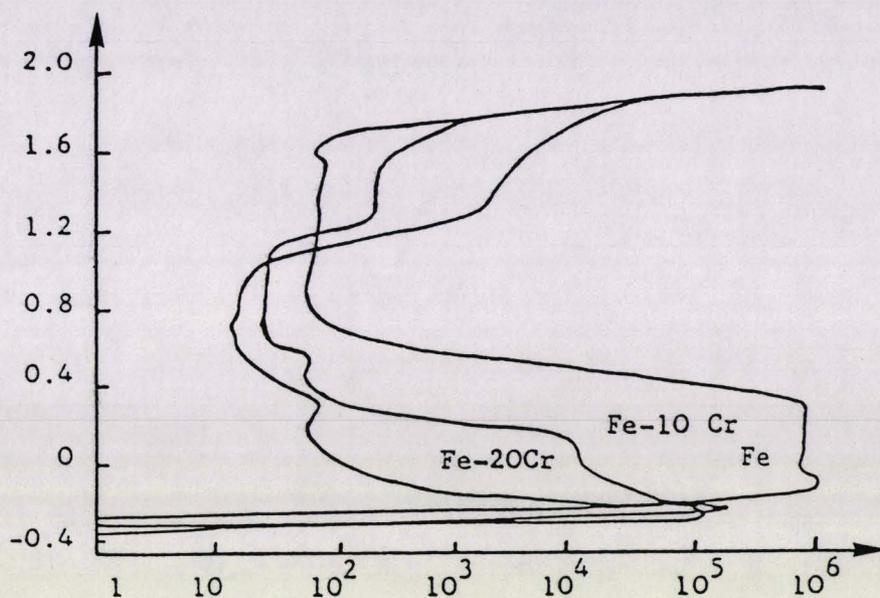


FIGURE II.7

Courbes de polarisation anodique d'alliages Fer-Chrome dans H_2SO_4 1N à 25°C (4)

De nombreuses études sont consacrées à l'analyse de l'évolution de la résistance à la corrosion du fer, chrome, nickel et molybdène en fonction de la concentration de l'acide sulfurique ou chlorhydrique, et de la température. Nous donnons ici une synthèse des résultats pour chaque élément.

Fer

Tout mécanisme de dissolution du fer doit rendre compte des valeurs expérimentales de la pente de Tafel et de l'ordre de la réaction par rapport aux espèces présentes. Ceci permet d'exclure à priori une réaction unique du type $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$, dans laquelle, contrairement à l'expérience, le pH n'intervient pas.

Les résultats obtenus par PINARD-LEGRY (5) ne sont pas compatibles avec les schémas proposés par BOCKRIS ou HEUSLER (6,7). En effet, il est nécessaire d'avoir la séquence suivante :

- première étape rapide avec transfert d'électrons conduisant à la formation d'ions H_3O^+ et d'un composé intermédiaire retenu à la surface du fer.

- deuxième étape, lente, dans laquelle n'interviennent ni les ions sulfates, ni les ions H_3O^+ .

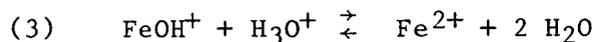
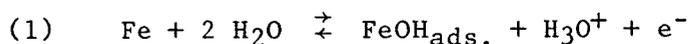
- troisième étape électrochimique, rapide.

Ces résultats sont en accord avec un mécanisme proposé par BIGNOLD et FLEISCHMANN qui fait intervenir, pour la deuxième étape, un déplacement de (FeOH) adsorbé à la surface de l'électrode. Par ailleurs, à potentiel et pH constants, l'activité des ions sulfates, en l'absence de tout processus de diffusion, ne modifie pas la cinétique de dissolution.

Bien que l'étude de la dissolution du fer en milieu sulfurique ait fait l'objet de nombreux travaux, le système est encore discuté quand à la nature et la vitesse des diverses étapes intervenant dans la zone anodique au voisinage du potentiel de corrosion.

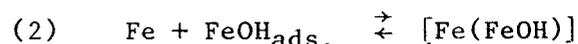
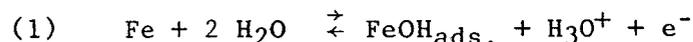
Parmi les modèles proposés les plus couramment admis, on relève celui de BOCKRIS(6) et celui de HEUSLER (7).

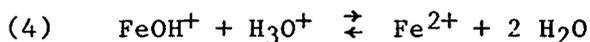
Mécanisme de BOCKRIS



La première étape rapide détermine la concentration superficielle de l'espèce adsorbée (FeOH) ; celui-ci est oxydé au cours de la deuxième étape qui, plus lente, impose sa vitesse à l'ensemble de la séquence.

Mécanisme de HEUSLER





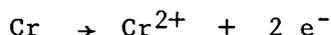
La réaction (3) est l'étape lente qui impose sa vitesse.

Chrome

Dans une solution normale de H_2SO_4 saturée d'hydrogène, le chrome prend un potentiel mixte actif stable (- 0,466 V/E.N.H.), ainsi qu'un potentiel mixte passif stable (- 0,140 V/E.N.H.) correspondant au même processus de réduction (8).

Le comportement de la polarisation du chrome est étudié dans H_2SO_4 à différents pH (fig. II.8) et plus particulièrement le mécanisme qui régit l'évolution de la réaction d'hydrogène et la dissolution du chrome. L'évolution de l'hydrogène a lieu sur le chrome actif et passif et la densité de courant d'échange est de 10^{-6} A/cm² à pH 1. La vitesse de dissolution transpassive est totalement liée à ce dernier, et contrôlée par le même processus anodique du film d'oxyde.

Les courbes de polarisation cathodique correspondant à la réaction d'évolution d'hydrogène sont assimilables à des droites de Tafel, de pente : 120 mV/décade. Et les courbes de polarisation anodique qui correspondent à la dissolution active du chrome présentent une droite de Tafel dont la pente est de 60 mV/décade. Cette droite est limitée par la réaction d'évolution d'hydrogène d'une part et de la prépassivation d'autre part. Les analyses colorimétriques de la solution, après polarisation anodique indiquent que la dissolution du chrome s'effectue selon la réaction



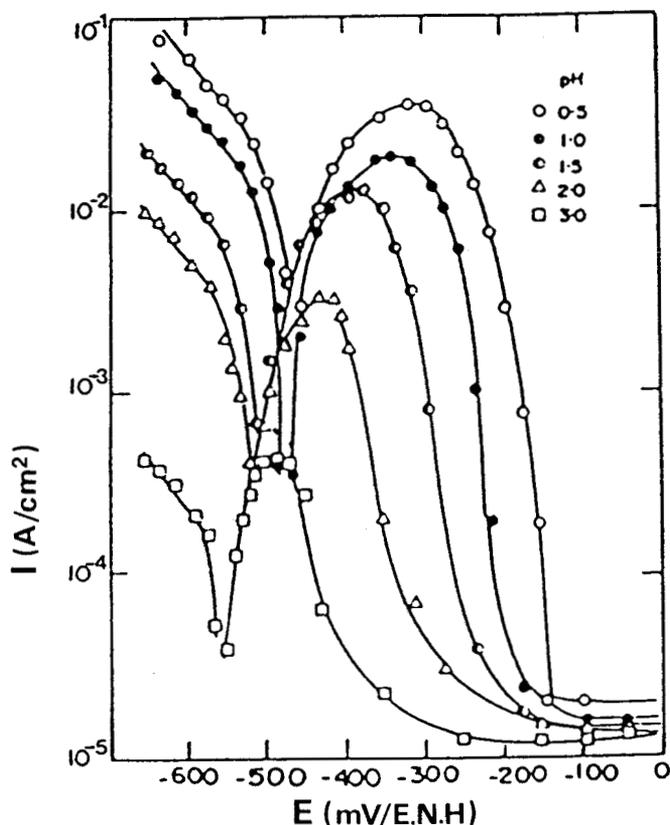
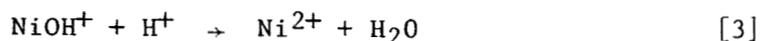
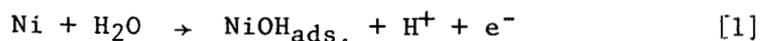


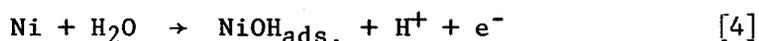
FIGURE 11.8

Courbes globales de polarisation du chrome dans une solution de Na_2SO_4 à différents pH (8)

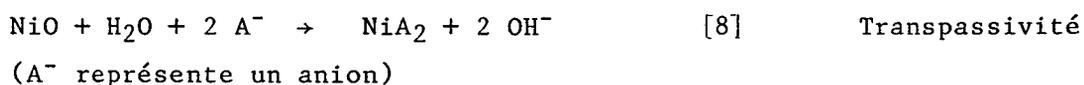
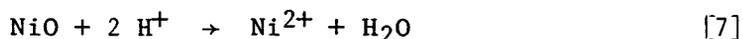
Nickel

Diverses interprétations des phénomènes de dissolution et de passivation du nickel sont proposées (9-13). En particulier, dans les domaines actif, passif et transpassif, les mécanismes de corrosion suivants sont avancés (12-13)

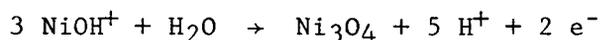




Passivité



Quand la température s'élève, la dissolution du film passif devient plus grande, ce qui accroît le courant passif nécessaire à la restauration du film. SATO et OKAMOTO proposent par contre un mécanisme différent pour la formation du film passif (10)



Dans le domaine actif, il se forme un précipité de sulfate de nickel NiSO₄-β, 6 H₂O, qui disparaît à l'état passif.

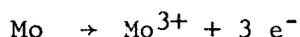
L'augmentation de la concentration en H₂SO₄ favorise la formation d'un film superficiel de sulfate de Ni, qui limite le courant de dissolution.

Dans le domaine passif, ce sont les réactions [5] et [6] qui contribuent à l'établissement du fil passif (9). Quand la concentration des ions H⁺ croît, en dissolution du film passif devient plus rapide, en accord avec la réaction [7], d'où une augmentation du courant passif qui atteint un maximum pour une solution à 10 M/l en H₂SO₄.

Molybdène

La courbe de polarisation du molybdène est caractérisée par l'absence de pic d'activité dans le domaine anodique (fig. II.9.a.)

En milieu H₂SO₄ 1N à 20°C, l'état passif s'établit à un potentiel (- 0,15 V/E.N.H.) proche du potentiel d'équilibre de la réaction :



Le domaine de passivité côtoie donc la région d'immunité (14). Une activation est observée vers + 0,4 V/E.N.H. : le molybdène se dissout au degré + 6 à l'état H_2MoO_4 , dont la fraction insoluble recouvre l'électrode d'un film noir non protecteur. Aux potentiels supérieurs à + 0,7 V, la dissolution est limitée par la solubilisation lente de H_2MoO_4 . Aucun dégagement d'oxygène n'a lieu même à + 3,5 V.

La nature de l'oxyde formé à l'état passif est controversée :

- oxydes de molybdène ($MoO_{1,97} - MoO_{2,08}$) et ($MoO_{2,65} - MoO_{2,75}$) dont les courbes de polarisation présentent des similitudes avec celle du molybdène (fig.9,b). Les mesures expérimentales et les calculs thermodynamiques effectués par O'HARE, JENSEN et HEHEMANN sur le molybdène et ses oxydes connus (15) montrent que le film protecteur, stable uniquement dans les acides est l'oxyde $\gamma MoO_{2,65} - MoO_{2,75}$ de couleur violette.

- oxyde Mo_2O_5 issu de la réaction (16)

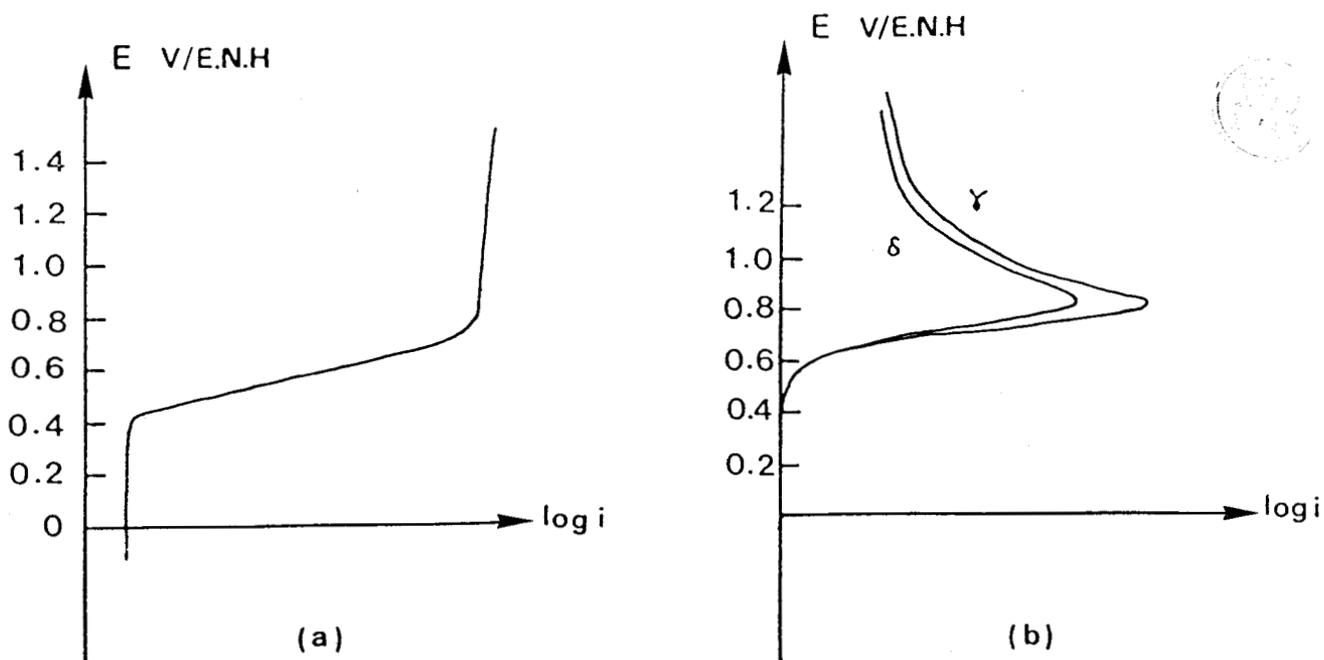
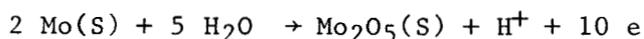


FIGURE II.9

Courbes de polarisation anodique dans H_2SO_4 1N à 20°C

- a) Molybdène

- b) Oxydes de molybdène δ et γ (14)

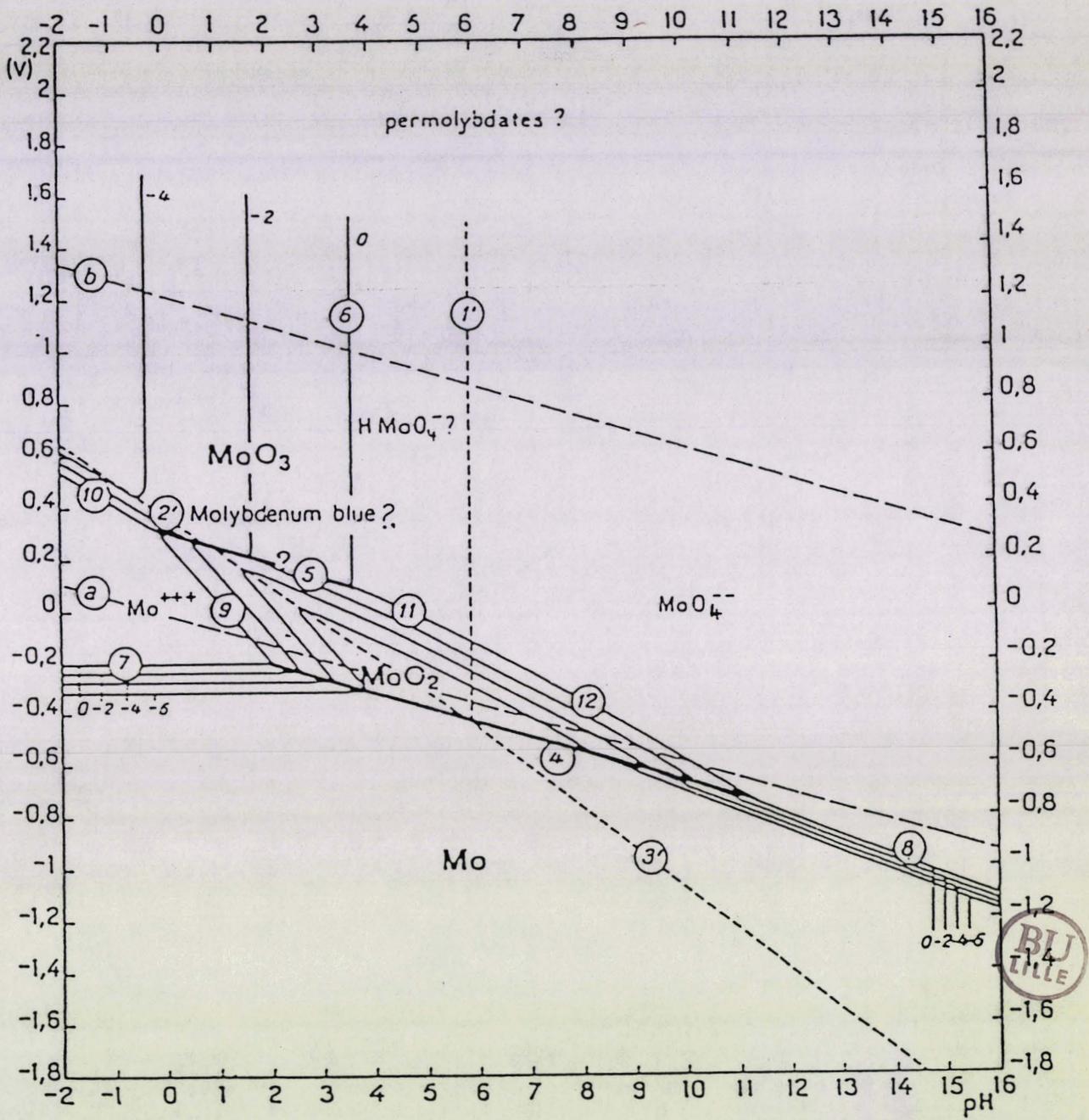


FIGURE II.10

Diagramme d'équilibre potentiel-pH pour Mo - H₂O à 25°C (18)

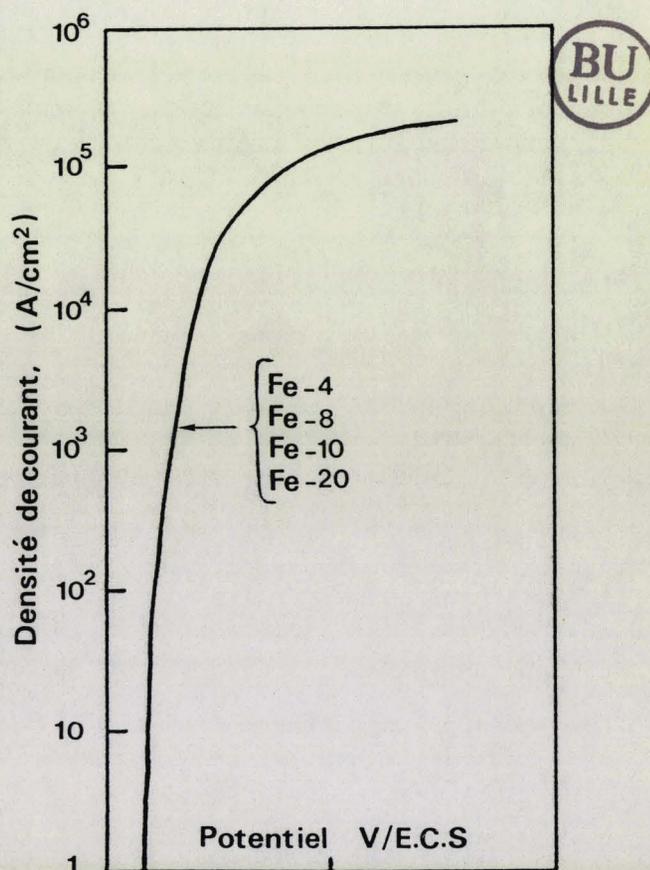
Enfin, l'électrode de molybdène prend un potentiel libre de + 0,37 V si elle est plongée dans H_2SO_4 1N. Par contre, ce potentiel est proche de - 0,02 V si une activation préalable dans HCl est effectuée. Des mesures de capacitance montrent que le circuit analogique est constitué de deux boucles RC et de la résistance de la solution en série, la première boucle correspondant à l'interface métal-oxyde MoO_2 , la seconde à l'interface MoO_2 - solution (17).

Dans le cas de l'immersion directe en milieu H_2SO_4 , le potentiel plus noble est attribuable à un film préexistant d'oxydes MoO_2 et MoO_3 .

Les études du molybdène pur aident à comprendre ses effets comme élément d'alliage. Le domaine d'existence de la stabilité du molybdène et ses oxydes provient du diagramme d'équilibre potentiel-pH (fig.II.10)(18). Il faut noter que la passivité n'est pas due à l'oxyde MoO_2 , qui existe dans un domaine très restreint en potentiel (17). Aux potentiels anodiques élevés, il n'y a pas de formes d'oxyde protecteur, et la dissolution de l'alliage se poursuit à vitesse constante, c'est le cas des alliages binaires Fe - Mo dans HCl 1N (19),(fig.II.11). Enfin, la dissolution du produit est toujours sous forme de Mo(VI). Le film non protecteur, s'approchant de la composition stoechiométrique du MoO_3 , peut avoir cette forme par une dissolution transpassive dans le domaine des potentiels correspondants dans lequel les alliages du fer sont passifs dans H_2SO_4 1N (fig.II.12)(19).

La nature de cet oxyde bleu, étant épais, poreux et fragile, est responsable de l'effet néfaste du Mo sur le fer.

FIGURE II.11 - Courbe de polarisation anodique des alliages



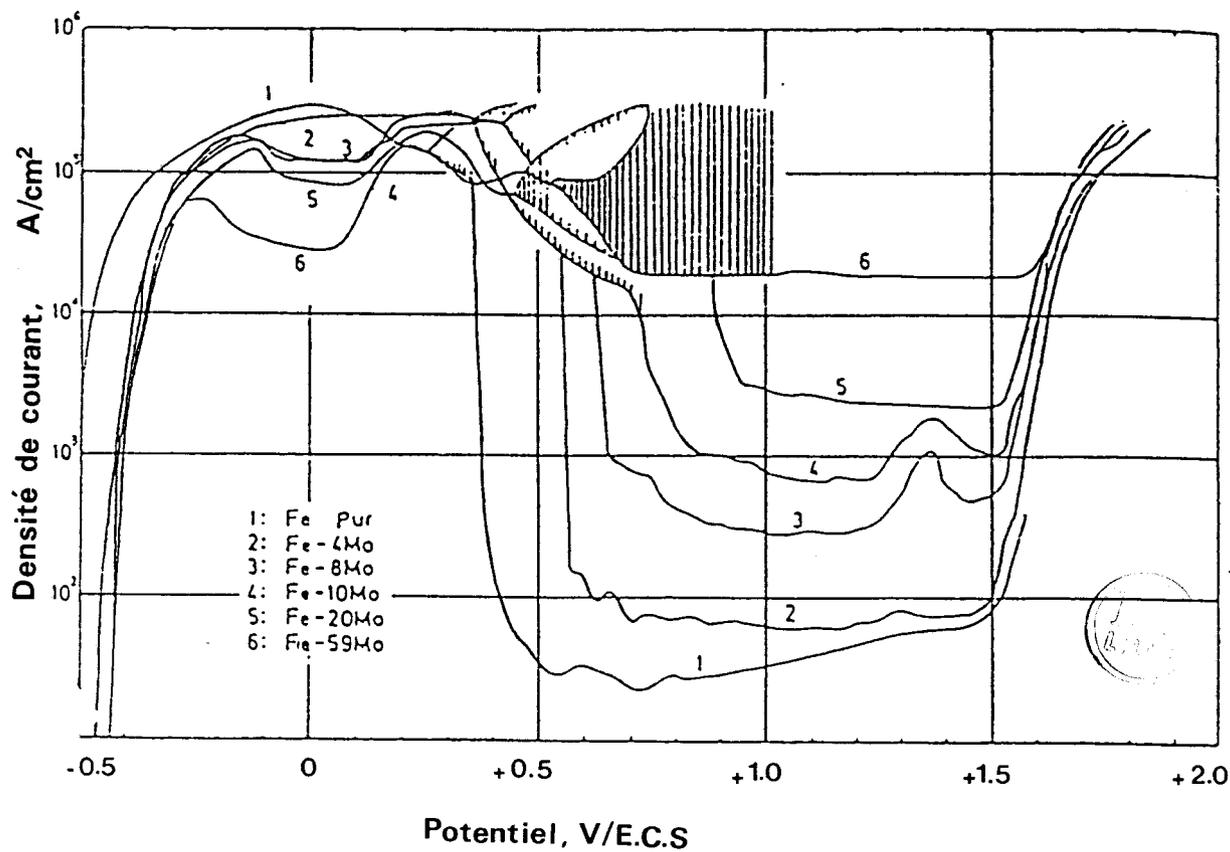


FIGURE II.12

Courbes de polarisation anodique des alliages Fe-Mo dans H₂SO₄ 1N à 25°C (19)

II.II.2. Influence des éléments d'alliages sur l'aptitude à la passivation du fer

Les éléments Cr, Ni, Mo, Si, V, W, Ti, Nb augmentent généralement l'aptitude à la passivation des alliages à base de fer. Les potentiels correspondant au maximum du pic d'activité et aux extrémités du palier de passivité sont les plus affectés par ces éléments (fig. II.13)(20).

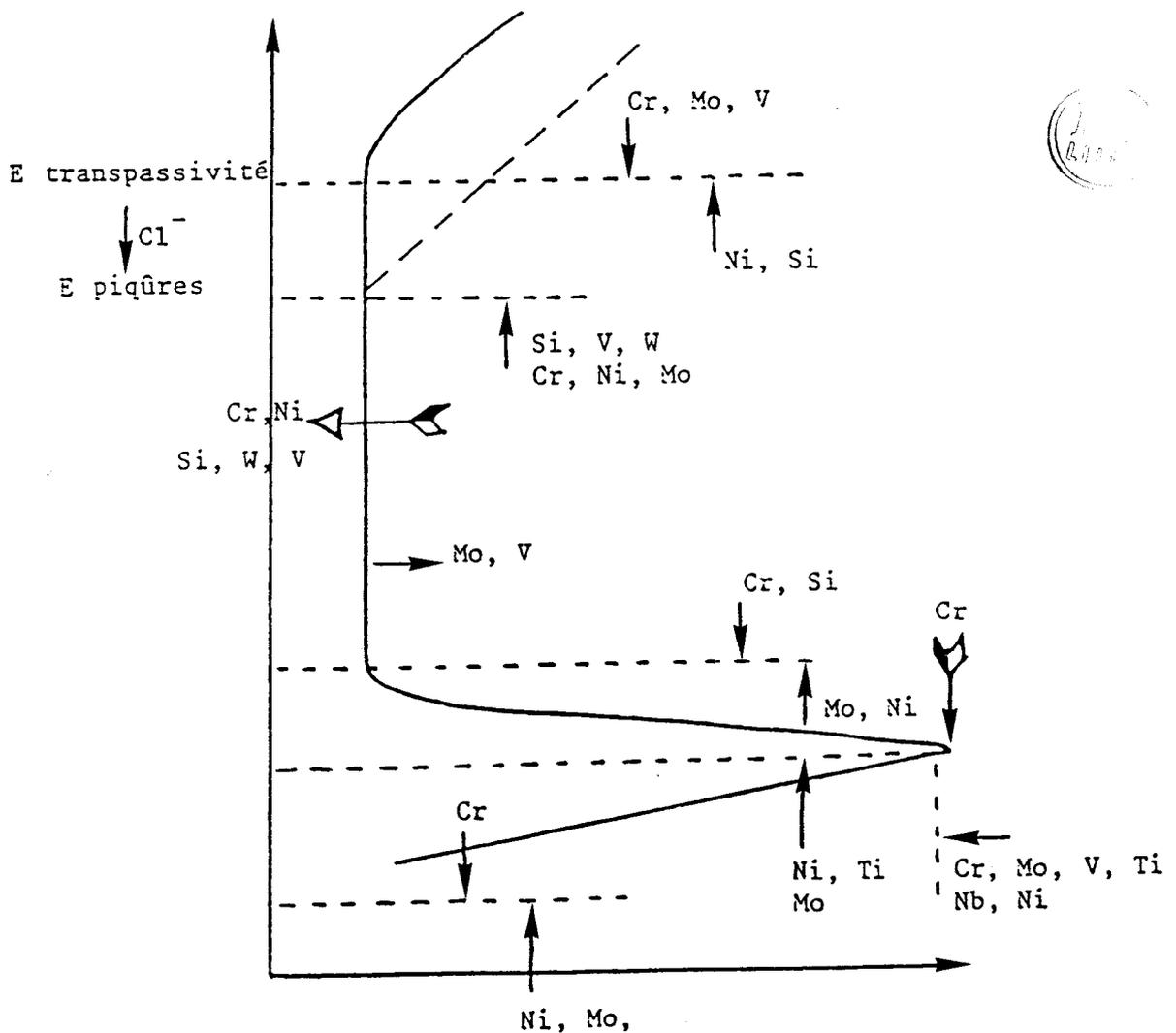


FIGURE II.13

Influence des divers éléments d'addition sur les caractéristiques de la courbe de polarisation (20)

L'influence favorable du chrome sur la résistance à la corrosion en milieu acide est bien connue (21), mais son rôle est, en réalité, plus complexe qu'il n'y paraît. En milieu acide, sulfurique ou chlorhydrique, l'addition de chrome à un acier se manifeste en effet de trois façons différentes :

- léger abaissement du potentiel libre de corrosion dans le sens des potentiels cathodiques
- augmentation du courant de corrosion à l'état actif
- diminution du courant critique de passivation.

L'augmentation de la teneur en chrome est donc néfaste du point de vue de la vitesse de corrosion à l'état actif, mais favorable à l'établissement de la passivité lorsqu'on polarise anodiquement le métal. C'est évidemment à cette dernière propriété qui est prise en référence lorsqu'on augmente la teneur en chrome d'une nuance pour la rendre "plus inoxydable".

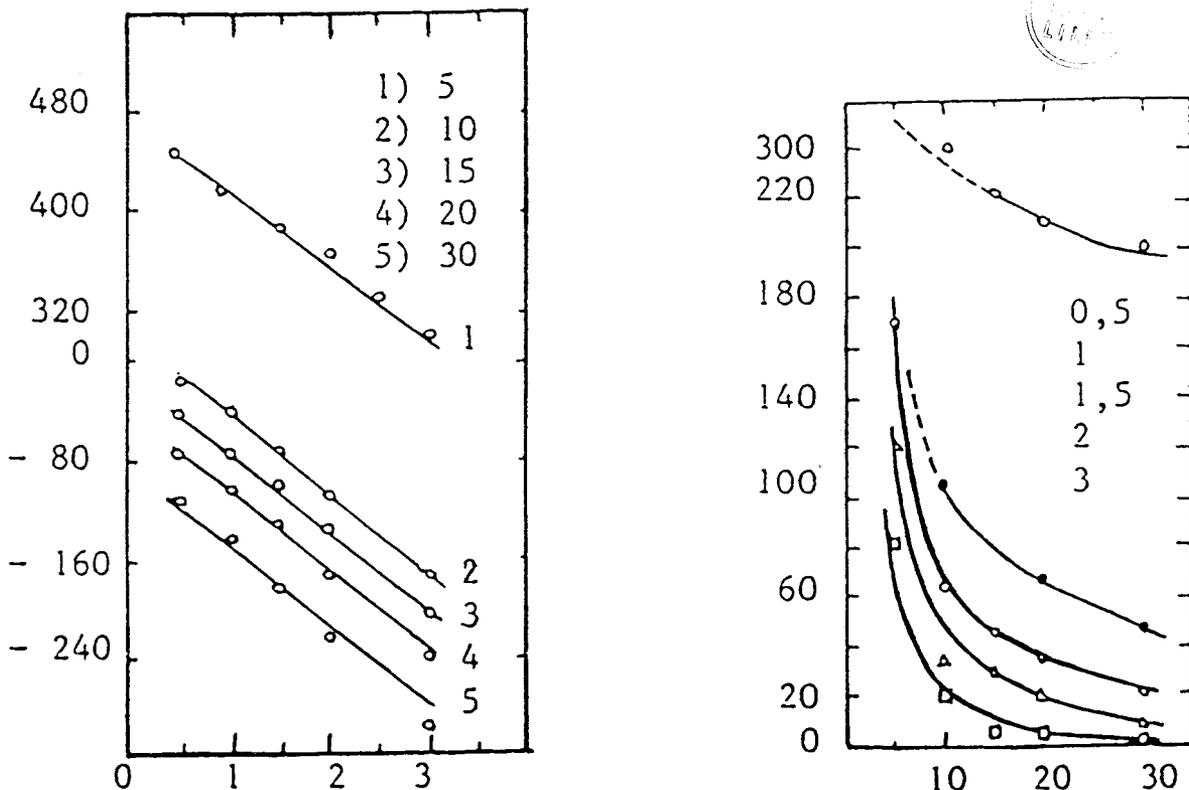


FIGURE II.14

- a) Potentiel du pic d'activité en fonction du pH pour divers alliages Fe-Cr
- b) Intensité du pic d'activité en fonction de la composition des alliages Fe-Cr dans les solutions $\text{NaSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ de différents pH.

Pour les aciers ferritiques Fe-Cr, les courbes de polarisation anodique, relatives à des alliages présentant des teneurs croissantes en Cr, montrent le passage progressif du comportement du fer à celui du chrome (fig.II.14.b). Le potentiel du pic d'activité et la densité de courant critique diminuent avec l'accroissement de la teneur en Cr ou du pH de la solution (fig.II.14.a)(22).

Par contre, pour les alliages Fe-Ni, l'addition de nickel n'a que peu d'effet sur la courbe de polarisation anodique du fer pour des teneurs inférieures à 50 %. Les densités de courant critique restent voisines de celles du fer. Pour des concentrations supérieures, le pic d'activité décroît pour se superposer finalement à celui du nickel pur (23).

Influence du molybdène sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables

L'étude bibliographique de J.C. CHARBONNIER (24) récapitule les principaux effets de l'addition du molybdène sur la résistance des aciers inoxydables ferritiques et austénitiques à divers types de corrosion, dont la corrosion généralisée dans les acides minéraux, et en particulier dans l'acide sulfurique. Le rôle bénéfique du molybdène est confirmé par les travaux de M.B. ROCKEL (25), relatifs aux aciers ferritiques à 18 % de Cr contenant jusqu'à 8 % de Mo, et par ceux de LIZLOVS (26). En effet, l'addition de 3 % de Mo divise par 10 l'intensité du courant critique de passivation et l'addition de 8 % de Mo entraîne le passage direct du domaine actif au domaine passif dans l'acide H_2SO_4 1N.

L'élévation de la teneur en chrome renforce l'action passivante du molybdène : la densité de courant critique de passivation des alliages ferritiques à 25 % de chrome et contenant plus de 3,5 % de Mo est si faible que la densité de courant de réduction de l'oxygène suffit à déplacer leur potentiel au delà du pic de passivation (27).

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion générale en milieu acide, sauf dans certains milieux très oxydants (acide nitrique bouillant par exemple) correspondant à un fonctionnement "transpassif". L'effet du molybdène se manifeste par :

- une élévation du potentiel libre de corrosion
- une diminution du courant de corrosion à l'état actif par le biais d'une diminution de la cinétique de la réaction inverse d'autopassivation (28)
- une diminution du courant critique de passivation.

L'augmentation de la teneur en molybdène améliore donc la résistance à la corrosion acide, mais par des mécanismes de nature probablement très différente que ceux qui régissent l'action du chrome.

II.II.3. Aptitude à la passivation des aciers inoxydables ferritiques 25Cr-Mo-Ni

Les applications techniques des aciers inoxydables austénitiques sont parfois limitées par la corrosion sous-tension dans les milieux contenant des chlorures. Les aciers inoxydables ferritiques, type 430 et 434 sont insensibles à la corrosion sous tension (29), mais leur utilisation est limitée en raison de leur faible résistance à la corrosion générale. Il est donc intéressant de développer des possibilités d'amélioration de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables par l'augmentation de leurs éléments d'alliage tout en préservant leur bonne résistance à la corrosion sous contrainte.

Le molybdène et le nickel sont les deux éléments d'addition sélectionnés pour cette étude, afin d'améliorer la résistance à la corrosion générale de l'alliage Fe-Cr. L'alliage 25 % Cr a été pris comme composition de base dans laquelle est ajouté 0 à 4 % de Mo, et 0 à 4 % de Ni, la structure reste entièrement ferritique. Le choix de ces différentes teneurs a été guidé par le travail de HARADA, SUGIMOTO et KAMADA (30). Ces auteurs conduisent les études de polarisation dans H_2SO_4 à 5 % (1N) à $70^\circ C$ et au point d'ébullition, sur une série extensive d'aciers inoxydables à 25 % Cr alliés au molybdène et nickel. Leurs expériences suggèrent que les alliages possèdent une bonne résistance à la corrosion générale.

Les courbes typiques de polarisation potentiodynamique des alliages sont représentées sur la figure 15.

Les additions de molybdène (0 à 3 %) diminuent la densité de courant critique de passivation, et entraînent un rétrécissement du pic d'activité anodique. Mais la passivité devient instable, et ce phénomène s'accroît avec l'augmentation de la teneur en molybdène (1 à 3 %). En effet, la diminution de la densité de courant critique de passivation s'accompagne de l'augmentation du pic cathodique. Cette métastabilité s'explique par le fait que le molybdène augmente insuffisamment le potentiel libre de corrosion. Par conséquent, la densité de courant cathodique est faible et le symétrique de la courbe cathodique élémentaire coupe la courbe anodique élémentaire en trois points.

Les additions de nickel (0 à 5 %) à l'alliage 25 % Cr augmentent le potentiel libre de corrosion et diminuent le domaine d'existence du pic d'activité, ainsi que sa densité de courant critique. Contrairement à la situation précédente (ajouts de Mo), les alliages 25 % Cr - 2 % Ni et 25 % Cr - 5 % Ni présentent une passivité stable et une transition active-passive directe.

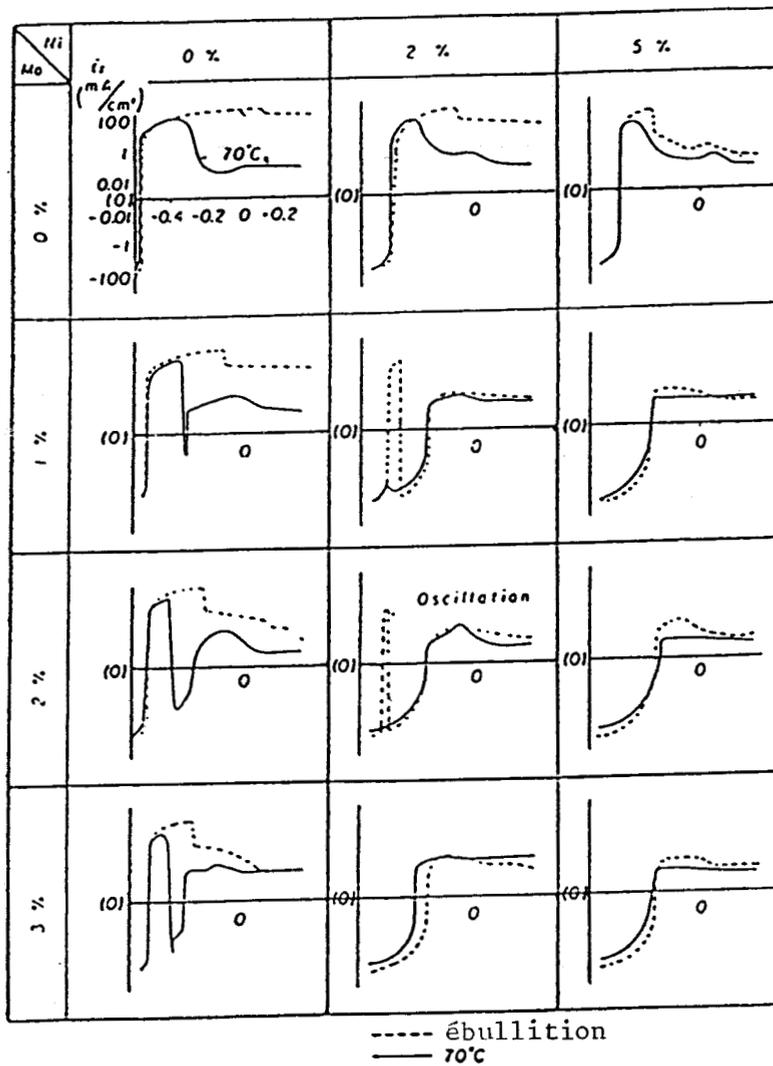


FIGURE II.15

Effet de Ni et Mo sur les courbes de polarisation anodique de l'acier à 25 % Cr

La figure II.15 montre que les additions simultanées de molybdène et nickel améliorent très nettement l'aptitude à la passivation des aciers inoxydables 25 % Cr - (0 à 3 %) Mo - (0 à 5 %) Ni dans H₂SO₄ 1N à 70°C et à ébullition. Il est à noter que les ajouts de nickel aux alliages 25 % Cr - (0 à 3 %) Mo font disparaître la métastabilité, donc il s'agit d'un effet synergique du nickel sur le molybdène.

Dans la même direction LIZLOVS (27) consacre une étude sur les mêmes nuances 25 % Cr - (0 à 3,5 %)Mo - (0 à 2,5 %)Ni, commerciales et de haute pureté. Il s'avère que les additions de molybdène ont un effet bénéfique sur la densité de courant critique de passivation de l'alliage 25 % Cr de haute pureté (fig. 19), en milieu H_2SO_4 1N à 30°C. Les courbes de polarisation potentiodynamiques des alliages 25 % Cr - (0 à 3,5 %)Mo sont représentées sur la figure 16. Elles montrent que les ajouts de molybdène augmentent la métastabilité de l'alliage 25 % Cr et les additions du nickel aux alliages 25 % Cr - (0 à 3,5 %)Mo suppriment cette dernière pour une teneur optimale en nickel de 2,5 % (fig. II.17). Ces résultats sont en accord avec les travaux de HARADA, SUGIMOTO et KAMADE.

En milieu HCl 1N, la densité de courant critique de passivation des mêmes alliages ferritiques est considérablement plus élevée (fig. II 16 et 20) qu'en milieu H_2SO_4 1N. Les boucles cathodiques de métastabilité ne sont pas observées en milieu HCl, car il est légèrement oxydant que le milieu H_2SO_4 . L'augmentation des quantités de molybdène dans les alliages purs rend les potentiels de passivation plus actifs (fig. II.22) et diminue la densité de courant critique de passivation (19), de même le nickel diminue légèrement cette dernière. Il faut noter que les nuances commerciales ont une densité de courant passif plus élevée que celle des nuances pures en milieu HCl 1N (fig. II.20).

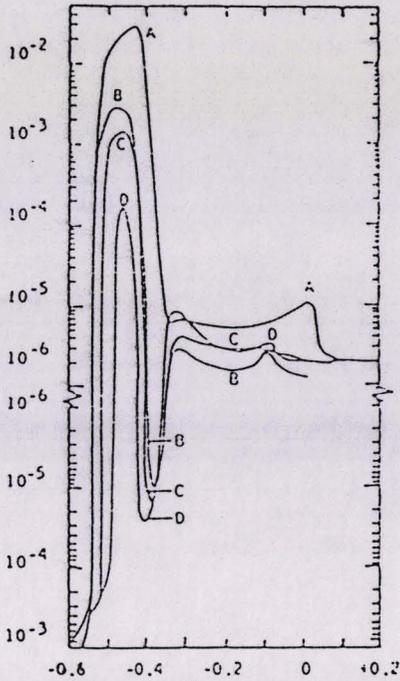


Figure II.16-Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers inoxydables à 25 % Cr dans H_2SO_4 1N à 30°C

- A : 25 % Cr
- B : 25 % Cr - 2 % Mo
- C : 25 % Cr - 3,5 % Mo
- D : 25 % Cr - 5 % Mo (26)

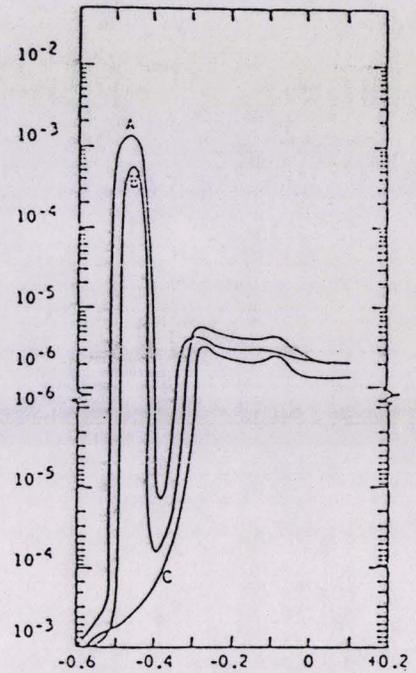


Figure II.17-Courbes de polarisation potentiodynamique des aciers inoxydables à 25 % Cr - 3,5 % Mo dans H_2SO_4 1N à 30°C

- A : 25 % Cr - 3,5 % Mo
- B : 25 % Cr - 3,5 % Mo - 1 % Ni
- C : 25 % Cr - 3,5 % Mo - 2,5 % Ni (26)

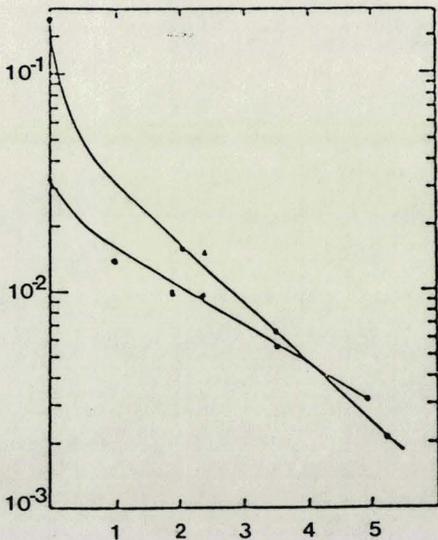


Figure II.18-Dépendance de la densité de courant critique avec la teneur du Mo des aciers inoxydables à 25 % Cr dans HCl 1N à 30°C

- A : haute pureté
- B : nuance commerciale (26)

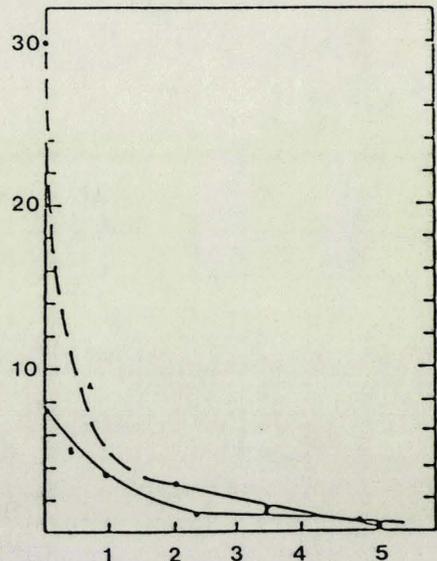


Figure II.19 - Dépendance de la densité de courant critique avec la teneur du Mo des aciers inoxydables à 25 % Cr dans H_2SO_4 1N à 30°C

- A : haute pureté
- B : nuance commerciale (26)

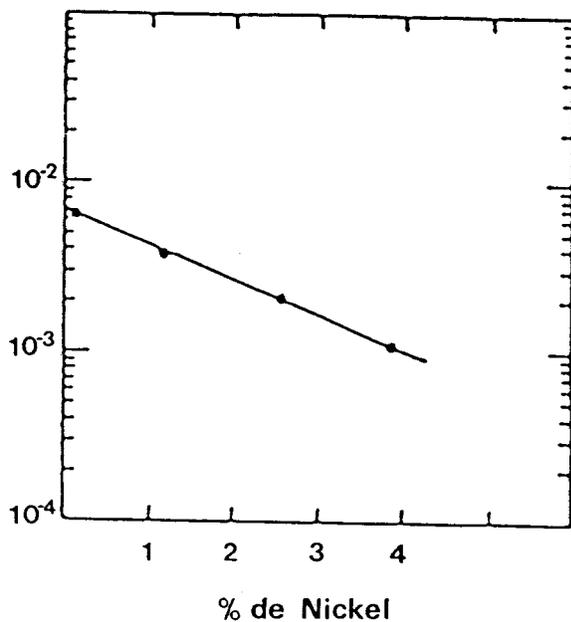
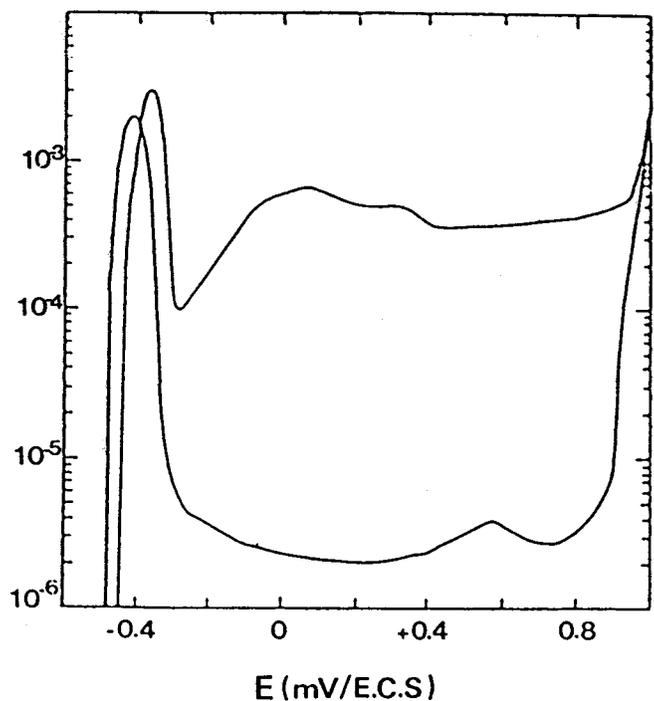


Figure II.20-Courbes de polarisation potentiodynamique des alliages à 25 % Cr - 5 % Mo dans HCl 1N à 30°C
 A : haute pureté
 B : nuance commerciale (26)

Figure II.21-Variation de la densité de courant en fonction du nickel de l'alliage inoxydable à 25 % Cr - 3,5 % Mo dans HCl 1N à 30°C (26)

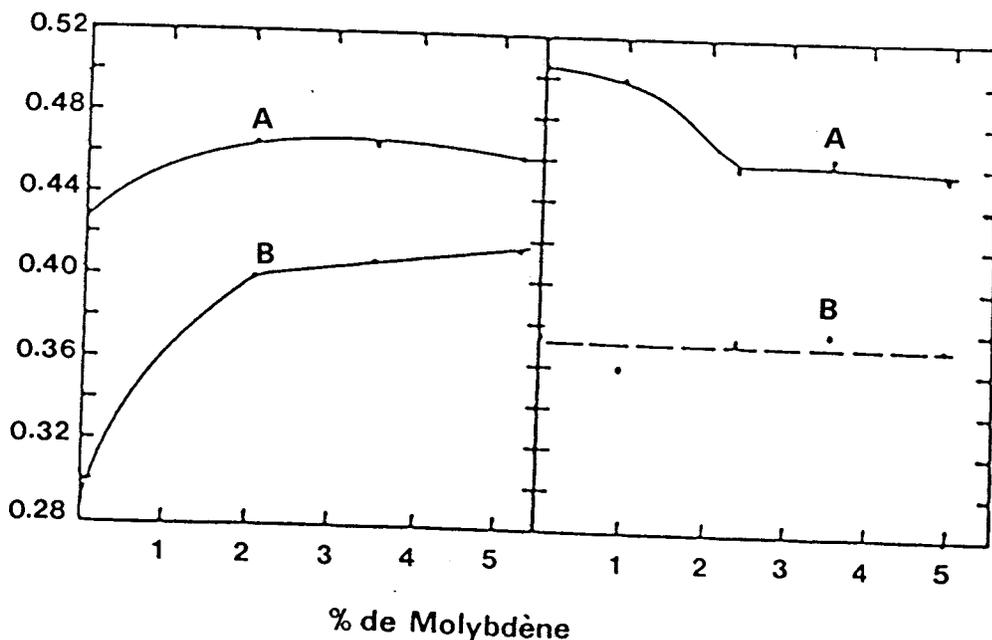


Figure II.22-Dépendance des potentiels de passivation primaire avec la teneur du molybdène des alliages inoxydables dans H₂SO₄ 1N (A) et HCl 1N (B) à 30°C (26)

II.II.4. Rôle des éléments d'alliage

L'association du chrome et du molybdène améliore considérablement l'aptitude à la passivation des alliages à base de fer et de nickel (31). L'action du molybdène apparaît beaucoup plus efficace que celle du chrome. Un coefficient d'équivalence Mo/Cr proche de la valeur 3 rend compte de l'influence bénéfique du molybdène et du chrome sur la résistance à la corrosion caverneuse et par piqûres en milieu chloruré (32, 33, 34). En milieu H_2SO_4 20 % ($\sim 4,5$ N) à 30°C et à la température d'ébullition (103°C), la figure II.23 montre, malgré une certaine dispersion des points expérimentaux, que l'effet synergique du chrome et du molybdène sur la passivation peut aussi être exprimé à partir du paramètre (Cr % + 3 Mo %) (35). Par ailleurs, une variation du courant critique en fonction du paramètre

$$(Cr \% + 3 Mo \% + 0,2 Ni \% + 0,4 Cu \%)$$

est proposée pour l'acide sulfurique 4N et 8N à la température de 90°C (36). Cette formule confirme le rôle prépondérant du molybdène et l'efficacité trois fois moindre du chrome sur l'aptitude à la passivation. La détermination de l'influence exacte du nickel sera effectuée à partir d'échantillons synthétiques, où seule la teneur en nickel sera variable.

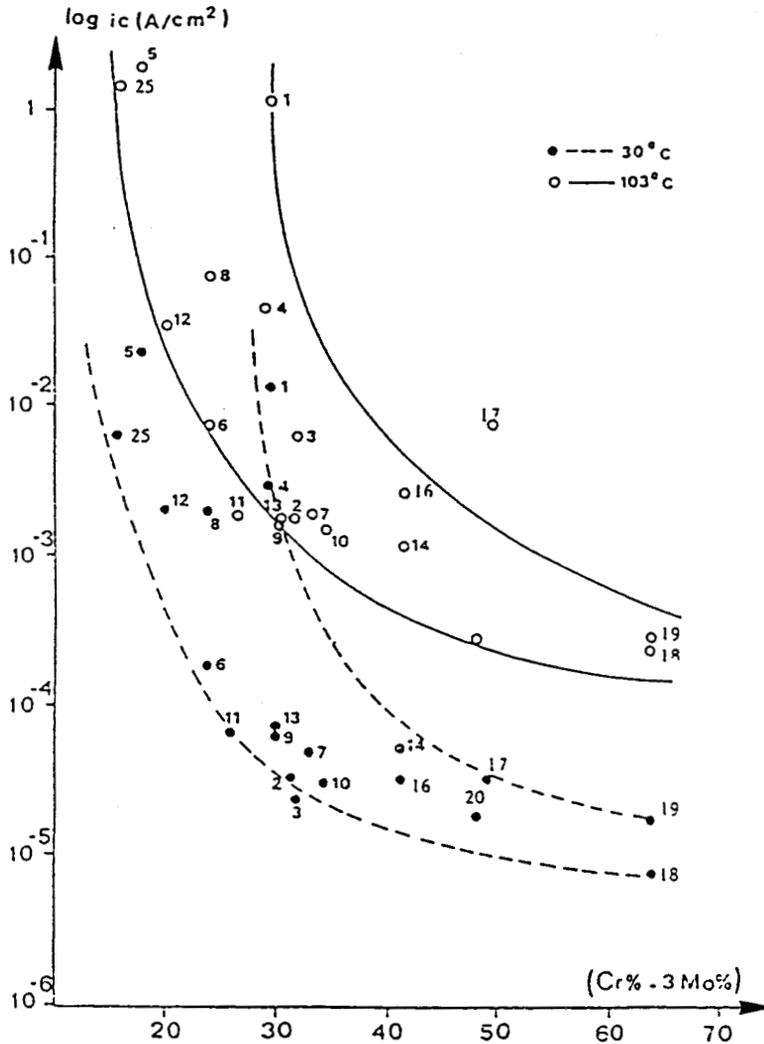


FIGURE II.23 - Evolution du courant critique de passivation i_c en fonction du paramètre (Cr % + 3 Mo %) aux températures de 30 et 103°C (ébullition)

Les densités de courant critique de passivation relevées sur la courbe n'ont pas subi de correction, la vitesse de réduction des protons au potentiel de Flade E_F étant :

- soit nulle : $E_F > E_K$ (potentiel d'équilibre de la réaction de dégagement de l'hydrogène-
- soit négligeable
- soit impossible à apprécier avec précision étant donné les anomalies de la courbe de polarisation dans le domaine cathodique.

II.III. APTITUDE A LA PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES "SUPERFERRITIQUES"
29 % Cr - 4 % Mo (0 à 4) % Ni STABILISES AU TITANE

II.III.1. Aptitude à la passivation dans l'acide sulfurique et chlorhydrique

CONDITIONS OPERATOIRES

Les échantillons sont polis, juste avant l'essai, au papier abrasif jusqu'au grade 600, rincés à l'eau distillée, puis à l'alcool absolu, et enfin, séchés à l'air.

Les solutions sulfuriques, préparées par dilution de l'acide 95 % (R.P. Prolabo), sont désaérées par barbotage d'azote de haute pureté avant et au cours de l'essai, avec maintien d'une surpression d'azote au-dessus de la solution.

Le tracé de la courbe de polarisation I.E. est effectué à l'aide d'un potentiostat Tacussel PRT 40 - 1X utilisant un montage potentiocinétique classique à trois électrodes.

La cellule électrochimique de 500 ml est munie d'une jaquette thermostatique (fig. II.24). Les bords des échantillons sont masqués par un joint Téflon (surface exposée : 1 cm^2). Les valeurs de potentiel sont repérées par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercurieux dans K_2SO_4 saturé (E.S.S.), disposée dans un compartiment annexe maintenu à température ambiante et relié à la cellule par un pont rempli d'acide sulfurique 4,5 N ou 1 N.

$$E/E.S.S. = E/E.N.H. - 0,650 \text{ V à } 30^\circ\text{C}$$

Un jet d'azote (qualité U, Air liquide) de fort débit au voisinage immédiat de l'échantillon assure le renouvellement de l'électrolyte à l'interface métal-solution. L'électrode auxiliaire de platine est séparée du compartiment de travail à l'aide d'une paroi de verre fritté pour éviter la contamination par l'oxygène généré à sa surface.

La courbe globale de polarisation est tracée dans le sens des potentiels croissants avec une vitesse de 450 mV.h^{-1} à partir d'un potentiel cathodique correspondant à un courant de 100 mA/cm^2 .

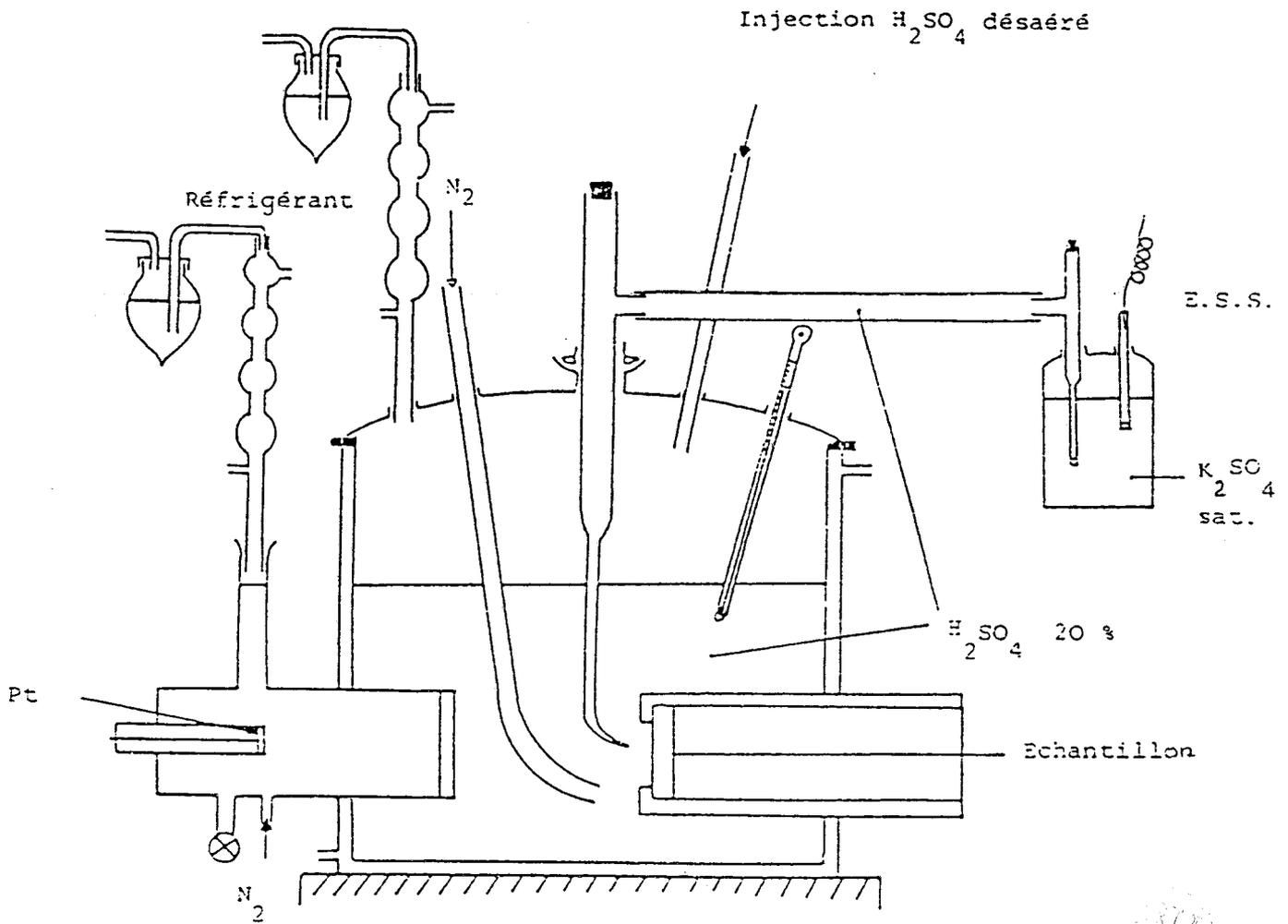


FIGURE II.24 - Cellule électrochimique à 3 électrodes

II.III.2. Comportement de la polarisation des aciers inoxydables 290 Mo dans l'acide sulfurique (H_2SO_4 1N)

Dans l'acide sulfurique 5 et 20 % (milieu réducteur), les alliages 29 % Cr - 4 % Mo - 2 et 4 % Ni sont passivables. Les courbes de polarisation potentiodynamique sont rassemblées dans les figures (II.25 et 26). Le chrome manifeste son effet bénéfique sur la tendance à la passivation, en formant une couche passive stable dans un domaine très étendu, de 0 à + 1100 mV/E.N.H..

La densité du courant critique de passivation diminue considérablement avec les additions de nickel. Elle est 100 fois plus petite pour les alliages avec du nickel, que pour ceux sans nickel (fig. II.27 - 28).

La densité de courant passif est très faible, de l'ordre de 10^{-6} A/cm², elle est à peu près la même pour les trois alliages.

L'alliage 29 % Cr - 4 % Mo présente deux pics d'activité dans le domaine anodique. Après le premier passage cathodique - anodique vers un potentiel de corrosion de - 315 mV/E.N.H., la densité de courant critique de passivation atteint une valeur de 10^{-3} A/cm² et revient au domaine cathodique, pour former une boucle négative. Donc, pour l'alliage 29 % Cr - 4 % Mo, la passivité est instable et l'effet est néfaste sur la corrosion généralisée en milieu H_2SO_4 . Cette métastabilité diminue avec l'augmentation de la concentration en acide (fig. II.26).

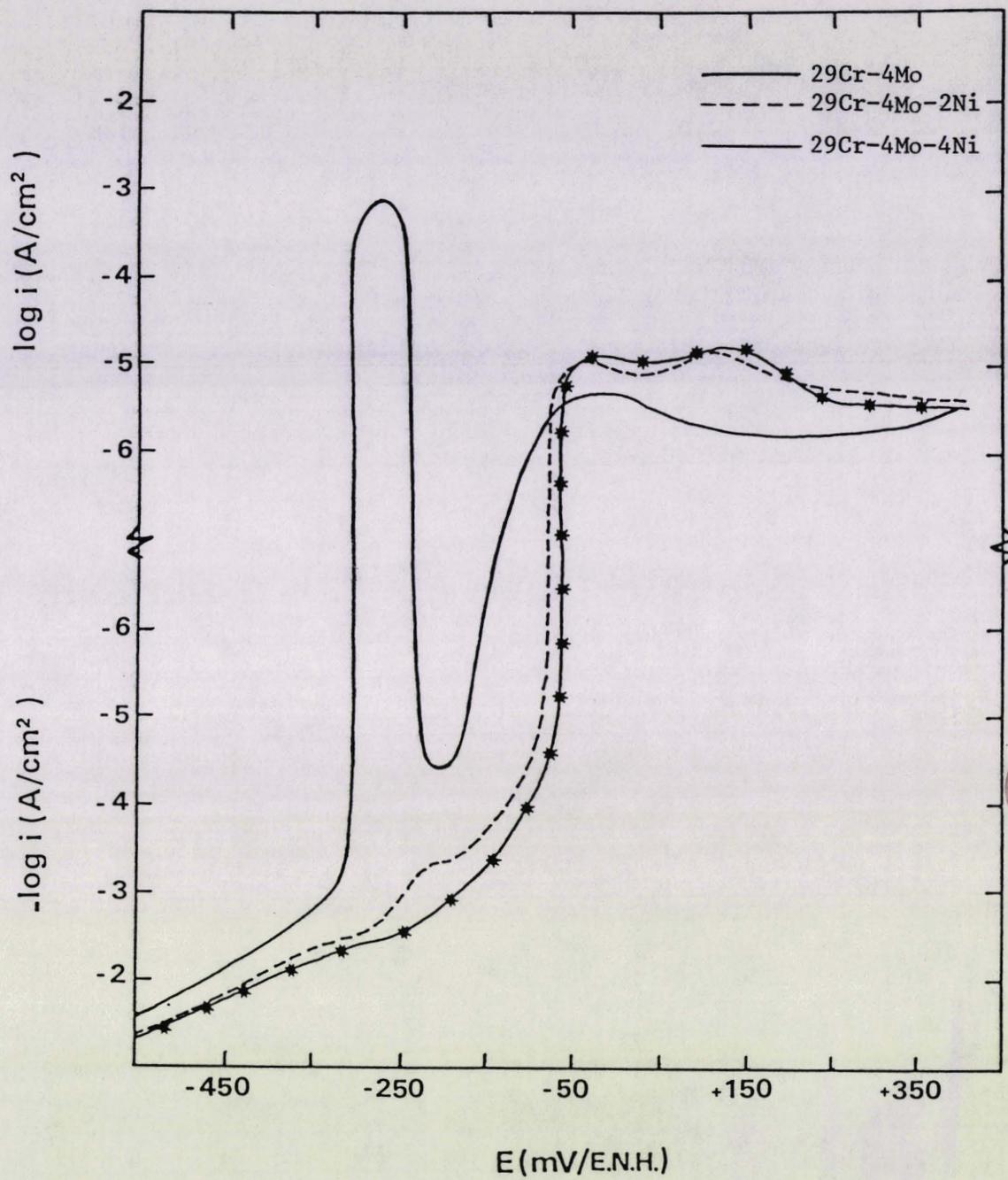


FIGURE II.25 - Courbes globales de polarisation potentiodynamique des alliages 29 % Cr - 4 % Mo - (0 à 4 %)Ni, dans H₂SO₄ 1N à 30°C désaéré.

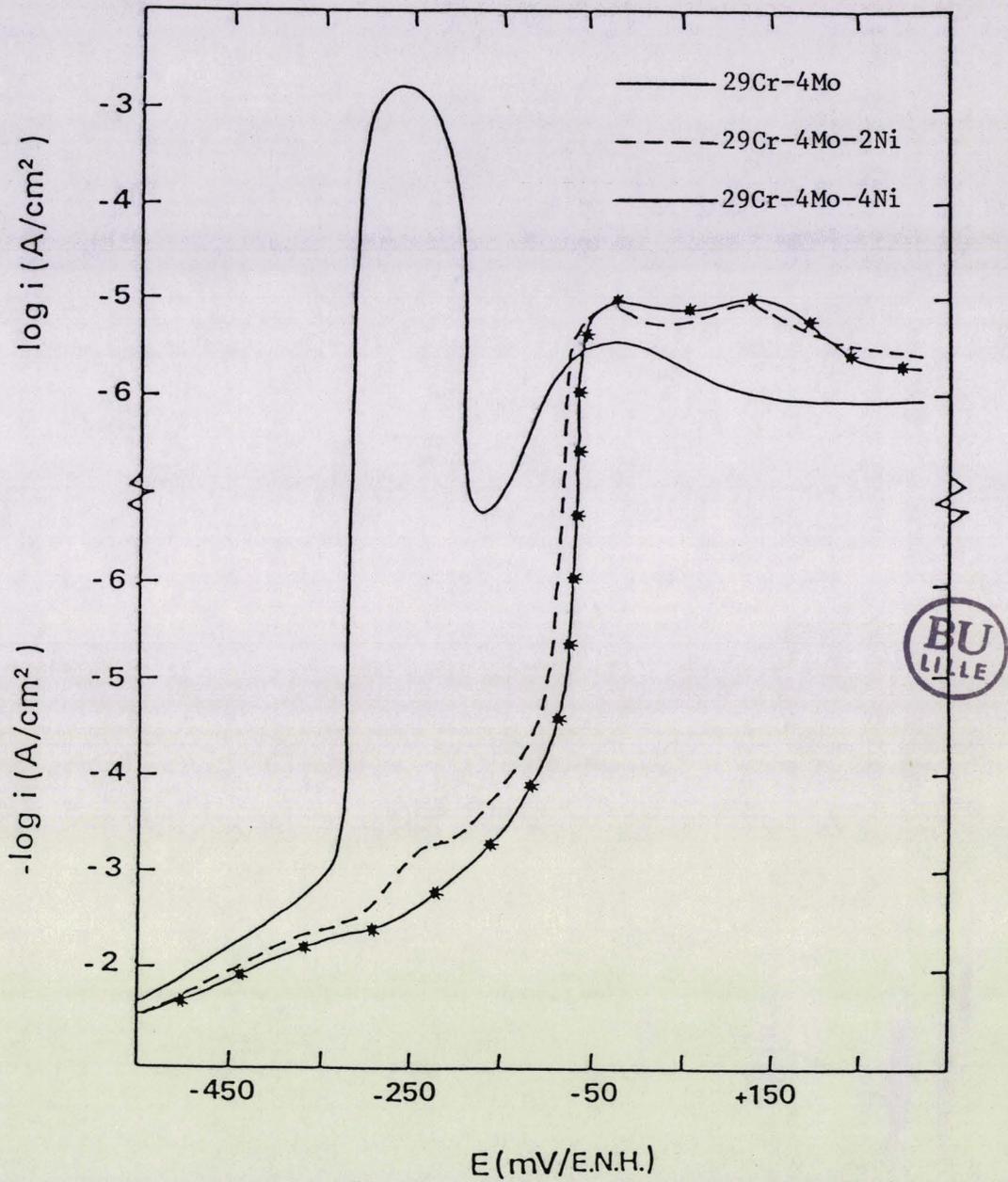


FIGURE II.26 - Courbes globales de polarisation potentiodynamique des alliages 29 % Cr - 4 % Mo - (0 à 4 %) Ni, dans H₂SO₄ 4,5 N à 30°C désaéré.

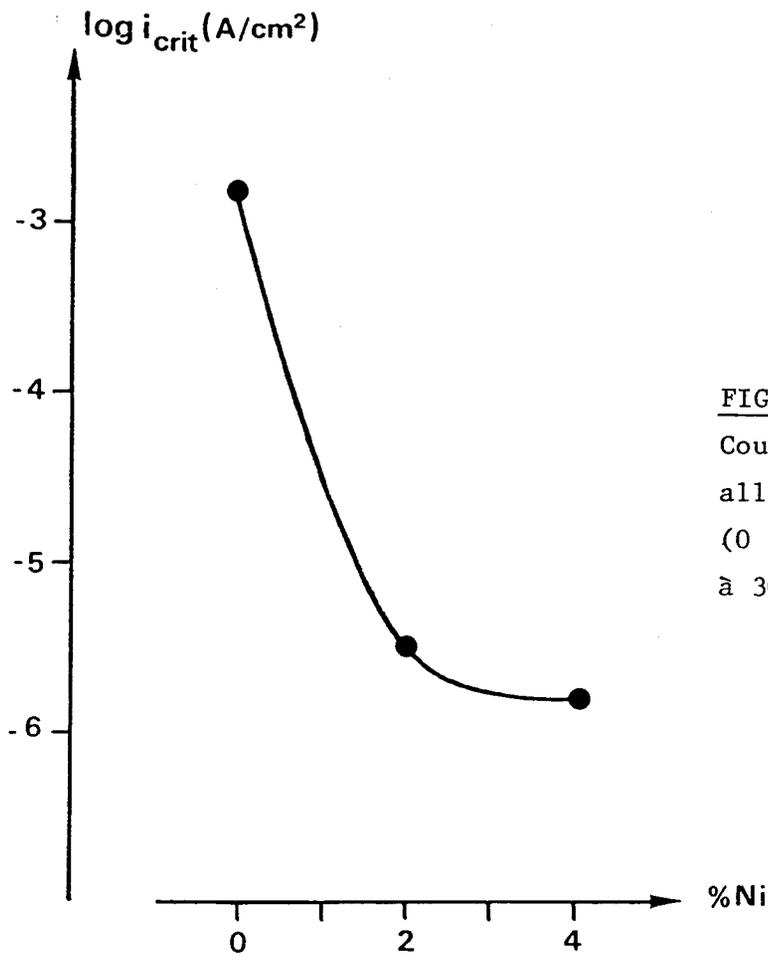


FIGURE II.27

Courbe $\log i_{crit} = f(\% Ni)$ des alliages 29 % Cr - 4 % Mo - (0 à 4 %) Ni dans H_2SO_4 4,5 N à 30°C désaéré

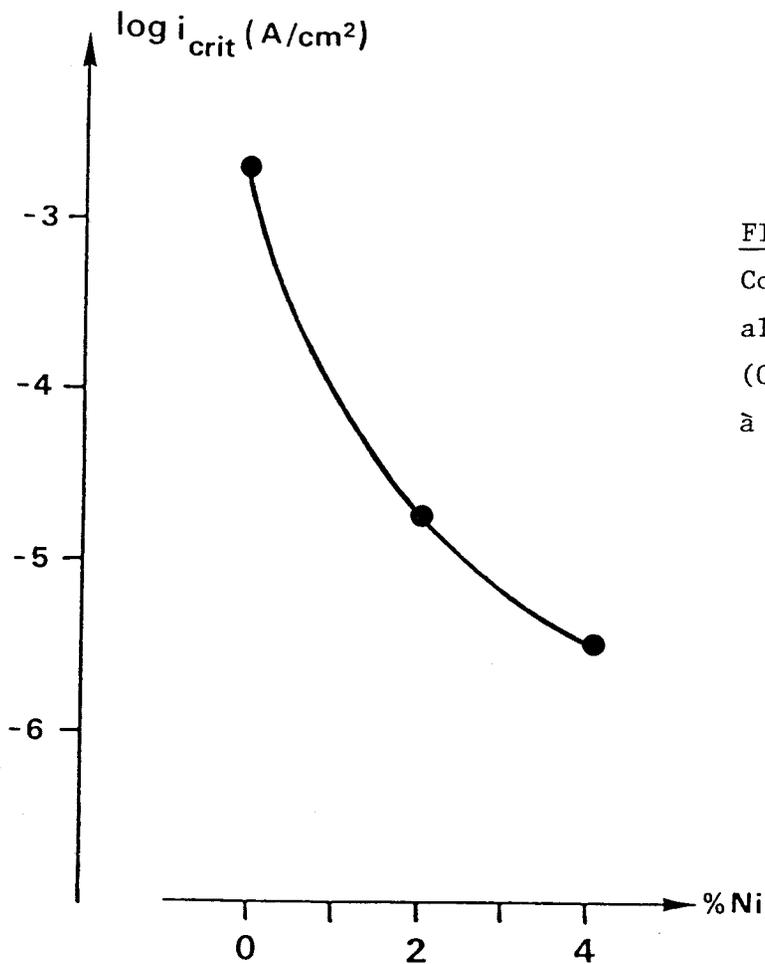


FIGURE II.28

Courbe $\log i_{crit} = f(\% Ni)$ des alliages 29 % Cr - 4 % Mo - (0 à 4 %) Ni dans H_2SO_4 1N à 70°C désaéré.

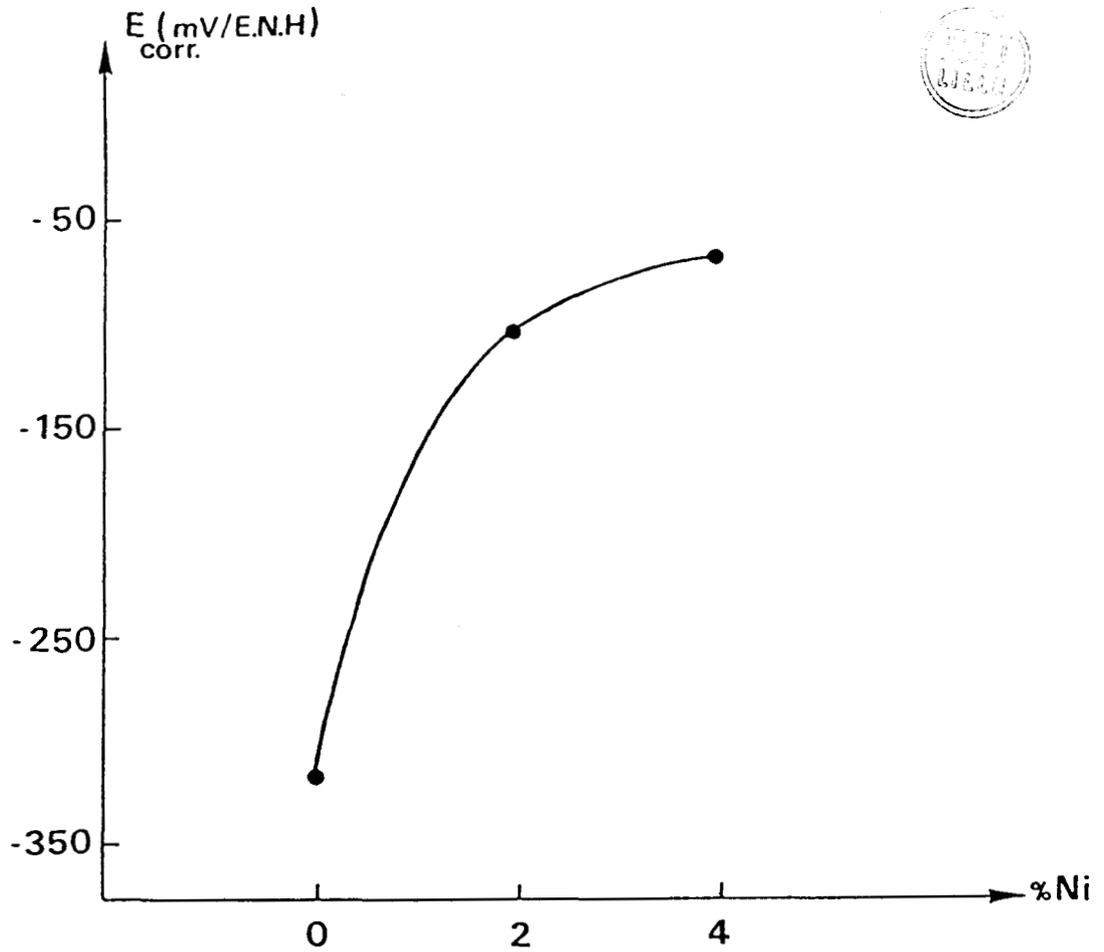


FIGURE II.29 - Effet du nickel sur le potentiel de corrosion des alliages
29 % Cr - 4 % Mo, dans H_2SO_4 1N à 30°C (balayage en potentiels
croissants K → A)

Les alliages contenant 2 et 4 % Ni ont des potentiels de corrosion respectifs de - 0,09 et - 0,07 mV/E.N.H. et sont donc plus nobles que l'alliage sans nickel (fig. II.29). L'ajout du nickel augmente la densité de courant cathodique. Cependant, le symétrique de la courbe cathodique élémentaire coupe la courbe anodique dans la région passive, et par conséquent l'alliage possède une passivité stable en milieu réducteur (H_2SO_4). Alors que pour l'alliage 29 Cr - 4 Mo, la courbe cathodique élémentaire coupe la courbe anodique en 3 points : passivation primaire, boucle cathodique négative et enfin une repassivation secondaire. Cette nuance présente donc une passivité instable en milieu réducteur ; elle ne pourra pas être utilisée dans ce milieu.

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE EN MILIEU H_2SO_4

L'examen bibliographique de l'influence de la température sur les caractéristiques de la courbe de polarisation anodique, ne comporte aucune tentative d'interprétation. La majorité des auteurs se borne à commenter l'effet de la température sur la forme du pic d'activité. Cependant, d'après TURNER (38), les faibles valeurs de Q, nettement inférieures à 14 kcal/mole, caractérisent un processus de dissolution contrôlée par la diffusion plutôt que par transfert de charges.

La température affecte considérablement les paramètres définissant le pic d'activité : potentiel de corrosion, potentiel de Flade, courant critique de passivation. Le domaine d'activité, des alliages difficilement passivables, subit un élargissement particulièrement prononcé lorsque la température s'élève.

En milieu sulfurique, l'alliage 29 Cr - 4 Mo est métastable à 30°C. L'augmentation de la température anoblit légèrement le potentiel de corrosion, mais accentue la métastabilité et élargit le pic d'activité (fig. 30).

Les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni sont toujours stables dans l'intervalle de température 30 - 100°C. En fonction de la température, l'anoblissement des potentiels de corrosion est plus prononcé pour les alliages contenant du nickel. Leur densité de courant critique de passivation augmente avec la température et se stabilise vers 90°C, ainsi que leur densité de courant passif.

Il en résulte de cette étude, que les alliages avec nickel continuent d'être autopassivables au-dessus de 30°C, la valeur de i_p (densité de courant passif) est de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-5} A/cm².

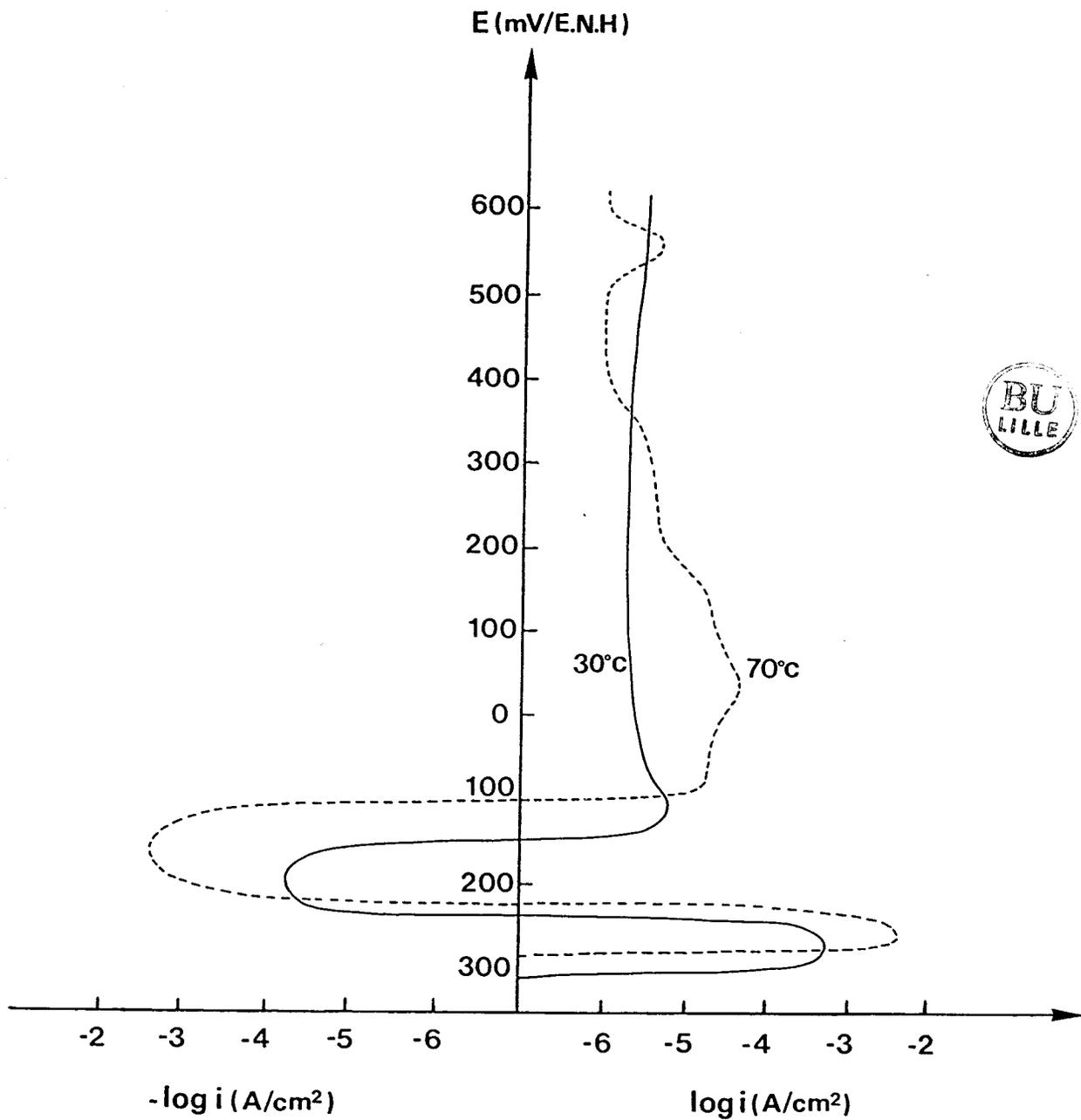


FIGURE II.30 - Courbes de polarisation anodique de l'alliage 29 % Cr - 4 % Mo dans H₂SO₄ 1N à 30 et 70°C désaéré.

II.III.3. Comportement de la polarisation des aciers inoxydables 290 Mo dans l'acide chlorhydrique (HCl 1N)

Les aciers inoxydables ferritiques au chrome sont passivables dans l'acide chlorhydrique HCl 1N, à partir d'une teneur en chrome de 28 % (19). Les courbes de polarisation anodique montrent que le potentiel de piqûres des alliages augmente avec la teneur en chrome. La piqûration ne peut avoir lieu pour des alliages à plus de 40 % Cr (fig.II.31).

Le comportement anodique des éléments d'alliage Fe, Cr, Ni, Mo et les deux alliages austénitiques 20 Cr - 25 Ni et 20 Cr - 25 Ni - 5 Mo dans HCl 1N à 25°C, est représenté sur la figure II.32. A l'exception du chrome, tous les autres éléments d'alliage sont actifs. L'addition de 5 % de molybdène à l'alliage 20 Cr - 25 Ni renforce l'action passivante du chrome et l'alliage se comporte de façon similaire au chrome dans le domaine anodique.

En milieu désaéré HCl 4,5 N (15 %) et H₂SO₄ 4,5 N (20 %) à 30°C, la variation du courant critique de passivation i_{crit} en fonction du paramètre Cr % + 3 Mo % peut s'exprimer sous une forme logarithmique (39) :

$$\log i_{crit} = a - b \log [Cr \% + 3 Mo \%]$$

la valeur de "b" est à peu près la même dans les deux solutions acide 4,5N, mais celle de "a" est environ trois fois plus grande en milieu chlorhydrique (fig. II.33).

Les courbes globales de polarisation potentiodynamique des alliages 29 Cr - 4 Mo - (0 à 4)Ni sont tracées dans les mêmes conditions opératoires qu'en milieu H₂SO₄ 1N (fig.II.34). Les densités de courant critique de passivation diminuent légèrement avec les additions du nickel (fig. II.35), et sont plus fortes (de l'ordre de $10^{-3} A/cm^2$), ainsi que celles correspondant au milieu sulfurique. On peut noter un léger anoblissement des potentiels de corrosion dû aux ajouts du nickel (fig. II.36), sans qu'il ait modification du comportement cathodique. Contrairement aux résultats obtenus en milieu sulfurique, la nuance sans nickel présente une passivité stable due au caractère légèrement plus oxydant de l'électrolyte HCl 1N. Les alliages à 2 et 4 % Ni sont métastables. L'addition croissante du nickel accentue le phénomène de métastabilité. Le léger anoblissement observé déplace la courbe anodique élémentaire, et de ce fait le symétrique de la

courbe cathodique élémentaire coupe cette dernière dans le domaine d'activité, ce qui explique la métastabilité.

EFFET DE LA TEMPERATURE EN MILIEU HCl

L'augmentation de la température en milieu HCl élargit le pic d'activité de l'alliage 29 Cr - 4 Mo sans entraîner d'anoblissement appréciable du potentiel de corrosion (fig. II.37).

Les alliages avec nickel sont métastables déjà à 30°C, et quand la température augmente la métastabilité diminue avec des teneurs élevées en nickel. En effet, l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni devient stable à 50°C (fig. II.38-39).

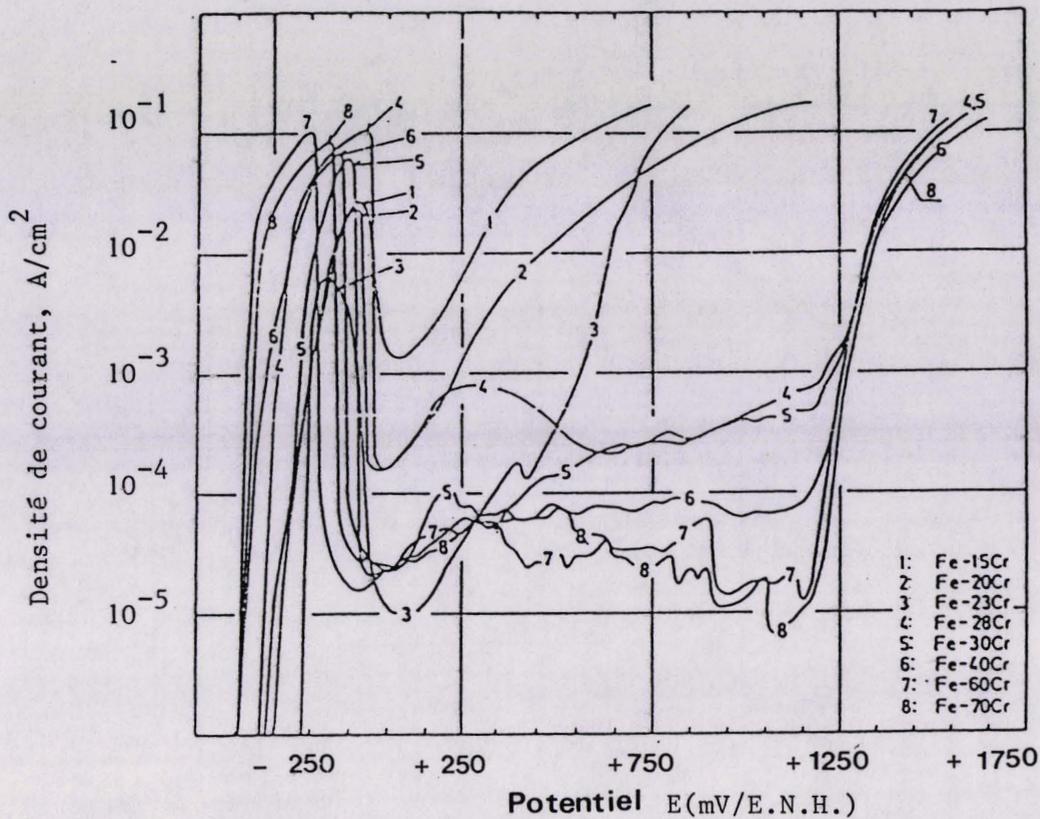


FIGURE II.31- Courbes de polarisation anodique des alliages binaires Fe - Cr contenant 15 - 70 % Cr, dans HCl 1N à 25°C (19)

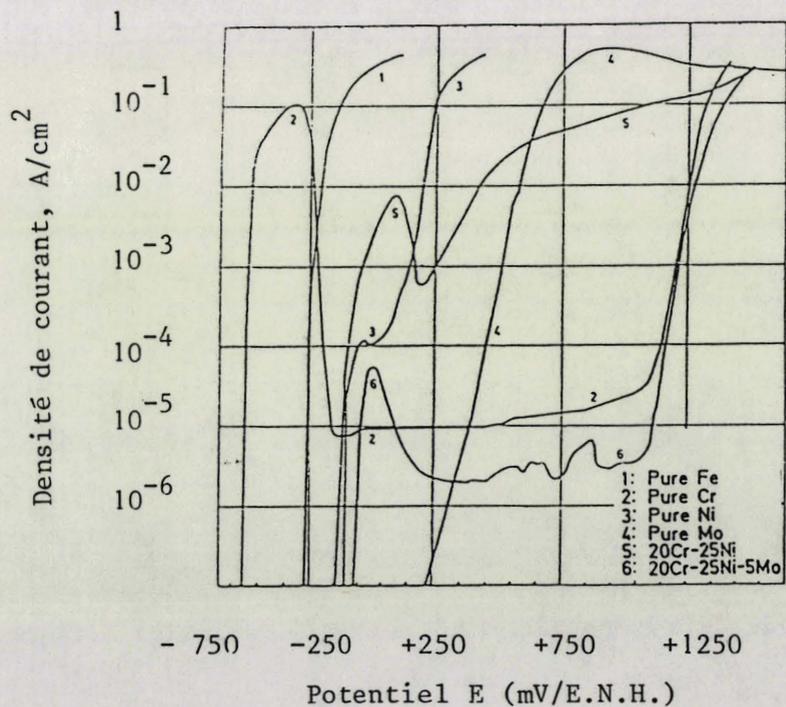


FIGURE II.32- Courbes de polarisation anodique des éléments purs Fe, Cr, Ni et Mo des alliages 20 Cr - 25 Ni et 20 Cr - 25 Ni - 5 Ni, dans HCl 1N à 25°C (1)

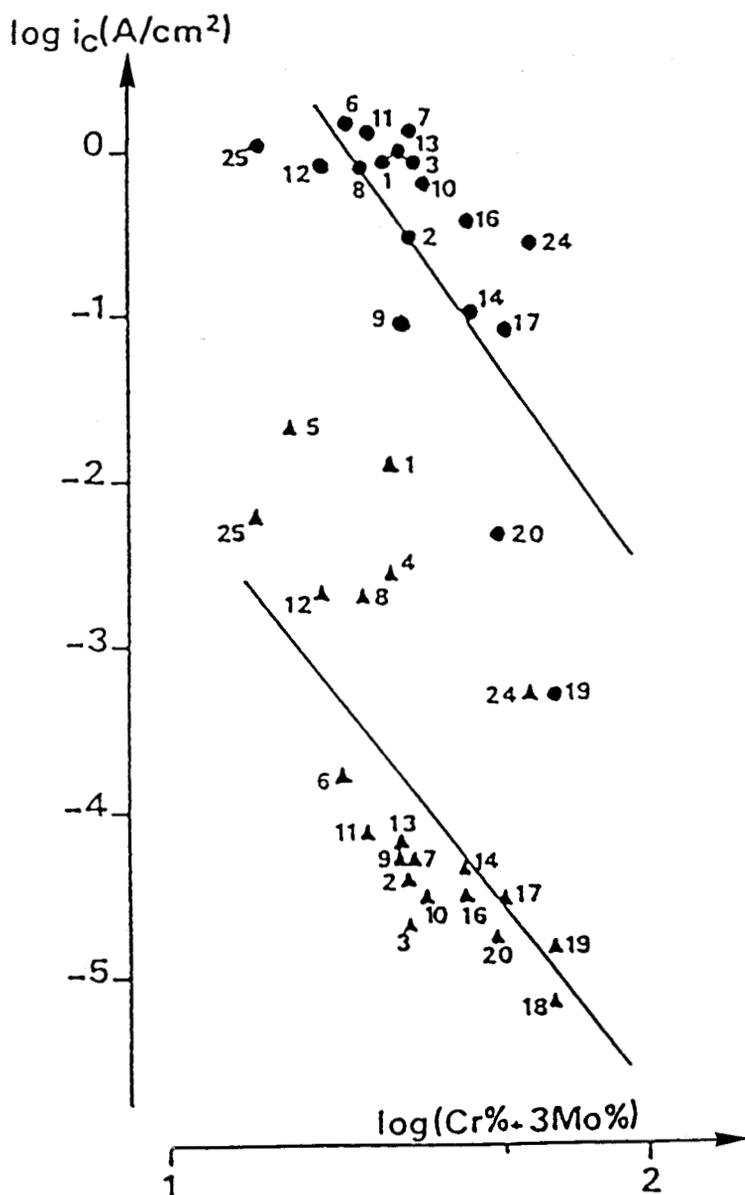


FIGURE II. 33 - Variation de $\log i_c$ en fonction de $\log [\text{Cr} \% + 3 \text{Mo} \%]$ dans H_2SO_4 4,4 N (\blacktriangle) et HCl 4,5N (\bullet) à 30°C (39)

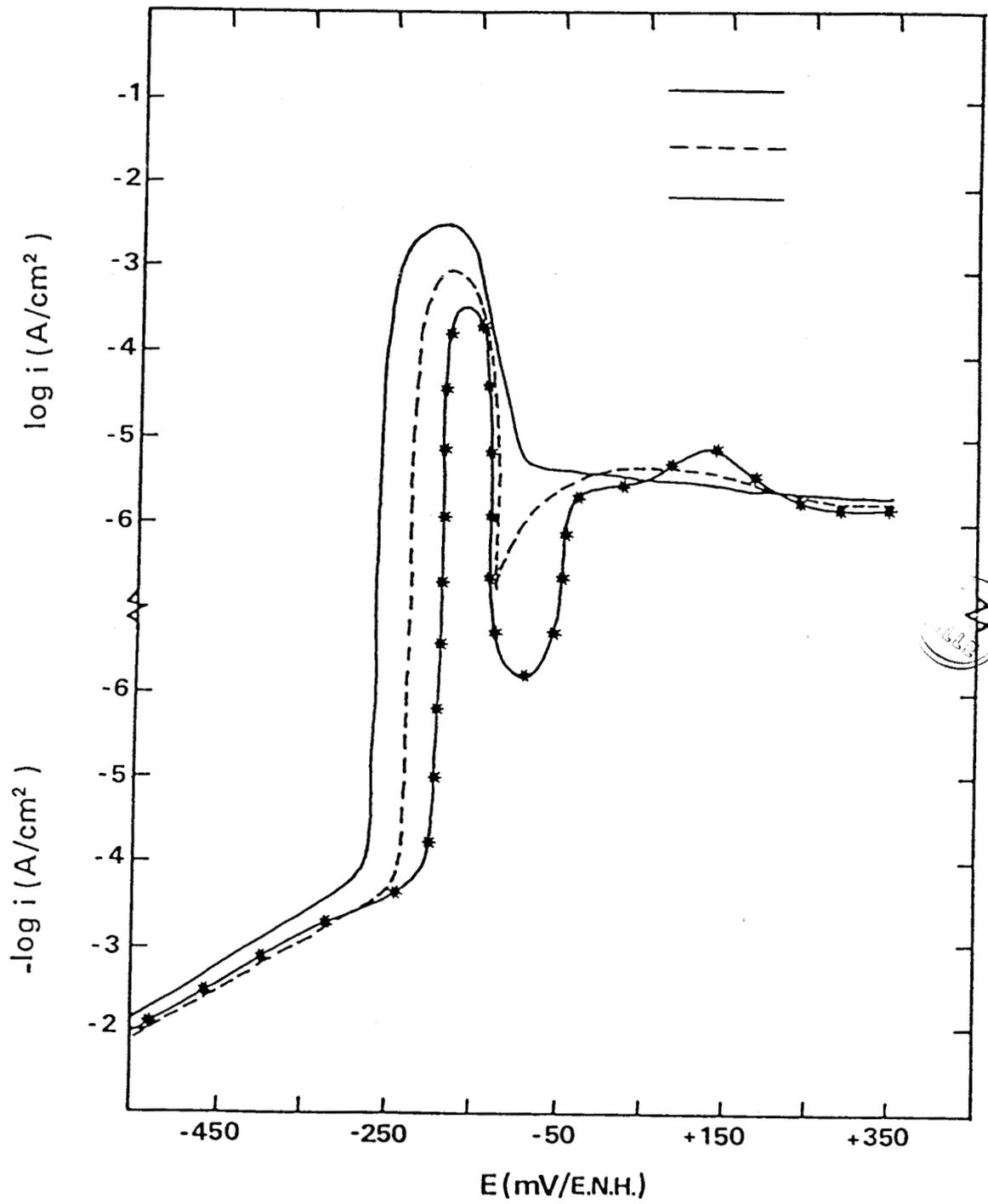


FIGURE II.34 - Courbes globales de polarisation potentiodynamique des alliages 29 % Cr - 4 % Mo - (0 à 4 %) Ni, dans HCl 1N à 30°C désaéré

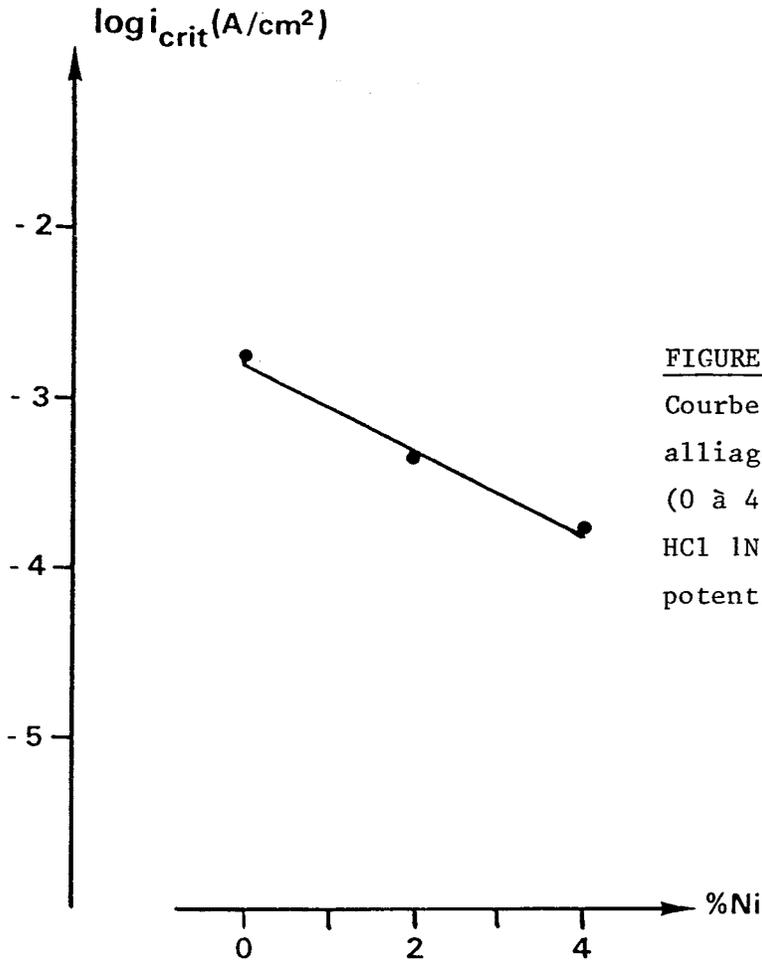


FIGURE II.35

Courbe $\log i_{crit} = f(\% Ni)$ des alliages 29 % Cr - 4 % Mo (0 à 4 %) Ni dans une solution HCl 1N à 30°C, polarisation potentiodynamique (K → A)

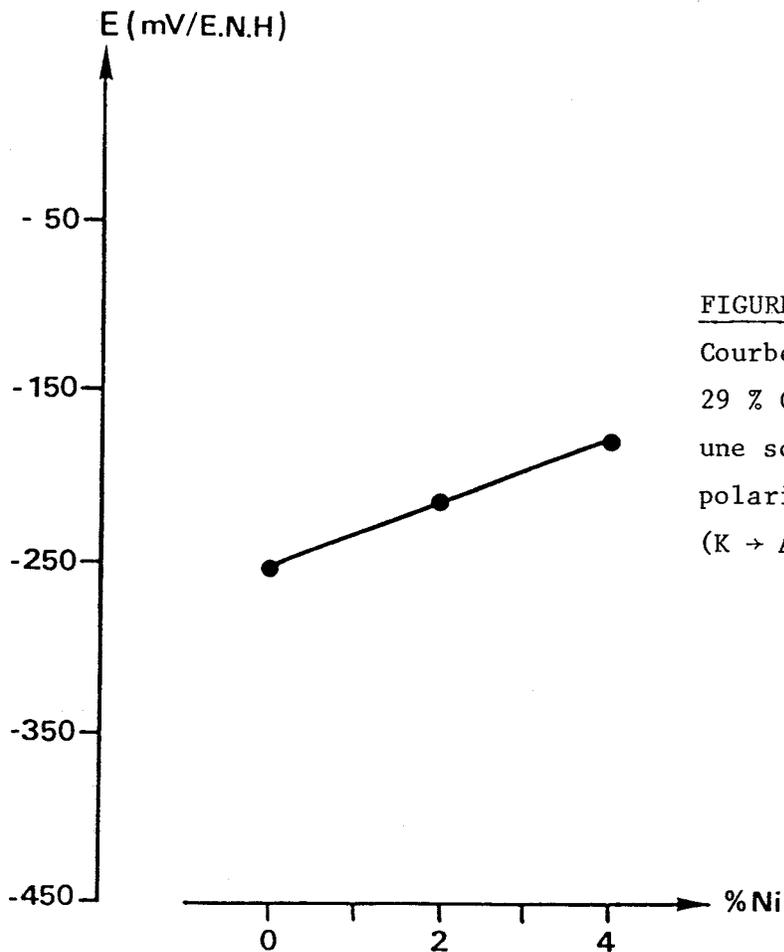


FIGURE II.36

Courbe $E_{corr.} = f(\% Ni)$ des alliages 29 % Cr - 4 % Mo (0 à 4 %) Ni dans une solution HCl 1N à 30°C, polarisation potentiodynamique (K → A)

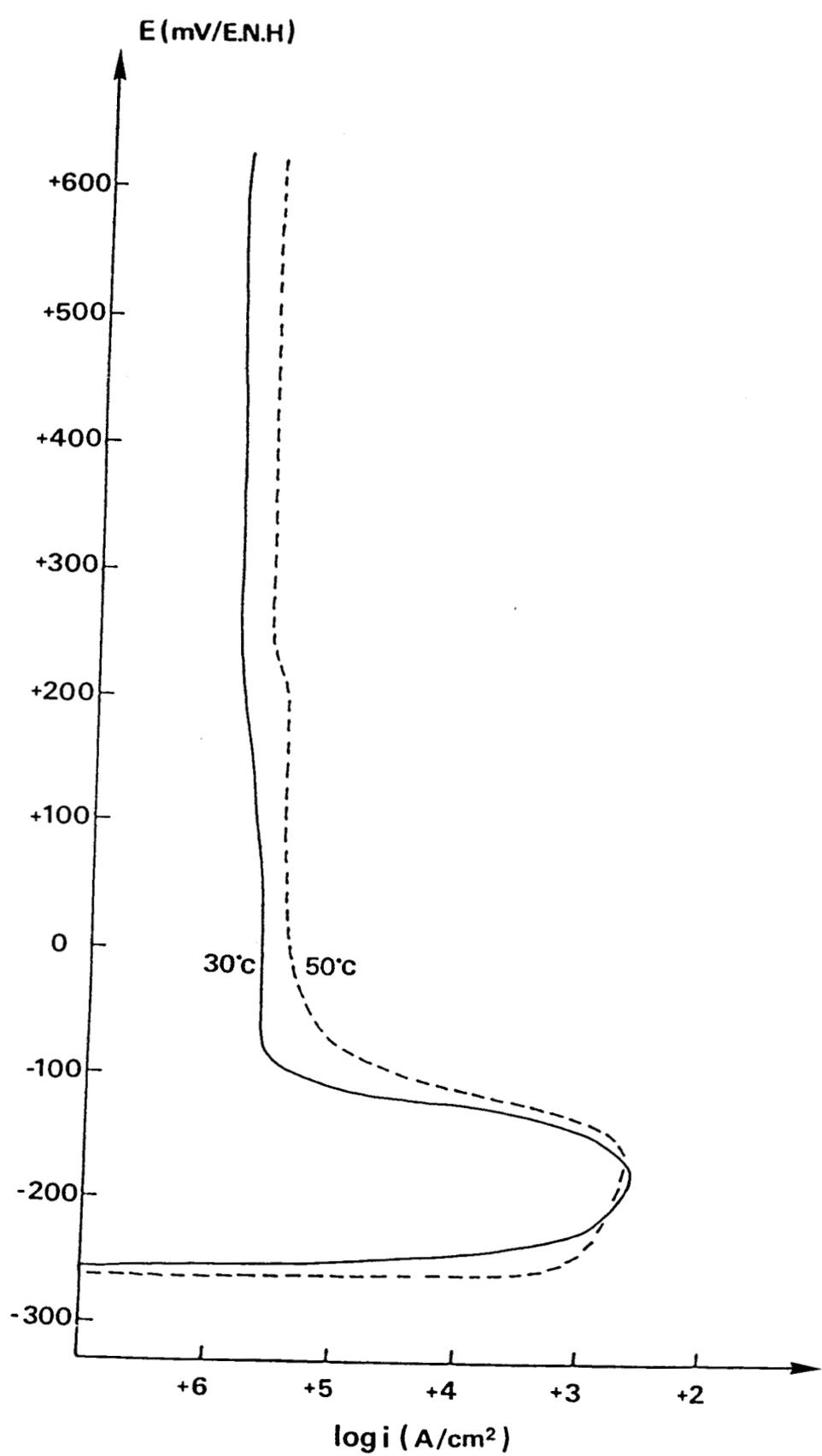


FIGURE II.37 - Courbes de polarisation anodique de l'alliage 29 % Cr - 4 % Mo, dans HCl 1N à 30 et 50°C désaéré.

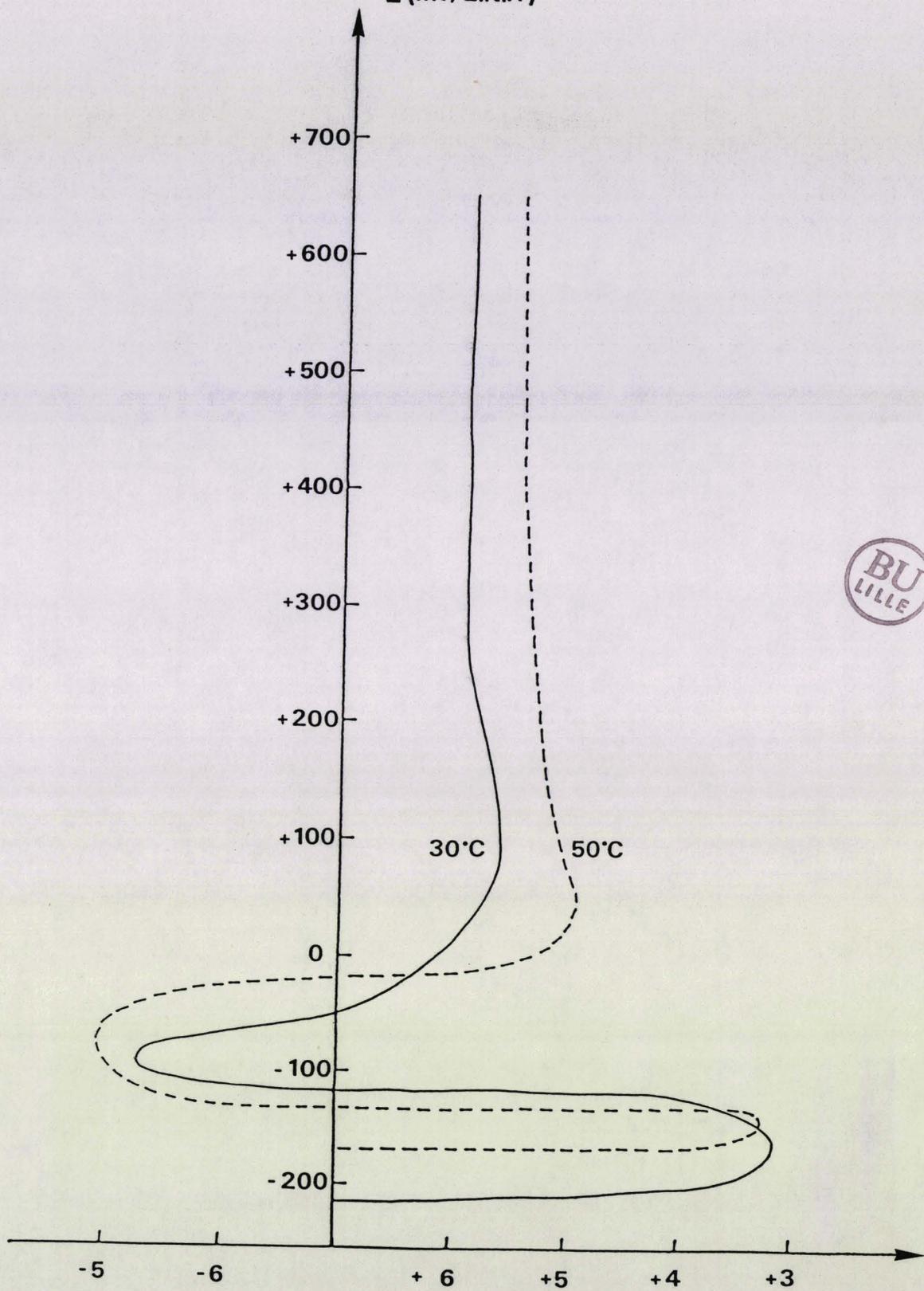


FIGURE II.38 - Courbes de polarisation anodique de l'alliage 29 % Cr - 4 % Mo - 2 % Ni dans HCl 1N à 30°C et 50°C désaéré.

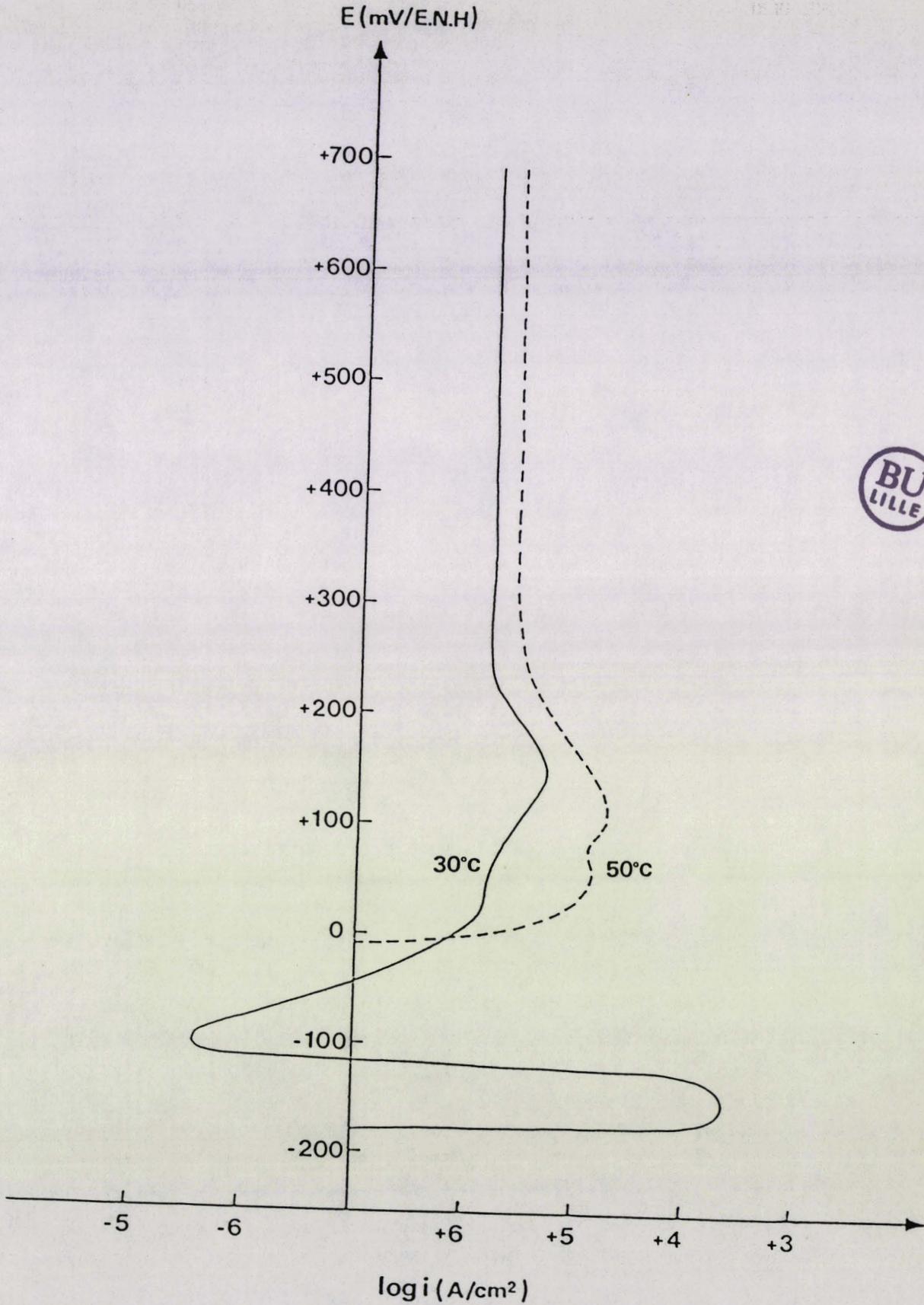


FIGURE II.39-Courbes de polarisation anodique de l'alliage 29 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni, dans HCl 1N à 30 et 50°C désaéré

CONCLUSION

L'aptitude à la passivation des aciers inoxydables superferritiques a été étudiée dans les acides sulfurique (1N) et chlorhydrique (1N).

Dans l'acide sulfurique (1N), les additions de nickel améliorent très nettement l'aptitude à la passivation et anoblissent le potentiel de corrosion de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti. La passivité des deux alliages à 2 et 4 % Ni reste stable jusqu'à la température d'ébullition (103°C). Quant à l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti, il est caractérisé par une densité de courant critique de passivation très élevée et une passivité métastable, ce qui rend l'alliage faiblement résistant dans l'acide sulfurique et surtout à chaud.

Dans l'acide chlorhydrique (1N), les additions de nickel n'ont que très peu d'effet sur l'aptitude à la passivation. Les alliages avec nickel sont métastables et de ce fait ils présentent une résistance faible. L'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti est stable.

- 1 - N.D. GREENE, Corrosion 18 1962 136
- 2 - R. MACHIN, P. GUHA. Werkstoffe and Korrosion, 1, 1974, 40
- 3 - R.L. COWAN, C.S. TEDMON. Advances in corrosion Science and Technology, vol.3, 308. Edité par M.G. FONTANA, R.W STAEHLE. Plenum Press, 1973
- 4 - R.L. BEAUCHAMP. Ph. D. Dissertation, The ohio State University, Colombus. Ohio, 1966
- 5 - G. PINARD-LEGRY, G. PLANTE, Materials Chemistry, 1, 1976 321, CENFOR S.R.L.
- 6 - J.O'M. BOCKRIS, D. DRAZIC et A.R. DESPIC - Electrochim.Acta, 4,325, 1961
- 7 - K.E. HEUSTLER - Z.Elektrochem., 62, 1958, 658
- 8 - BE. WILDE, F.G. HODGE. Electrochemica Acta, 14, 1969, 619, 627
- 9 - G. GILI, P. BORERA, F. ZUCCHI, G. TRABANELLI, corrosion science, 9, 1969, 673
- 10 - N. SATO, H. OKAMOTO. Journal of the Electrochemical society, 110, 1963, 605-1964, 111, 1133
- 11 - J.O'M. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, B.RAO. Journal of the Electrochemical society, 113, 1966, 1133
- 12 - A. JOUANNEAU, M.C. PETIT. Journal de Chimie Physique, 9-10 1976, 878
- 13 - K. SCHWABE. werkst. Korros, 18, 1967, 961
- 14 - A.A. POZDEEVA, E.I. ANTONOVSKAYA, A.M. SOKHOTIN, Corrosion science, 6, 1966, 149
- 15 - P.A.G. O'Hare, K.J. Jensen and H.R. Hockstra, J. Chem. Thermodynamics, 6, 1974, 681
- 16 - J.W. JOHNSON, C.H. CHI, C.K. CHEN W.J. JAMES, Corrosion, 26, 1970, n° 8, 238
- 17 - L.L. WIKSTROM and K. NOBE, J. Electrochem. Soc. 116, 1969, 525
- 18 - M. Pourbaix, atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous solutions National Association of Corrosion Engineers, Houston (1974)
- 19 - K. Srugimoto, Y. Sawada, corr. Sci., 17, 1977, 425
- 20 - N.D. TOMASHOV, Mémoires scientifiques, Rev. Métallurg, n° 9. 1957
- 21 - COLOMBIER (L), HOCHMANN (J) - Aciers inoxydables, Dunod, 1965, chap V.
- 22 - M.S. ELBASIOUNY, S. HARUYAMA, Corrosion Science, 16, 1976, 529
- 23 - DALE OCONDIT , Corrosion Science, 12, 1972, 451
- 24 - J.C. CHARBONNIER, métaux - corrosion - industrie, n° 598, Juin 1975
- 25 - M.B. ROCKEL. Corrosion NACE, 29, n° 10, 1973, 393

- 26 - E.A. LIZLOVS - Corrosion NACE, 22, n° 11, 1966, 297
- 27 - E.A. LIZLOVS, A.P. BOND. J. Electrochem. Soc, 118, n° 1, 1971, 22
- 28 - DEFRANOUX (J.L.). Matériaux et techniques (novembre 1973), 58
- 30 - K. HARADA, M. SUGIMOTO, Y. Kamada, Nippon Metal Industry, Kawasaki, 1964, 367
- 31 - K. VU. QUANG, F. BOURELIER, E. CHASSING, J. MONTUELLE, Mémoires Scientifiques Revues de Métallurgie, n° 5, 1973, 417
- 32 - J.L. CROLET, L. SERAPHIN, R. TRICOT, Revue de Métallurgie, n° 12, 1975, 937
- 33 - K. LORENTZ, H. FABRITIUS, G. MEDAWAR. Mémoires Scientifiques, Revue de Métallurgie, n° 11, 1969, 779
- 34 - M. COLOMBIE, A. CONDYLLIS, A. DESERTRET, R. GRAND, R. MAYOUD, Revue de Métallurgie, n° 12, 1973, 949
- 35 - K. VU QUANG, M. TRAISNEL, P. DAMIE, J.C. BAVAY, Journal of Applied Chemistry, n° 10, 1980, 703
- 36 - BAROUX, P. MAITREPIERRE, Revue de Métallurgie, Février 1981, 146
- 37 - B.L. TROUT, R.R. DANIELS. Corrosion, 28, 1972, 331
- 38 - M. TURNER, G.E. THOMPSON, P.A. BROOK, Corrosion Science, 13, 1973, 985
- 39 - J.C. BAVAY, P. DAMIE, M. TRAISNEL et K. VU QUANG, Journées d'Electrochimie, Bruxelles, 1981, 56.

C H A P I T R E I I I

III.I. - CINETIQUE DE REDUCTION DES PROTONS

III.II. - DOSAGE DES ELEMENTS PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

III.III.- RESISTANCE A LA CORROSION LOCALISEE

III.III.1. - Résistance à la corrosion par piqûres

III.III.2. - Résistance à la corrosion caverneuse

III.IV. - MESURES DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE DE L'INTERFACE METAL/ELECTROLYTE

III.I. CINÉTIQUE DE RÉDUCTION DES PROTONS

III.I.1. Caractéristiques des courbes de polarisation cathodique

La cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène (R.D.H.) sur les alliages 29 Cr - 4 Mo , 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni a été comparée à celle des métaux non alliés, molybdène, nickel, fer et chrome.

Des solutions, de pH compris entre 1 et 2,5 ont été préparées en ajoutant aux solutions normales d'acide (H_2SO_4 ou HCl) les quantités adéquates de soude de manière à maintenir constante la force ionique quel que soit le pH. Les courbes de polarisation cathodique ont été tracées à 30°C, en milieu désaéré par barbotage d'azote de haute pureté, avec une faible vitesse de balayage (450 mV/h). Le potentiel de corrosion est sensiblement identique au potentiel correspondant à une densité de courant cathodique de $10^{-7} A/cm^2$.

Après une heure de maintien de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni dans la solution (temps nécessaire à la stabilisation du courant) à un potentiel de protection cathodique complète (- 450 mV/E.N.H.), la courbe de polarisation cathodique de l'alliage (poli juste avant l'essai sur papier au SiC de grade 1000) a été tracée dans le sens des potentiels croissants jusqu'au potentiel de corrosion. Dans ces conditions, le dégagement de l'hydrogène sur les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 et 4 Ni est caractérisé par une droite de Tafel dont la pente est de 140 mV/décade (fig.III.1)

Après 24h de corrosion libre, les courbes de polarisation cathodique des mêmes échantillons, tracées vers les potentiels décroissants à partir du potentiel de corrosion, présentent une pente de Tafel dont la valeur est de 70 mV/décade et un ordre de réaction égal à 1 (fig. III.2, 4). Alors que l'alliage 29 Cr - 4 Mo a une pente de Tafel et un ordre de réaction respectivement égal à 85 mV/décade et 0,8 (fig. III.3, 5).

III.I.2. Principe de détermination du processus de la R.D.H.

La réaction de dégagement de l'hydrogène sur les métaux en milieu acide comprend les deux étapes suivantes (1) :

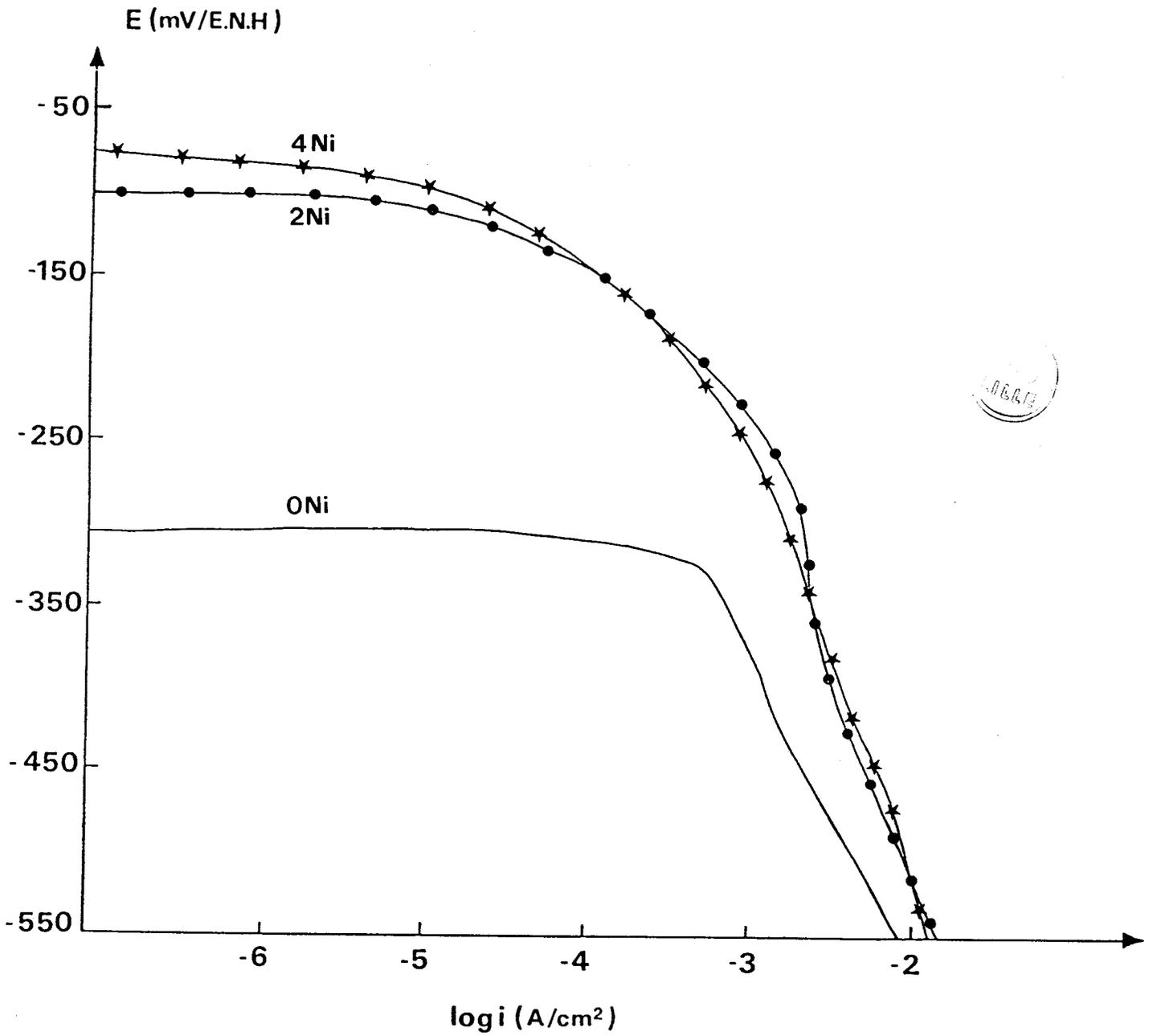
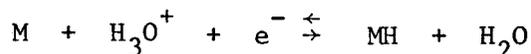


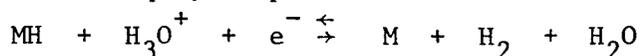
FIGURE III.1. - Effet du nickel sur les courbes de polarisation cathodique de réduction des oxydants, des alliages 29 % Cr - 4 % Mo dans H₂SO₄ 1N à 30°C (balayage en potentiels croissants).

. la première dite de VOLMER correspond à la décharge du proton hydraté à la surface de l'électrode avec adsorption de l'atome H formé

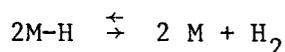


. la seconde est constituée par la désorption qui peut être

- soit électrochimique, étape dite de HEYROVSKY



- soit une recombinaison atomique, réaction sans transfert de charges dite de Tafel



Le proton doit passer de l'état stable (A) de proton solvaté à l'état stable (B) d'atome adsorbé à la surface du métal. Ce passage se fait avec un saut d'énergie potentielle (Fig. III.6). Le facteur de symétrie β est défini par (2, 3) :

$$\beta = \frac{AX}{AB}$$

Lors de la désorption, le phénomène est identique et le facteur de symétrie β est désigné par γ . On considère généralement que :

$$\beta = \gamma = 0,5$$

La pente de la droite de Tafel cathodique est égale à :

$$\frac{2,3 RT}{\alpha F}$$

R, T et F ont leur signification habituelle

α , coefficient de transfert, prend des valeurs simples, à savoir 1/2, 1, 3/2 et 2.

La valeur de α dépend du mécanisme de la réaction mais également du taux de recouvrement θ de la surface métallique par l'hydrogène atomique. Si la réaction

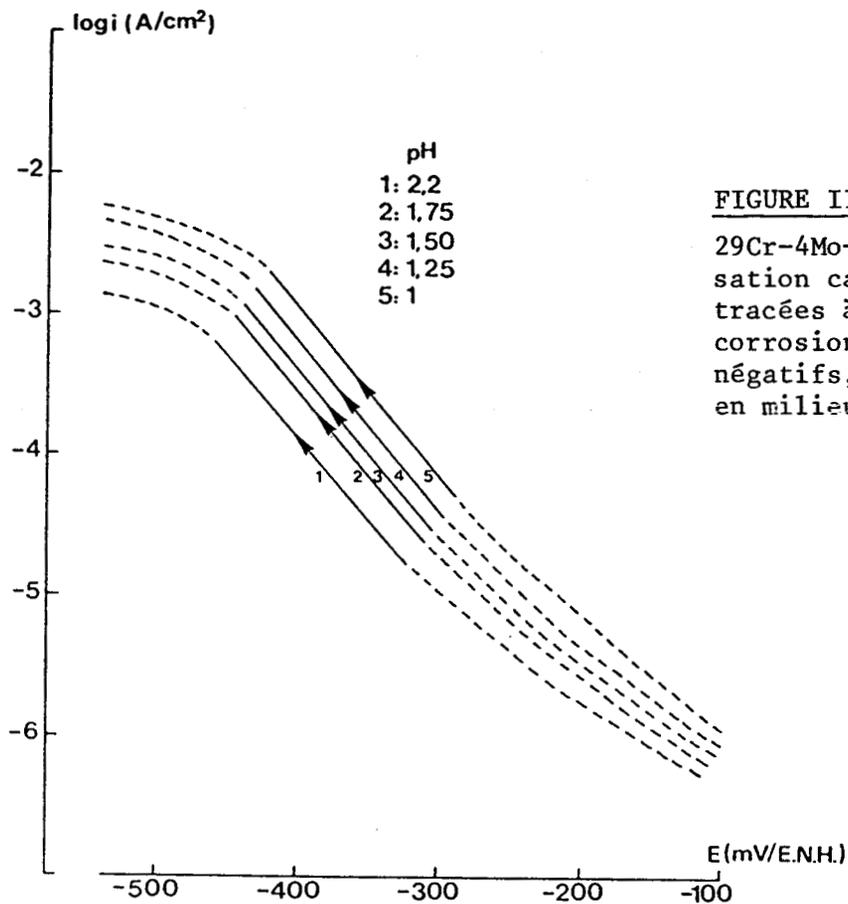


FIGURE III.2

29Cr-4Mo-Ti : courbes de polarisation cathodique à divers pH, tracées à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs, après 24h d'immersion en milieu H_2SO_4 désaéré à 30°C.

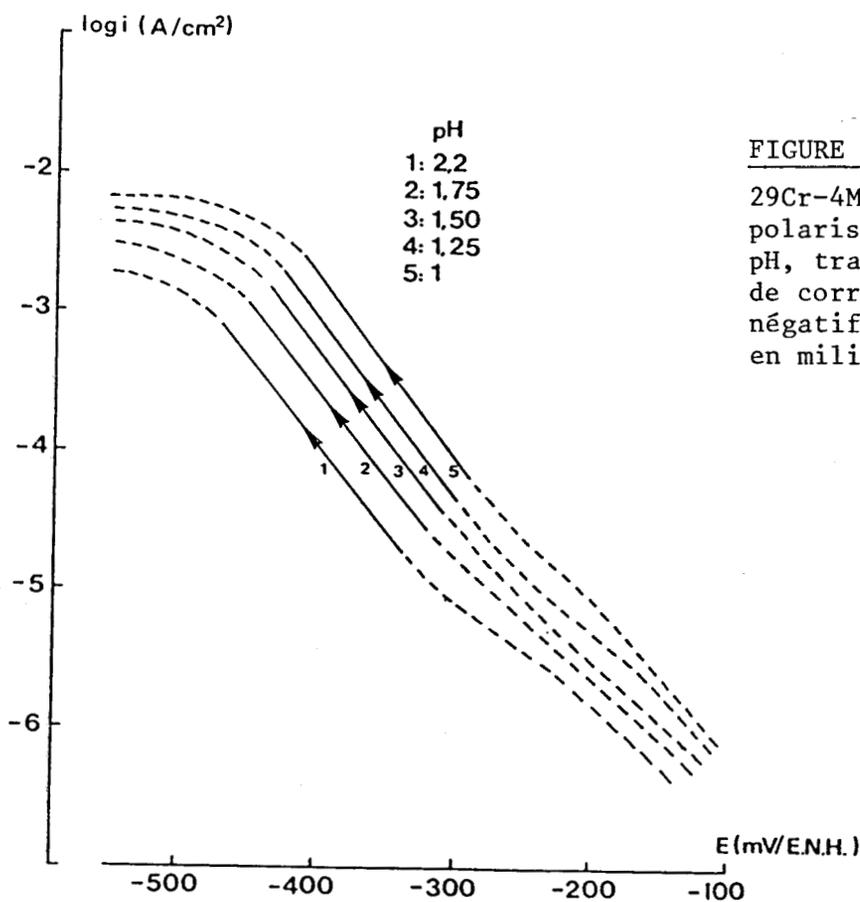


FIGURE III.3

29Cr-4Mo-4Ni-Ti : courbes de polarisation cathodique à divers pH, tracées à partir du potentiel de corrosion vers les potentiels négatifs, après 24h d'immersion en milieu H_2SO_4 désaéré à 30°C

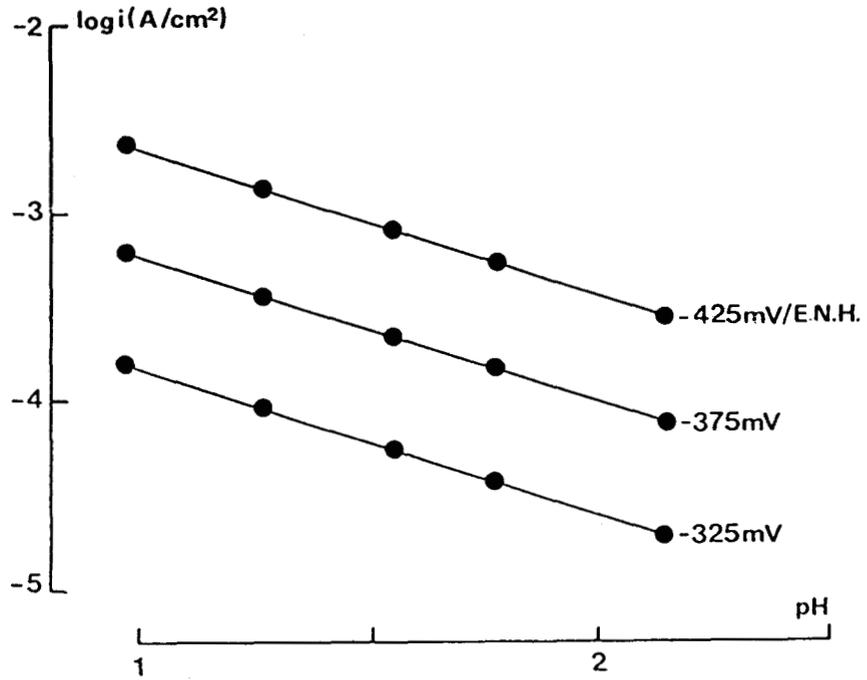


FIGURE III.4 - 29 Cr - 4 Mo - Ti : logarithme de la densité du courant en fonction du pH à divers potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre de la R.D.H.

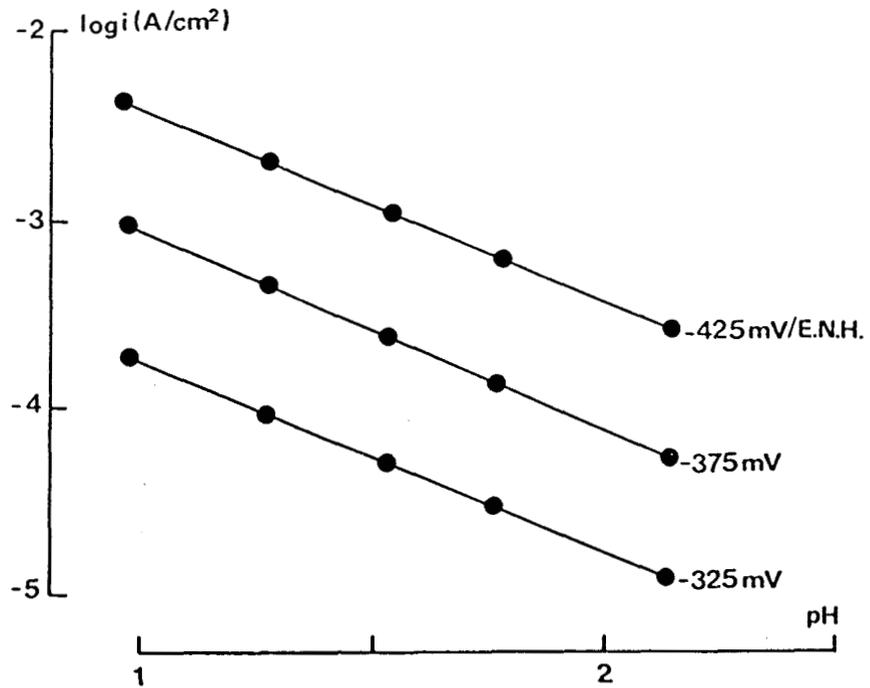
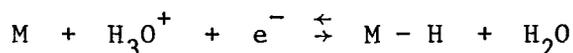


FIGURE III.5. - 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti : logarithme de la densité du courant en fonction du pH à divers potentiels inférieurs au potentiel d'équilibre de la R.D.H.

de transfert de charge et adsorption :

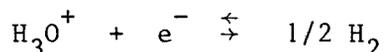


est rapide, la réaction de désorption électrochimique ou par recombinaison atomique est l'étape lente qui impose sa vitesse à la R.D.H. Les atomes H vont donc s'accumuler à la surface de l'électrode ; le taux de recouvrement θ ($0 < \theta < 1$) désigne la fraction de la surface recouverte par l'hydrogène adsorbé.

Le processus d'adsorption - désorption peut obéir :

- soit au modèle de Langmuir ($\theta < 0,2$ et $\theta > 0,8$) qui implique que les énergies d'activation des réactions d'adsorption et de désorption ne dépendent pas de θ .
- soit au modèle de Temkin qui fait dépendre l'énergie d'activation à la réaction d'adsorption de la valeur de θ ($0,2 < \theta < 0,8$), la désorption pouvant être activée ou non.

L'expression du courant cathodique en fonction du potentiel E pour la réaction monoélectronique de réduction de proton



est de la forme :

$$i = k [H_3O^+]^n \cdot \exp \left(- \frac{\alpha F}{RT} \cdot E \right)$$

Pour déterminer le mécanisme cinétique mis en jeu, il est indispensable de comparer les valeurs expérimentales de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel aux valeurs de la théorie, permet de prédire dans les cas où l'étape contrôlant la vitesse du processus global est soit la réaction de VOLMER, soit la réaction de HEYROVSKY, soit la réaction de Tafel.

En milieu acide, les valeurs théoriques ont été calculées en tenant compte de la valeur θ du degré de recouvrement qui détermine le type d'isotherme applicable, soit de Langmuir ($\theta \rightarrow 0$ ou $\theta \rightarrow 1$), soit de Temkin ($0,2 < \theta < 0,8$) et en prenant en considération, dans ce dernier cas, le type de désorption - activé ou non (4). Dans le cas où s'applique l'isotherme de Langmuir, les résultats sont indépendants du type de désorption. Les valeurs théoriques à 30°C de la pente de Tafel et de l'ordre réactionnel lorsque l'étape lente du processus est respectivement la réaction de VOLMER, de HEYROVSKY ou de TAFEL sont exposées dans le tableau III.1.

L'ordre de la réaction électrochimique par rapport aux protons est déduit de la valeur de la pente des courbes expérimentales $(\log i)_E$ en fonction du pH. A potentiel constant :

$$\left(\frac{\partial \log i}{\partial \text{pH}} \right)_E = -n$$

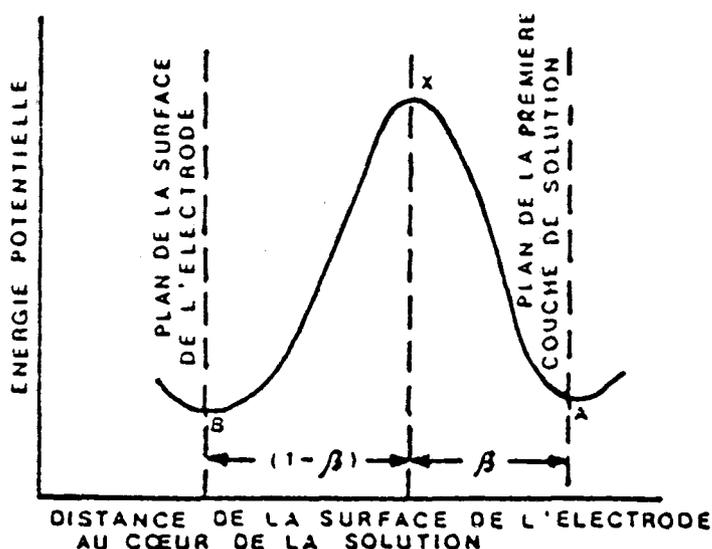


FIGURE III.6 - Schéma de l'adsorption de l'ion H_3O^+

RESULTATS EXPERIMENTAUX

Après une période de corrosion, le mécanisme de la R.D.H. sur les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 et 4 Ni est identique à celui qui a lieu sur le molybdène. La pente de Tafel et l'ordre de la réaction électrochimique par rapport aux protons respectivement voisins de 70 mV/décade et 1 - sont compatibles avec le mécanisme de recombinaison chimique, l'adsorption étant activée selon les conditions de l'isotherme de Temkin. Par contre, la R.D.H. sur l'alliage 29 Cr - 4 Mo, caractérisée

Tableau III.1.

VALEURS THEORIQUES DE LA PENTE DE TAFEL ET DE L'ORDRE DE LA REACTION ELECTROCHIMIQUE SELON L'ETAPE LENTE DU PROCESSUS DE DEGAGEMENT DE L'HYDROGENE EN MILIEU ACIDE

| ETAPE CONTROLANT LA VITESSE | PENDE DE TAFEL | | | | ORDRE DE REACTION ELECTROCHIMIQUE | | | | |
|-----------------------------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|------------------------|--------|--------------|---|
| | ISOTHERME | | | | ISOTHERME | | | | |
| | LANGMUIR | | TEMKIN | | LANGMUIR | | TEMKIN | | |
| | $\theta \rightarrow 0$ | $\theta \rightarrow 1$ | ACT | NON ACT | $\theta \rightarrow 0$ | $\theta \rightarrow 1$ | ACT | NON ACT | |
| VOLMER | VALEUR THEORIQUE | $\frac{2,3 RT}{\beta F}$ | - | - | - | 1 | - | - | - |
| | VALEUR DE α | $\alpha = \beta$ | - | - | - | | | | |
| | VALEUR THEORIQUE CALCULEE | 120 mV | - | - | - | 1 | - | - | - |
| HEYROVSKY | VALEUR THEORIQUE | $\frac{2,3 RT}{(1+\beta)F}$ | $\frac{2,3 RT}{\beta F}$ | $\frac{2,3 RT}{(\beta+\gamma)F}$ | $\frac{2,3 RT}{(1+\beta)F}$ | 2 | 1 | $(1+\gamma)$ | 2 |
| | VALEUR DE α | $(1+\beta)$ | β | $(\beta+\gamma)$ | $(1+\beta)$ | | | | |
| | VALEUR THEORIQUE CALCULEE | 40 mV | 120 mV | 60 mV | 40 mV | 2 | 1 | 1,5 | 2 |
| TAFEL | VALEUR THEORIQUE | $\frac{2,3 RT}{2 F}$ | - | $\frac{2,3 RT}{2 \gamma F}$ | $\frac{2,3 RT}{2 F}$ | 2 | 0 | 2γ | 2 |
| | VALEUR DE α | 2 | 0 | 2γ | 2 | | | | |
| | VALEUR THEORIQUE CALCULEE | 30 mV | - | 60 mV | 30 mV | 2 | 0 | 1 | 2 |



par une pente de 85 mV/décade et un ordre de réaction de 0,80, semble être intermédiaire entre celui du Mo et celui du chrome. De ce fait, nous ne pouvons pas attribuer de mécanisme de la R.D.H.

Les conclusions relatives aux alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 et 4 Ni sont à rapprocher de celles données pour les comportements cathodiques des alliages Ni - 28 Mo et titane Beta III (Ti - 11,5 Mo - 6 Zn - 4,5 Sn) en milieu sulfurique (5, 6). Ces alliages sont aussi caractérisés par une R.D.H. qui procède selon une décharge électrochimique suivie d'une étape lente de recombinaison chimique, l'adsorption étant activée selon les conditions de l'isotherme de Temkin.

L'intervention d'un phénomène concomitant de dissolution préférentielle du chrome et du fer avec une redéposition de molybdène et nickel permet d'expliquer que le mécanisme de décharge de l'ion hydrogène diffère selon que la surface de l'alliage est déjà corrodée ou non (dosage des éléments d'alliage par spectrophotométrie d'absorption atomique).

Enfin, le processus de la R.D.H. sur les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 et 4 Ni corrodées dans ces milieux acides apparaît étroitement lié au mode de résistance à la corrosion de ces alliages, à savoir une inhibition de la corrosion due à un enrichissement superficiel en molybdène consécutif à la dissolution préférentielle de chrome et de fer (caractérisation de l'état de surface par spectroscopies XPS et Auger).

Les courbes de polarisation cathodique des alliages 29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni en milieu HCl à différents pH sont tracées dans les mêmes conditions opératoires qu'en milieu H₂SO₄. Après 24 heures de corrosion libre, le dégagement de l'hydrogène sur les deux alliages est caractérisé par une droite de Tafel de 91 - 95 mV/décade et un ordre de réaction électrochimique par rapport aux protons qui est de 3. On peut déjà dire que les additions du nickel n'ont pas d'influence sur la réaction de dégagement de l'hydrogène en milieu HCl d'une part et que la vitesse de la réaction de dégagement d'hydrogène est plus élevée en milieu HCl qu'en milieu H₂SO₄ d'autre part. Il est de grand intérêt de relier cette étude à l'aptitude à la passivation et la résistance à la corrosion (perte de poids).

III.II. DOSAGE DES ELEMENTS D'ALLIAGE EN SOLUTION SULFURIQUE PAR SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

Les études de la cinétique de réduction des protons nous ont montré que le mécanisme de réaction de dégagement de l'hydrogène est le même que celui qui se déroule à la surface du molybdène pur. Cette étude nous a amené à suivre l'évolution de la réduction cathodique des alliages en adoptant un maintien potentiostatique à longue durée (6h). Cette cumulation du phénomène ne correspond pas tout à fait à ce qui se passe réellement lorsque l'alliage est polarisé potentiodynamiquement. LEYGRAF et OLEFJORD (7) ont procédé par des mesures sur des surfaces solides à l'aide des méthodes ESCA et Auger en même temps qu'à des analyses spectrométriques gamma de l'électrolyte, en utilisant des échantillons Fe-18 Cr et Fe-18 Cr-3 Mo soumis à différents potentiels [+ 50, 1150] mV/E.N.H. dans l'acide sulfurique à 1 N.

Ils ont constaté qu'à tous les potentiels de passivation, le chrome et le molybdène se dissolvaient plus lentement que le fer et que leur teneur augmentait dans la phase solide. A ces potentiels de polarisation, les variations des vitesses de dissolution totale en fonction du temps sont similaires. Durant les deux premières heures de dissolution, les vitesses diminuent rapidement avec le temps, ensuite elles se stabilisent.

Cette méthode d'identification simultanée des éléments d'alliages en surface et dans l'électrolyte nous permettra d'expliquer rigoureusement le mécanisme des réactions électrochimiques ayant lieu à l'électrode de travail suivant la polarisation désirée.

Comme il nous est impossible de pratiquer les dosages de l'électrolyte par la spectrométrie gamma, nous avons choisi des conditions électrochimiques de telles façons que les dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique soient réalisables et crédibles en même temps.

Nous avons effectué les dosages à l'aide d'un appareil de spectrophotométrie d'absorption atomique : le PERKIN ELMER 2380. Son atomisation par flamme est un système dynamique pouvant, grâce à une régulation rigoureuse des débits de carburant et de comburant, être rendu suffisamment constant pour fournir des résultats reproductibles. Les sensibilités détenues varient de 3 g.l^{-1} dans le cas du magnésium (élément le plus sensible) à 110 mg.l^{-1} pour l'uranium. Ces sensibilités conviennent pour de nombreux dosages en phase liquide. La méthode présente l'avantage de fournir des signaux de durée importante qui peuvent être facilement traités. De plus, les résultats obtenus lors des passages consécutifs d'une même solution sont très reproductibles.

Toutefois, cette technique d'atomisation ne permet pas l'analyse d'échantillons solides ni l'usage de solvants chlorés ou très combustibles qui provoque des flammes instables, peu adaptées aux mesures précises.

Mode opératoire.

Les échantillons (aciers inoxydables) 29 % Cr - 4 % Mo et 29 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni, après avoir été polis mécaniquement au grade 1000, rincés à l'eau distillée et à l'alcool pur, puis séchés à l'air, sont introduits dans la cellule électrochimique contenant 500 ml de H_2SO_4 1N à 70°C . A l'aide d'un potentiostat, nous imposons différents potentiels dans le domaine cathodique pendant 6 heures. L'échantillon est en dissolution active. Enfin, on le pèse et on établit la courbe perte de poids en fonction des potentiels cathodiques (fig.III.7).

L'électrolyte récupéré après chaque maintien potentiostatique est analysé par spectrophotométrie d'absorption atomique. Les dosages des éléments d'alliage : le fer, chrome, molybdène et nickel sont reportés dans les tableaux (IV.2,3). courbes relatives aux variations des pertes de poids en fonction du potentiel de polarisation sont représentées sur la figure III.8).

Dans le domaine 1, des potentiels de polarisation $[- 450, - 550 \text{ mV/E.N.H.}]$, tous les éléments de l'alliage se dissolvent en même temps. La surface de l'alliage ayant été recouverte par de l'hydrogène atomique, se charge de plus en plus et la pellicule noire, de nature semi-conductrice se détache. La dissolution active de l'alliage se ralentit vers des potentiels plus négatifs, il s'agit d'une protection cathodique.

Dans le domaine 2, des potentiels de polarisation [- 450, - 350 mV/E.N.H.], nous constatons un phénomène concomitant de dissolution de fer et chrome avec réduction et redéposition de molybdène et nickel en surface. C'est le domaine de Tafel qui correspond au mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène ayant lieu sur le molybdène.

Dans le domaine 3, des potentiels de polarisation [- 350, - 100 mV/E.N.H.], la présence des éléments en solution diminue progressivement jusqu'à leur disparition au potentiel de corrosion. La vitesse de dissolution active est presque nulle.

Pour affiner notre étude, nous avons essayé de travailler en relatif. Pour cela, nous avons ramené les éléments Cr, Mo et Ni par rapport au Fer, élément majeur de l'alliage (62 %), afin de comparer ces données avec les concentrations nominales de l'alliage d'une part, et les résultats de l'analyse de surface (XPS et AES) d'autre part.

Les courbes des figures III.9. 11 représentant les rapports $\frac{Cr}{Fe}$, $\frac{Mo}{Fe}$ et $\frac{Ni}{Fe}$ nous montrent que :

- le rapport $\frac{Cr}{Fe}$ est caractérisé par deux extrêmes (fig. III.9.) : un maximum vers - 425 mV/E.N.H. indiquant qu'une dissolution sélective du chrome a eu lieu. Et un minimum à - 350 mV/E.N.H. relatif à une dissolution sélective du fer. Il faut noter que le rapport $\frac{Cr}{Fe}$ reste pratiquement inférieur à celui dans le substrat, sauf évidemment dans le domaine de Tafel (fig. III.9).

- le rapport $\frac{Mo}{Fe}$ est nettement supérieur à celui du substrat à - 500 mV/E.N.H.. Ensuite, le molybdène se redépose en surface et le rapport $\frac{Mo}{Fe}$ diminue pour atteindre la valeur du substrat, avec une dissolution maximale du fer (fig. III.10).

- le rapport $\frac{Ni}{Fe}$ est légèrement supérieur à celui du substrat sur une large étendue de la gamme des potentiels (fig. III.11).

La dissolution du nickel est moins favorisée par rapport à celle du molybdène. On peut soupçonner un rôle promoteur du nickel favorisant la dissolution et la redéposition du molybdène. Cette codéposition du nickel et du molybdène a été confirmée par l'étude à la microsonde électronique avec l'existence des îlots sous forme de précipités.

L'échantillon Fe - 29 % Cr - 4 % Mo se dissout fortement en milieu H_2SO_4 1N à 70°C (tableau III.3). La procédure de polarisation cathodique est la même

que précédemment. Bien que le caractère métastable de l'alliage ait rendu difficile l'établissement de la courbe perte de poids en fonction du potentiel de polarisation cathodique, mais néanmoins, nous avons effectué des dosages jusqu'à la première transition active-passive.

Nous pouvons constater d'une part que les pertes de poids sont beaucoup plus importantes que celles relatives à l'alliage avec nickel, et d'autre part, les dosages par spectrophotométrie d'absorption atomique des produits de corrosion de l'électrolyte Fe, Cr et Mo ne diffèrent presque pas de celle du substrat. On peut donc dire que le phénomène de dissolution sélective ne peut pas avoir lieu dans le domaine actif d'un élément par rapport à un autre. Les analyses à la microsonde électronique de Castaing nous ont montré une forte attaque et une texture de la corrosion généralisée uniforme ainsi que l'analyse quantitative qui correspond aux concentrations nominales des éléments de l'alliage.

| | | Dosage des éléments métalliques en solution H_2SO_4 1N(mg/l) | | | |
|----------------------------------|---------------------------------|--|--------|-----------|--------|
| Potentiel cathodique (mV/E.N.H.) | Perte de masse totale mg/cm^2 | Fer | Chrome | Molybdène | Nickel |
| - 500 | 5,57 | 11 | 3,30 | 0,50 | 0,70 |
| - 525 | 13,15 | 17 | 5,30 | 1,50 | 1,70 |
| - 500 | 15,40 | 21 | 7 | 3,50 | 2,10 |
| - 475 | 12,50 | 20 | 8,20 | 2,40 | 2,00 |
| - 450 | 12,80 | 13,8 | 5,80 | 1,22 | 1,30 |
| - 425 | 11,77 | 16 | 7,80 | 1,20 | 1,49 |
| - 400 | 12,89 | 21 | 9,60 | 1,60 | 1,75 |
| - 375 | 12,90 | 20 | 6,20 | 2 | 1,68 |
| - 350 | 11,11 | 17 | 4,40 | 2,20 | 1,45 |
| - 300 | 8,29 | 11 | 3,10 | 0,70 | 0,72 |
| - 250 | 5,57 | 0 | 2,90 | 0,50 | 0,53 |
| - 100 | 0,04 | < 0,01 | 0,02 | < 0,50 | < 0,50 |

TABLEAU III.2 - Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique de l'alliage Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni



| | | Dosage des éléments métalliques en solution H_2SO_4 1N (mg/l) | | |
|--|---------------------------------|---|--------|-----------|
| Potentiel de Polarisation Cathodique (mV/E.N.H.) | Perte de masse totale mg/cm^2 | Fer | Chrome | Molybdène |
| - 550 | 33,18 | 57 | 26,70 | 4,80 |
| - 500 | 33,30 | 54,60 | 25,60 | 5,03 |
| - 450 | 49,11 | 78,82 | 36,65 | 4,08 |
| - 400 | 46,18 | 75 | 25,67 | 4,09 |
| - 375 | 44,46 | 72,80 | 33,13 | 3,29 |
| - 370 | 50,04 | 58,20 | 18,75 | 3,52 |
| - 360 | 60,15 | 71,40 | 22,55 | 4,71 |
| - 350 | 59,49 | 89 | 42,52 | 4 |
| - 330 | 45,62 | 52,60 | 24,83 | 4,35 |
| - 325 | 61,84 | 70,30 | 33,31 | 3,43 |
| - 300 | 51,09 | 57 | 28,33 | 4,93 |

TABLEAU III.3 - Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique de l'alliage Fe - 29 % Cr - 4 % Mo

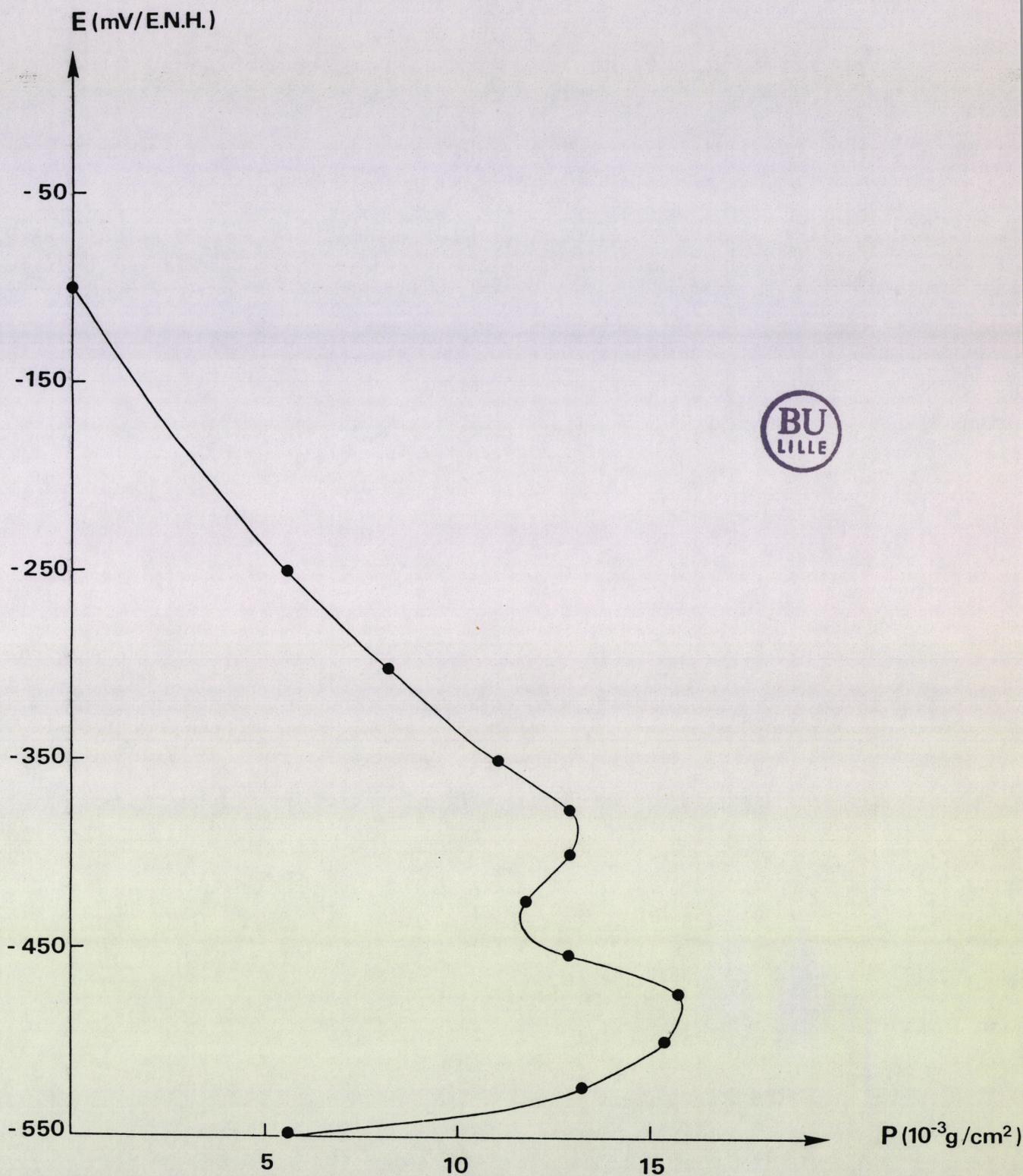


FIGURE III.7 - Courbe de polarisation cathodique par maintien potentiostatique de 6h, de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti dans H₂SO₄ 1N à 70°C

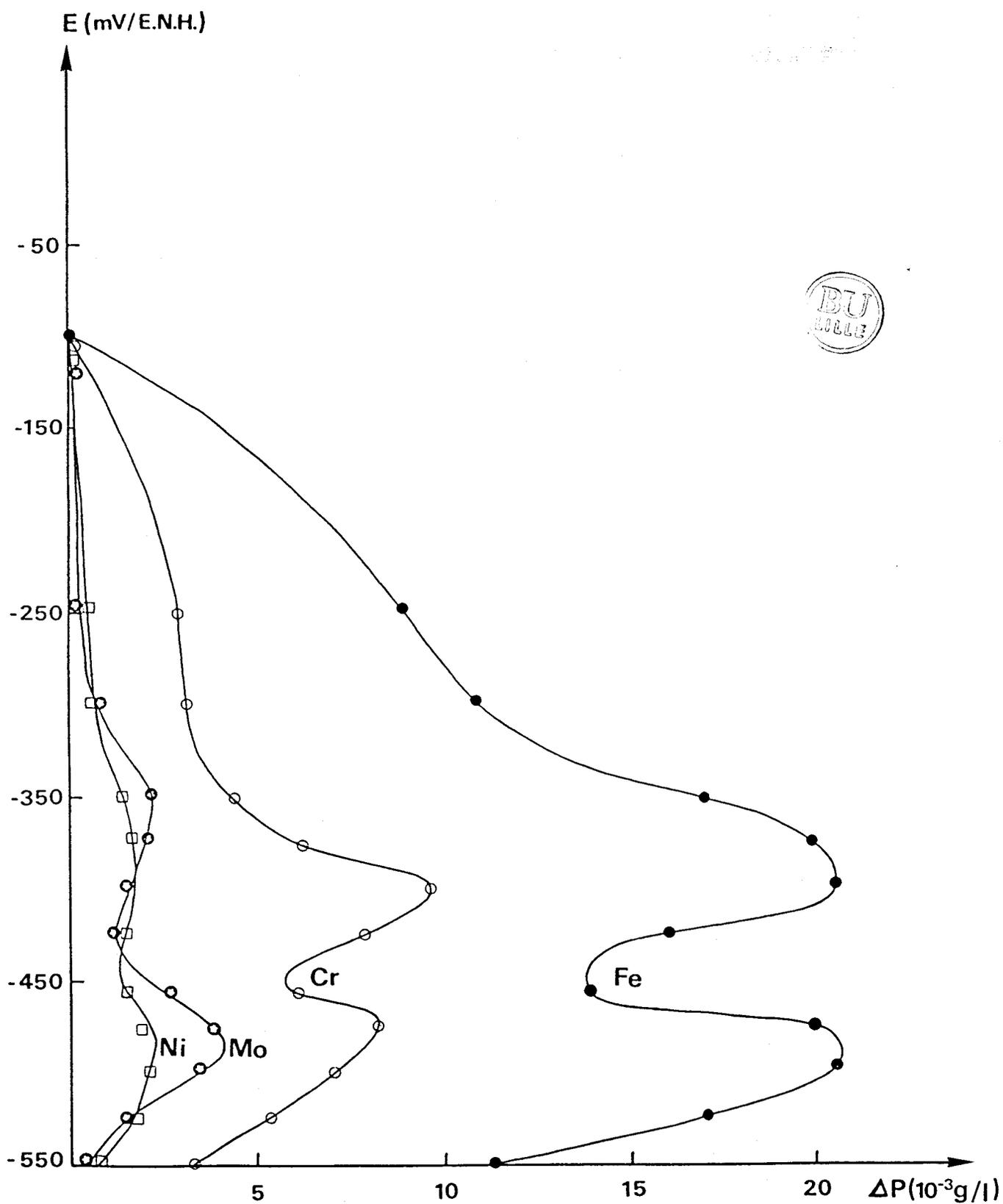
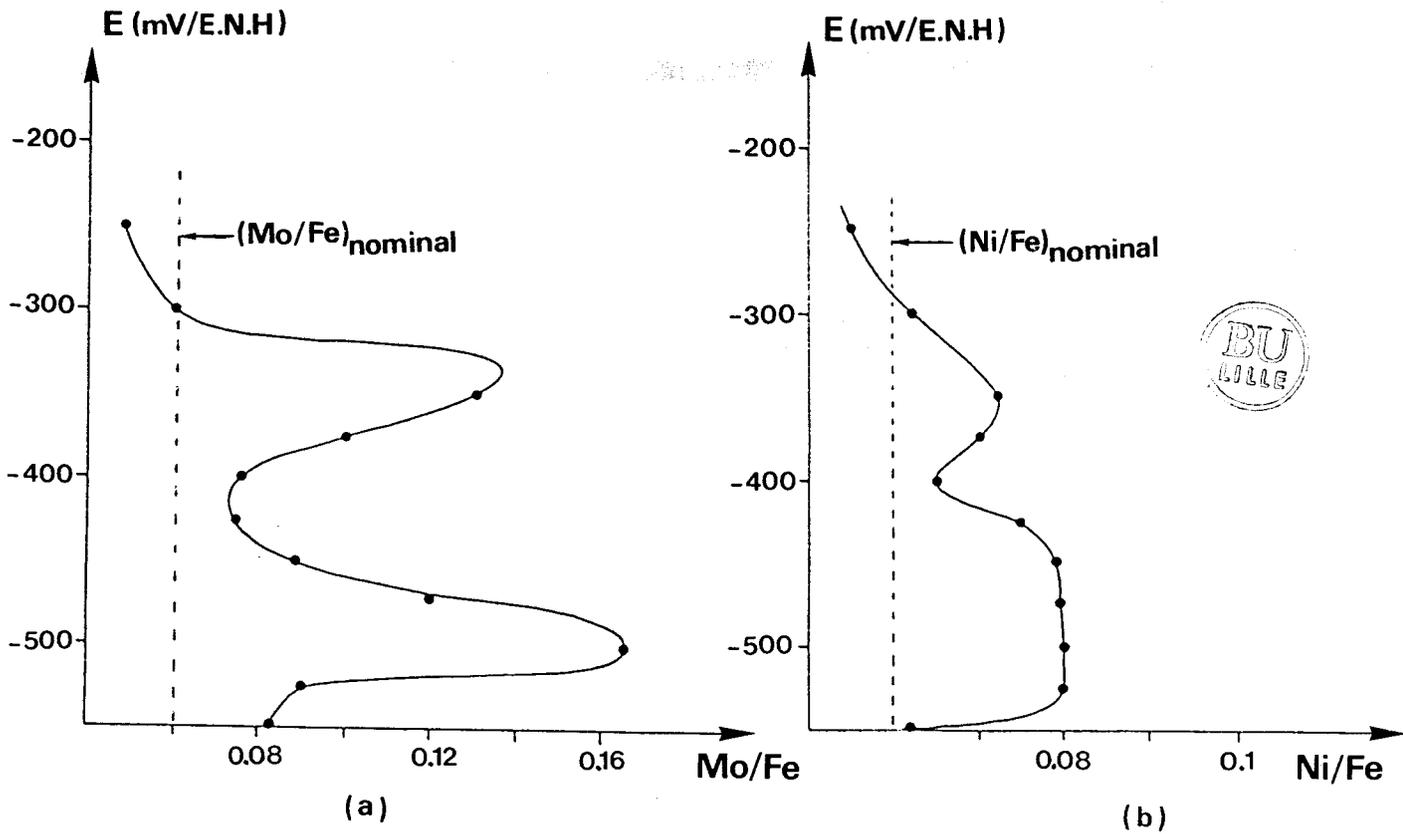
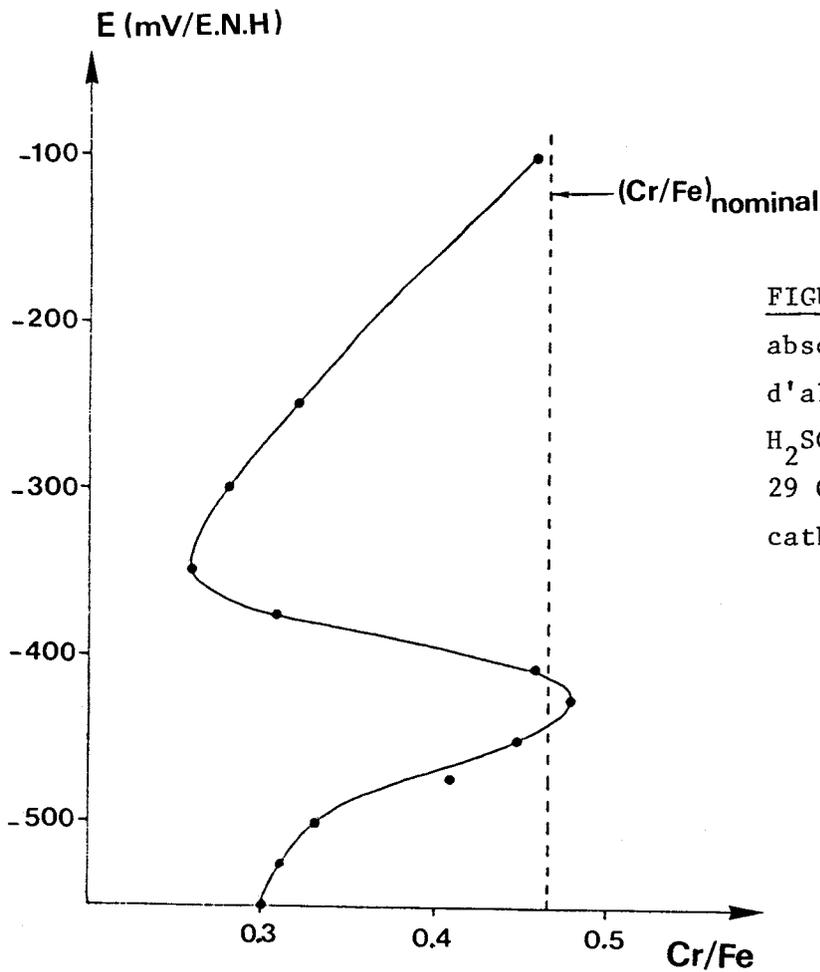


FIGURE III.8 - Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique des éléments d'alliage dans l'électrolyte de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti



Rapport Mo/Fe dans l'électrolyte

Rapport Ni/Fe dans l'électrolyte



Rapport Cr/Fe dans l'électrolyte

FIGURE III.9. - Dosage par absorption atomique des éléments d'alliage dans l'électrolyte H_2SO_4 1N à $70^\circ C$, de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni polarisé cathodiquement

III.II.1. Analyse des dépôts à la microsonde

Nous avons vérifié l'homogénéité de la distribution des éléments d'alliage non traité en adoptant une procédure analytique basée sur les profils continus d'intensité X :

- La concentration relative de Fe, Cr, Mo, N, Si et Ti peut être apprécié qualitativement par balayage linéaire de l'échantillon, les spectromètres étant positionnés sur le rayonnement de ces éléments. Etant donné, la grande taille des profils et pour éviter une défocalisation du faisceau en balayage en ligne, on a utilisé la méthode de la sonde fixe et de l'objet mobile. L'automatisation du déplacement de l'échantillon a permis des pas de mesures de 1 μm pour un temps de comptage de 5 s. Les constantes de temps d'enregistrement ont été ajustées à ces temps de comptage.

- Les comptages de photon X décrits par Ancey et al (8), accumulés suivant des temps fixes sont décrits par une loi de Poisson suivant un théorème dû à Fortet et vérifié expérimentalement par Stanley. Cette distribution poissonnienne est proche d'une distribution normale de Gauss. Pour vérifier soit la stabilité de la mesure pendant n comptages successifs soit le caractère stationnaire des distributions, on a utilisé des tests statistiques avec une probabilité faible de se tromper en ayant choisi le seuil de confiance de 0,05.

Pour vérifier le caractère stationnaire les distributions poissonniennes, nous avons testé les n valeurs successives X_i par l'expression de Fischer :

$$\chi^2 = \sum_{i=1, n} \frac{(X_i - m)^2}{m} \quad \text{avec } m = \frac{1}{n} \sum_{i=1, n} X_i \quad (n > 2)$$

qui est asymptotiquement distribuée, dans le cas d'une population de distribution poissonnienne stationnaire, comme une variable de χ^2 à n - 1 degrés de liberté (loi de χ^2 ou de Pearson).

Après avoir comparé les valeurs de χ^2 après n comptages aux valeurs critiques de χ^2 de la loi de Pearson pour le seuil de confiance choisi de 0,05, il s'est avéré que χ^2 est inférieur à χ^2 sauf pour de rares valeurs aberrantes. Donc, il n'y a pas de raison de considérer que la distribution des comptages successifs sur les alliages non traités n'est pas poissonnienne.

Echantillons polarisés cathodiquement (6h à - 375 mV/E.N.H.)

Les alliages 29 Cr - 4 Mo - Ti et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti sont maintenus dans le domaine cathodique en milieu H_2SO_4 1N à 70°C pendant 6h à $E = - 375$ mV/E.N.H. (dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique).

Les résultats de la microsonde montrent que le mécanisme qui a lieu, lors de la réduction cathodique, sur les deux alliages n'est pas le même.

A) Alliage 29 Cr - 4 Mo

La dissolution de cet alliage est très remarquable (fig. III.12). L'effet de relief et lacunes joue beaucoup sur l'analyse quantitative, ce qui explique des fluctuations importantes des concentrations pondérales. Néanmoins, nous pouvons constater qu'il s'agit d'une dissolution totale de la maille ferritique (tableau III.3).

B) Alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni

L'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni est faiblement attaqué (fig. III.13,14)(pertes de poids et dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique). La micrographie par microsonde (fig. III.15) met en évidence des dépôts probablement sous forme de cristallites. Leurs analyses quantitatives (tableau III.4) indiquent qu'il s'agit de dépôts de molybdène et nickel dans un rapport $\frac{Ni}{Mo}$ compris entre 0,3 et 1. Les micrographies (fig. III.16,17) aux R.X. montrent la distribution des éléments d'alliage dans cette région.



FIGURE III. 12

Alliage 29 Cr - 4 Mo

G = 440

e⁻ secondaires

Barre 100 µm

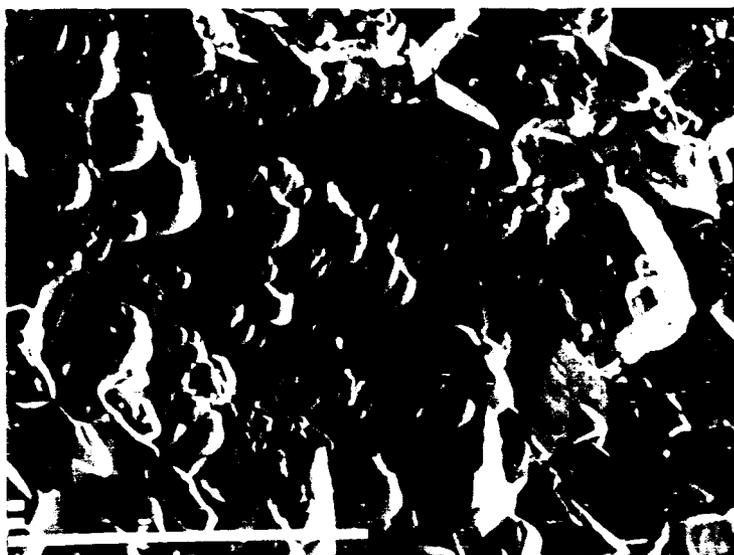


FIGURE III. 13

Alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 N

G = 440

e⁻ secondaires

Barre 100 µm



FIGURE III.14

Alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 N

e⁻ secondaires

G = 2000

Barre 10 µm

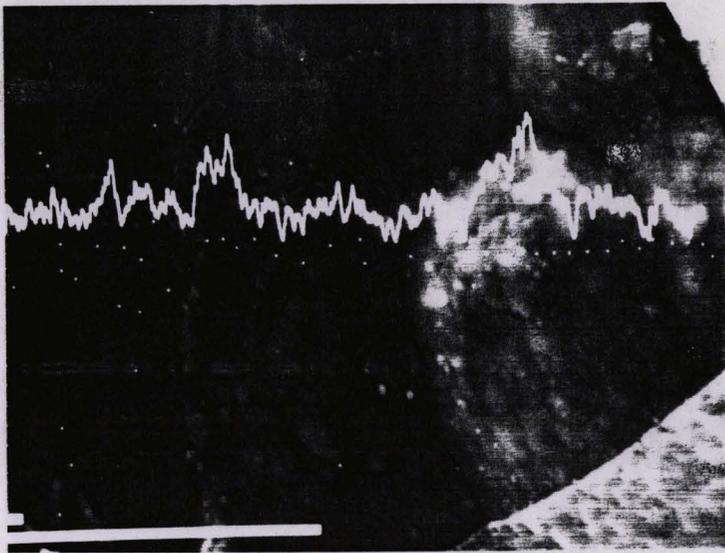


FIGURE III.15

Alliage 29 Cr - 4 Mo - 4

G = 4000

Traversée : Mo_{Lα}

Barre 10 μm

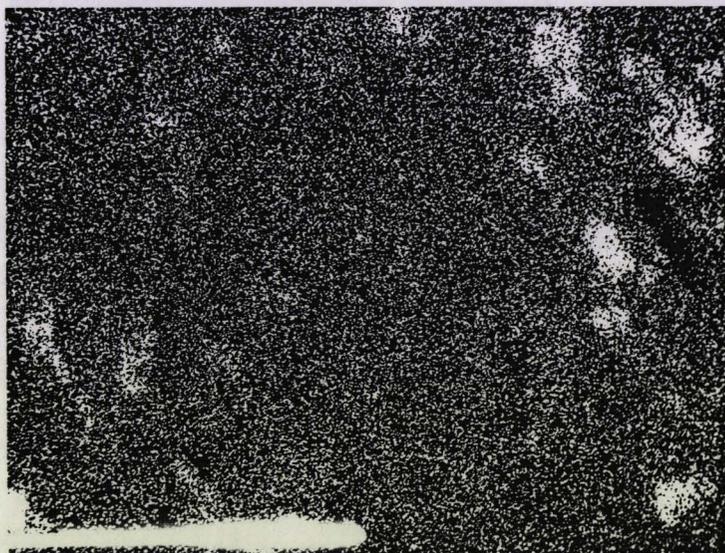


FIGURE III.16

Alliage 29 Cr - 4 Mo - 4

G = 440

Mo_{Lα}

E₀ = 6,5 KeV

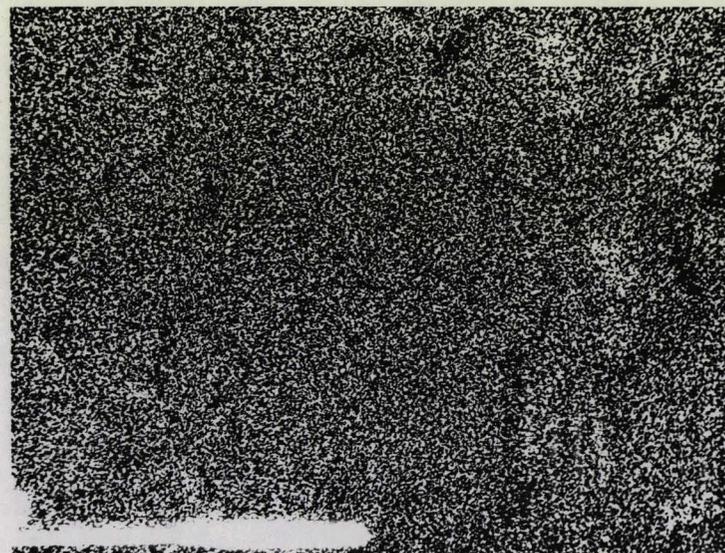


FIGURE III.17

Alliage 29 Cr - 4 Mo - 4

G = 440

MNi_{Kα}

E₀ = 6,5 KeV

| NO. | O | FE | NI | MO | SI | TI | CR | TOT | +- |
|---------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|---------|-------|
| 1 | 1.041 | 66.410 | 0.196 | 5.459 | 0.577 | 1.480 | 24.836 | 100.000 | 5.652 |
| 2 | 0.393 | 64.818 | 0.284 | 4.134 | 0.534 | 20.798 | 9.039 | 100.000 | 7.482 |
| 3 | 0.667 | 64.727 | 0.039 | 3.633 | 0.524 | 2.940 | 27.469 | 100.000 | 5.852 |
| 4 | 0.837 | 61.008 | 0.105 | 5.334 | 0.486 | 4.911 | 27.319 | 100.000 | 6.342 |
| 5 | 1.108 | 55.797 | 0.198 | 4.718 | 0.470 | 2.778 | 34.931 | 100.000 | 6.061 |
| 6 | 1.953 | 52.868 | 0.065 | 0.296 | 0.561 | 10.568 | 33.690 | 100.000 | 6.604 |
| 7 | 2.934 | 47.246 | 0.181 | 1.356 | 0.640 | 14.129 | 33.513 | 100.000 | 7.178 |
| 8 | 3.762 | 43.674 | 0.375 | 0.722 | 0.557 | 0.000 | 50.909 | 100.000 | 4.747 |
| 9 | 3.662 | 42.070 | 0.000 | 0.170 | 0.494 | 6.567 | 47.036 | 100.000 | 6.272 |
| 10 | 7.174 | 36.779 | 0.101 | 0.559 | 0.422 | 1.269 | 53.697 | 100.000 | 5.567 |
| 11 | 6.695 | 28.593 | 0.163 | 4.271 | 0.471 | 7.359 | 52.450 | 100.000 | 7.000 |
| 12 | 4.745 | 43.588 | 0.275 | 1.957 | 0.290 | 7.985 | 41.160 | 100.000 | 6.799 |
| 13 | 5.204 | 41.309 | 0.188 | 1.407 | 0.448 | 2.185 | 49.259 | 100.000 | 5.917 |
| 14 | 6.692 | 45.823 | 0.000 | 1.926 | 0.379 | 1.609 | 43.571 | 100.000 | 5.727 |
| 15 | 2.890 | 53.662 | 0.121 | 4.417 | 0.489 | 0.000 | 38.421 | 100.000 | 4.928 |
| 16 | 1.566 | 62.264 | 0.004 | 5.389 | 0.704 | 0.944 | 29.110 | 100.000 | 5.505 |
| 17 | 1.084 | 56.919 | 0.200 | 5.423 | 0.675 | 2.660 | 33.038 | 100.000 | 6.061 |
| average | 3.083 | 51.034 | 0.147 | 3.010 | 0.513 | 5.187 | 37.026 | 100.000 | 6.100 |



TABLEAU III. 4 - Analyse quantitative par microsonde de l'alliage 29 Cr - 4 Mo
(6h à E = - 375 mV/E.N.H.) dans H₂SO₄ 1N à 70°C
Tension d'accélération : 4 KV

| NO. | O | FE | NI | MO | SI | TI | CR | TOT | +- |
|---------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|--------|---------|-------|
| 1 | 6.354 | 50.869 | 6.111 | 11.159 | 0.376 | 0.000 | 25.131 | 100.000 | 5.363 |
| 2 | 6.184 | 53.838 | 5.917 | 10.580 | 0.339 | 0.000 | 23.143 | 100.000 | 5.315 |
| 3 | 5.948 | 51.743 | 5.813 | 11.118 | 0.283 | 0.000 | 25.095 | 100.000 | 5.348 |
| 4 | 8.629 | 46.335 | 6.361 | 13.077 | 0.372 | 0.000 | 25.226 | 100.000 | 5.445 |
| 5 | 11.690 | 31.237 | 8.111 | 21.604 | 0.335 | 0.000 | 27.023 | 100.000 | 5.629 |
| 6 | 15.775 | 22.520 | 8.813 | 27.116 | 0.423 | 0.000 | 25.353 | 100.000 | 5.628 |
| 7 | 14.335 | 20.302 | 9.829 | 29.475 | 0.421 | 0.000 | 25.638 | 100.000 | 5.635 |
| 8 | 12.374 | 23.630 | 8.720 | 25.595 | 0.326 | 0.000 | 29.355 | 100.000 | 5.657 |
| 9 | 11.325 | 40.776 | 7.776 | 20.391 | 0.426 | 0.000 | 19.306 | 100.000 | 5.563 |
| 10 | 7.301 | 50.469 | 6.518 | 12.397 | 0.401 | 0.000 | 22.914 | 100.000 | 5.393 |
| 11 | 5.189 | 56.497 | 6.620 | 9.990 | 0.338 | 0.000 | 21.365 | 100.000 | 5.264 |
| 12 | 6.277 | 49.411 | 6.037 | 10.164 | 0.389 | 0.000 | 27.722 | 100.000 | 5.357 |
| 13 | 9.038 | 36.051 | 4.962 | 12.471 | 0.217 | 0.000 | 37.260 | 100.000 | 5.514 |
| 14 | 6.481 | 42.933 | 4.713 | 8.465 | 0.334 | 0.000 | 37.073 | 100.000 | 5.374 |
| 15 | 4.445 | 50.855 | 5.968 | 7.199 | 0.265 | 0.000 | 31.269 | 100.000 | 5.242 |
| 16 | 3.423 | 53.895 | 5.045 | 8.242 | 0.350 | 0.000 | 29.046 | 100.000 | 5.231 |
| 17 | 1.519 | 49.415 | 3.512 | 3.480 | 0.269 | 0.000 | 41.807 | 100.000 | 5.013 |
| average | 8.017 | 42.937 | 6.519 | 14.266 | 0.345 | 0.000 | 27.366 | 100.000 | 5.410 |

TABLEAU III. 5 - Analyse quantitative par microsonde de l'alliage 29 Cr - 4 Mo -
4 Ni (6h à E = - 375 mV/E.N.H.) dans H₂SO₄ 1N à 70°C
Tension d'accélération : 4 KV

- 1 - J.OM. BOCKRIS, A.K.N. REDDY, Modern Electrochemistry, Plenum Press, New-York, 1970
- 2 - B.E. CONWAY, M. SALOMON. Electrochimica Acta, 9, 1964, p.1599.
- 3 - G.N. THOMAS. Trans. Faraday Soc, 57, 1961, 1603
- 4 - L. PERALDO BICELLI et C. ROMAGNANI. Journal de Chimie Physique, 72, n° 9, 1975, 975
- 5 - J.C. BAVAY, P.DAMIE, M. TRAISNEL et Kinh Vu Quang. C.R. Acad. Sc. Paris, 15 Nov. 1982, t.295.
- 6 - DENNIS L. DULL et KEN NOBE. Corrosion Nace, vol.30, N° 8, 1974, 291
- 7 - C. LEYGRAF, I. OLEFJORD, V.M. KNYAZHEVA. Corrosion Science, vol. 19, 1979, 343 Pergamon Press.
- 8 - M. ANCEY, F. BASTENAIRE, R. TIXIER. Microanalyse et microscopie à balayage. Les Editions de Physique, Orsay (1978).

III.III. RESISTANCE A LA CORROSION LOCALISEE

III.III.1. Résistance à la corrosion par piqûres

Introduction

En milieu neutre, l'acier inoxydable est passif, c'est-à-dire recouvert d'un film protecteur invisible qui réduit considérablement la vitesse de corrosion uniforme. La corrosion localisée implique la rupture chimique ou (et) mécanique du film superficiel. La corrosion par piqûres consiste en la formation des zones de surface anodiques plus petites que les surfaces cathodiques. Cette forme de corrosion localisée est particulièrement catastrophique puisqu'elle conduit à la perforation rapide des tôles inoxydables.

Les ions halogénures favorisent spécifiquement la dégradation du film passif en s'y incorporant. Ils sont responsables de l'initiation à la corrosion par piqûres qui intervient quand l'acier inoxydable est porté à un potentiel supérieur au potentiel critique de piqûration E_p , potentiel au-dessus duquel les ions Cl^- s'adsorbent.

La rupture du film passif se manifeste en des sites discrets qui correspondent souvent à des défauts chimiques (inclusions non métalliques) ou mécaniques (rayures) de la surface. Les inclusions de sulfure de manganèse MnS sont des sites privilégiés de la corrosion par piqûres. La fixation du soufre par le titane constitue un effet secondaire bénéfique de la stabilisation par le titane.

Les oxydants, tel l'oxygène dissous, sont susceptibles de provoquer la réalisation du risque de corrosion par piqûres en déplaçant le potentiel de dissolution du système métal/électrolyte dans le domaine de piqûration.

L'élévation de la température et de la concentration en chlorure accroît la probabilité de la corrosion par piqûres en diminuant la valeur du potentiel critique de piqûration. Par contre, l'addition des éléments passivants chrome et molybdène exerce un effet contraire et augmente la résistance à la corrosion par piqûres.

Le critère le plus souvent retenu pour juger de la susceptibilité d'un alliage à la corrosion par piqûres est le potentiel de piqûre. Il représente le potentiel électrochimique minimum à partir duquel peut apparaître une piqûre, pour un couple métal/solution donné.

La détermination pratique du potentiel de piqûre est cependant difficile. Certains paramètres, tels l'état de surface initial (1) ou la vitesse de balayage en potentiel, ont une influence importante sur la valeur moyenne mesurée du potentiel de piqûre. Dans des conditions expérimentales similaires, la dispersion des valeurs observées peut être importante. T. SHIBATA et T. TAKEYAMA (2) suggèrent que cette dispersion est sans doute due à la nature intrinsèquement aléatoire du potentiel de piqûres. Pour ces auteurs, on ne peut parler d'un potentiel de piqûres bien défini, mais plutôt d'une probabilité de piqûration, fonction du potentiel métal/solution et du temps de maintien de l'échantillon à ce potentiel. Une méthode statistique a été proposée par BAROUX et SALA (3) à partir du modèle de SHIBATA-TAKEYAMA.

III.III.1.1. Variables affectant la susceptibilité à la corrosion par piqûres

Microstructure

Les sites préférentiels d'initiation à la piqûration peuvent être créés par la présence de faibles concentrations d'impuretés (4).

Les ségrégations interfaciales des impuretés sont citées pour expliquer les attaques localisées des interfaces austénite - ferrite lors de l'étude des aciers inoxydables austéno-ferritiques (6, 7, 8, 9). Ainsi la ferrite joue un rôle néfaste sur la résistance à la piqûration des aciers inoxydables austénitiques (11).

La ségrégation des éléments majeurs de l'alliage pourrait aussi créer des sites d'attaque préférentielle localisée. Le cas le plus commun à la sensibilisation est l'existence des zones appauvries en chrome associées à la précipitation des carbures et nitrures de chrome. Il est possible que les aciers inoxydables ferritiques de haute pureté soient sensibles à ce dernier phénomène (10, 11, 12).

Eléments d'alliage

Le chrome et le molybdène sont les deux éléments essentiels d'alliage qui augmentent la résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables. Alors que le nickel n'a que peu d'effet sur la piqûration à moins qu'il ne s'agisse d'une grande quantité (13, 14). Il est difficile de séparer les effets de structure des effets d'éléments d'alliage.

Les études des alliages binaires Fe -Cr montrent que l'augmentation considérable de la résistance à la piqûration a lieu pour des teneurs en chrome supérieures à 25 %, auxquelles la stabilité de la passivation s'achève (15, 16). L'augmentation rapide de la résistance à la piqûration se manifeste entre 25 et 40 % et se stabilise au-delà de cette région (fig. III.18).

Le molybdène est capable de faire déplacer plus efficacement le potentiel de piqûres, vers les potentiels nobles, que le chrome et cette amélioration est encore plus nette pour des alliages à haute teneur en chrome (17, 18).

Il faut noter que l'effet du molybdène ne peut pas être considéré séparément de celui du chrome, particulièrement pour respecter la corrosion caverneuse. La bonne résistance à l'initiation aussi bien qu'à la propagation est montrée pour les alliages à haute teneur en (Cr + Mo) (19, 20, 21). La figure III. 19 montre la relation entre les éléments d'alliage (Cr et Mo) et la résistance à la corrosion localisée (E_p) (22)

III.III.1.2. Mécanismes de la corrosion par piqûres

Actuellement trois mécanismes sont proposés (23) :

- mécanisme de déplacement compétitif des ions dans un film adsorbé (24, 25)
- mécanisme de migration ionique à travers le film de passivité (26, 27)
- mécanisme de rupture mécanique induite par voie chimique, débouchant sur l'étude de la corrosion par piqûres selon le formalisme général des processus de germination et croissance (28).

Montage expérimental

Pour étudier l'aspect statistique de la piqûration, un montage a été mis au point dès les années 1977 (fig. III. 20). Il est constitué par une cellule électrochimique à multivoies connectée à une chaîne potentiostatique. Chaque voie reçoit un échantillon, et le potentiostat impose une différence de potentiel métal-solution identique pour tous les échantillons. Le courant anodique est mesuré séparément sur chaque voie par le détecteur de piqûration. Ce détecteur est un appareil électronique qui déclenche un signal lorsque le courant sur l'une des voies dépasse une valeur fixée à l'avance. Lorsque cette valeur, choisie comme critère de piqûration est dépassée, la voie correspondante est mise hors circuit, tandis que la mesure continue sur les autres voies. L'appareil peut fonctionner en mode potentiostatique ou potentiocinétique.

Les échantillons sont polis jusqu'au grade 1000, puis immergés sept jours dans l'eau distillée, afin de favoriser la formation du film passif.

La résistance à la corrosion par piqûre est évaluée en milieu désaéré NaCl 30 et 300 g/l à 70°C à l'aide de mesures potentiodynamiques, réalisées à partir du potentiel de dissolution libre avec une vitesse de balayage de 42 mV/h. Le potentiel de piqûres est défini comme le potentiel pour lequel le courant d'un échantillon atteint la valeur de $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (29, 30).

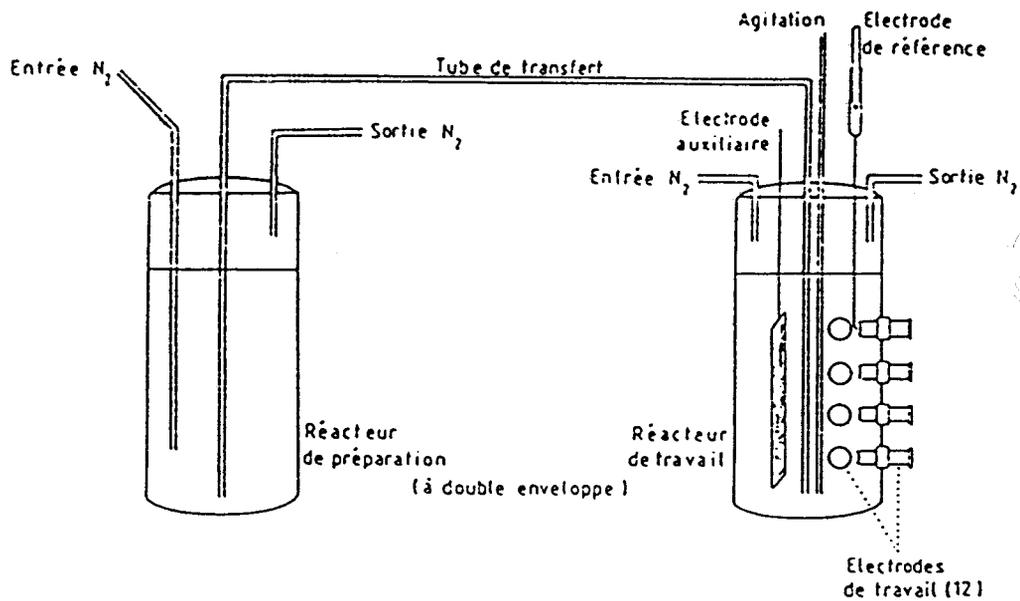


FIGURE III.20 - Montage expérimental (3)

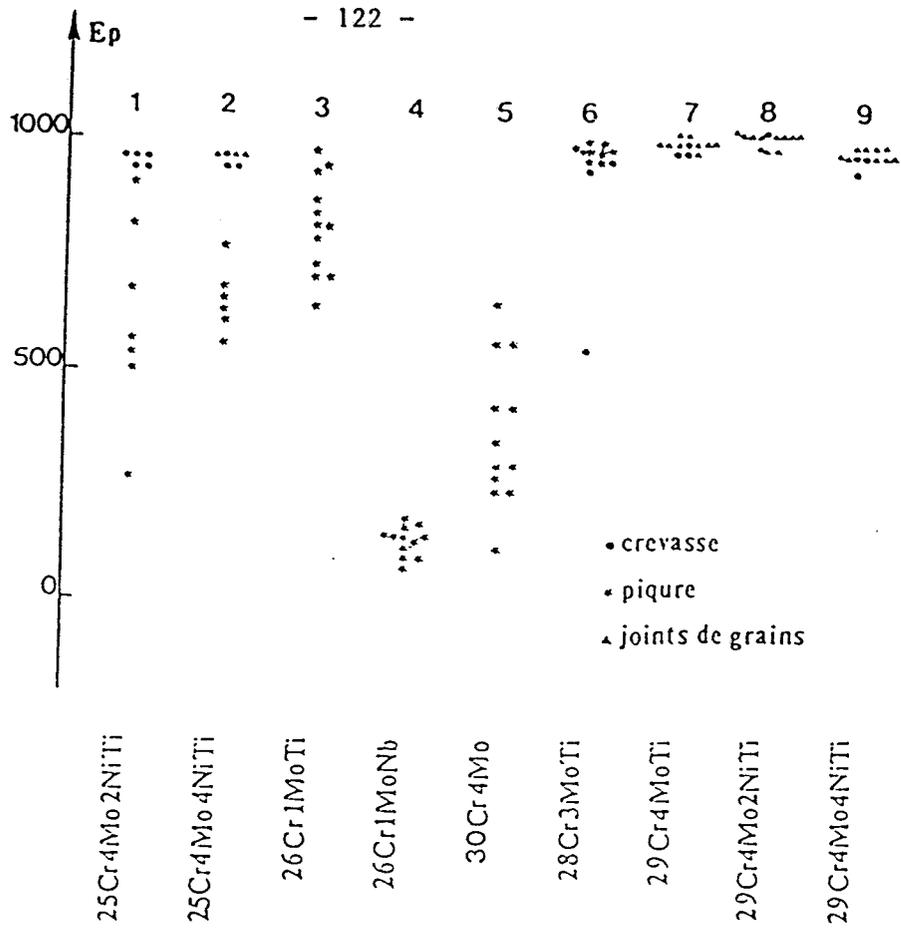


FIGURE III.21 - Distribution du potentiel de piqûres E_p (mV/E.C.S.) des alliages superferritiques Fe-Cr-Mo(Ni)-Ti en milieu désaéré NaCl 300g/l à 70°C

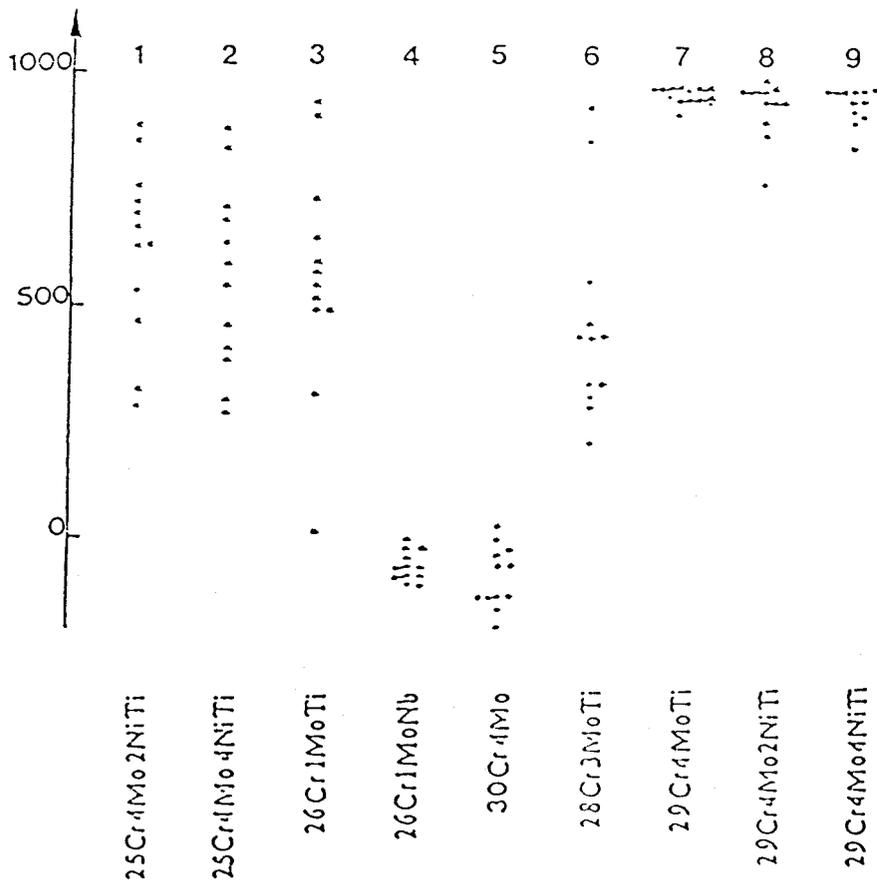


FIGURE III.22 - Distribution du potentiel de piqûres E_p (mV/E.C.S.) des alliages superferritiques Fe-Cr-Mo-(Ni)-Ti en milieu désaéré NaCl 300g/l à 70°C

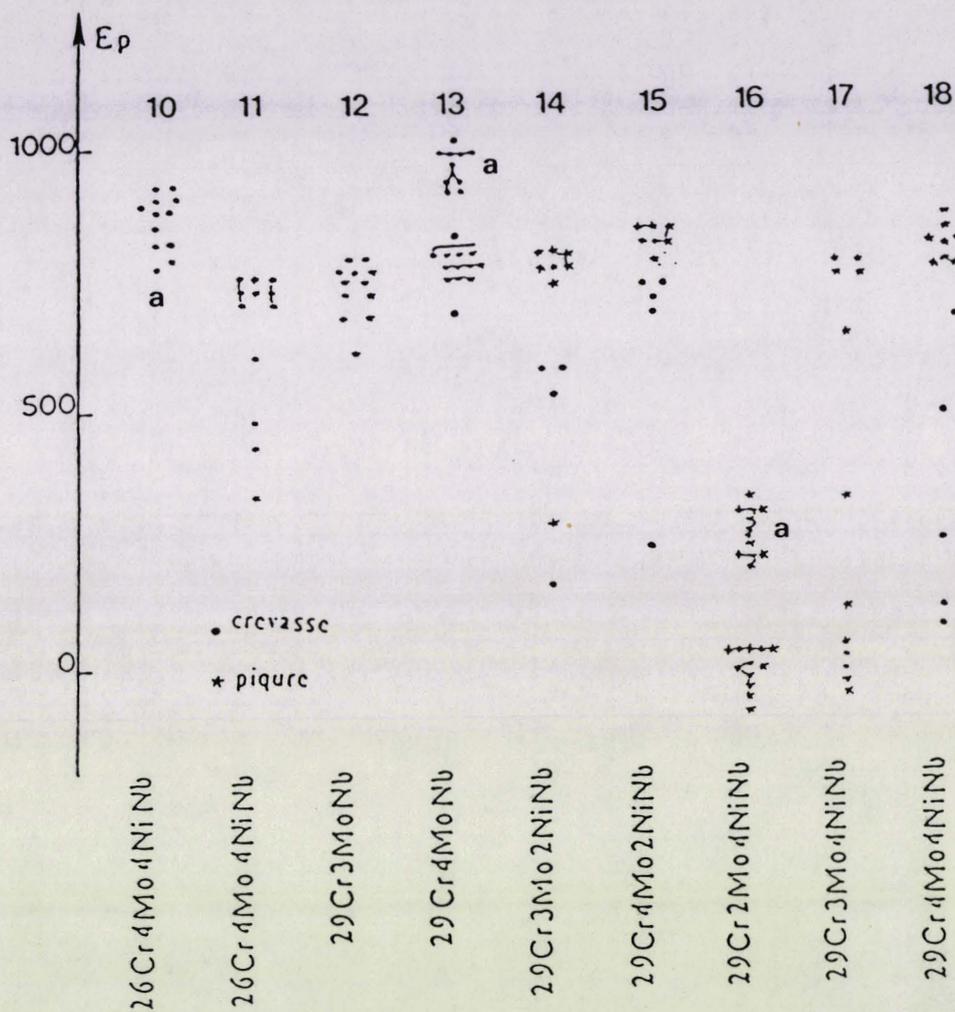


FIGURE III. 23

Distribution du potentiel de piqûres E_p (mV/E.C.S.) des alliages superferritiques (26 - 29)Cr - (3 - 4) Mo - (0 - 4)Ni - Nb en milieu désaéré NaCl 30g/l (a) et 300 g/l à 70°C

RESULTATS ET DISCUSSIONS

La distribution du potentiel de piqûres de tous les alliages étudiés est portée sur les figures III. 21 à 23. La théorie stochastique de la corrosion par piqûres a été introduite pour expliquer la variation statistique du potentiel de piqûres (2).

L'examen des résultats permet les observations suivantes :

- La stabilisation de l'acier inoxydable 26 Cr - 1 Mo par le titane, de préférence au niobium, se traduit par une résistance à la piqûration améliorée, notamment dans la solution chlorurée la moins agressive.
- L'alliage 30 Cr - 4 Mo non stabilisé est caractérisé par la résistance à la corrosion par piqûre la plus faible, dans la solution la plus concentrée en chlorure.
- L'augmentation de la teneur en chrome, de 25 à 29 %, accroît la résistance à la piqûration des aciers stabilisés, tous les autres paramètres de composition étant égaux par ailleurs.
- L'augmentation de la teneur en chlorure de sodium a peu d'effet sur le comportement à la piqûration des alliages 29 Cr - 4 Mo - Ti exempts ou contenant du nickel.
- L'acier 28 Cr - 3 Mo - Ti est nettement moins résistant à la piqûration que l'acier 29 Cr - 4 Mo - Ti dans la solution chlorurée la plus concentrée.
- L'augmentation de la teneur en molybdène, de 2 à 4 %, accroît considérablement la résistance à la piqûration des alliages 29 Cr - 4 Ni - Nb.
- L'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni stabilisé au niobium apparaît sensible à la corrosion localisée sous joint.
- L'addition de 4 % de nickel à l'alliage 29 Cr - 3 Mo - Nb diminue la résistance à la piqûration.

Il apparaît clairement, d'après les observations précédentes, que l'association de hautes teneurs en chrome (29 %) et en molybdène (4 %) et la stabilisation des éléments interstitiels sont nécessaires à l'obtention de la meilleure résistance à la piqûration et à la minimisation de la dispersion du potentiel de piqûre en milieu chloruré très concentré. Dans le cas de la sensibilisation par le niobium, l'addition du nickel exerce un rôle néfaste sur la résistance à la corrosion localisée. Cette influence défavorable a déjà été signalée (31).

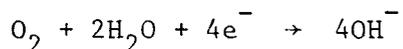
III.III.2. Résistance à la corrosion caverneuse

L'expérience pratique a mis en évidence que la corrosion caverneuse, et non la corrosion par piqûre, constitue la forme d'attaque la plus dangereuse pour les aciers inoxydables spéciaux dans les solutions chlorurées. Des tests de corrosion caverneuse dans l'eau de mer naturelle ont montré que les alliages ferritiques à hautes teneurs en chrome et en molybdène sont plus résistants que certains aciers austénitiques à haute teneur en molybdène (32).

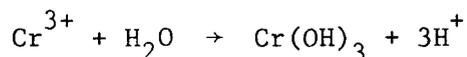
La tenue des différents alliages "superferritiques" à la corrosion caverneuse est étudiée par l'intermédiaire du critère électrochimique pH de dépassivation.

III.III.2.1. Mécanisme

En milieu neutre chloruré, la corrosion caverneuse se développe dans tous les espaces confinés (interstices de construction, dépôts de matière solides) où la solution corrosive n'est pratiquement pas renouvelée. La désoxygénation de la caverne constitue la première partie du processus :



Ensuite, le pH diminue progressivement par hydrolyse des cations métalliques Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} ... (symbolisés par M^+ sur la figure) provenant de la dissolution lente de l'acier inoxydable à l'état passif :



Une migration d'ions Cl^- vers l'intérieur de la caverne compense l'excès de charge positive (H^+). L'acidification progressive de la caverne, provoque l'accroissement de la vitesse de corrosion.

La corrosion caverneuse présente donc deux phases distinctes (fig.III.24)

- Une phase d'incubation, plus ou moins longue selon les conditions géométriques locales
- Une phase de propagation qui commence lorsque le pH de la solution dans la caverne, devient inférieur à une valeur appelée pH critique de dépassivation (pH_D). Ce pH, en dessous duquel le métal est actif, peut également être défini comme la valeur du pH séparant les deux familles de courbes de polarisation présentant ou non un pic anodique.

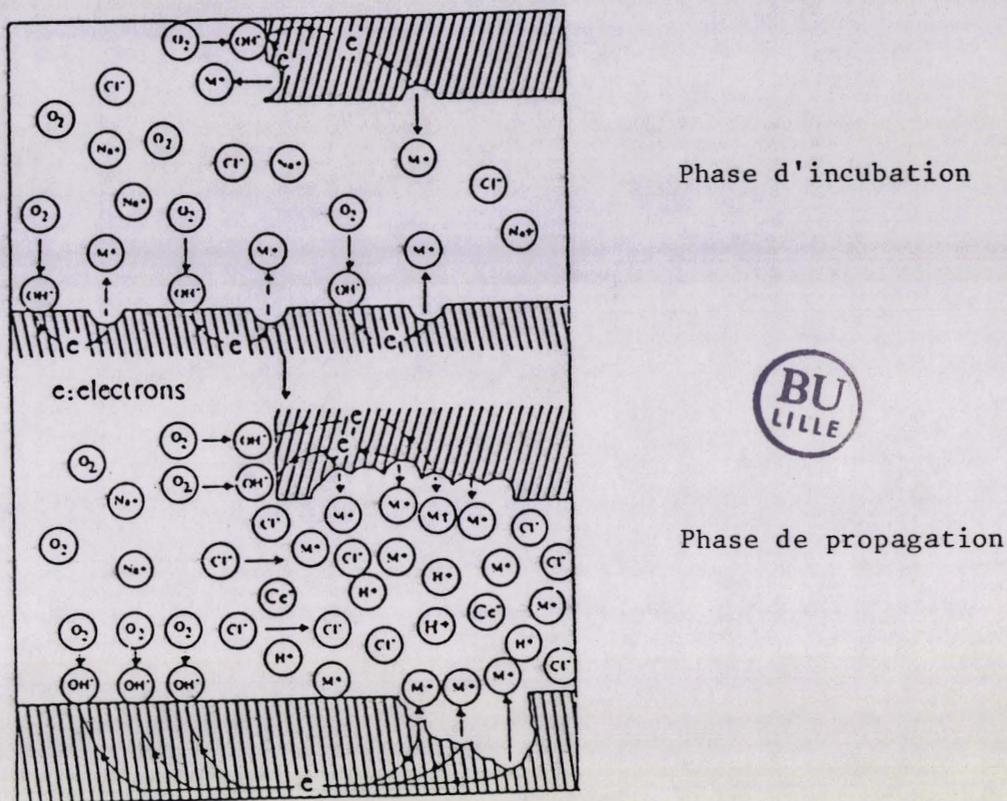


Fig.III.24-Mécanisme de la corrosion caverneuse en milieu aqueux chloruré

La durée d'incubation de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable dépend de la géométrie de la caverne, de la densité du courant à l'état passif (i_p) et du pH de dépassivation (pH_d) de l'acier considéré (33) ; elle ne paraît donc pas être affectée par le potentiel électrochimique de l'alliage. Or la notion de potentiel de corrosion caverneuse (E_{cav}) a été avancée (34, 35, 36), celui-ci étant généralement inférieur au potentiel de piqûres (E_p) (37). Cependant E_{cav} ne serait en réalité qu'un potentiel de piqûres en milieu confiné, ce qui serait en accord avec l'hypothèse de la formation, dans la caverne, de micropiqûres qui auraient pour origine la dissolution préférentielle d'inclusions de MnS (38, 39, 40)

III.III.2.2. Conditions expérimentales

Les échantillons sont sous forme de disques de diamètre 15 mm dont le bord est masqué par un joint de Téflon ; la surface exposée est de 1cm^2 . Ces échantillons sont polis jusqu'au grade 1000, puis rincés à l'eau distillée et séchés à l'air pulsé. Ils subissent, éventuellement, un traitement de décontamination : 20 mm en milieu nitrique ($25\text{cm}^3 \text{HNO}_3$ 52% + $75\text{cm}^3 \text{H}_2\text{O}$), suivi de 5mm de lavage sous le jet d'un robinet d'eau de ville, avant rinçage final à l'eau distillée et séchage à l'air pulsé.

L'échantillon est polarisé cathodiquement pendant 5mm au potentiel de -1000mV/ECS en milieu agité, afin d'éviter l'appauvrissement en protons au voisinage immédiat de l'électrode. Après 15mm d'abandon en milieu stagnant, la courbe de polarisation est ensuite tracée à 30°C , depuis le potentiel libre vers les potentiels anodiques, avec une vitesse de balayage en potentiel de 450mV/h .

Le pH de la solution corrosive $\text{NaCl}2\text{M}$ est ajusté par addition de HCl . La solution est initialement désaérée par barbotage d'azote de haute pureté. Une surpression d'azote est maintenue au-dessus de la solution pendant le tracé potentiocinétique de la courbe de polarisation.

RESULTATS

L'addition du nickel à l'alliage 29Cr-4Mo diminue le courant critique de passivation dans la solution $\text{NaCl}2\text{M}$ à $\text{pH} = 0,4$, désaérée comme le montre la figure III.2.

La mesure du courant critique de passivation, valeur du courant anodique au sommet du pic d'activité, à différents pH de la solution $\text{NaCl}2\text{M}$, permet de déterminer le pH de dépassivation d'un alliage, défini conventionnellement comme le pH à partir duquel le courant anodique maximum devient supérieur à $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (41).

La figure III.26 représente l'évolution du pH de dépassivation, pH_D , en fonction de la teneur en nickel.

DISCUSSION

La plus grande résistance à l'amorçage de la corrosion caverneuse de l'acier stabilisé au titane contenant 29%Cr et 4%Mo n'est pas interprétable à partir de la notion de pH de dépassivation (fig. III.26). Son meilleur comportement pourrait

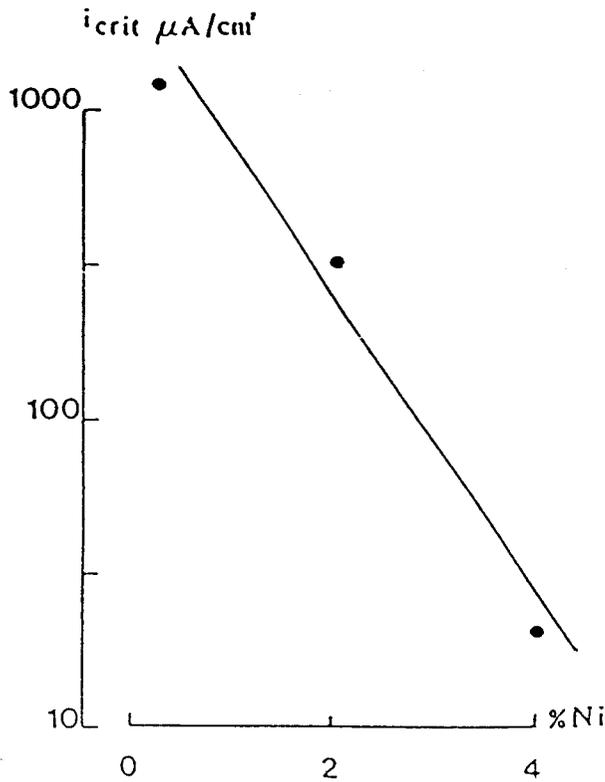
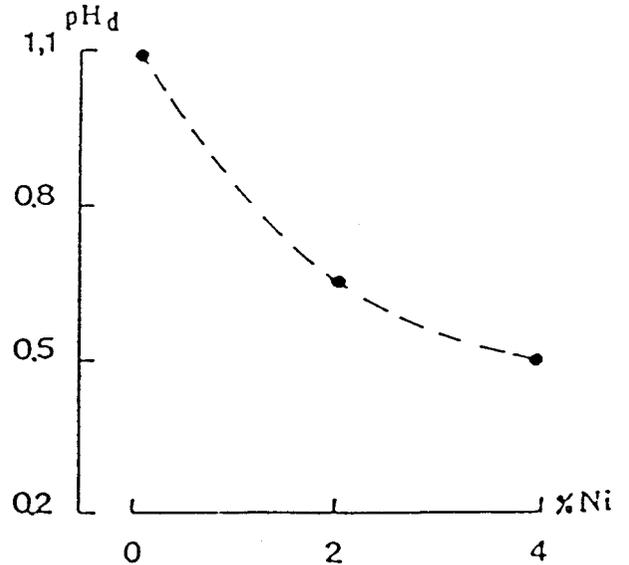


Fig.III.25-Courbe de variation du courant critique de passivation en fonction de la teneur en nickel, dans la solution NaCl2M, pH0,4, désaérée à 30°C



Fig.III.26-Courbe de variation du pH_D en fonction de la teneur en nickel des alliages 29Cr-4Mo-Ti



Profondeur d'attaque maximum (mm)

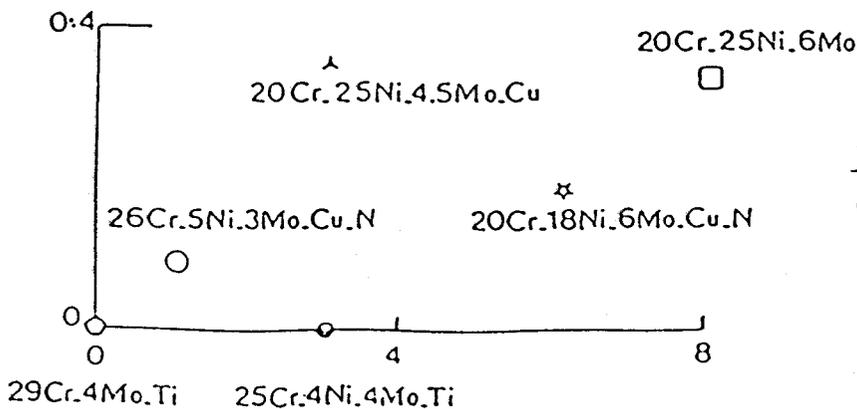


Fig.III.27-Corrosion cavernuse dans l'eau de mer filtrée à 30°C (42)

être attribué à une résistance optimale en milieu chloruré et confiné. Cette hypothèse est en accord avec le fait que les résultats des essais de corrosion caveneuse dans le chlorure ferrique (à pH1) coïncident relativement bien avec ceux des essais en eau de mer (42). De plus, dans le cadre de cette étude, des phénomènes de corrosion localisée ont été observés (sous joint) dans le cas de l'alliage à 29%Cr - 4%Mo-4%Ni-Ti alors que le pH de dépassivation de cet alliage est nettement inférieur à celui de l'alliage à 29%Cr - 4%Mo-Ti.

III.III.2.3. Caractérisation de l'état de surface des films passifs

Détails des techniques spectroscopiques d'analyse de surface XPS et AES sont exposés en Annexe.

Les alliages 29Cr - 4Mo - Ti et 29Cr - 4Mo - Ti sont passivés en milieu NaCl à 30 et 70°C pendant 2h à E = +200mV, après corrosion libre de 15 minutes. La fig.III.28 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps à potentiel constant, dans NaCl1M à 30°C. La diminution de la densité de courant est extrêmement rapide pendant les 10 premières millisecondes, approximativement de 1,5 décade. Cependant le comportement dans cette région suit une relation linéaire du logarithme de la densité de courant en fonction du logarithme du temps, de la forme (43):

$$\log_i = m \log Kt$$

La pente, m, augmente avec les potentiels les plus nobles.

La densité de charges qui a traversé la double couche peut être, soit calculée par une intégration :

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} i dt = K \int_{t_1}^{t_2} t^m$$

$$Q = \frac{K}{(m+1)} [t_2^{(m+1)} - t_1^{(m+1)}]$$

avec $t_1 = 0,1 \text{ ms}$ et $t_2 = 5 \text{ ms}$,

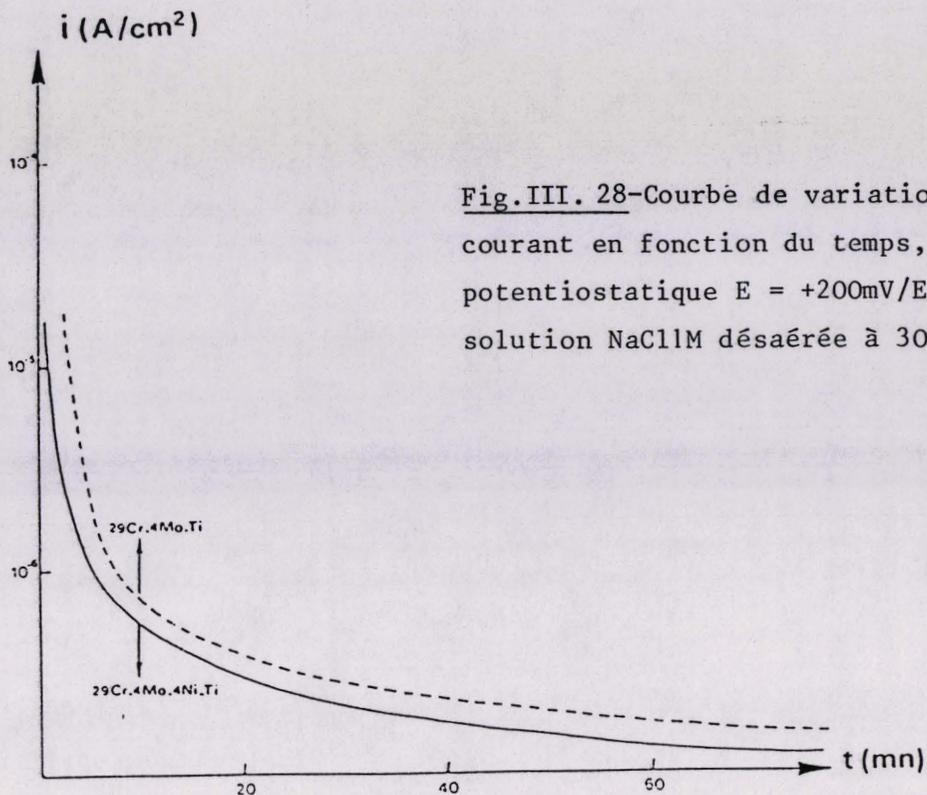


Fig.III. 28-Courbe de variation de la densité de courant en fonction du temps, avec un maintien potentiostatique $E = +200\text{mV/E.C.S.}$, dans la solution NaCl1M désaérée à 30°C.

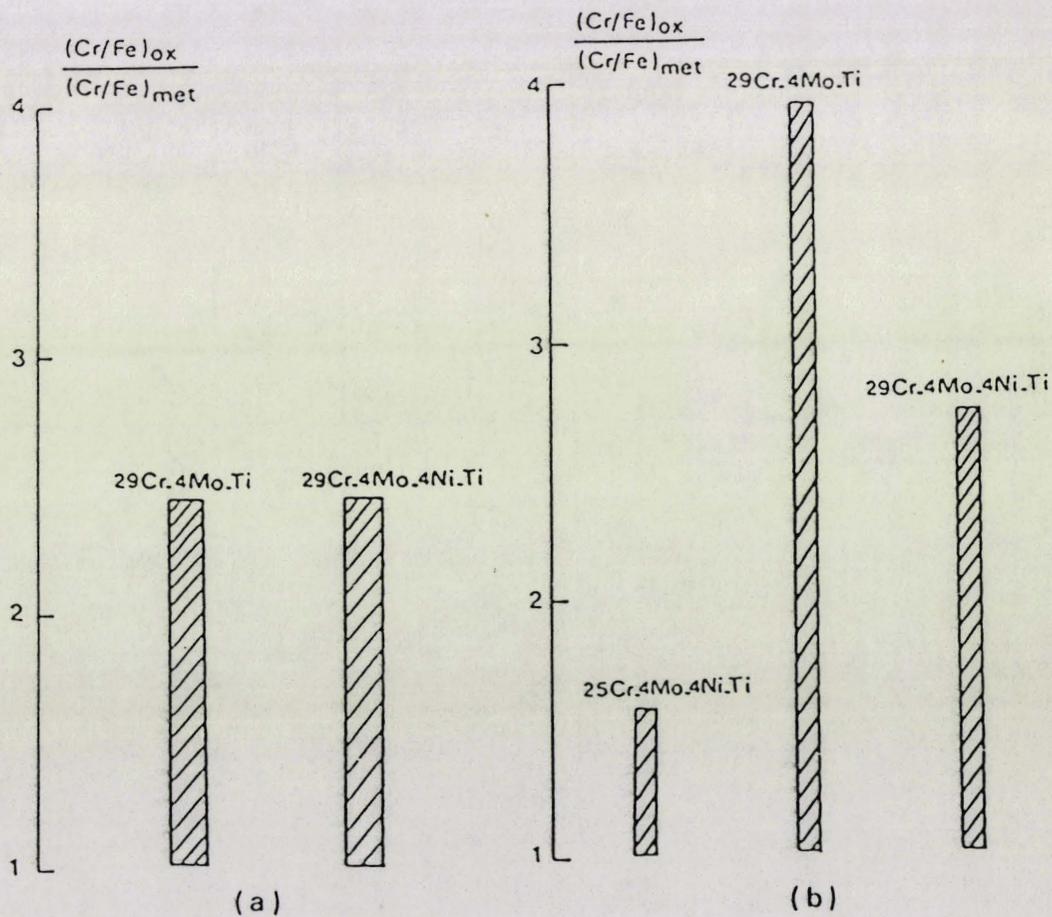


Fig.III.29 - Enrichissement du chrome dans le film d'oxyde formé après 24h d'exposition dans les solutions : (a)NaCl1M à 30°C et (b)NaCl2M à 70°C, des alliages superférritiques (Analyses XPS)

soit mesurée par l'aire au-dessous de la courbe, courant en fonction du temps.

Dans le cas des alliages ; 18Cr-(0-5)Mo et 28Cr-(0-5)Mo, en milieu NaCl 5,5% à 80°C, l'augmentation de la teneur en molybdène (5%) diminue légèrement la densité de charges, mais le passage de 18 à 28%Cr la réduit plus efficacement (43).

Les études spectroscopiques XPS et AES(fig.III.29)montrent que l'enrichissement du film passif en chrome et molybdène, par rapport aux teneurs nominales du substrat, est le même pour les alliages superferritiques 29Cr-4Mo-Ti et 29Cr-4Mo-4Ni-Ti en milieu NaCl1M à 30°C. Par contre, lorsqu'on augmente la quantité de chlorures (NaCl2M) et la température (70°C), l'enrichissement du film passif en chrome de l'alliage 29Cr - 4Mo - Ti est beaucoup plus important que celui de l'alliage 29Cr - 4Mo - 4Ni - Ti.

CONCLUSION

L'acier inoxydable superferritique 290 Mo (Nuance USINOR CHATILLON), développé pour l'utilisation dans les milieux très chlorurés, doit ses hautes performances aux teneurs très élevées en chrome et en molybdène qui ont un effet synergique.

L'augmentation de la température et de la concentration en chlorure de sodium, par rapport au milieu naturel, se traduit probablement par une prévision plus réaliste de la tenue à l'eau de mer, car les temps d'incubation de la corrosion localisée sont trop longs dans les milieux moins agressifs pour différencier le comportement des aciers inoxydables à hautes teneurs en éléments d'alliage.

L'inhibition efficace de la dissolution à l'état actif par l'enrichissement superficiel en chrome et en molybdène pourrait expliquer l'excellente résistance à la corrosion caverneuse dans l'eau de mer de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti, mais des études complémentaires sont indispensables pour en préciser le mécanisme exact.

- 1 - J.C. CROLET, Mém. Sci. Rev. métall., n° 11, Nov.1977, 647
- 2 - T. SHIBATA and T. KAKEYAMA, Corrosion NACE, vol. 33, n° 7, 1977
243
- 3 - B. BAROUX, B. SALA, matériaux et techniques, Avril-Mai 1985
- 4 - Rapport de stage d'ingénieur USINOR-CHATILLON 1985 "Etude du
potentiel de piqûres du 17% Cr-Ti
- 5 - M. JANIK - CZACHOR, A. SZUMMER and Z. SZKLARSKA, Br. corr. J.,
7, 1872, 90
- 6 - T.M. DEVINE and L. WELLS, Scripta Met., 10, 1976, 309
- 7 - T. TSURU and R.M. LATANISON, J. Electrochem. Soc, 129, 1982, 1402
- 8 - G.S. EKLUND, J. Electrochem. Soc, 121, 1974, 467
- 9 - T.M. DEVINE, J. Electrochem. Soc, 126, 1979, 374
- 10 - P.E. Manning, D.J. DUQUETTE and W.F. SAVAGE, Corrosion, 36, 1980,
36
- 11 - P.E. MANNING, D.J. DUQUETTE and W.F. SAVAGE, Weld J., 59, 1980,
260
- 12 - J.B. LUMSDEN and P.J. STOCKER, Corrosion, 37, 1981, 60
- 13 - A.P. BOND and E.A. LIZLOVS, J. Electrochem. Soc. 115, 1968, 1130
- 14 - R.J. HODGES, Corrosion, 27, 1971, 119
- 15 - B.E. WILDE and E. WILLIAMS, J. Electrochem. Soc, 118, 1971, 1057
- 16 - J. HORVATH and H.H. UHLIG, J. Electrochem. Soc, 115, 1968, 115
- 17 - E.A. LIZLOVS and A.P. BOND, J. Electrochem. Soc, 118, 1969, 116
- 18 - B.E. WILDE and E. WILLIAMS, J. Electrochem. Soc, 118, 1971, 1057
- 19 - J. HORVATH and H.H. UHLIG, J. Electrochem. Soc, 115, 1968, 791
- 20 - G. HERBSLEB and W. SCHWENK, corr. Sci, 13, 1973, 739
- 21 - S. CIOLAC and E. VASILESCU Revue Roumaine de Chimie 20, 1975, 730
- 22 - R.M. KAIN, CORROSION/82, National Association, Engineers Meeting
Houston, paper n° 66, March 1982
- 23 - F. DABOS et J.A. PETIT, Les Houches 26 Septembre-4 octobre 1981,
Ecole D'été du CNRS
- 24 - KILOTYRKIN, J. Electrochem. Soc. 108, 1961
- 25 - H.P. LECKIE et H.H. UHLIG ; J. Electrochem. Soc. 113, 1966, 1262
- 26 - J.A. RICHARDSON et G.C. WOOD, corr. Sci, 10, 1970, 93
- 27 - J.R. GALVELE, J. Electrochem. Soc, 123, 1976, 464
- 28 - SATO, Electrochim. Acta, 19, 1971, 1683
- 29 - J.M. BOULET, J.C. BAVAY , P. BOURGAIN, Proceedings of the 8e
congrès Européen de la corrosion, NICE, 19-21 Novembre 1985,
vol. 2, 36.1-36.6

- 30 - J.M. BOULET, J.C. BAVAY, P. BOURGAIN, 25^{èmes} journées des Aciers Spéciaux 21-23 Mai 1986, St Etienne.
- 31 - M.A. STREICHER, Stainless Steel' 77, 1-34
- 32 - M.A. STREICHER, Materials Performance, May 1983, 37-50
- 33 - J.L. CROLET et J.M. DEFRANOUX, Corros. Sc, 13, 1973, p.575-580
- 34 - T. SUZUKI et Y. KATAMURA, Corrosion, 28, (1), 1972, p.1-6
- 35 - J.W. OLDFIELDS et W.H. SUTTON, Br. Corros J. 13, (3), 1978, p. 104-111
- 36 - R.K. DAYAL, N. PARVATHARTHINI et J.B. GNAMAMOORTHY, Br Corros. J, 18, (4), 1983, p. 184-186
- 37 - Z. SZKLARSKA-SMIALOWSKA et J. MANKOWSKI, Corros. Sc, 18, 1978 p. 953-960
- 38 - G.S ELKUND, Electrochem. Soc, 123, (2), 1976, p. 170-173
- 39 - S. ZAKIPOUR et C. LEYGRAF, Corrosion, 37, (1), 1981, p. 21-28
- 40 - Louis Kerherve et Georges Daufin. C.R. Acad. Sc. Paris, t.301 série II, n° 13, 1985
- 41 - P. EYGAZIER, G. CHATAINIER, J.A. PETIT, F. DABOSI - mémoires et études Scientifiques - Revue de métallurgie - Mai 1983 - p. 267-275
- 42 - A.P. BOND et H.J. DUNDAS - Materials Performance, July 1984, 39-43
- 43 - W.R. CIESLAK, PhD DIsser, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, NEW YORK, MAY 1983.

III.IV. MESURES DE L'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE : EVALUATION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION

III.IV.1. Introduction

Les processus qui se déroulent à l'interface entre un métal et une solution d'électrolyte sont nombreux et de natures très diverses :

- transfert de charges
- transport par diffusion d'espèces solubles en surface et en volume
- adsorption - désorption d'intermédiaires réactionnels
- réactions chimiques superficielles ou en volume ...

La courbe de polarisation représente, en fonction du potentiel, la somme algébrique des courants partiels dus aux différentes réactions électrochimiques, qui interviennent simultanément à la surface du métal. Quand une réaction électrochimique globale est la résultante d'un ensemble de réactions partielles élémentaires consécutives, l'étape la plus lente impose sa vitesse à la réaction globale. Le tracé classique de la courbe courant i - potentiel e ne permet donc pas une description spatiale et temporelle des processus élémentaires, qui se déroulent à l'interface métal - électrolyte.

La résistance de polarisation R_p , égale par définition à $\frac{de}{di}$, correspond à la résultante de plusieurs grandeurs :

- la résistance au transfert de charges électriques R_t
- la résistance au transport des espèces chimiques par diffusion
- la résistance de l'électrolyte R_s
- la résistance ionique d'un revêtement organique R_i ...

Il n'est pas possible de séparer l'importance de chaque contribution à partir de la sollicitation en courant continu de l'interface métal-électrolyte. La mesure de l'impédance de l'électrode dans un large domaine de fréquences permet par contre de dépasser l'aspect global des mesures classiques et de s'engager dans une analyse réelle du comportement de l'électrode. La connaissance des variations de l'impédance électrochimique en fonction de la fréquence fournit des indications quant à l'influence des espèces adsorbées et aux rôles respectifs du transfert de charges et du transport de matière sur la vitesse globale d'une réaction d'électrodéposition ou de corrosion.

III.IV.2. Principe des mesures d'impédance électrochimique

L'étude de la réponse de l'électrode à un signal alternatif, dont la fréquence peut varier de 10^{-3} à 10^5 Hz, permet de distinguer les différents processus, qui se déroulent à l'interface sur la base de leur temps de relaxation. Tous les processus sont sollicités, les plus lents comme les plus rapides, avec des signaux de basse fréquence. La contribution des processus lents disparaît quand la fréquence augmente, car ceux-ci n'ont plus le temps de se dérouler avant le changement de polarité du signal alternatif.

Le principe de la mesure de l'impédance électrochimique consiste à surimposer au potentiel E (ou au courant continu I) imposé à l'échantillon une faible perturbation sinusoïdale de potentiel (ou de courant) :

$$\Delta E \Delta \sin Wt$$

où W désigne la pulsation égale au produit par 2 de la fréquence conventionnelle f en hertz (fig. III.30.a). La réponse induite en courant alternatif (ou en potentiel) :

$$\Delta I \sin (Wt + \phi)$$

est en général déphasée par rapport à la tension sinusoïdale (fig. III.30.b). Si les deux signaux sinusoïdaux sont connectés à un oscilloscope XY (hautes fréquences), une figure (ellipse) de lissajous est observée.

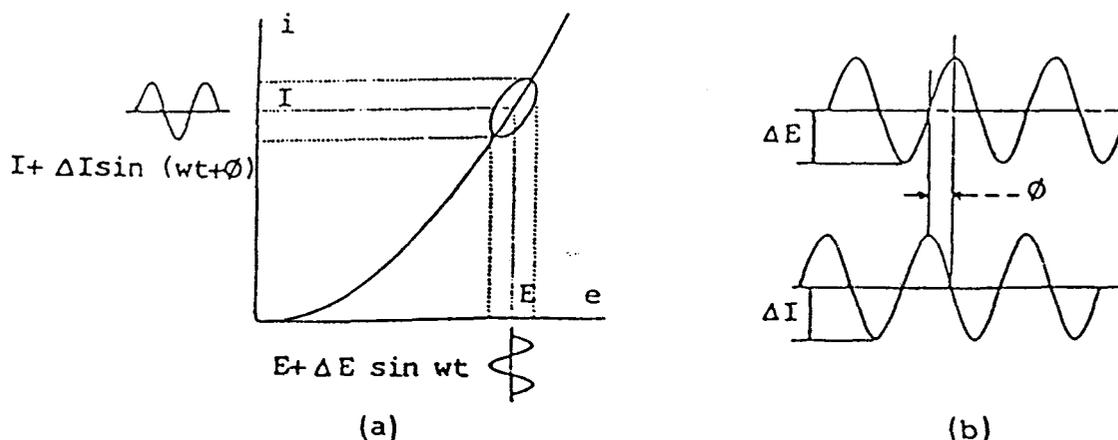


FIGURE III.30 - Principe de la mesure d'impédance électrochimique (1)

Les relations entre l'intensité du courant continu qui traverse l'électrode et la valeur du potentiel appliqué qui génère ce courant ne sont pas linéaires. Dans le cas d'une polarisation d'activation, c'est-à-dire lorsque le transfert de charge

constitue l'étape lente du processus électrochimique global, la densité du courant est une fonction exponentielle de la surtension dès que l'on s'éloigne du potentiel libre (2). L'amplitude de la perturbation sinusoïdale de potentiel doit être suffisamment petite (quelques mV) afin que la relation entre le courant faradique i et le potentiel e puisse être linéarisée par approximation.

L'impédance est définie par son module $|Z|$

$$|Z| = \Delta E / \Delta I$$

et l'angle de déphasage \emptyset entre les deux signaux.

La représentation dans le plan complexe de la valeur de l'impédance en fonction de la fréquence f se traduit par l'obtention d'un diagramme d'impédance constitué de boucles capacitatives ou inductives, caractéristiques des réactions qui se déroulent à l'interface et des films superficiels ou des revêtements présents à la surface de l'électrode.

A partir des analogies existant entre une cellule électrochimique et des circuits électriques équivalents, comportant des résistances et des capacités. Les valeurs des résistances et des capacités caractéristiques du diagramme d'impédance expérimental sont interprétées en termes de phénomènes à l'interface (3).

III.IV.3. Relation entre mécanisme électrochimique et modèle électrique

Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre compte de situations plus complexes, comportant par exemple l'adsorption d'espèces électroactives, le transfert de charges en plusieurs étapes et (ou) des réactions couplées (4 - 8)

a) Réaction faradique (transfert de charges pur)

La capacité pure de la double couche, représentée dans le circuit électrique équivalent par l'élément C_d , et la résistance de transfert R_t sont introduits en parallèle pour rendre compte du fait que le courant total traversant l'interface est la somme des contributions distinctes du processus faradique et de la charge de la double couche. Comme le courant global traverse aussi la résistance non compensée de la solution électrolytique, le terme R_s est introduit en série dans le circuit (fig.III.31.a). En pratique, les valeurs numériques de C_d et R_t dépendent du potentiel appliqué à l'interface, d'où la nécessité d'utiliser une perturbation sinusoïdale de faible amplitude pour déterminer dans le plan complexe les variations de l'impédance avec la fréquence.

Le comportement du circuit équivalent, pour une réaction contrôlée par un processus d'activation, est représenté dans le plan complexe par un demi-cercle (fig.III. 31.b).

La résistance de transfert de charges est définie comme l'intersection de la courbe avec l'axe réel à basse fréquence.

La résistance de la solution R_s est la limite de l'impédance à haute fréquence.

La capacité de la double couche C_d est déterminée à partir de la relation.

$$C_d = \frac{1}{R_t \cdot \omega_{\max}}$$

ω_{\max} . étant la fréquence correspondant au sommet du demi-cercle

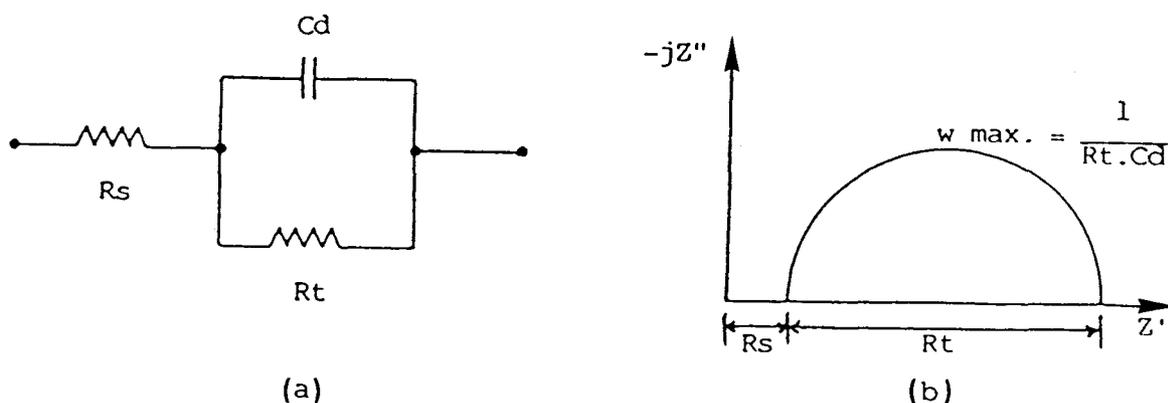


FIGURE III. 31 - Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge sans diffusion (a) et diagramme d'impédance correspondant (b)

b) Diffusion

La diffusion des espèces dans une solution d'électrolyte est un phénomène lent, donc mesurable à basse fréquence. Pour une perturbation sinusoïdale de potentiel, le phénomène de diffusion se traduit par l'intervention d'une impédance complexe Z_w , dite impédance de Warburg, qui représente en quelque sorte une résistance

au transfert de masse et dont l'expression en fonction de la fréquence angulaire est :

$$Z_w = (1 - j) \sigma \cdot W^{-1/2}$$

où σ désigne le coefficient de Warburg. Cette relation implique qu'à chaque fréquence, les parties réelle et imaginaire de l'impédance de Warburg sont égales. Dans le plan complexe, l'impédance de Warburg est représentée par une droite à 45° des axes (fig. III. 32).

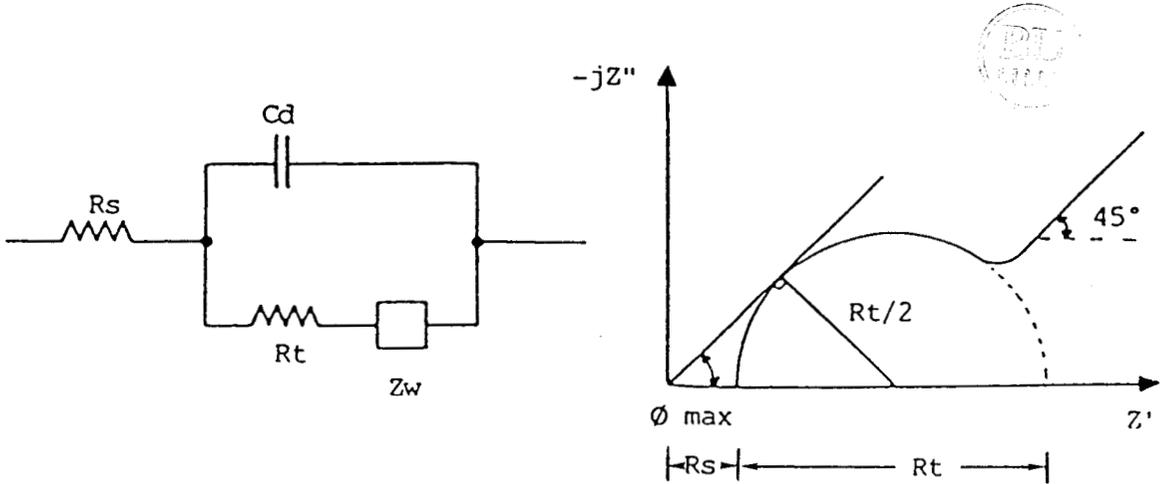
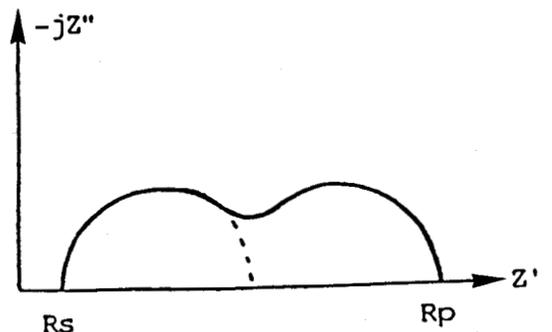


FIGURE III.32 - Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charge et diffusion et diagramme d'impédance correspondant.

c) Adsorption à l'électrode

Les réactifs, les produits de la réaction et les inhibiteurs de corrosion peuvent être attirés sur l'électrode ou former des complexes chimiques sur celle-ci. D'un point de vue électrique, les possibilités de recouvrement sont décrites par des capacités. Les phénomènes d'adsorption sont à l'origine de l'existence d'un deuxième demi-cercle aux basses fréquences (fig. III. 33). La résistance de transfert de charges est donnée par le diamètre du demi-cercle observé aux hautes fréquences (9).

FIGURE III.31 - Influence des effets de l'adsorption sur le diagramme d'impédance



- Éléments inductifs

La présence d'éléments inductifs dans la représentation d'une interface électrochimique est due à des processus introduisant un retard. Par exemple, deux réactions en série sont représentées par une capacité ou une self suivant que la première réaction est plus rapide ou plus lente que la seconde.

III.IV.4. Interprétation des diagrammes d'impédance

La connaissance d'un diagramme d'impédance permet de déterminer immédiatement, dans la plupart des cas, la résistance de la solution R_s et la résistance de polarisation R_p , qui sont respectivement les valeurs limites de l'impédance aux hautes et basses fréquences. Souvent la résistance de transfert de charges ne peut être définie par l'intersection de la courbe avec l'axe réel pour une fréquence intermédiaire. En effet, comme nous l'avons vu précédemment (fig. III.32), la diffusion introduit une distorsion de l'extrémité du demi-cercle caractéristique du transfert de charge. Cette distorsion, due à l'impédance de Warburg, est d'autant plus marquée que l'importance relative de la diffusion vis-à-vis du transfert de charges augmente (fig. III. 34.a).

Les effets de la couche de diffusion provoquent un retour de l'impédance de Warburg vers l'axe réel aux basses fréquences (fig. III.34. b).

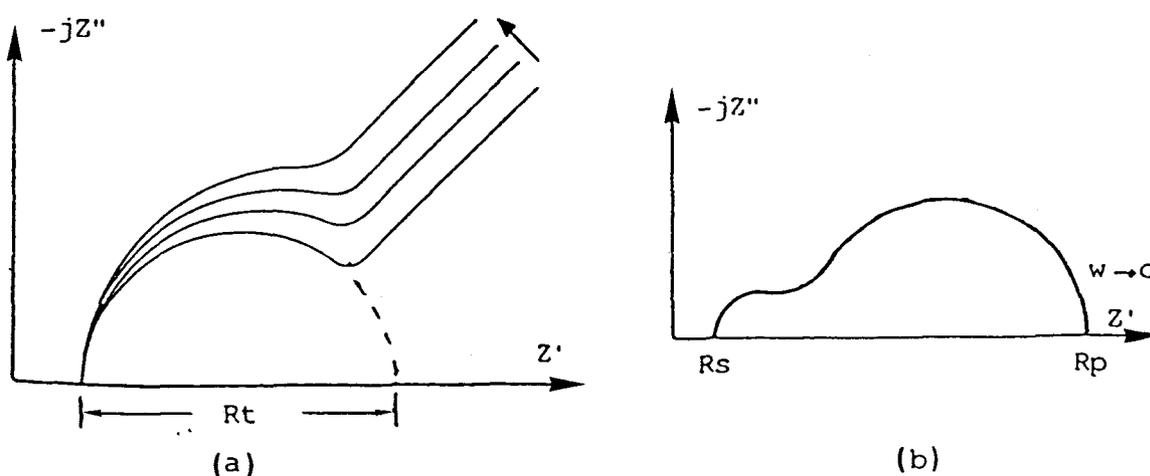


FIGURE III.34 - Variation du diagramme d'impédance en fonction de l'augmentation du contrôle par diffusion (a) et comportement de l'impédance de Warburg quand la fréquence tend vers 0 (b).

L'expression dans le plan complexe des résultats des mesures d'impédance (diagramme de Nyquist) est parfois moins intéressante que le tracé des courbes $\text{Log } Z - \text{Log } f$ et $\phi - \text{Log } f$. Dans ces représentations dites de Bode, l'impédance d'une capacité pure est décrite par une droite de pente -1 et un angle de déphasage de -90° , une résistance par une horizontale et un angle de déphasage de 0° (fig. III.35). Le calcul de tous les éléments de circuits équivalents complexes peut être résolu à partir des représentations de Bode (10).

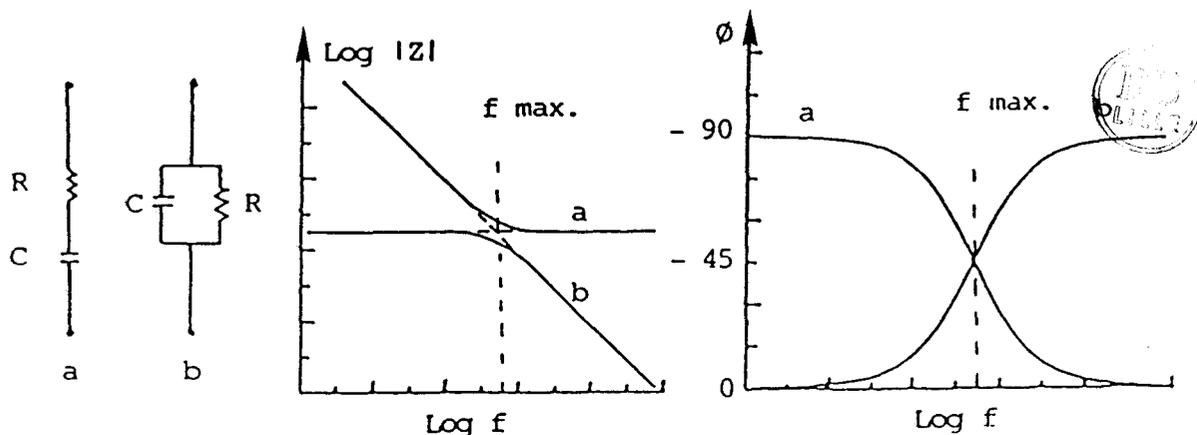


FIGURE III. 35 - Représentations de Bode suivant la configuration d'un circuit simple constitué des deux éléments R et C (10) :
 a. en série
 b. en parallèle

III.IV.5. Impédance - Mécanisme et vitesse de corrosion

a) La première méthode de STERN

Il s'agit d'une méthode d'extrapolation dont le principe est rappelé sur la figure III. 36. L'intersection des droites $\log I/E$, extrapolées au potentiel de corrosion, donne comme ordonnée à l'origine le courant de corrosion I_{corr} . Cette méthode est de moins en moins utilisée.

L'hypothèse fondamentale est l'existence de lois de TAFEL pour les processus anodique et cathodique. Elle implique que :

- les lois de TAFEL soient conservées sur une large plage de potentiel
- les réactions anodiques et cathodiques soient éloignées de leur potentiel d'équilibre respectif (irréversibilité)
- qu'il n'existe pas de couple Red-Ox de vitesse appréciable
- que les réactions anodique et cathodique soient intégralement sous le contrôle soit du transfert de charges, soit du transport de matière (cas limite de

l'exponentielle d'exposant nul (11)

Les valeurs de I_{corr} et de E_{corr} ainsi déterminées sont la plupart du temps différentes de celles mesurées.

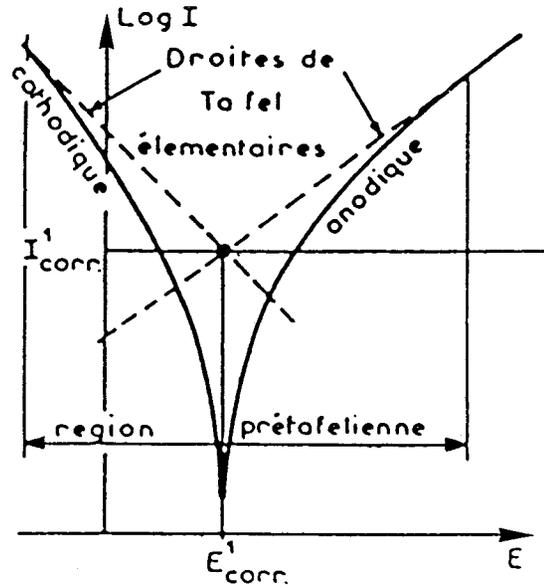


FIGURE III.36 - Principe de la première méthode de Stern(11)

b) La seconde méthode de STERN, polarisation linéaire, résistance de polarisation

Elle consiste à mesurer la résistance de polarisation, R_p pente $\frac{dE}{dI}$ de la caractéristique I/E stationnaire au potentiel de corrosion $I = 0$

L'hypothèse de lois exponentielles entre les composantes anodique et cathodique et la tension permet d'établir la relation dite de STERN et GEARY

$$I_{corr} = \frac{i}{R_p(\beta_a + \beta_c)}$$

où β_a et β_c sont les exposants des lois de TAFEL

$$\begin{aligned} &\text{anodique } (I_a = I_{corr} \exp \beta_a (E - E_{corr})) \\ &\text{et cathodique } (I_c = I_{corr} \exp -\beta_c (E - E_{corr})) \end{aligned}$$

III.IV.6. Justification du choix de la résistance de transfert de charges.
Impédance de la réaction.

Il est généralement admis que les réactions anodique et cathodique

obéissent aux lois de TAFEL, avec les exposants β_a et β_c qui remplacent les fractions de surface respectivement θ_a et θ_c . Les courants $I_a - I_c$ et les densités de courant $J_a - J_c$ sont reliés par les relations (12) ;

$$I_a = \theta_a J_a \quad \text{et} \quad I_c = \theta_c J_c$$

Le courant total est $I = I_a + I_c$

Par conséquent :

$$\frac{1}{R_p} = \theta_a \frac{dJ_a(V)}{dV} + J_a \frac{d\theta_a}{dV} + \theta_c \frac{dJ_c(V)}{dV} + J_c \frac{d\theta_c}{dV}$$

Si θ_a et θ_c ne varient pas avec V dans la région proche du potentiel de corrosion, l'équation se réduit à :

$$\frac{1}{R_p} = \theta_a J_a b_a - \theta_c J_c b_c = I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)$$

Par contre, si les dérivés $\frac{d\theta_a}{dV}$ et $\frac{d\theta_c}{dV}$ sont différentes de zéro, l'équation prend une forme plus complexe :

$$\frac{1}{R_p} = I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c + \frac{1}{\theta_a} \frac{d\theta_a}{dV} - \frac{1}{\theta_c} \frac{d\theta_c}{dV})$$

où θ_a et θ_c varient avec le potentiel suivant : $\frac{d\theta}{dV} = \frac{1}{1+j\omega}$

Cependant, il est toujours possible de travailler à des fréquences suffisamment élevées pour que θ_a et θ_c ne varient pas avec le potentiel. Dans ce cas, l'impédance est réduite à la résistance de transfert de charge R_t , qui est la limite de l'impédance faradique à fréquence infinie, et l'équation prend la forme :

$$\frac{1}{R_t} = I_{\text{corr}} (\beta_a + \beta_c)$$

Elle est valable si les réactions sont irréversibles. Dans ce cas, l'impédance faradique est une résistance pure et nous avons :

$$Z_f = R_t = R_p$$

III.IV.7. Caractéristiques de l'appareillage

La mise au point de l'appareillage, commercialisé sous le nom "Z computer", a fait l'objet d'une collaboration entre la Société TACUSSEL, le laboratoire de Chimie Analytique et Physicochimie des Solides de l'E.N.S.C.L. et l'E.N.S. des Mines de Saint-Etienne.

L'appareil se compose de deux parties : une unité comprenant le potentiostat et les interfaces réunies dans un même boîtier, et une unité informatique constituée d'un calculateur HP 98 - 16 avec imprimante et table traçante. L'unité électronique impose et mesure les signaux électriques qui traversent les électrodes de la cellule de mesure électrochimique. L'unité informatique réalise simultanément par langage interactif, la fixation et la mémorisation des paramètres de mesure ou de réglage, la commande d'exécution des mesures, l'acquisition, le traitement des résultats, leur expression sur imprimante et table traçante, et enfin leur mémorisation sur disquette.

L'appareil peut fonctionner en mode potentiostatique ou intensiostatique. La tension de sortie continue maximale est de ± 30 V et le courant maximal ± 1 A. La tension surimposée peut être sinusoïdale, triangulaire ou rectangulaire, l'amplitude étant réglable de 0 à $\pm 4\ 000$ mV, et la fréquence de 10^5 à 10^{-4} Hz. L'ensemble fonctionne soit en commande manuelle, soit en automatique.

III.IV.8. Diagrammes d'impédance en milieu HCl

Conditions opératoires

Les mesures d'impédance sont effectuées, à potentiel imposé, après 5 heures d'immersion en milieu HCl 1N à 30°C, aéré, temps estimé comme suffisant pour la formation du film passif. La cellule électrochimique est à 3 électrodes, même principe qu'en polarisation potentiodynamique, et la surface utile de l'échantillon est de $22,5\text{ cm}^2$.

L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de polarisation est de 20 mV.

Les diagrammes d'impédance dits de Nyquist sont constitués d'un seul arc de cercle (fig. III,37-49) dont l'extrapolation vers l'axe des réels aux basses fréquences définit la résistance de transfert de charges R_t . Il faut noter que la résistance de l'électrolyte (HCl) et la résistance ionique sont négligeables devant la résistance de transfert de charges.

a) La figure III. 37 de l'alliage 29 Cr - 4 Mo passivé à $E = - 150$ mV/E.N.H. met en évidence la transition active - passive. Cette relaxation attribuée à l'adsorption d'un inhibiteur, conduit à une résistance de polarisation négative sur le diagramme (14 - 15).

Au-delà du potentiel de transition active - passive la résistance de transfert de charges augmente avec le potentiel dans le domaine passif. En effet, plus la résistance de transfert de charges est grande, plus l'alliage présente une bonne résistance à la corrosion par le biais d'un film protecteur qui joue le rôle de barrière. Il en résulte que la capacité de l'électrode est d'autant plus petite que le film est plus protecteur (tableau III.6).

En milieu aéré, la réaction cathodique est la réduction de l'oxygène dissous, mettant en jeu un phénomène de diffusion.

Ce phénomène de diffusion intervient à partir d'un potentiel de + 150 mV/E.N.H., provoquant une distorsion de l'arc de cercle relatif à la résistance de transfert de charges. Son effet est négligeable puisque le processus déterminant de la corrosion est essentiellement contrôlé par le transfert de charges.

Les valeurs de la capacité (tableau III.6) diminuent avec le potentiel pour atteindre quelques dizaines de microfarad par centimètre carré ; c'est un ordre de grandeur compatible avec celui d'une capacité de double couche.

b) Les diagrammes d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni sont tracés dans les mêmes conditions que pour l'alliage 29 Cr - 4 Mo. Les résultats sont rassemblés dans le tableau III.6.

Les figures (III.44-48) montrent que les diagrammes d'impédance contiennent chacun un seul arc de cercle, qui est celui de la résistance de transfert de charges.

Par ailleurs, nous avons procédé par désaération de l'électrolyte avec barbotage d'azote pur et nous avons constaté que l'effet de la diffusion disparaît, mais ne change rien quant à la résistance de transfert de charges (fig. III.46).

Les résistances de transfert de charges R_t de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni sont plus faibles que celles de l'alliage 29 Cr - 4 Mo.

c) Le diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni (fig. III.48) montre que la valeur de la résistance de transfert de charges est très faible et par conséquent, cet alliage présente une mauvaise résistance à la corrosion en milieu HCl 1N.

| Potentiel (mV/E.N.H.) | densité de courant (mA/cm ²) | Rt (kΩ.cm ²) | f (hertz) | Cd (μF/cm ²) |
|--------------------------|---|-----------------------------|--------------|-----------------------------|
| - 150 | 1,11 | 0,036 | 15,8 | - |
| - 50 | 0,013 | 10,3 | 0,129 | 120 |
| + 50 | 0,005 | 46,13 | 0,04 | 110 |
| + 150 | 0,003 | 171 | 0,0063 | 148 |
| + 250 | 0,003 | 187,4 | 0,008 | 104 |
| + 350 | 0,002 | 216,6 | 0,01 | 73 |
| + 650 | 0,002 | 315 | 0,008 | 63 |



Tableau III.6 - Mesures d'Impédances de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti, dans HCl 1N à 30°C, aéré.

| Potentiel (mV/E.N.H.) | densité de courant (mA/cm ²) | Rt (kΩ.cm ²) | f (hertz) | Cd (μF/cm ²) |
|--------------------------|---|-----------------------------|--------------|-----------------------------|
| + 50 | 0,004 | 31,5 | 0,03 | 168 |
| + 250 | 0,001 | 135 | 0,01 | 118 |
| + 450 | 0,002 | 183 | 0,01 | 87 |
| + 750 | 0,001 | 225 | 0,016 | 44 |

Tableau III.7 - Mesures d'impédances de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti, dans HCl 1N à 30°C, aéré

| Potentiel (mV/E.N.H.) | densité de courant (mA/cm ²) | Rt (kΩ.cm ²) | f (hertz) | Cd (μF/cm ²) |
|--------------------------|---|-----------------------------|--------------|-----------------------------|
| + 450 | 0,01 | 51,75 | 0,008 | 375 |

Tableau III.8 - Mesures d'impédances de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti dans HCl 1N à 30°C, aéré.

III.IV.9. DIAGRAMMES D'IMPEDANCE EN MILIEU H₂SO₄

Nous avons conservé les conditions opératoires, décrites précédemment en milieu chlorhydrique.

Au potentiel de -300 mV/E.N.H., correspondant au domaine de réduction cathodique, les diagrammes d'impédance de Nyquist sont constitués d'un seul arc de cercle (fig. III.50-52) représentant la résistance de transfert de charges, sauf celui de l'alliage 29 Cr - 4 Mo qui est au potentiel libre de corrosion. Le diagramme d'impédance de cet alliage comporte deux boucles correspondant respectivement aux résistances ionique et de transfert de charges, précédées par une chute ohmique qui est de l'ordre de 4Ω. (fig. III.50).

Dans le domaine anodique à l'état passif (+ 650 mV/E.N.H.), les diagrammes d'impédance des trois alliages sont constitués d'une seule boucle de résistance de transfert de charges. Nous constatons que cette résistance de transfert de charges Rt augmente avec l'addition du nickel contrairement à ce que nous avons obtenu en milieu chlorhydrique (fig. III.53-55). Les capacités de la double couche sont de l'ordre du microfarad.

| | Potentiel (mV/E.N.H.) | densité de courant (μA/cm ²) | Rt (kΩ.cm ²) | f (hertz) | Cd (μF/cm ²) |
|---------------------|--------------------------|---|-----------------------------|--------------|-----------------------------|
| 29 Cr - 4 Mo | 650 | 8 | 92 | 0,034 | 51 |
| 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni | 650 | 0,09 | 148 | 0,034 | 32 |
| 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni | 650 | 0,13 | 113 | 0,034 | 41 |

Tableau III.8

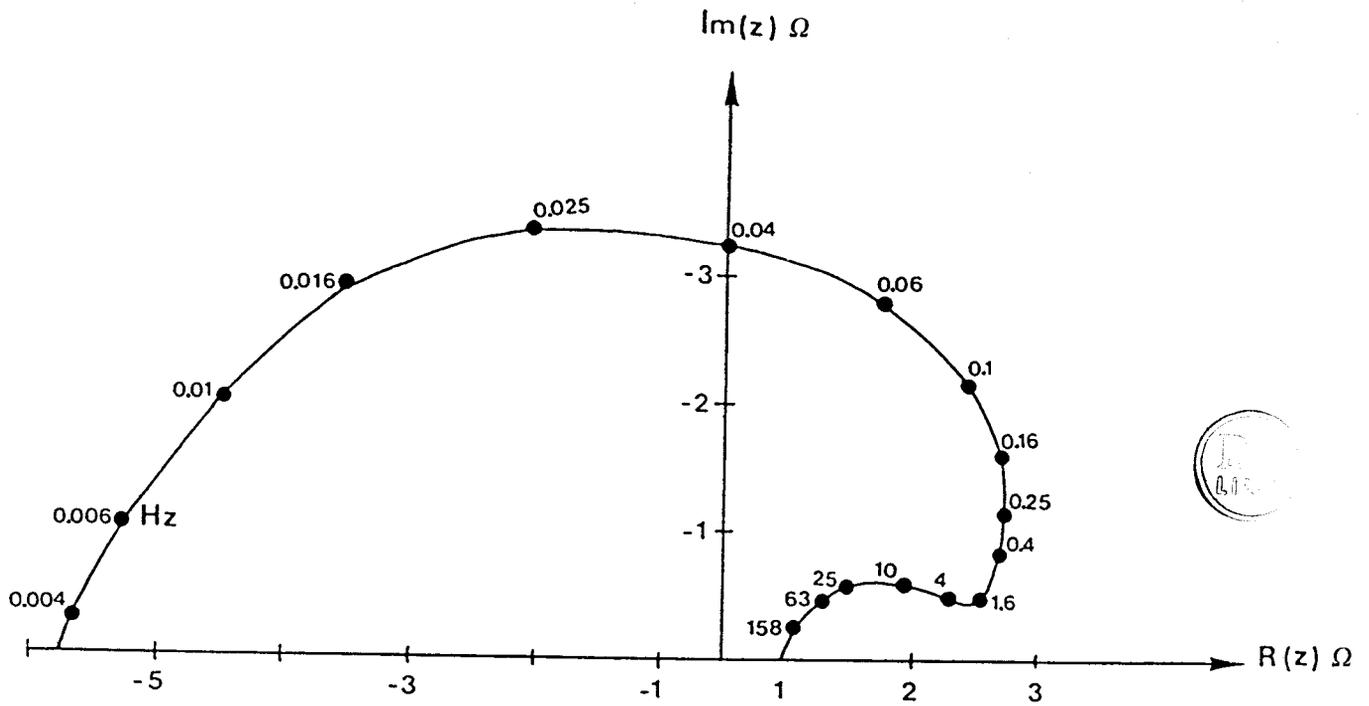


FIGURE III.37 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti, après 5h de polarisation à $E = -150$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

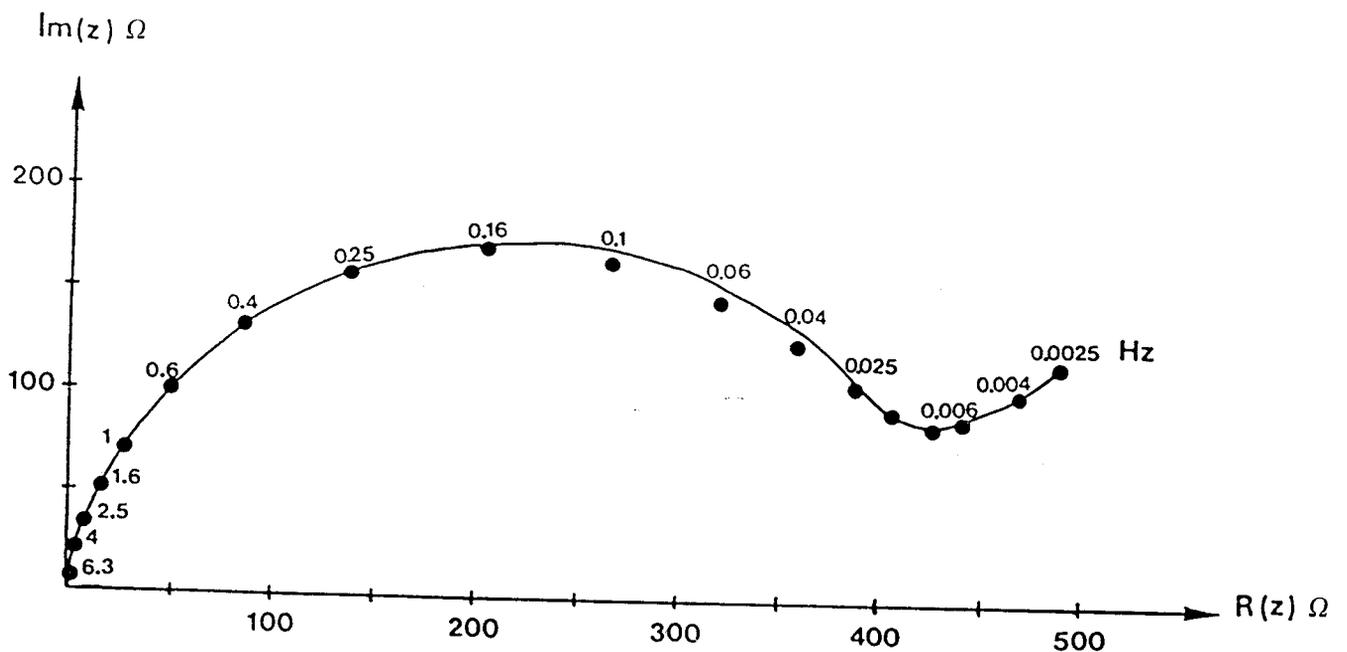


FIGURE III.38 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti après 5h de polarisation à $E = -50$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

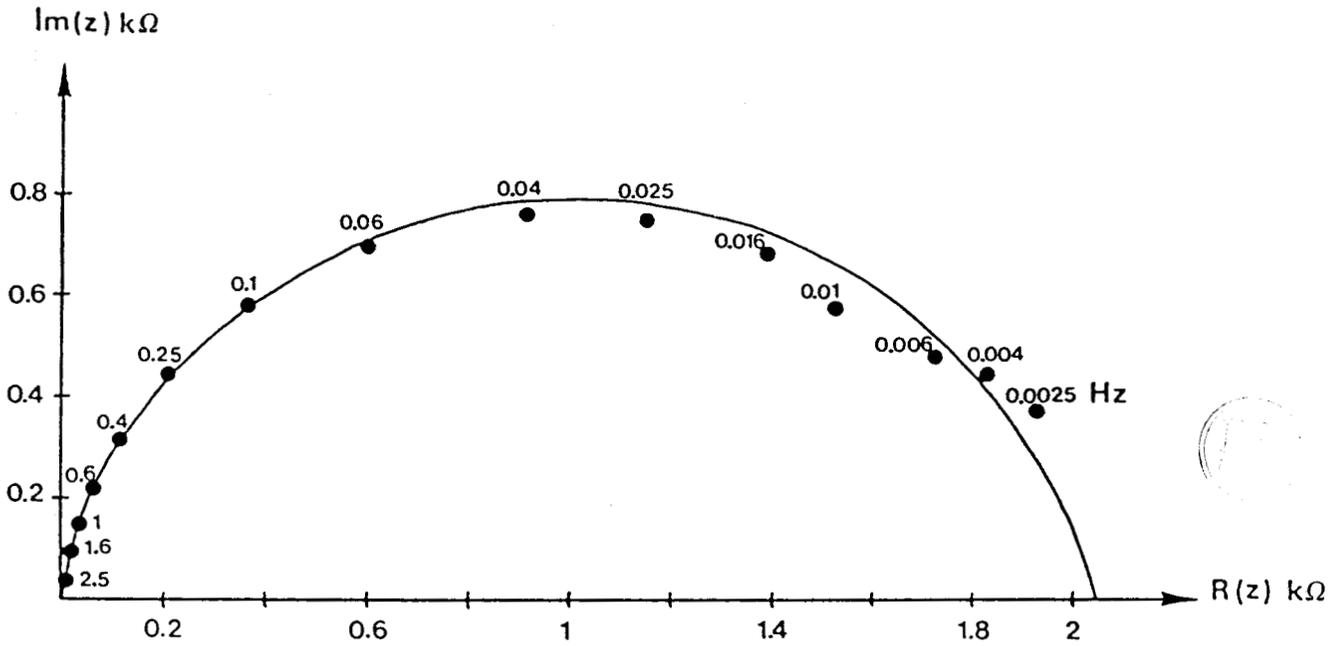


FIGURE III. 39 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti après 5h de polarisation à $E = + 50$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

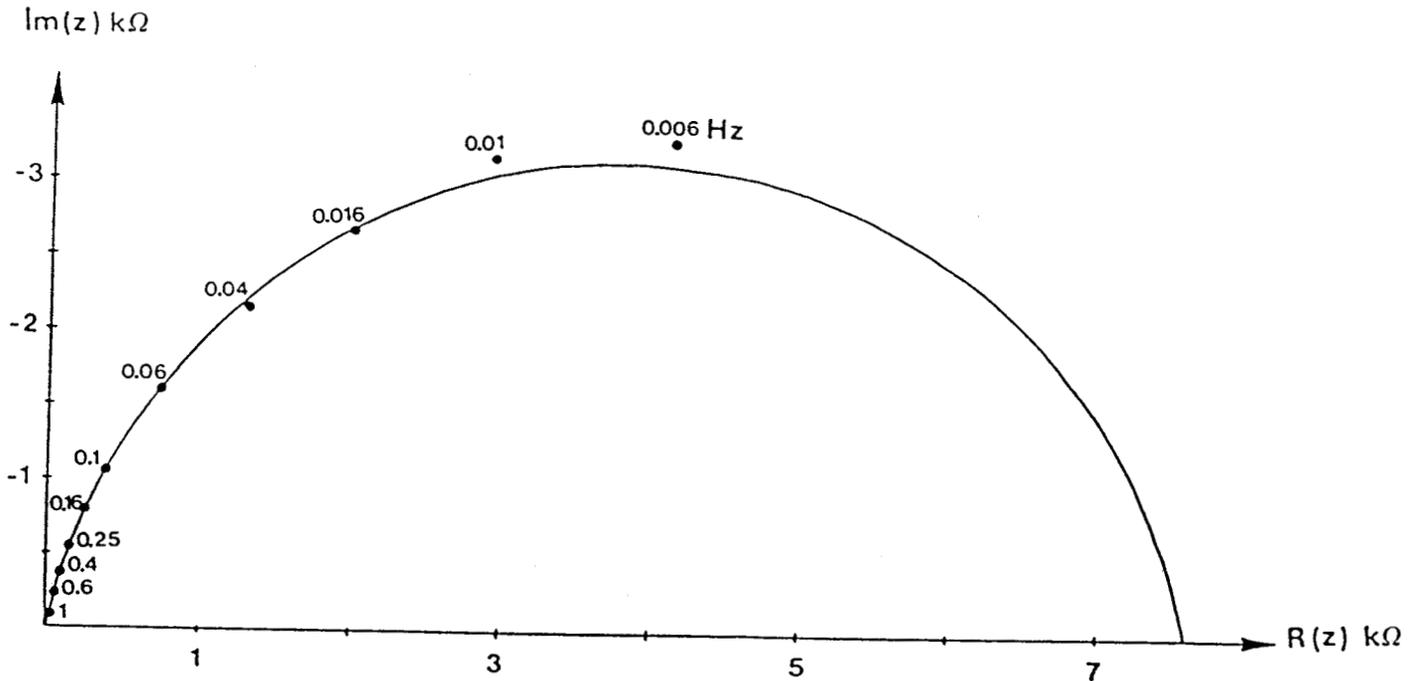


FIGURE III.40 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti après 5h de polarisation à $E = + 150$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

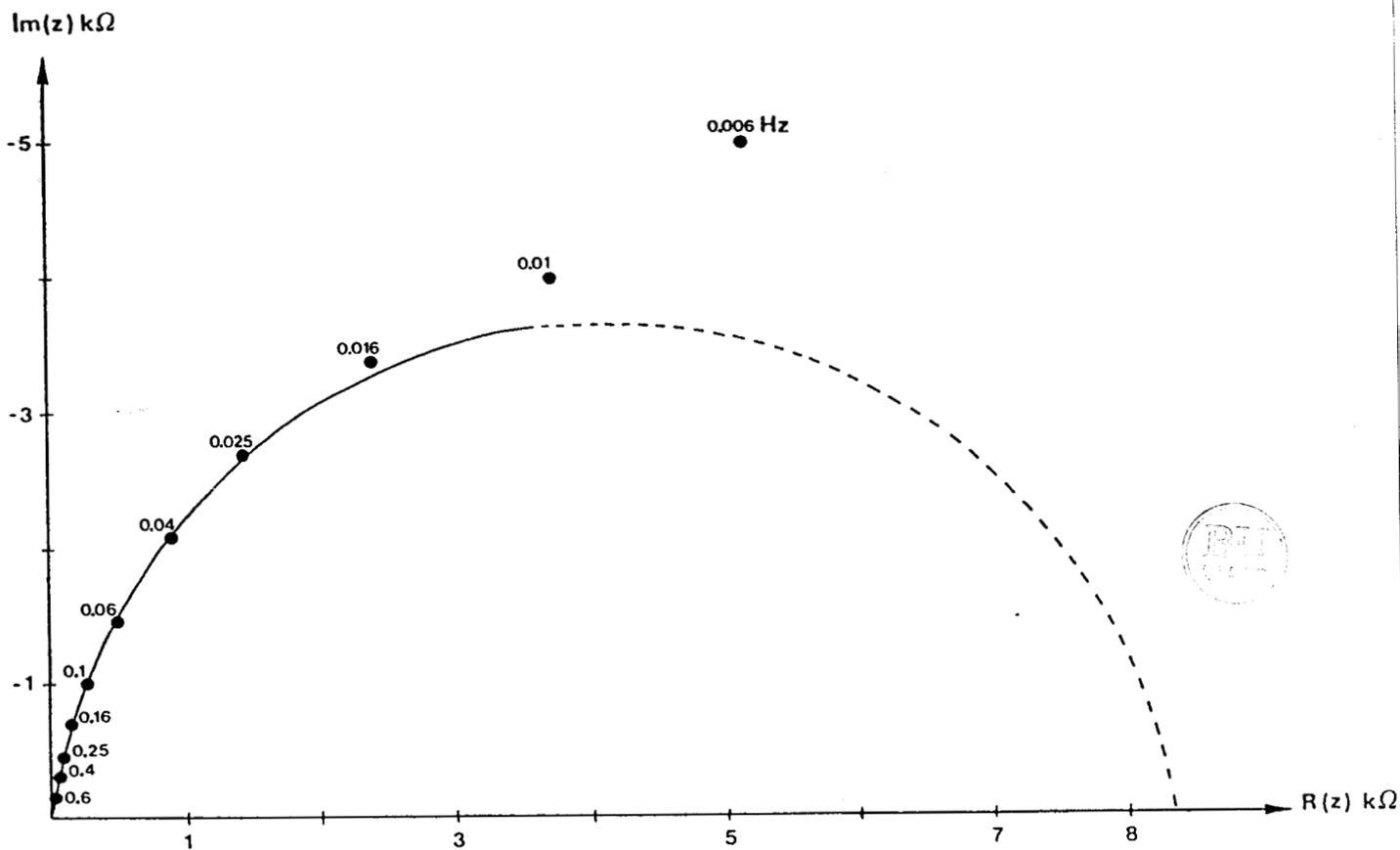


FIGURE III.41 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti après 5h de polarisation à $E = + 250 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

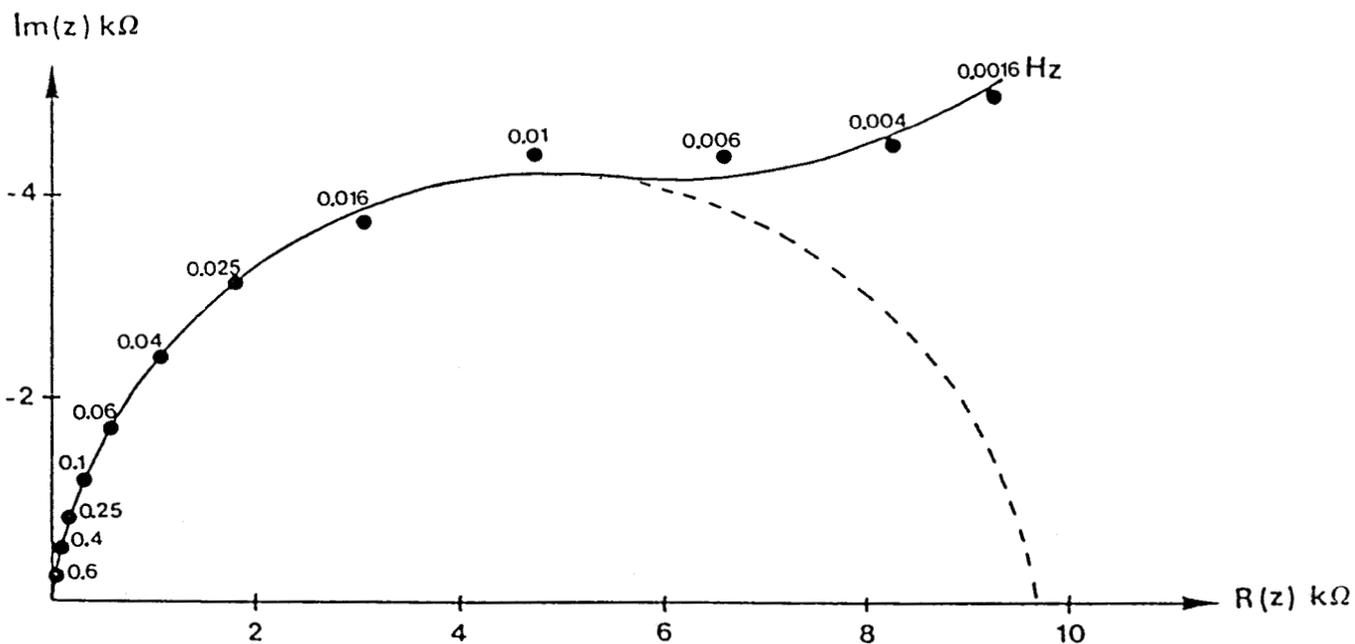


FIGURE III.42 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti, après 5h de polarisation à $E = + 350 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

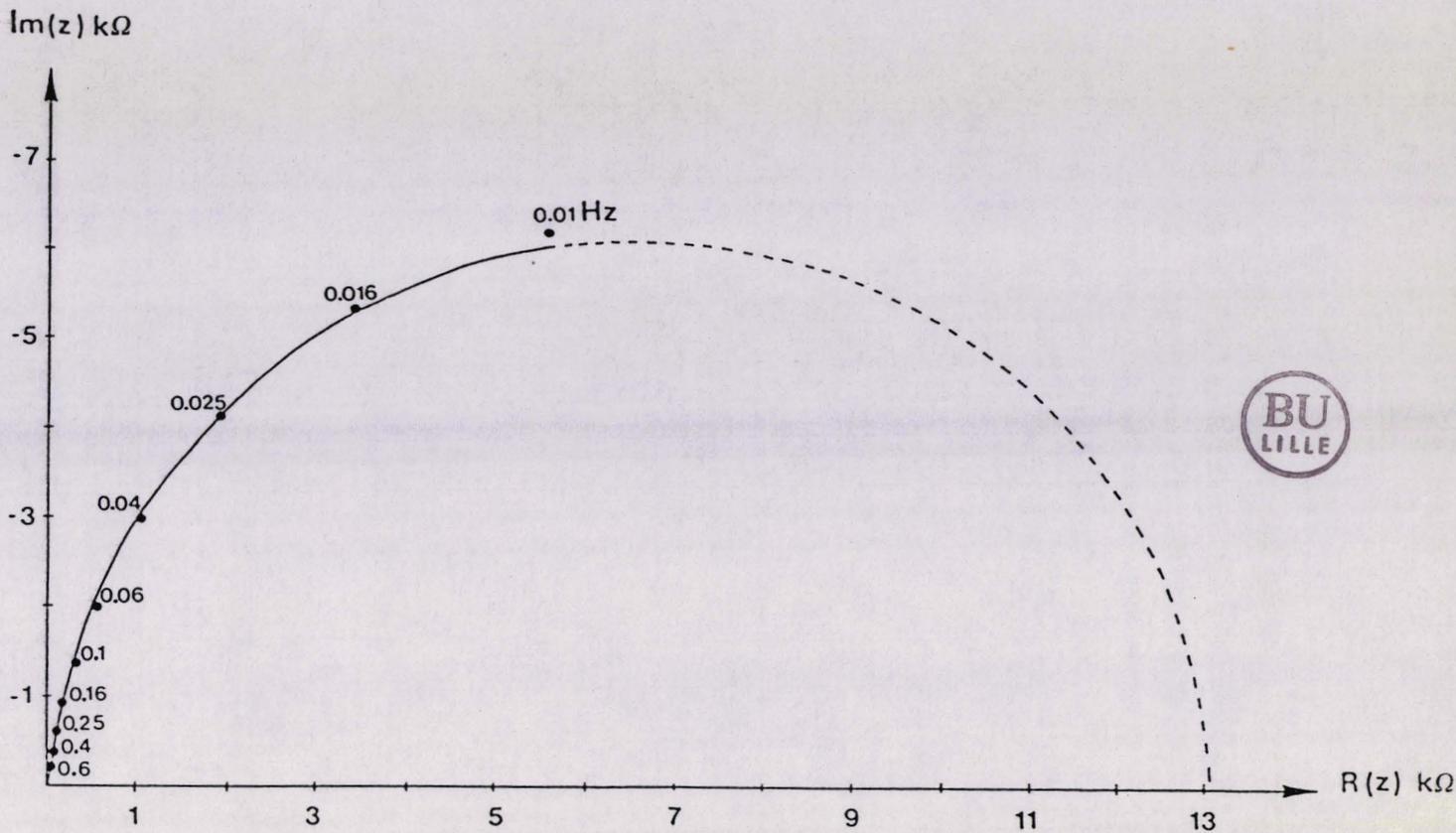


FIGURE III.43 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti après 5h de polarisation à $E = + 650$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

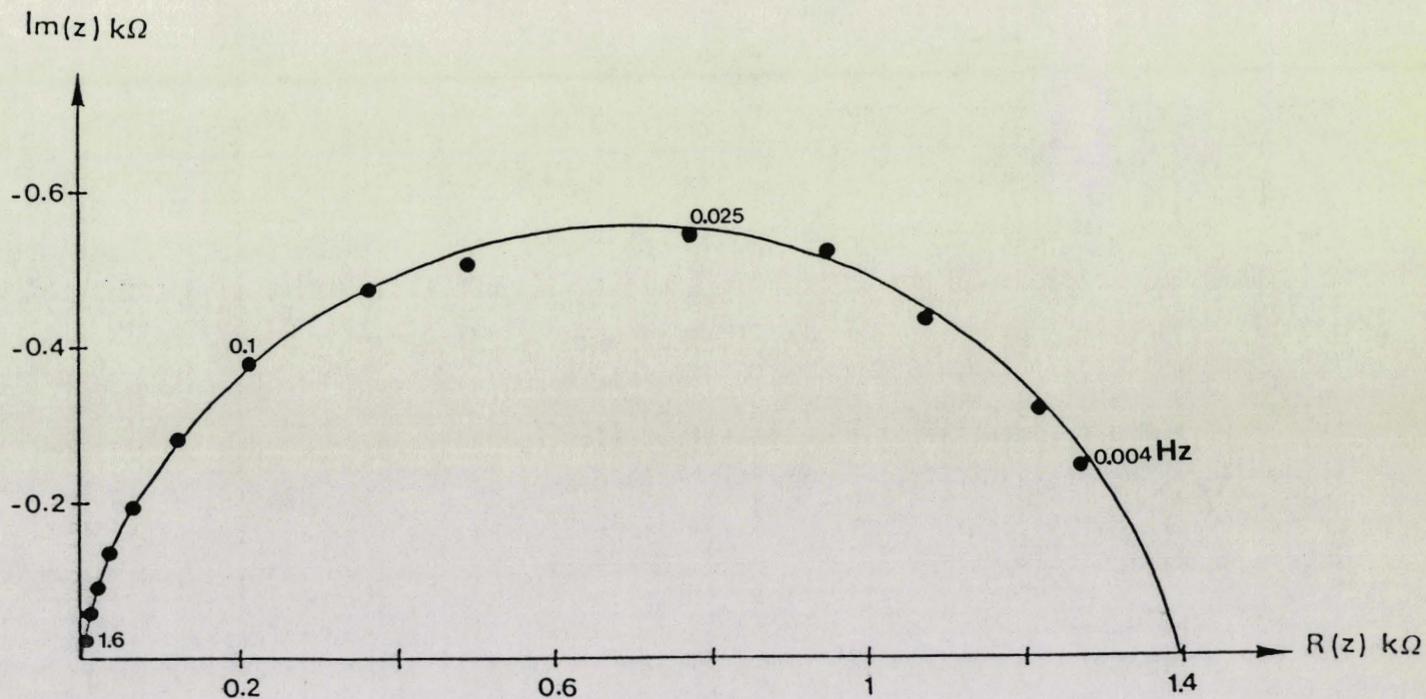


FIGURE III. 44 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti, après 5h de polarisation à $E = + 50$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

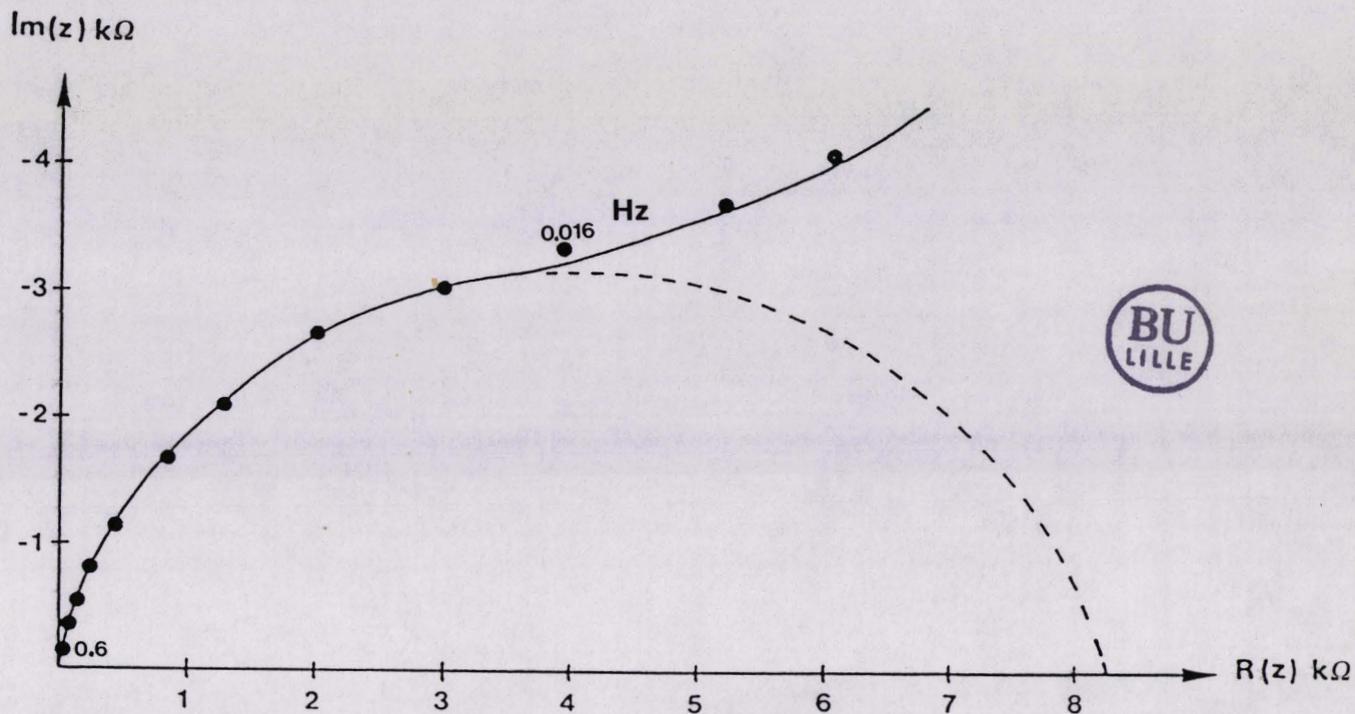


FIGURE III. 45 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = + 450$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

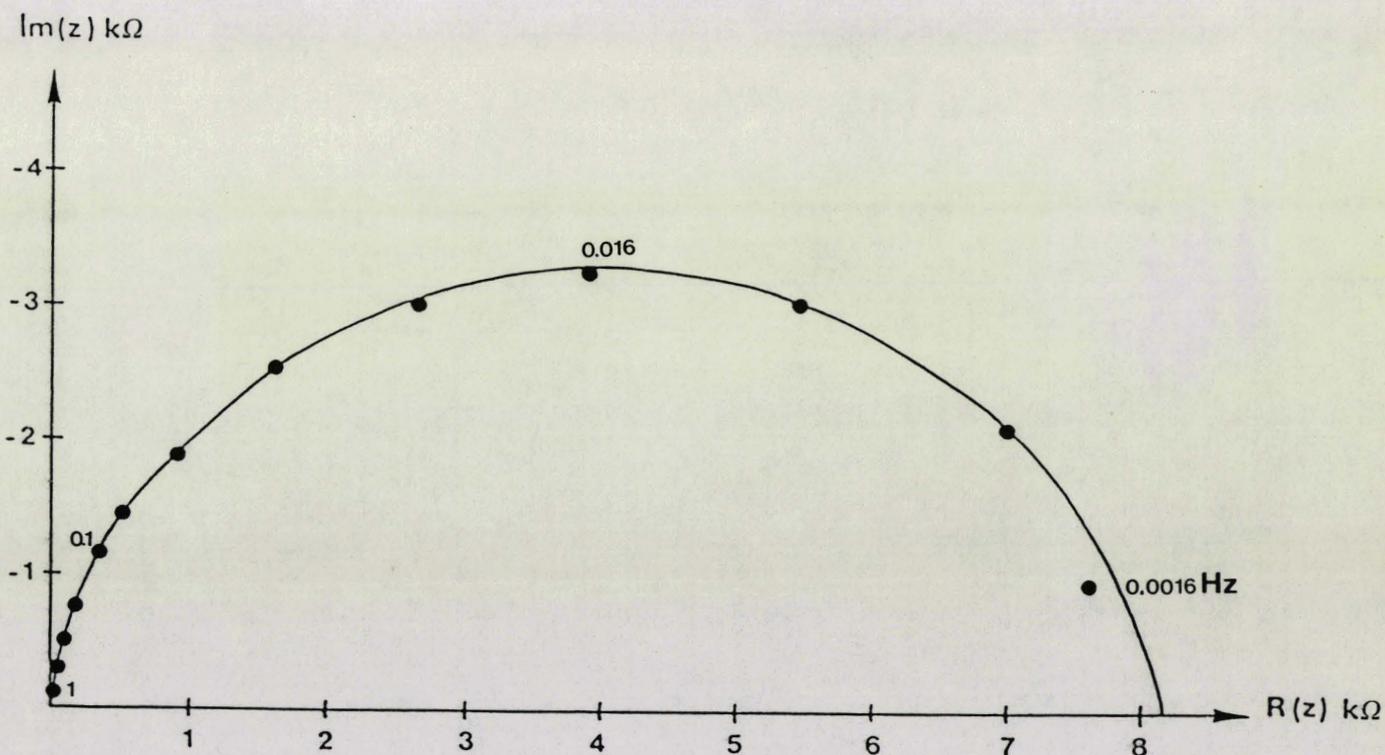


FIGURE III. 46 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = + 450$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C désaéré.

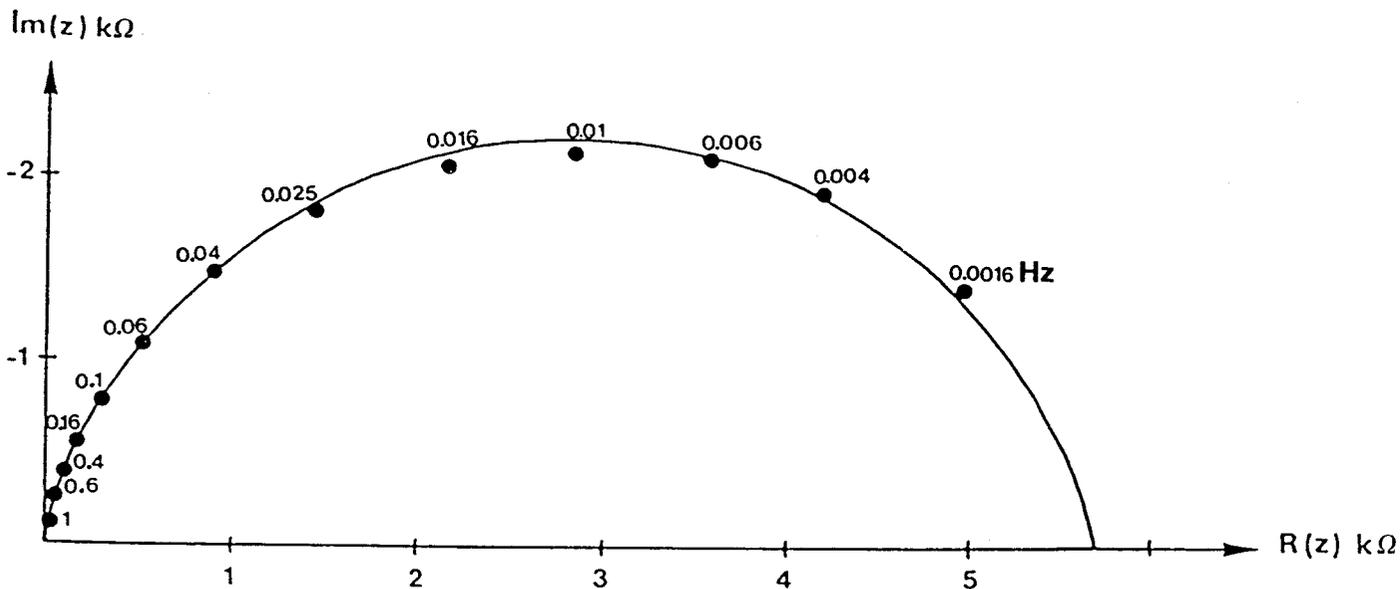


FIGURE III. 47 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = + 250$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

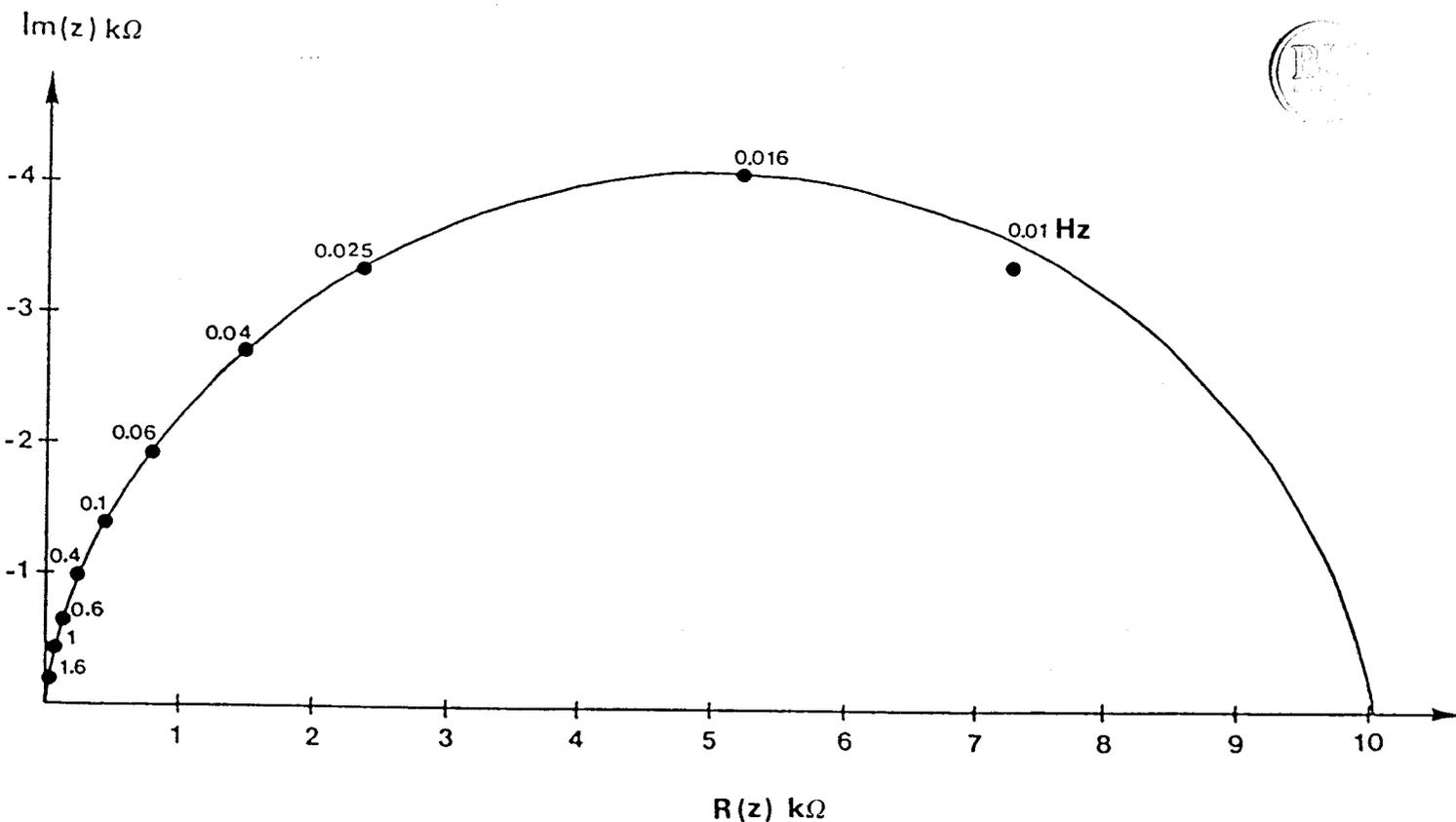


FIGURE III. 48 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = + 750$ mV/E.N.H., en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

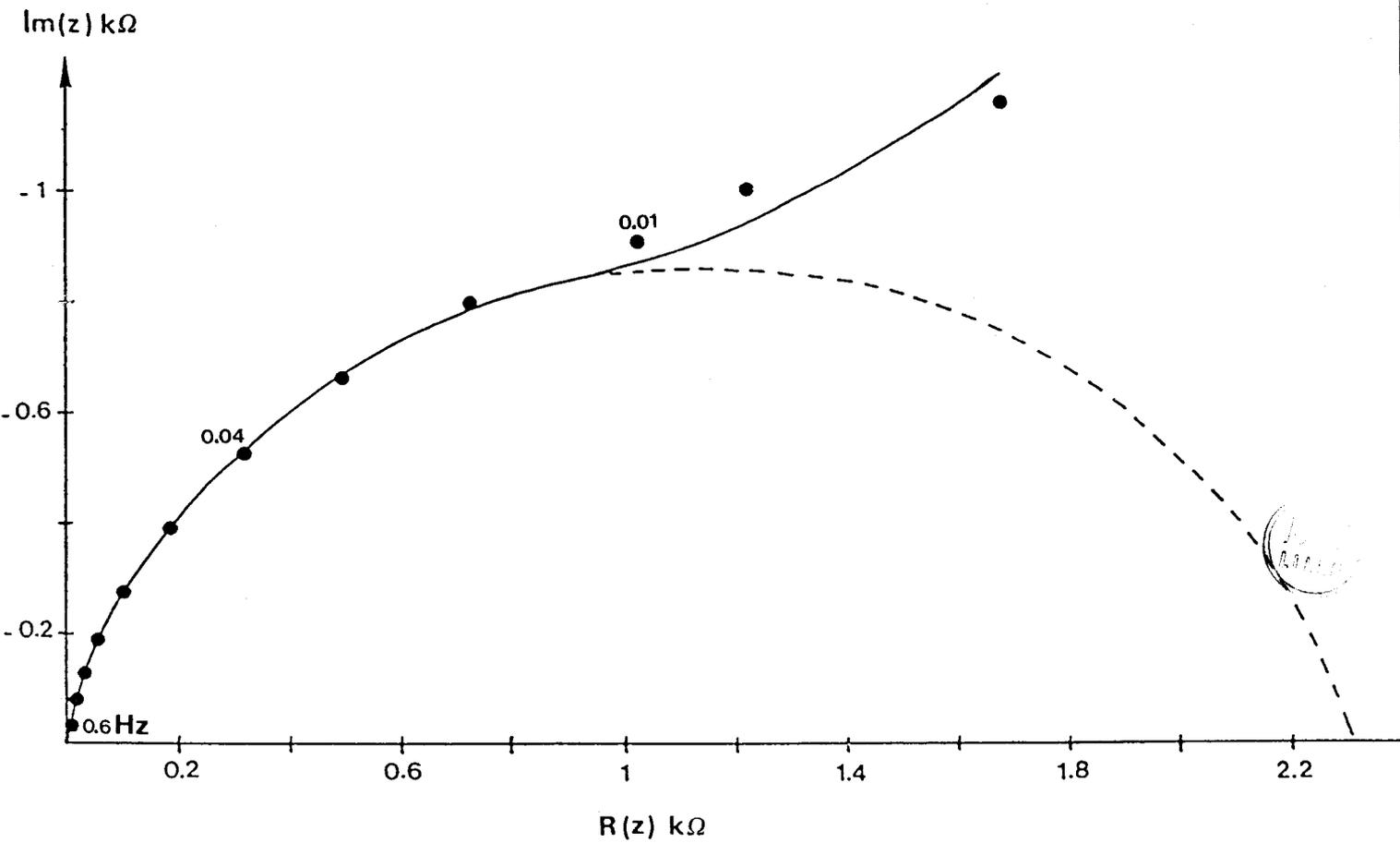


FIGURE III. 49- Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti, après 5h de polarisation à $E = + 450 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu HCl 1N à 30°C aéré.

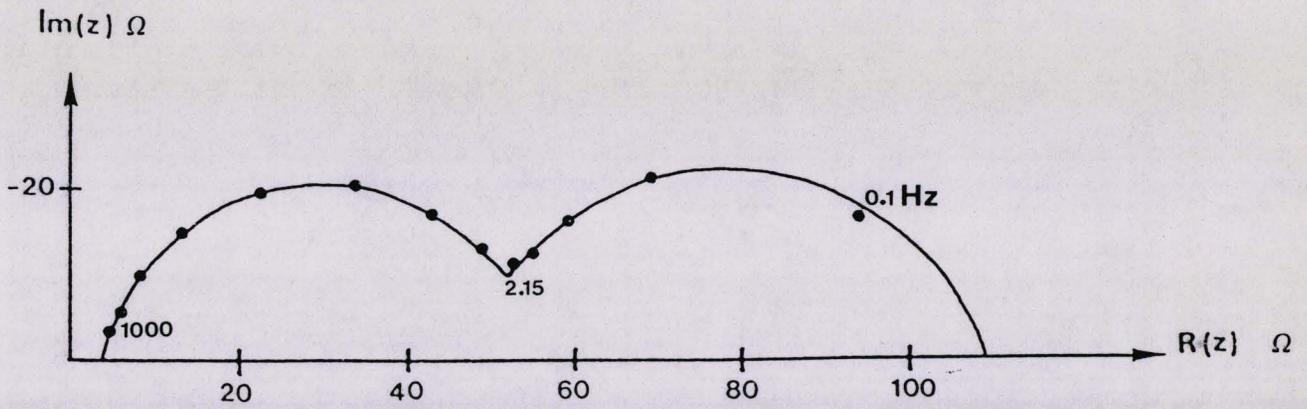


FIGURE III. 50 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti après 5h de polarisation à $E = - 300 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu H_2SO_4 1N à 30°C désaéré

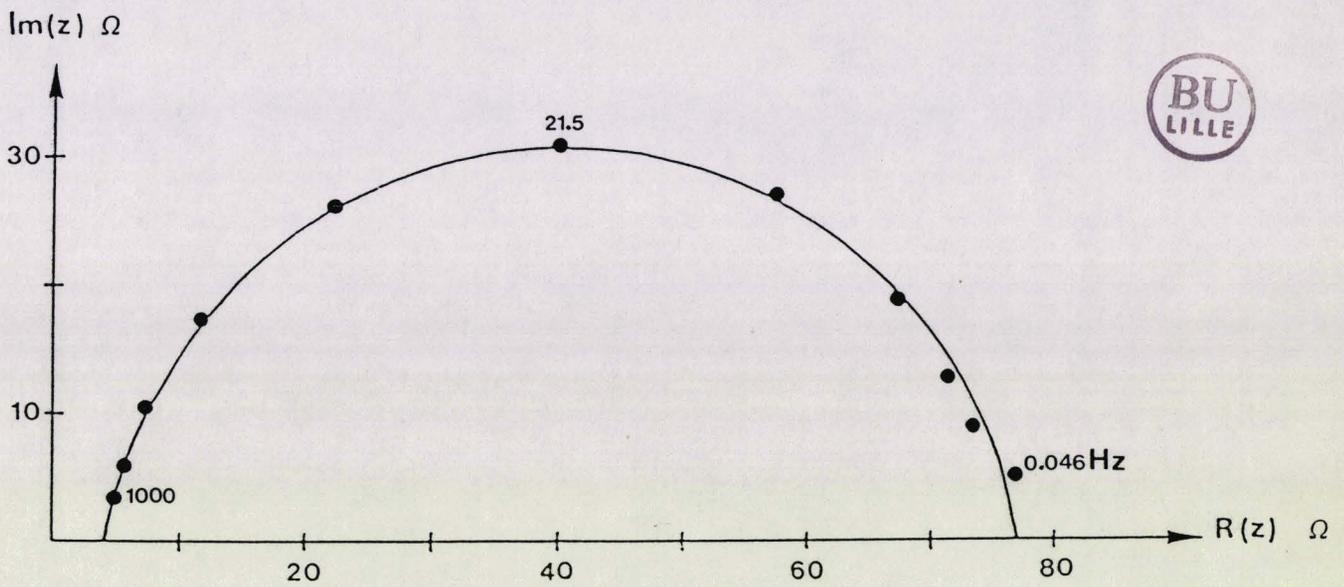


FIGURE III. 51 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = - 300 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu H_2SO_4 1N à 30°C désaéré.

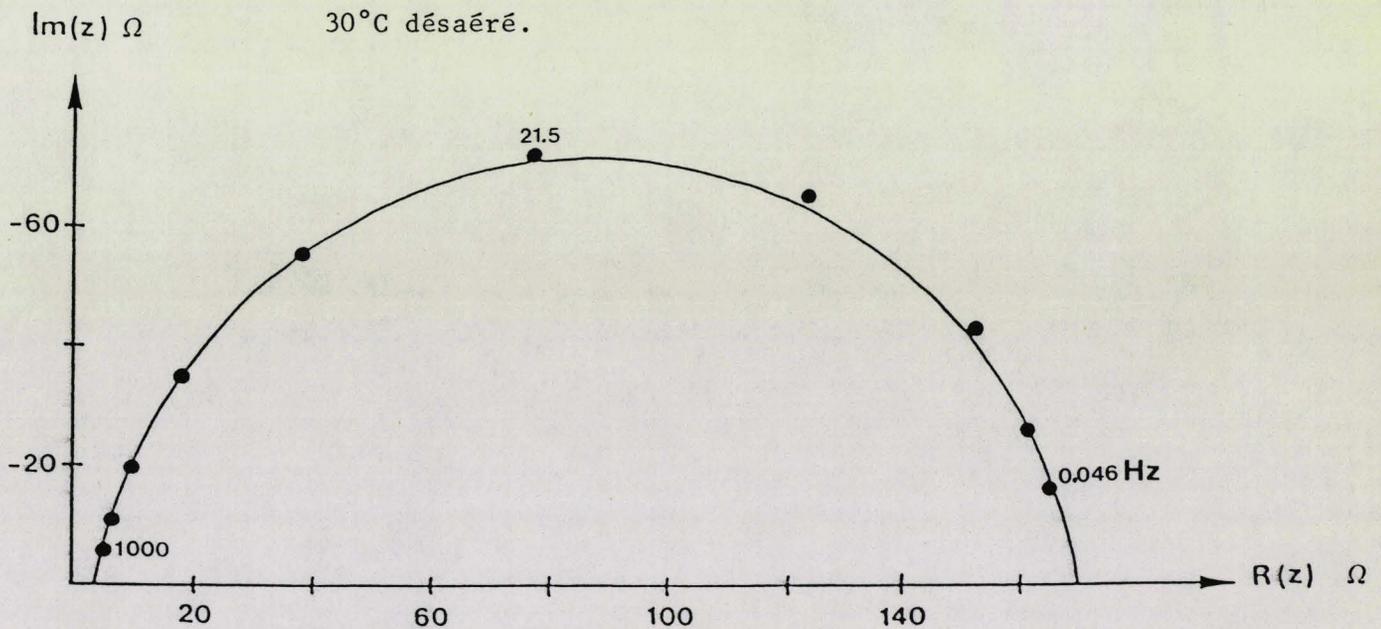


FIGURE III. 52 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = - 300 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu H_2SO_4 1N à 30°C

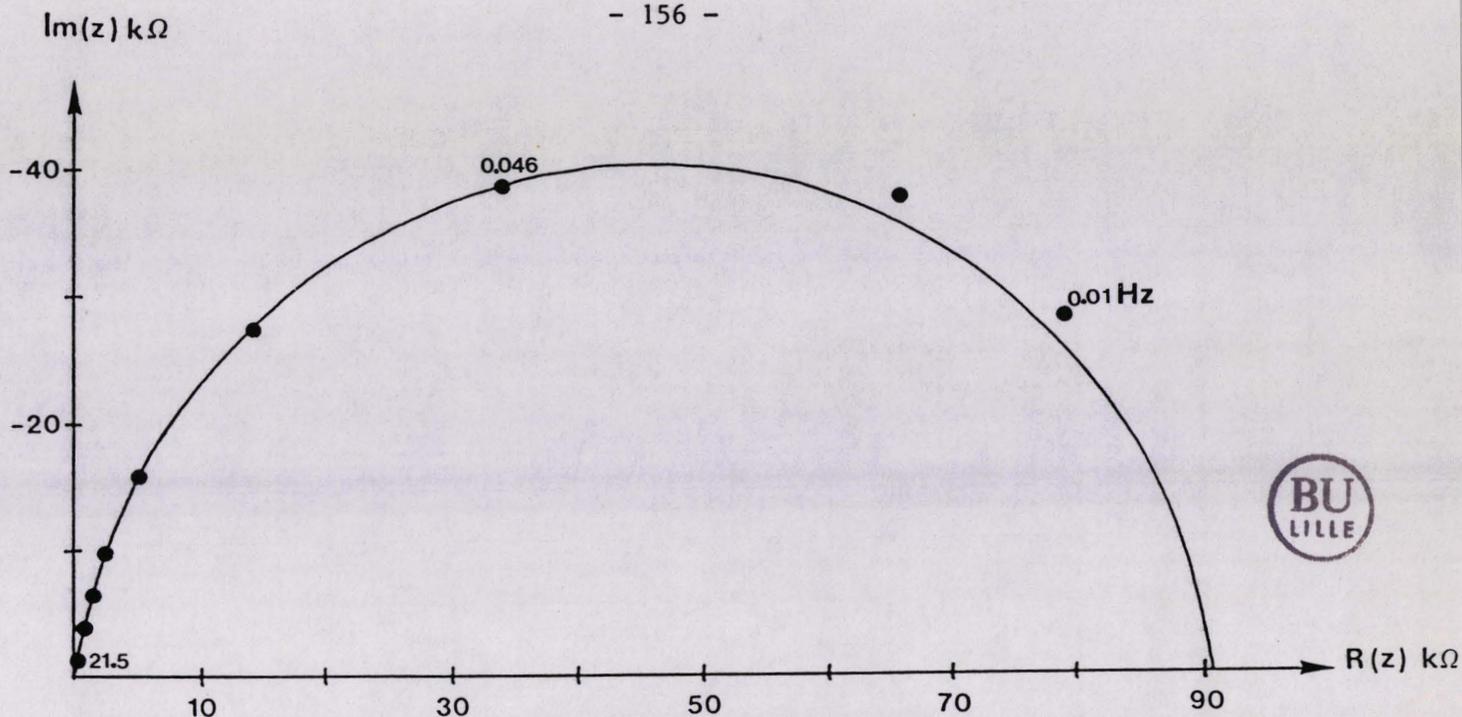


FIGURE III.53 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - Ti après 5h de polarisation à $E = + 650 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu H_2SO_4 1N à 30°C désaéré.

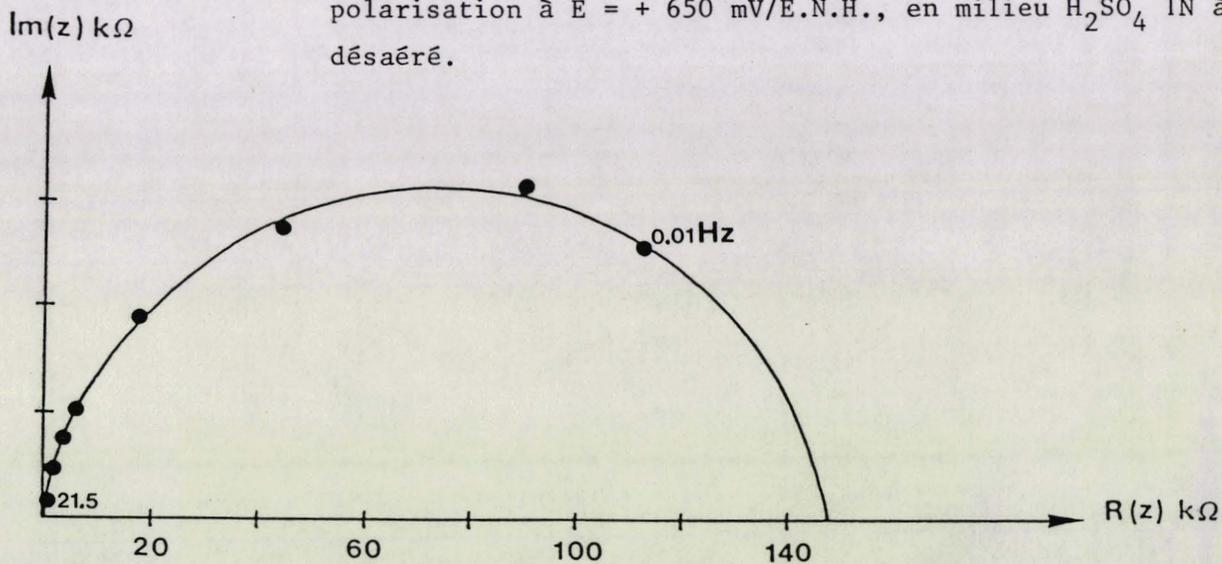


FIGURE III.54 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = + 650 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu H_2SO_4 1N à 30°C désaéré.

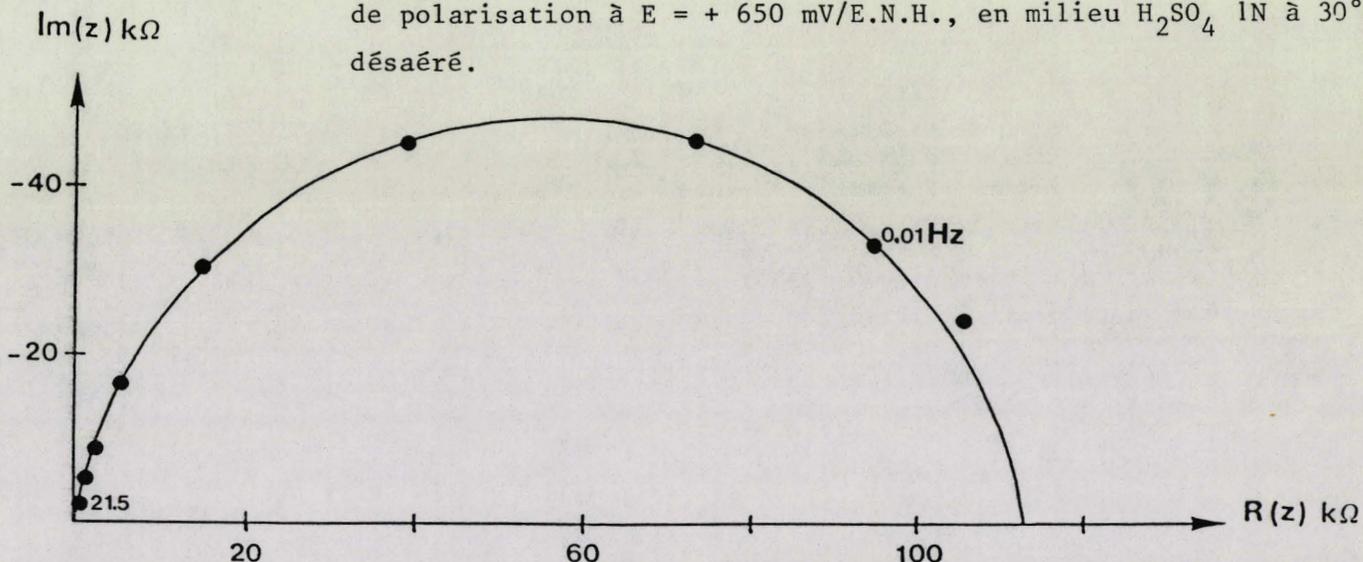


FIGURE III.55 - Diagramme d'impédance de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni - Ti après 5h de polarisation à $E = + 650 \text{ mV/E.N.H.}$, en milieu H_2SO_4 1N à 30°C

CONCLUSION

La technique de mesure d'impédance nous a permis de relier R_t et I_{corr} au potentiel de corrosion, sans faire appel aux pentes β_a et β_c des droites de Tafel, mais aux résistances de transfert anodique et cathodique fournies également par les mesures de l'impédance de part et d'autre de E_{corr} . Il faudrait particulièrement noter la possibilité d'utiliser R_t en présence d'un contrôle mixte par la diffusion, situation souvent rencontrée pour la réduction de l'oxygène.

Le suivi de mesure d'impédance en fonction du potentiel a mis en évidence l'évolution du comportement anodique des aciers inoxydables ferritiques 29 Cr - 4 Mo - (0 à 4) Ni, en termes de résistance à la corrosion en milieu HCl. Ceci est un avantage par rapport à la méthode de polarisation potentiostatique (intensité - potentiel).

Nous pouvons conclure que l'alliage 29 Cr - 4 Mo possède une très bonne résistance à la corrosion en milieu HCl 1N, suivi de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni, alors que l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni est inutilisable dans ce milieu.

L'addition du nickel augmente la résistance de transfert de charges en milieu H_2SO_4 1N et la réduit en milieu HCl 1N, ainsi que l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni représente un compromis intéressant pour les deux milieux H_2SO_4 1N et HCl 1N.

- (1) M. KEDDAM, thèse Paris 1968
- (2) P. JANSSEN BENNYNCK, M. PIENS
Progress in Organic Coatings, 7, 1979, 113-139.
- (3) A.J. BARD, L.R. FAULKNER
"Electrochimie : Principes, méthodes et applications".
- (4) P. DELAHAY
"New Instrumental Methods in Electrochemistry"
Wiley-Interscience, New-York, 1954.
- (5) M. SLUYTERS-REHBACH, J.H. SLUYTERS
Electroanalytical Chemistry, 4, 1970, 1.
- (6) D.C. GRAHAME
J. Electrochem. Soc., 99, 1952, C 370.
- (7) L. POSPISIL, R. DE LEVIE
J. Electroanal. Chem., 22, 1969, 227.
- (8) H. MOREIRA, R. DE LEVIE
J. Electroanal. Chem., 29, 1971, 353 ; 35, 1972, 103.
- (9) K. HLADKY, L.M. CALLOW, J.L. DAWSON
British Corrosion Journal, vol. 15, 1, 1980, 20-25.
- (10) B.D. CAHAN, C.T. CHEN
J. Electrochem. Soc., vol. 129, 3, 1982, 474-480.
- (11) F. MANSFELD, The polarization resistance technique for measuring corrosion currents, "Advances in corrosion science and technology", vol.6, 163, 1976.
- (12) I. EPELBOIN, M. KEDDAM, H. TAKENOUTI
"Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion" J. Applied Electrochemistry 2, 1972, 71-79.
- (13) M. STERN, A.L. GEARY
J. Electrochem. Soc., 104, 1957, 56.
- (14) C. GABRIELLI, thèse Paris 1973.
- (15) P.D. ARMSTRONG, M. HENDERSON, H.R. THIRSK
J. Electroanal. Chem., 35, 1972, 119-128.

C H A P I T R E I V

ANALYSES DES COUCHES DE PASSIVATION

PAR SPECTROSCOPIES XPS ET AES

IV.I. LA SPECTROSCOPIE DES PHOTOELECTRONS X (XPS)

IV.I.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) consiste à analyser l'énergie cinétique des électrons émis par le matériau irradié par un faisceau de RX. En effet, conformément au principe de conservation de l'énergie, l'énergie cinétique $E_{C_{X,i}}$ d'un photoélectron provenant du niveau i d'un élément X satisfait, en première approximation, à la relation :

$$E_{C_{X,i}} = h\nu - E_{L_{X,i}} \quad [1]$$

où

$E_{C_{X,i}}$: Energie cinétique du photoélectron émanant de la couche i du matériau X.

$h\nu$: Energie des photons incidents (RX)

$E_{L_{X,i}}$: Energie de liaison du photoélectron (X,i)

L'énergie des photons incidents (RX) permet d'analyser tous les électrons dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$.

IV.I.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un LEYBOLD-HERAEUS (LH10). Il se compose d'une source de rayons X (raie Al $K\alpha_{12}$ 1486,6 eV), d'un analyseur d'énergie (de type hémisphérique), d'un système de détection et d'acquisition et d'un système de pompage. Le schéma de principe est reporté sur la figure (IV.1).

Les caractéristiques techniques des différents constituants du spectromètre ont été décrites dans les thèses de P. DUFRESNE (1) et A. D'HUYSSER (2).

IV.I.3. Analyse qualitative

L'énergie des RX utilisés en XPS, de 1 500 eV environ, permet d'atteindre les niveaux de cœur dont l'énergie de liaison est caractéristique d'un atome donné. La XPS est donc capable d'analyser tous les éléments sauf H et He.

Le spectre électronique d'un alliage superferritique Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni est reporté sur la figure (IV.2). Il comporte des pics principaux correspondants à des électrons issus des niveaux énergétiques de tous les éléments constituant l'échantillon. Ces pics peuvent être singulets (O_{1s} , C_{1s} ou doublets ($Ni_{2p_{1/2,3/2}}$ - $Fe_{2p_{1/2,3/2}}$ - $Cr_{2p_{1/2,3/2}}$ - $Mo_{3d_{3/2,5/2}}$), ces derniers provenant d'une levée de dégénérescence des niveaux par couplage L-S. Certaines raies sont accompagnées d'un pic "satellite" ($Ni_{2p_{1/2}}$, $Ni_{2p_{3/2}}$) situé du côté des basses énergies cinétiques par rapport au pic principal. Chaque pic est accompagné d'un fond continu croissant dû aux électrons ayant perdu une partie de leur énergie cinétique par des chocs inélastiques dans l'échantillon. Enfin, on observe des pics d'électrons Auger dont l'énergie cinétique est indépendante de l'énergie incidente $h\nu$.

IV.I.4. Détermination de l'énergie de liaison (E.L.)

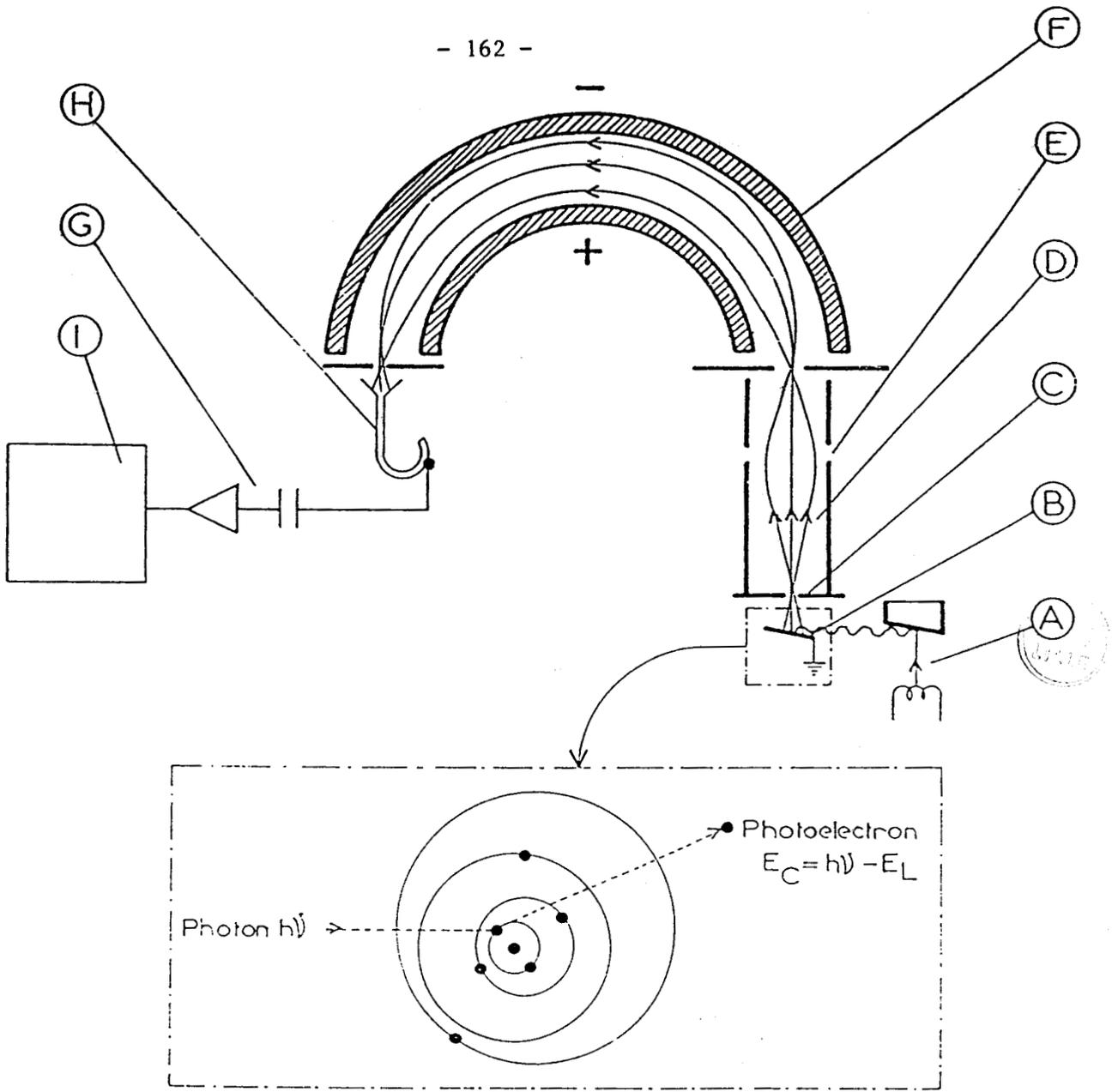
D'après la relation [1], l'énergie de liaison $E_{L_{x,i}}$ est déterminée, si on connaît $E_{C_{x,i}}$ et $h\nu$. En réalité, cette relation doit être complétée en tenant compte de la fonction d'extraction du spectromètre ϕ_{sp} (3).

$$E_{C_{x,i}} = h\nu - E_{L_{x,i}} - \phi_{sp} \quad [2]$$

La fonction ϕ_{sp} peut être évaluée, à priori, avec un étalon convenable, par l'intermédiaire d'un niveau énergétique caractéristique - par exemple $Au_{4f_{7/2}}$ ou C_{1s} - . Cependant, cette détermination reste délicate à cause du phénomène d'effet de charge, non reproductible, se produisant sur des échantillons isolants ou semi-conducteurs. Le potentiel, créé par les charges positives non compensées et provenant de la photoémission, ralentit les photoélectrons, ce qui déplace les pics vers des plus faibles énergies cinétiques.

Cette difficulté est parfois résolue en utilisant un élément de référence interne ou ajouté à l'échantillon et subissant donc le même effet de charge. Il existe trois méthodes basées sur ce principe :

- dépôt d'or sous forme d'ilôts métalliques à la surface de l'échantillon ($E_L(Au_{4f_{7/2}}) = 84,0 \text{ eV}$).
- utilisation du carbone de contamination, toujours présent dans le cas des appareils, utilisant des pompes à diffusion de vapeur d'huile (cas de LEYBOLD-HERAEU (LH 10). $E_L(C_{1s}) = 285 \text{ eV}$.
- utilisation d'un élément faisant partie de l'échantillon.

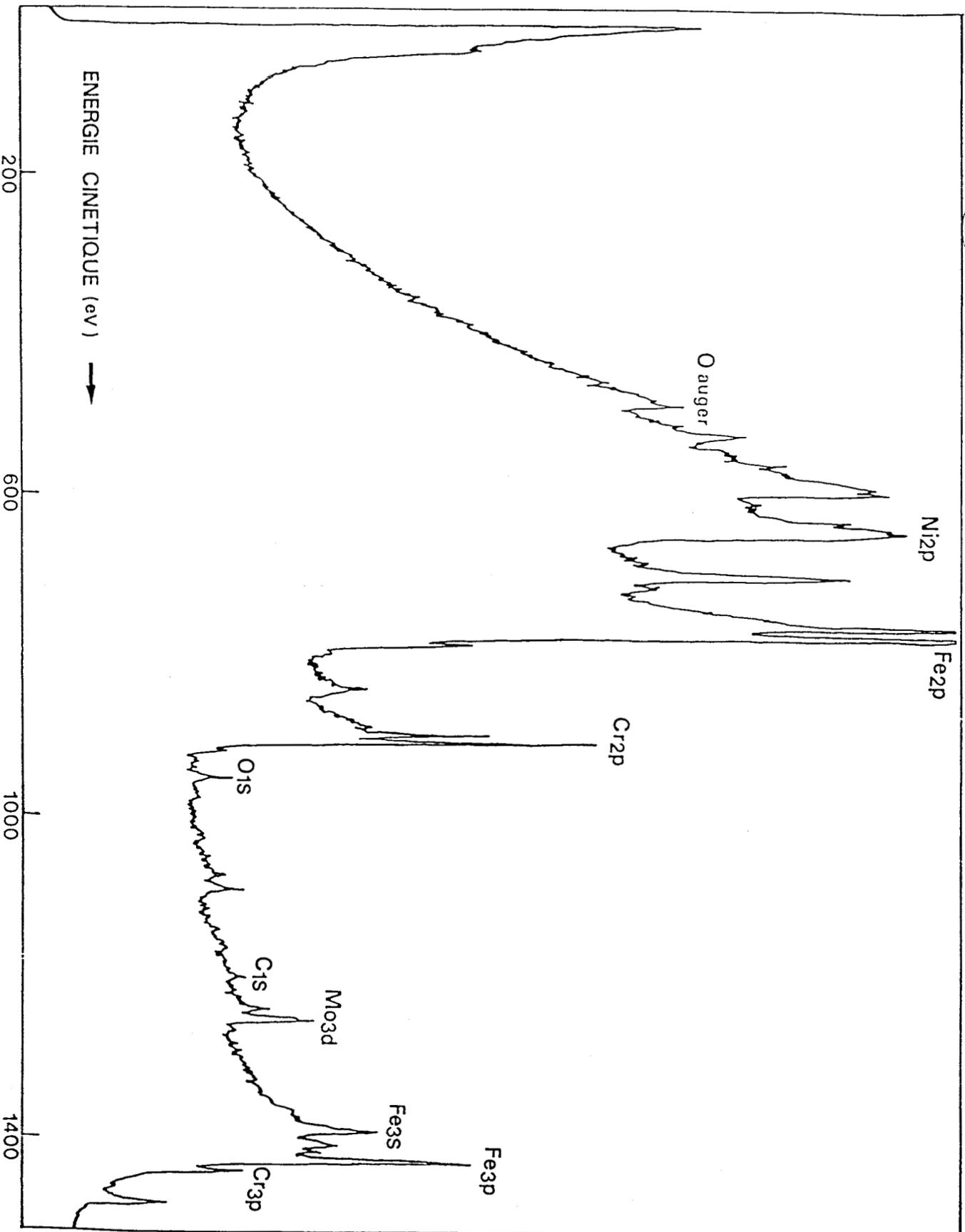


- (I) Enregistreur
- (H) Multiplicateur d'électrons
- (G) Amplification et comptage
- (F) Analyseur d'énergie
- (E) Lentille
- (D) Photoelectrons
- (C) Fente
- (B) Echantillon
- (A) Générateur de rayons X

Fig. IV.1

Principe et schéma
d'un spectromètre
de photoélectrons

Fig.IV.2 - Spectre photoélectronique dans le domaine d'énergie cinétique 0-1500 eV, de l'acier inoxydable 29Cr-4Mo-4Ni après bombardement ionique de 50 mn



Pour les alliages inoxydables, nous avons utilisé comme référence le pic C_{1s} à 285 eV.

D'après la relation [1] :

$$E_{L_{x,i}} = E_{C_{1s}} + 285 - E_{C_{x,i}}$$

Il faudra mesurer fréquemment $E_C(C_{1s})$ pour tenir compte de toute variation de l'effet de charge durant l'analyse.

IV.I.5. Analyse de surface

Le libre parcours moyen d'un photoélectron est la distance moyenne qu'il peut parcourir dans le solide entre deux chocs inélastiques. Cette distance est fonction de l'énergie cinétique de l'électron et de la nature du solide (4). Pour des électrons, dont l'énergie est comprise entre 0 et 1500 eV, de libre parcours moyen varie de 0,5 à 5 nm (5). La spectroscopie XPS est donc une technique d'analyse de surface, la profondeur d'analyse étant de quelques couches atomiques.

IV.I.6. Déplacement chimique

L'énergie de liaison des niveaux de cœur d'un atome dépend de son degré d'oxydation, de son environnement chimique immédiat et même dans certains cas, du type de site qu'il occupe. La spectroscopie XPS étant sensible à tout changement de l'énergie cinétique des photoélectrons (précision $\sim 0,1$ eV), elle rend compte de toutes les modifications subies par un élément donné.

Dans le cas du molybdène, par exemple, l'élément est facilement identifié dans un état oxyde (Mo^{6+} dans MoO_3) ou dans un autre état oxyde (Mo^{4+} dans MoO_2) ou dans un état intermédiaire qu'OLEFJORD (6) associe à de l'hydroxyde. De même, pour le nickel, le cation Ni^{2+} dans des oxydes ou hydroxydes présente des déplacements chimiques assez importants par rapport au métal.

DUFFRESNE (1) a rassemblé les résultats de la littérature pour le nickel et a établi une échelle pour les énergies de liaison du nickel au niveau $Ni_{2p_{3/2}}$

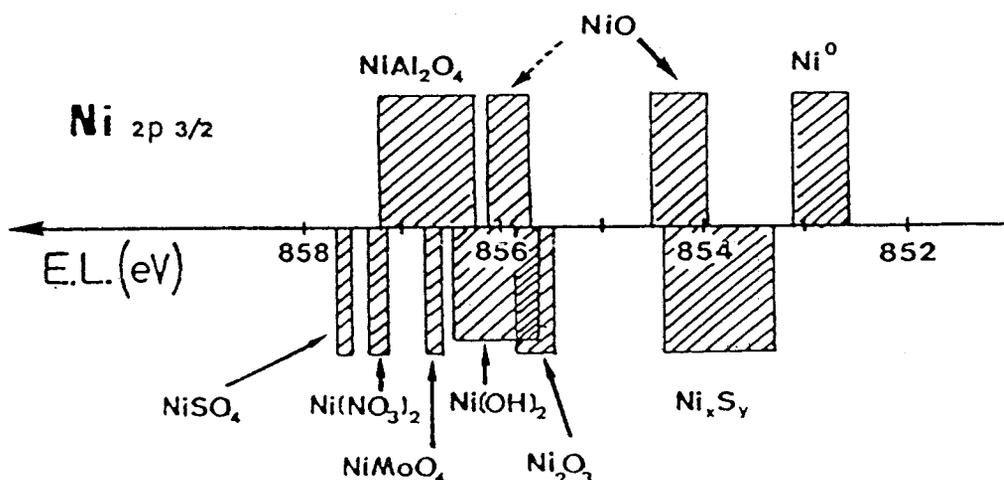


FIGURE IV.3. - Energies de liaison du nickel au niveau de Ni_{2p 3/2} (1)

IV.I.7. Expression de l'épaisseur de la couche d'oxyde

Le film d'oxyde d'épaisseur d_{ox} sera toujours supposé homogène et réparti uniformément à la surface du métal. L'intensité intégrale $I_{M^+,i}^{ox}$ des pics de photoélectrons d'un adsorbant s'exprime par la formule :

$$I_{M^+,i}^{ox} = \int_0^{d_{ox}} X.F.D_{M,i}^{ox} \cdot \sigma_{M,i}^o \cdot \exp(-z/\lambda_{M,i}^{ox}) dz \quad [3]$$

où les indices M et i désignent respectivement l'élément et le niveau atomique, X est le flux des photons X, D est la densité atomique de l'espèce chimique, σ est la section efficace différentielle de photoionisation. Le facteur F inclut divers paramètres instrumentaux : l'optique des électrons, la transmission de l'analyseur et les fonctions d'efficacité du détecteur. λ est la longueur d'atténuation des électrons.

Par intégration de l'équation [3], l'expression simplifiée de l'intensité d'un niveau spécifique d'ions M^+ dans un oxyde est :

$$I_{M^+}^{ox} = \alpha \cdot D_M^{ox} \cdot \sigma_M^{ox} \cdot \lambda_M^{ox} (1 - \exp(-d_{ox}/\lambda_M^{ox})) \exp(-dc/\lambda_M^{ox}) \quad [4]$$

Dans les mêmes conditions, l'intensité I_M des pics de photoélectrons du substrat traversant la couche d'oxyde d_{ox} , est donnée par :

$$I_M = \int_{d_{ox}}^{\infty} X.F.D_M^{met} \cdot \sigma_M^{met} \exp(-z/\lambda_M^{ox}) dx$$

Par intégration, l'expression devient :

$$I_M = \alpha \cdot D_M^{met} \cdot \sigma_M^{met} \cdot \lambda_M^{met} \exp(-(d_{ox} + d_C)/\lambda_M^{ox}) \quad [5]$$

où d_{ox} : épaisseur de la couche d'oxyde (couche de passivation)
et d_C : épaisseur de la couche de contamination par le carbone.

L'épaisseur d_{ox} est obtenue en faisant le rapport des deux équations [4] et [5],

$$\frac{I_{M^+}^{ox}}{I_M} = \frac{D_M^{ox} \cdot \sigma_M^{ox} \cdot \lambda_M^{ox} (1 - \exp(-d_{ox}/\lambda_M^{ox}))}{D_M^{met} \cdot \sigma_M^{met} \cdot \lambda_M^{met} \cdot \exp(-d_{ox}/\lambda_M^{ox})} \quad [6]$$

$$\frac{I_{M^+}^{ox}}{I_M} = K (\exp(d_{ox}/\lambda_M^{ox}) - 1) \text{ avec } K = \frac{D_M^{ox} \cdot \sigma_M^{ox} \cdot \lambda_M^{ox}}{D_M^{met} \cdot \sigma_M^{met} \cdot \lambda_M^{met}}$$

d'où l'expression de d_{ox} :

$$d_{ox} = \lambda_M^{ox} \ln \left(\frac{I_{M^+}^{ox}/I_M + K}{K} \right) \quad [7]$$

IV.I.8. Expression du libre parcours moyen des photoélectrons : λ

Les valeurs du libre parcours moyen des photoélectrons sont obtenues à partir des expériences de SEAH (7).

$$\lambda_M^{\text{met}} = \frac{538}{E^2} + 0,41 a(aE)^{1/2} \text{ pour un élément pur} \quad [8]$$

$$\lambda_M^{\text{ox}} = \frac{2170}{E^2} a + 0,72 a (aE)^{1/2} \text{ pour une couche d'oxyde} \quad [9]$$

avec $a = \sqrt[3]{\frac{10^{24}M}{\rho Nn}}$ = épaisseur de la monocouche atomique

et,

M : masse molaire ou atomique

ρ : densité atomique en kg/m^3

N : nombre d'Avogadro = $6,02 \cdot 10^{23}$

n : nombre d'atomes dans la molécule

a est exprimé en nm de même que λ_M^{met} et λ_M^{ox}

Nous avons appliqué ces 2 formules à nos propres échantillons pour calculer les libres parcours moyens des différents éléments de l'alliage Fe, Cr, Mo et Ni et il s'est avéré que les valeurs trouvées sont un peu élevées. Nous avons donc retenu la formule donnée par B. BROX et I. OLEFJORD (6) dont l'expression de la longueur d'atténuation λ des électrons est discutée en détail par FADLEY (8) et POWELL (9).

Tableau IV.1

| | Fe _{2p} | | Cr _{2p} | | Ni _{2p} | | Mo _{3d} | |
|-----------|------------------|----|------------------|----|------------------|----|------------------|----|
| | Met | OX | Met | OX | Met | OX | Met | OX |
| λ | 11 | 15 | 12 | 16 | 10 | 13 | 15 | 20 |

IV.I.9. Calculs de σ_M^{met} , σ_M^{ox} et D_M^{met} , D_M^{ox}

a) $\sigma_{M,i}^{met}$, $\sigma_{M,i}^{ox}$

En première approximation, nous pouvons admettre qu'il n'y a pas de différence appréciable entre la section efficace différentielle d'ionisation des atomes i du film d'oxyde et celle des atomes i du substrat, donc $\sigma_{M,i}^{met} = \sigma_{M,i}^{ox}$.

Les valeurs de σ calculées par SCOFIELD (10) doivent être corrigées d'un facteur d'asymétrie. Elles sont données pour les éléments C_{1s} , O_{1s} , $S_{2p_{1/2,3/2}}$, $Fe_{2p_{1/2,3/2}}$, $Cr_{2p_{1/2,3/2}}$, $Ni_{2p_{1/2,3/2}}$ et $Mo_{3d_{3/2,5/2}}$.

$$\sigma_{C_{1s}} = 1$$

$$\sigma_{O_{1s}} = 2,93$$

$$\sigma_{2p_{1/2,3/2}} = 1,68$$

$$\sigma_{Fe_{2p_{1/2,3/2}}} = 16,42$$

$$\sigma_{Cr_{2p_{1/2,3/2}}} = 11,67$$

$$\sigma_{Ni_{2p_{1/2,3/2}}} = 22,18$$

$$\sigma_{Mo_{3d_{3/2,5/2}}} = 9,50$$

b) D_M^{met} , D_M^{ox}

$$D_{Fe}^{met} = 7,86 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{et } D_{Fe}^{ox} (Fe_2O_3) = 3,66 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{Cr}^{met} = 7,20 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{et } D_{Cr}^{ox} (Cr_2O_3) = 3,56 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{Ni}^{met} = 8,90 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{et } D_{Ni}^{ox} (NiO) = 5,85 \text{ g/cm}^3$$

$$D_{Mo}^{met} = 10,20 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{et } D_{Mo}^{ox} (MoO_3) = 3,07 \text{ g/cm}^3$$

IV.I.10. La composition des spectres.

La profondeur analysée par X.P.S. est d'environ 5 nm, donc supérieure à l'épaisseur des couches d'oxyde. La différence entre les énergies cinétiques des photoélectrons, émis par les atomes de l'oxyde et ceux de la matrice sous-jacente, permet, au prix d'un travail assez lourd de décomposition spectrale, de séparer les signaux issus de l'oxyde et de la matrice. A l'aide des coefficients de sensibilité, des valeurs semi-empiriques des libres parcours moyens des photoélectrons, des énergies de liaison des pics et des largeurs à mi-hauteur, il est alors possible de déduire les proportions d'ions métalliques et oxydes dans le film ainsi que son épaisseur. Néanmoins, l'épaisseur du film n'a pu être confirmée par d'autres méthodes d'étalonnage et les présents résultats doivent être pris comme un ordre de grandeur.

Pour illustrer cette décomposition spectrale, nous présentons le cas de l'élément molybdène dans un acier Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - Ti traité dans NaCl 2M à 70°C (fig.IV.4).

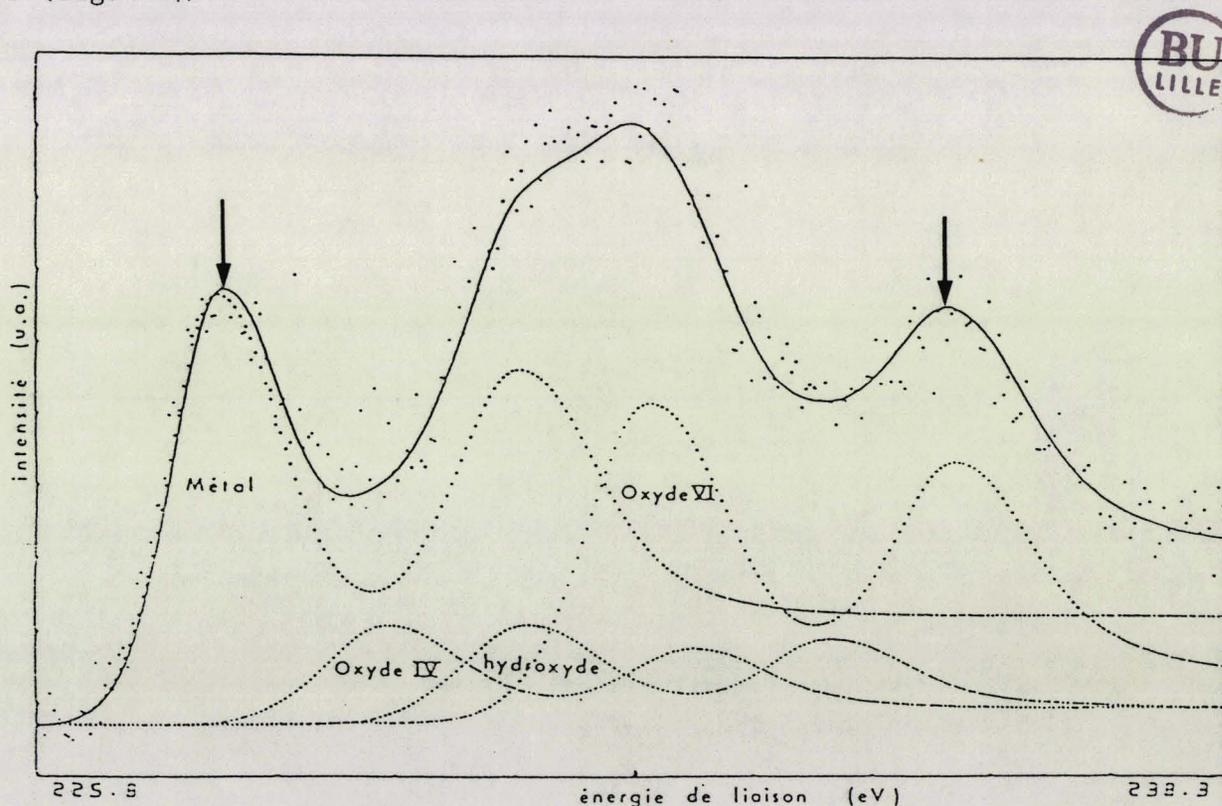


FIGURE IV.4

Décomposition du double pic Mo_{3d} dans le cas d'un acier Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - Ti traité dans NaCl 2M à 70°C (11)

IV.I.11. Calcul de la composition du film d'oxyde

Le nombre de photoélectrons provenant de l'élément M, dans une couche d'épaisseur dx, à la profondeur x, est relié au nombre de centres émetteurs par la relation simplifiée :

$$dI_{M,i} = F \sigma_{M,i} N_M T \exp(-x/\lambda_M) dx \quad [10]$$

où

F : Flux de photons incidents

$\sigma_{M,i}$: Section de capture (ou probabilité d'émission d'un photoélectron de l'élément M) du niveau i de l'élément M.

N_M : Nombre de centres émetteurs M par unité de volume.

T : Facteur de transmission du spectromètre.

λ_M : Libre parcours moyen du photoélectron M.

Pour un matériau infiniment épais, x varie de 0 à ∞

$$I_{M,i} = F \cdot \sigma_{M,i} \cdot N_M \cdot T \cdot \lambda_M \quad [11]$$

D'après (12), les variations de λ avec l'énergie cinétique sont de la forme :

$$\lambda_M(E) = a E^n \quad \text{avec } 0,5 \leq n \leq 0,77 \text{ et } a = 0,44$$

D'autre part, pour le spectromètre LEYBOLD-HERAEUS (LH 10), le facteur de transmission est proportionnel à E, $T(E) = bE$ (3).

$$\text{On a donc } I_{M,i} = F \cdot K \cdot \sigma_{M,i} \cdot N_M \cdot E_{CM,i}^{(1+n)} \quad [12]$$

avec $K = ab$

Pour un même matériau, le facteur de proportionnalité K est le même pour deux signaux différents, de sorte que l'on peut établir le rapport des intensités pour 2 éléments :

$$\frac{I_{M,i}}{I_{N,j}} = \frac{\sigma_{M,i}}{\sigma_{N,j}} \cdot \frac{N_M}{N_M} \cdot \frac{E_{CM,i}^{(1+n)}}{E_{CN,j}^{(1+n)}} \quad [13]$$

IV.II. ANALYSE DES COUCHES PASSIVES FORMÉES SUR DES ACIERS INOXYDABLES

SUPERFERRITIQUES AU MOLYBDÈNE : INFLUENCE DU NICKEL EN MILIEU H_2SO_4 1 N

Les aciers inoxydables superferritiques au molybdène (Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - Ti) sont connus pour leur résistance à la formation de piqûres. Deux paramètres peuvent jouer sur cette formation : la qualité de la couche passive, de quelques nanomètres d'épaisseur, qui se forme naturellement en surface d'une part, et le nombre et la qualité des sites de piqûration (inclusions) d'autre part. L'influence d'éléments d'addition tels que Ti et Mo sur la population d'inclusions est généralement connue, mais peu d'études ont concerné jusqu'à maintenant le rôle de ces éléments dans la couche passive.

Dans cette partie, nous nous intéressons essentiellement à l'influence d'additions de nickel sur la composition des couches passives formées sur des aciers à 29 % de chrome et 4 % de molybdène. L'analyse effectuée par spectroscopie des photoélectrons X (XPS ou ESCA) et spectroscopie des électrons Auger (AES) permettent de comparer les teneurs d'ions métalliques et les épaisseurs des couches oxydées.

Deux nuances, Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - Ti et Fe - 29 % Cr - 4 % Mo - 4 % Ni - Ti sont étudiées. Les échantillons sont toujours polis, juste avant l'essai, au papier abrasif jusqu'au grade 1000, rincés à l'eau distillée, puis à l'alcool absolu, et enfin séchés à l'air.

IV.II.1. Analyse qualitative

a) Alliages non passivés

Les alliages préparés comme indiqué ci-dessus, sont introduits dans l'enceinte du spectromètre quelques minutes après la formation de la couche d'oxyde dans l'air, une pression de 10^{-8} Pa est obtenue sans étuvage. Les conditions opératoires sont notées sur chaque spectre expérimental.

Sur les spectres des alliages 29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni, nous relevons le pic important du carbone C_{1s} d'énergie ($E_L = 285$ eV) (fig.IV.5.b et c). La présence de cet élément est attribuée, dans ce cas, à la contamination par l'atmosphère pendant le polissage et le transfert (ex-situ). Le pic du carbone est réduit de façon importante après quelques bombardements ioniques de la surface.

Le signal de l'oxygène est constitué de 3 pics, celui de basse énergie de liaison ($E_L = 530$ eV) correspond à l'oxygène O^{2-} dans les oxydes Cr_2O_3 , MoO_3 et Fe_2O_3 , l'autre "noté OH^- " a la même valeur énergétique ($E_L = 531,5$ eV) que le pic d'oxygène dans $Cr(OH)_3$ et le troisième pic de H_2O ($E_L = 532,5$ eV) (fig.IV.6.b et c).

Les spectres du $Fe_{2p_{3/2}}$, $Cr_{2p_{3/2}}$, $Ni_{2p_{3/2}}$ et $Mo_{3d_{3/2,5/2}}$ sont constitués de deux pics, pour chaque élément, correspondant l'un à l'état oxydé dans le film superficiel et l'autre à l'état métallique dans le substrat de l'acier. Nous reprenons la discussion de chaque spectre en détail avec une comparaison parallèle des deux alliages.

Les spectres du fer des 2 alliages présentent trois états : Fe^0 , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Nous ne notons pas de différence appréciable entre ces 2 alliages, en ce qui concerne le rapport des états métal/oxyde (fig.IV.7. b et e).

Le chrome s'est oxydé en grande partie sous forme de Cr^{3+} , mais il existe encore en petite quantité à l'état métallique (fig.IV.8.b et e). On peut déjà constater que le chrome est l'élément majeur de la couche d'oxyde formée dans l'air.

Le molybdène n'a pas changé, il est toujours à son état Mo^0 , pour les deux alliages (fig.IV.9.b et e). Quant au nickel, nous n'avons pas réussi à le détecter.

b) Alliages passivés cathodiquement

Les deux alliages subissent une polarisation cathodique pendant 4h, dans la solution d'acide sulfurique de pH 1,7, désaéré, à 30°C, au potentiel imposé de $E = - 1025$ mV/E.S.S.

Le spectre du carbone C_{1s} présente un pic à $E_L = 285$ eV, la présence de cet élément est attribuée au carbone graphite (fig.IV.5.c et f). Les différences enregistrées sur la partie "haute énergie de liaison" du spectre C_{1s} sont dues certainement à la contamination des échantillons lors de leur préparation.

Le spectre de l'oxygène O_{1s} comporte 3 pics, celui de basse énergie de liaison ($E_L = 530$ eV) correspond à l'oxygène O^{2-} dans les oxydes Cr_2O_3 , MoO_2 et FeO , l'autre "noté OH^- " a la même valeur énergétique $E_L = 531,5$ eV) que le pic d'oxygène dans $Cr(OH)_3$, l'hydroxyde de molybdène, fer ou nickel. Le troisième pic de H_2O est à $E_L = 532,5$ eV. L'intensité XPS de l'oxygène total de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni est plus importante que celle de l'alliage sans nickel (fig. IV.6. c et f).

Le spectre du fer Fe_{2p} , de l'alliage 29 Cr - 4 Mo, présente deux états Fe^0 ($E_L = 707,6$ eV) et Fe^{2+} ($E_L = 710$ eV). Le pic du Fe^0 est prépondérant et l'intensité totale ($Fe^0 + Fe^{2+}$) est très faible par rapport à celle du même alliage non passivé. Quant au $Fe_{2p_{3/2}}$ de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni, il comporte en grande partie du Fe^{2+} ($E_L = 710$ eV) et Fe^{3+} ($E_L = 711,5$ eV) avec un petit pic du Fe^0 ; il y a une différence très appréciable entre les deux alliages. Mais il s'agit toujours d'une faible présence du fer en surface que se soit sous forme métal ou oxyde, en comparaison avec l'alliage non passivé (fig.IV.7. c et f). Le fer est alors dissous sélectivement dans l'électrolyte.

Le spectre du $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ de l'alliage 29 Cr - 4 Mo comporte 2 pics Cr^{3+} ($E_L=577$ eV). La partie oxyde est prédominante, et devient la seule composante qui constitue le spectre $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$, lors des additions du nickel. En effet, le $\text{Cr}_{2p_{3/2}}$ de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni est totalement oxydé, et le Cr^0 n'existe plus. L'intensité du Cr_{2p} total a nettement diminué par rapport à celle de la même nuance non passivé (fig.IV.8, c et f). Il s'agit donc d'une dissolution sélective du chrome dans l'électrolyte.

Le spectre du molybdène mesuré est l'état 3d. Il est constitué de deux pics $3d_{5/2}$ et $3d_{3/2}$ du métal séparés par un shift de 3,2 eV, et le doublet $3d_{5/2}$, $3d_{3/2}$ de l'état oxyde (fig.IV.9. c et f). Il est difficile d'obtenir l'état de valence exact de l'oxyde de molybdène. Pour cela nous avons procédé par une composition du spectre Mo_{3d} , analogue à celle des auteurs (). Le molybdène est présent en surface essentiellement sous forme de Mo^{4+} - $\text{Mo}^{4+}_{3d_{3/2}}$ ($E_L = 233,4$ eV), $\text{Mo}^{4+}_{3d_{5/2}}$ ($E_L = 230,2$ eV), Mo^0 ($\text{Mo}^0_{3d_{3/2}}$: 230,9 eV et $\text{Mo}^0_{3d_{5/2}}$: 227,7 eV) et $\text{Mo}^{6+}_{3d_{3/2}}$: 235 eV et $\text{Mo}^{6+}_{3d_{5/2}}$: 231,8 eV). Ceci est vrai pour l'alliage 29 Cr - 4 Mo. Tandis que le spectre de la nuance avec nickel est totalement sous forme d'oxyde de molybdène avec les deux composantes Mo^{4+} et Mo^{6+} (fig.IV. c et f). L'intensité XPS est très grande par rapport à celle de la même nuance non passivé. On peut dire que les ajouts du nickel favorisent l'apparition du molybdène en surface.

Le spectre XPS du $\text{Ni}_{2p_{3/2}}$ de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni présente un pic à $E_L = 857$ eV correspondant à $\text{Ni}(\text{OH})_2$ selon les résultats des auteurs, rassemblés par DUFRESNE (1), on observe aussi un petit pic à $E_L = 853,6$ eV, étant celui du nickel métal (fig. IV.10.c). La partie oxyde est prédominante et l'augmentation de l'intensité montre la présence importante du nickel en surface.

c) Alliages passivés anodiquement

Nous avons passivé les deux alliages 29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni dans un domaine de passivité complète et stable, de 0 mV/E.S.S. pendant 12h dans H_2SO_4 1N à 30°C. La procédure de préparation consiste à :

- un décapage cathodique préliminaire pour supprimer la couche d'oxyde formée dans l'air.

- un maintien de l'échantillon en corrosion libre pendant 15 minutes pour stabiliser le potentiel électrochimique de la surface.

- un maintien potentiostatique anodique au potentiel désiré.

La densité de courant de passivation obéit à une loi exponentielle en fonction du temps comme le montre la figure IV.11.

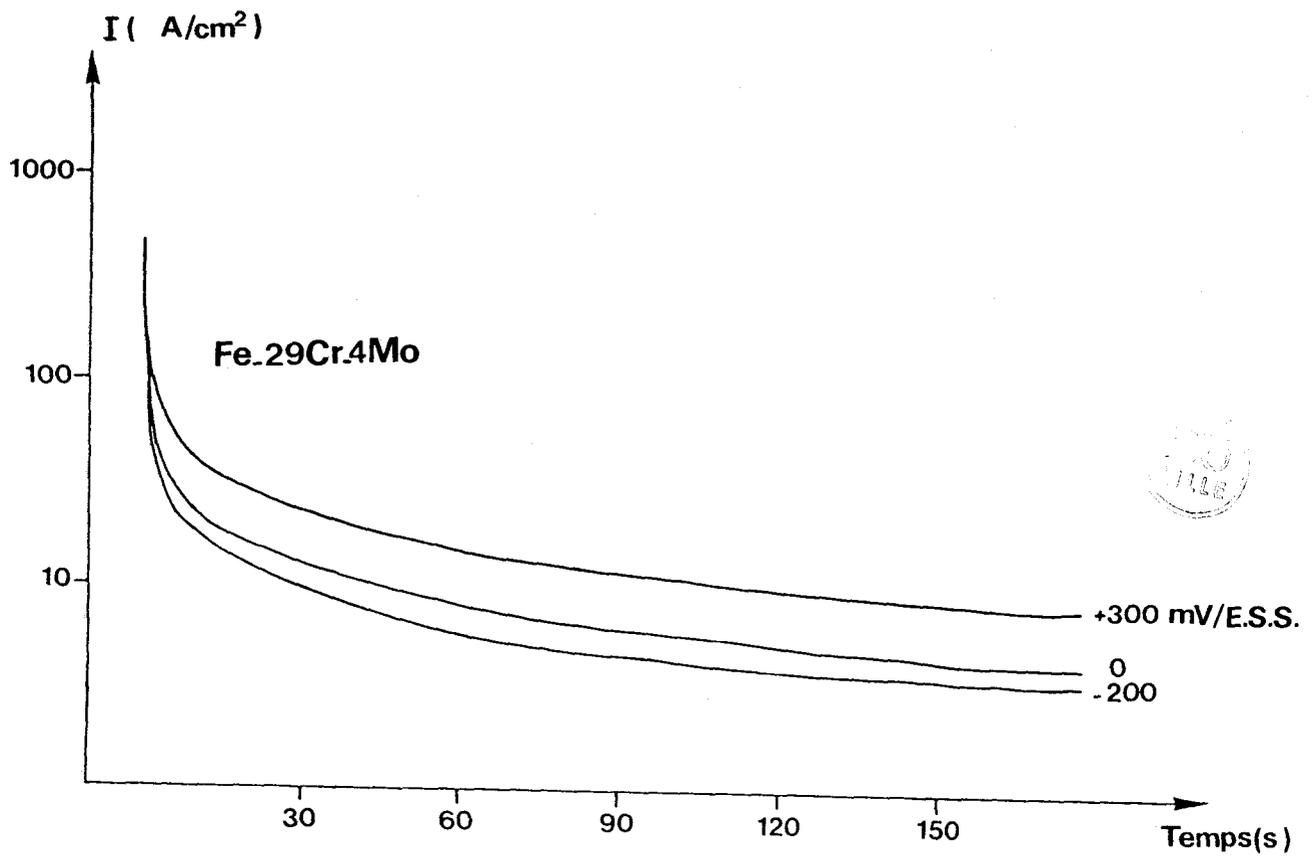


FIGURE IV.11.a. Variation de la densité de courant passif, par maintien potentiostatique, en fonction du temps de passivation anodique en milieu sulfurique (H_2SO_4 1N à $30^\circ C$) de l'alliage 29 Cr - 4 Mo

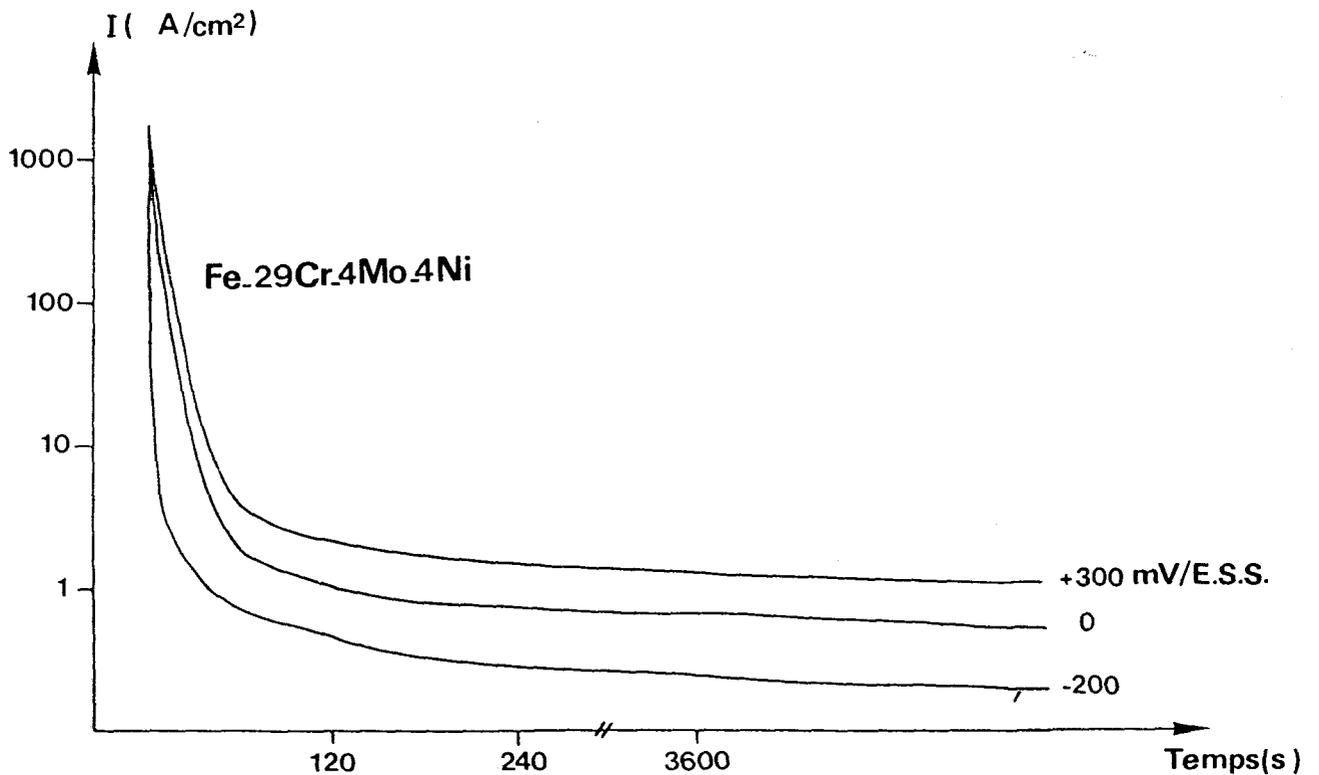


FIGURE IV.11.b. Variation de la densité de courant passif, par maintien potentiostatique, en fonction du temps de passivation anodique en milieu sulfurique (H_2SO_4 1N à $30^\circ C$) de l'alliage 29 Cr-4Mo-4Ni

Il a été montré par des études ESCA et spectroscopie d'électrons Auger, que le film passif formé sur les aciers inoxydables est enrichie en chrome, pour une exposition dans l'acide sulfurique (13,14), dans l'acide chlorhydrique (16), ou dans des environnements neutres chlorurés (15).

Le carbone C_{1s} mesuré dans les conditions citées ci-dessus est attribué au carbone graphite d'énergie de liaison $E_L = 285$ eV (fig.IV.5.a et d). Nous verrons en détail l'évolution de cet élément en fonction du temps de bombardement ionique dans la partie qui suit.

Le spectre de l'oxygène O_{1s} des deux alliages 29 Cr - 4 Mo et 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni est constitué des 3 composantes (fig. IV.6 . a et d) - O^{2-} d'énergie de liaison $E_L = 530$ eV.

- OH^- d'énergie de liaison $E_L = 531,5$ eV

- H_2O d'énergie de liaison $E_L = 532,5$ eV.

La composition de ce spectre est effectuée selon les auteurs ().

Le $Fe_{2p_{3/2}}$ des 2 alliages dans le film passif est sous forme de Fe^0 ($E_L = 707,6$ eV) , Fe^{2+} ($E_L = 710$ eV) et Fe^{3+} ($+ 711,5$ eV). La composante métallique est prédominante. L'intensité XPS du Fe_{2p} est très faible par rapport à celle de la même nuance non passivé (fig.IV.7. a et d).

Contrairement au fer, le chrome $Cr_{2p_{3/2}}$ existe en grande partie sous forme oxyde Cr^{3+} ($E_L = 577$ eV) probablement du Cr_2O_3 et $Cr(OH)_3$ et en petite proportion sous forme Cr^0 ($E_L = 574,6$ eV). Les spectres des deux alliages sont similaires (fig.IV.8. a et d).

Le spectre Mo_{3d} du molybdène se compose du Mo^0 , Mo^{4+} et Mo^{6+} . Les énergies de liaison sont respectivement : E_L^0 (227,7 ; 231 eV) , E_L^{4+} (230,2 ; 233,4 eV), E_L^{6+} (231,8 ; 235 eV). Les spectres des 2 alliages sont à peu près similaires (fig.IV.9.a et d). Il faut noter que les spectres Mo_{3d} contiennent des sulfates (S_{2s}). Pour faire cette correction et soustraire la quantité de S_{2s} du spectre Mo_{3d} , il faut tenir compte de la valeur expérimentale déterminée à partir des sulfates et sulfures $\frac{I(S_{2p})}{I(S_{2s})} = 1,60 \pm 0,05$.

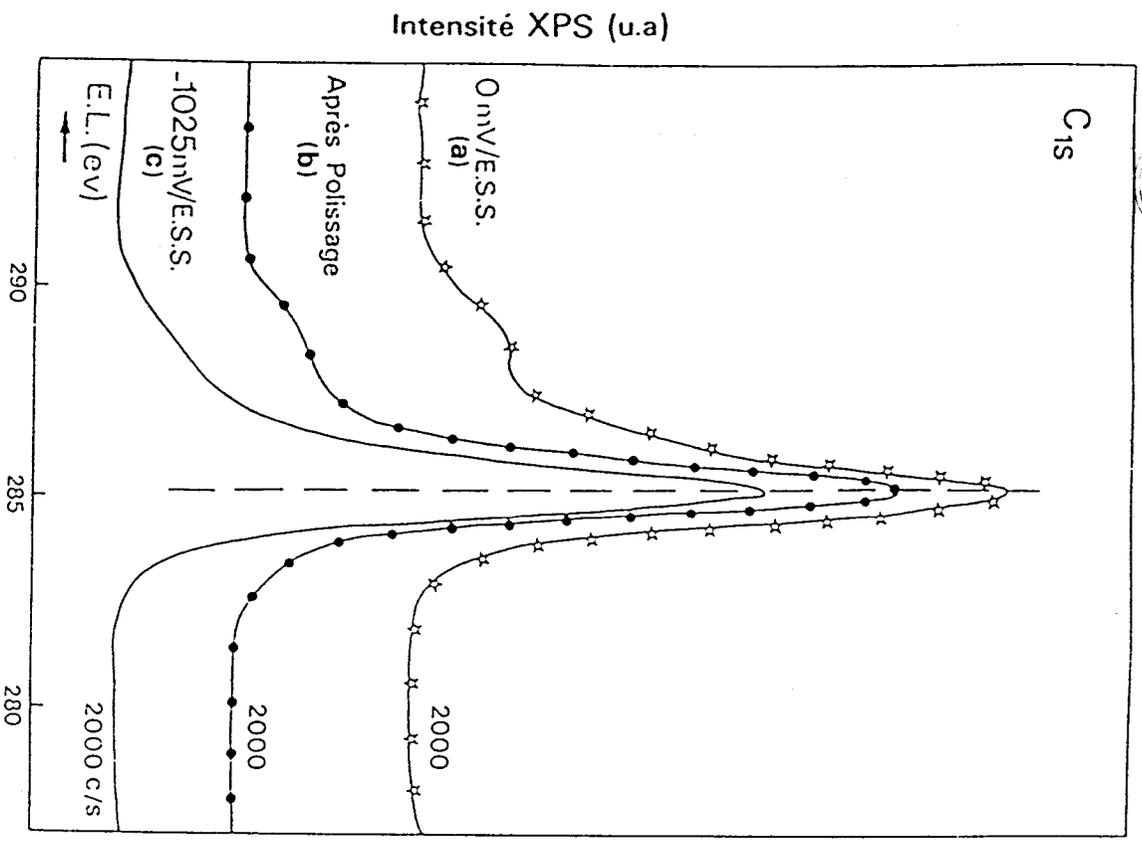
Donc, pour chaque spectre du molybdène il faut enlever la quantité $I(S_{2p})/1,60$.

Le spectre du nickel ayant une structure satellite n'a pas changé d'état. Il existe entièrement sous forme métal Ni^0 ($E_L = 853,6$ eV) (fig.IV.10.a et b).

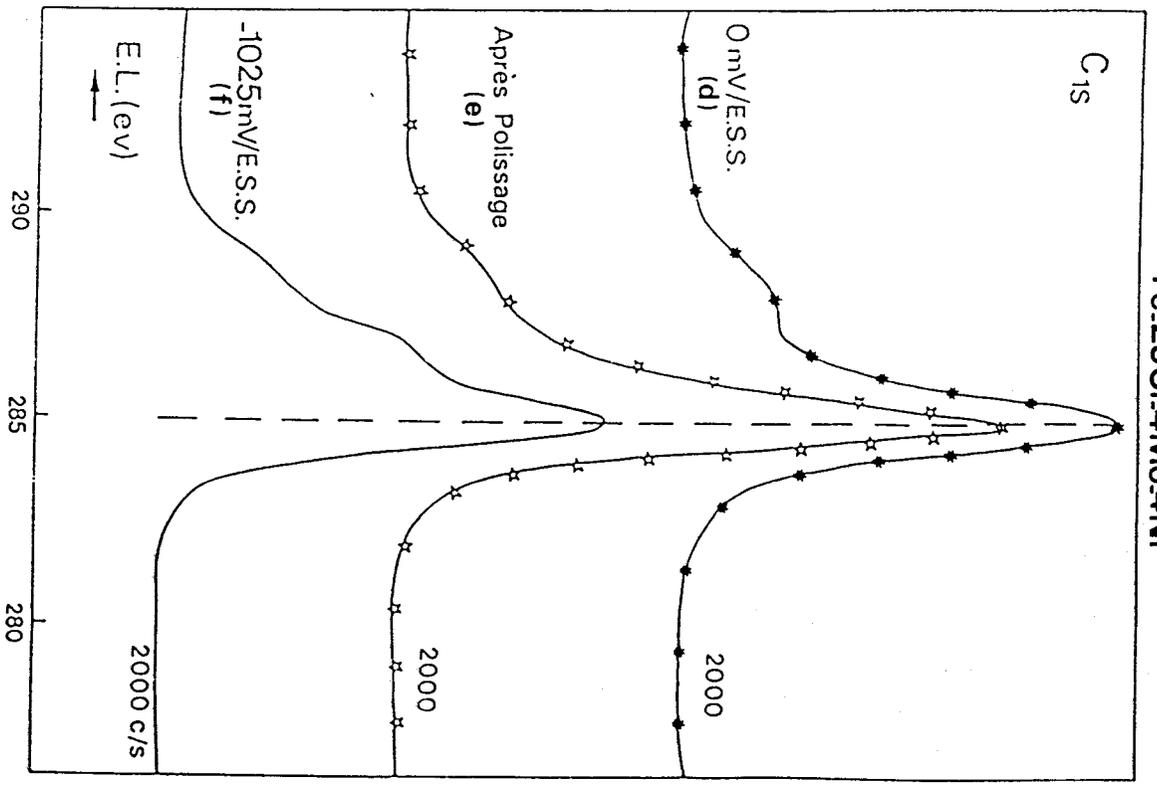


Fe.29Cr.4Mo

Fig. IV.5



Fe.29Cr.4Mo.4Ni

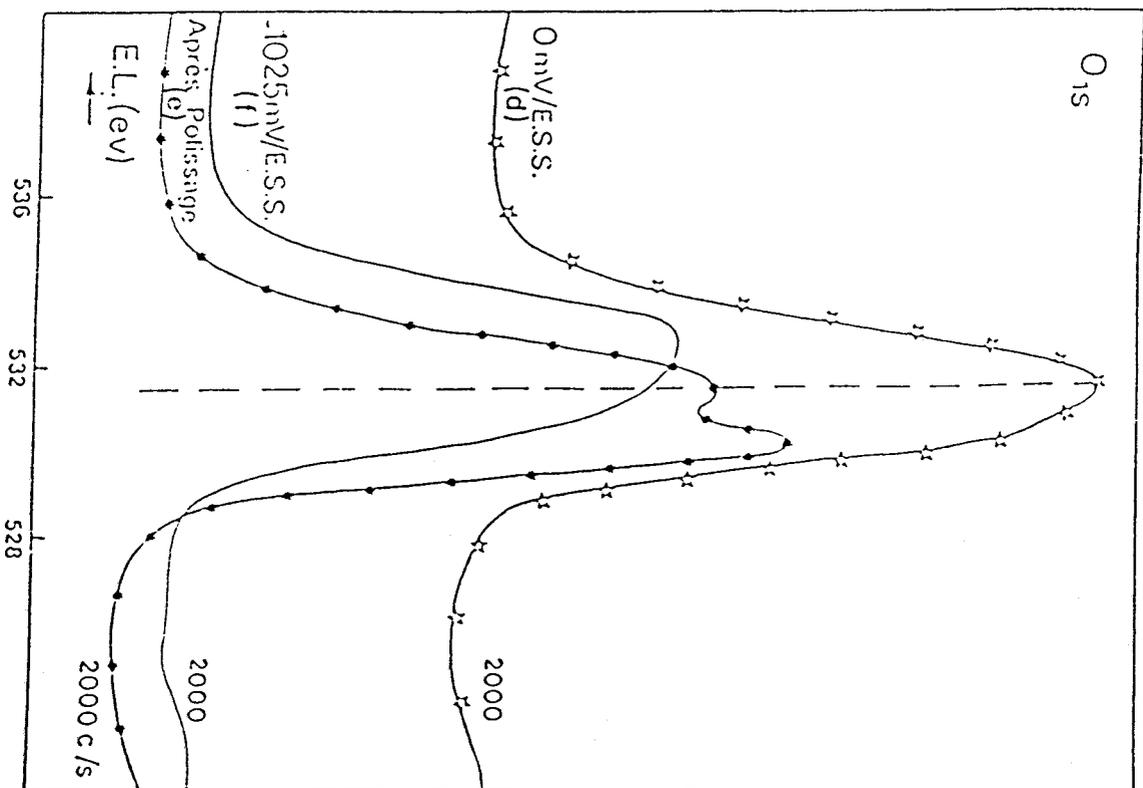
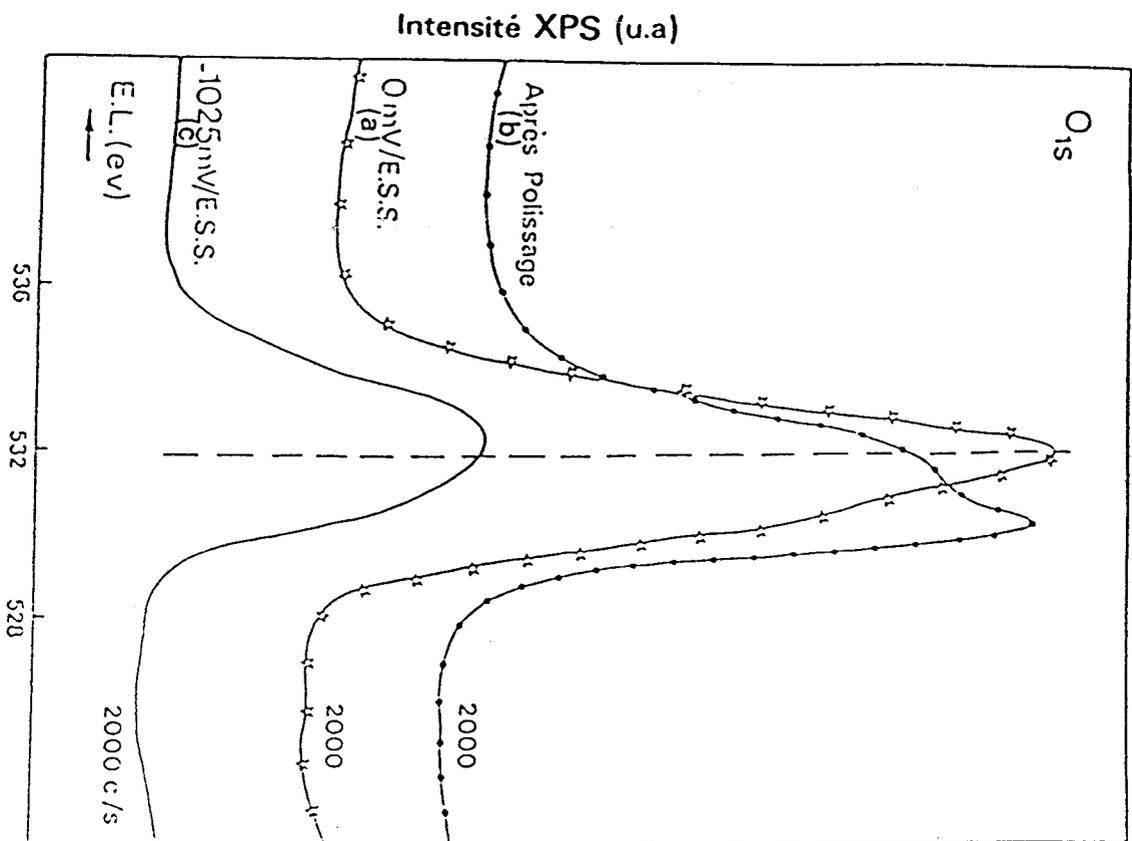




Fe.29Cr.4Mo

Fig. IV.6

Fe.29Cr.4Mo.4Ni

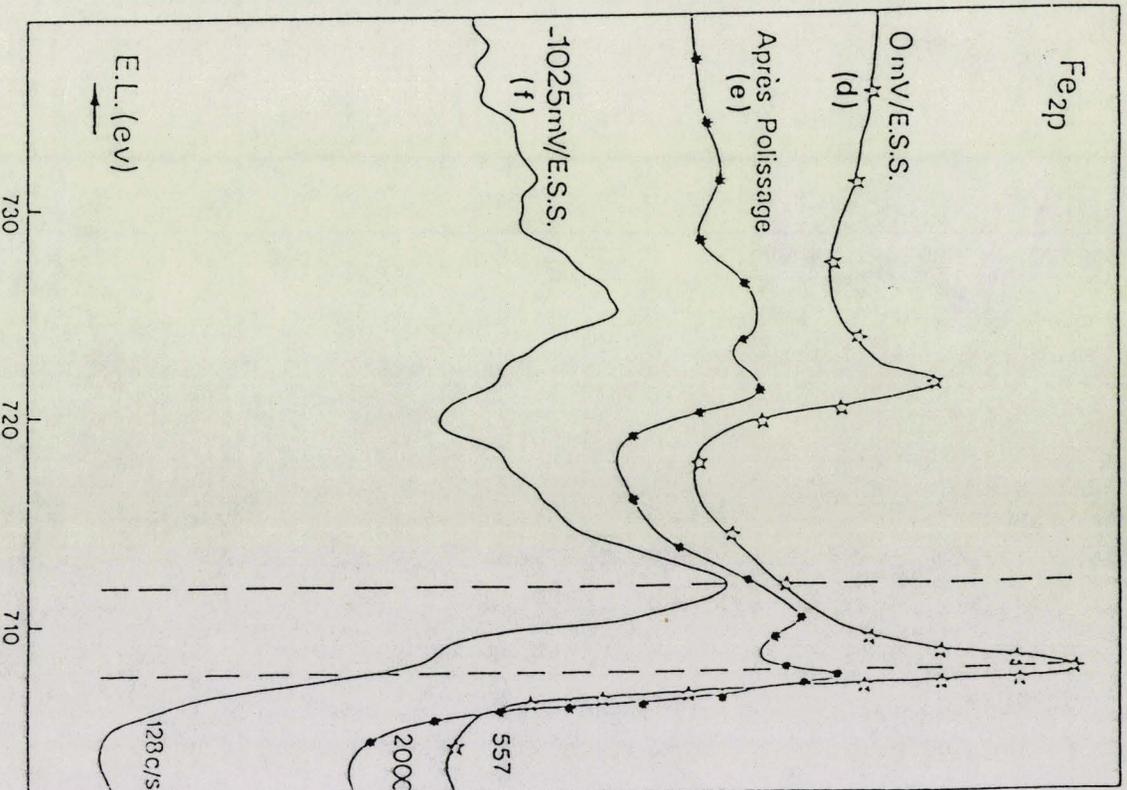
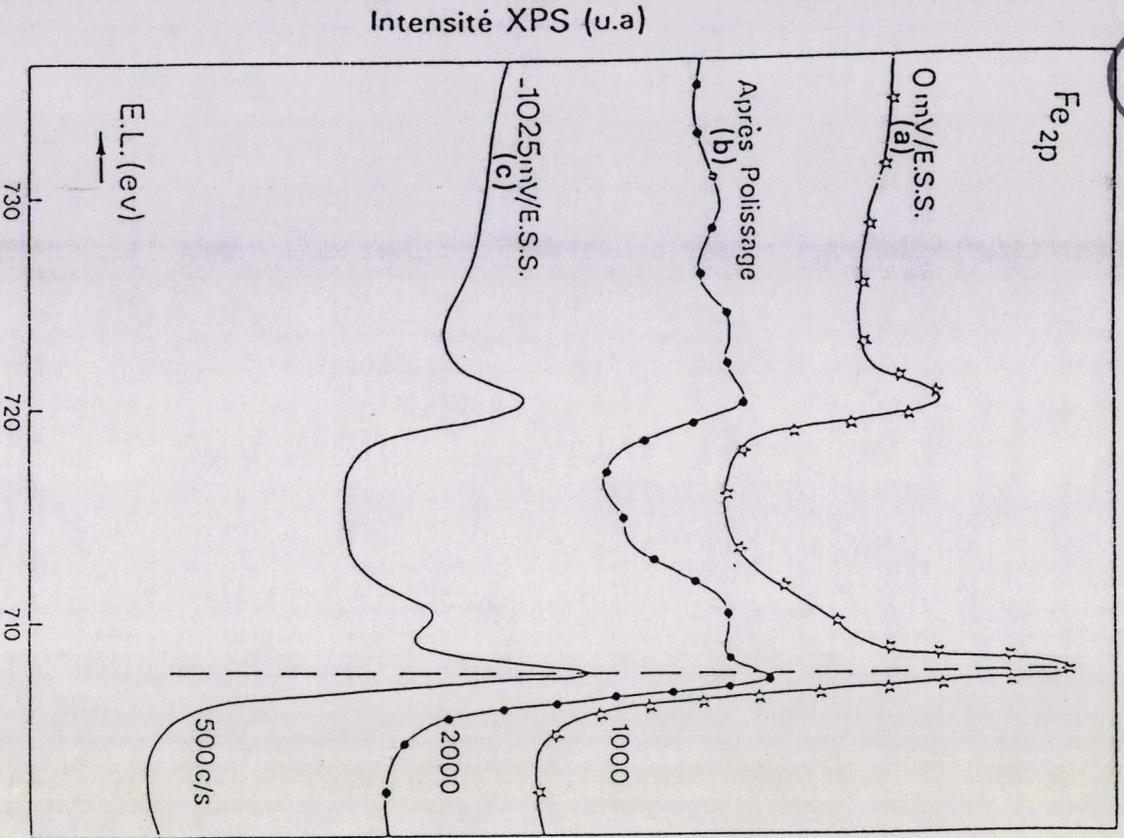




Fe.29Cr.4Mo

Fig. IV.7

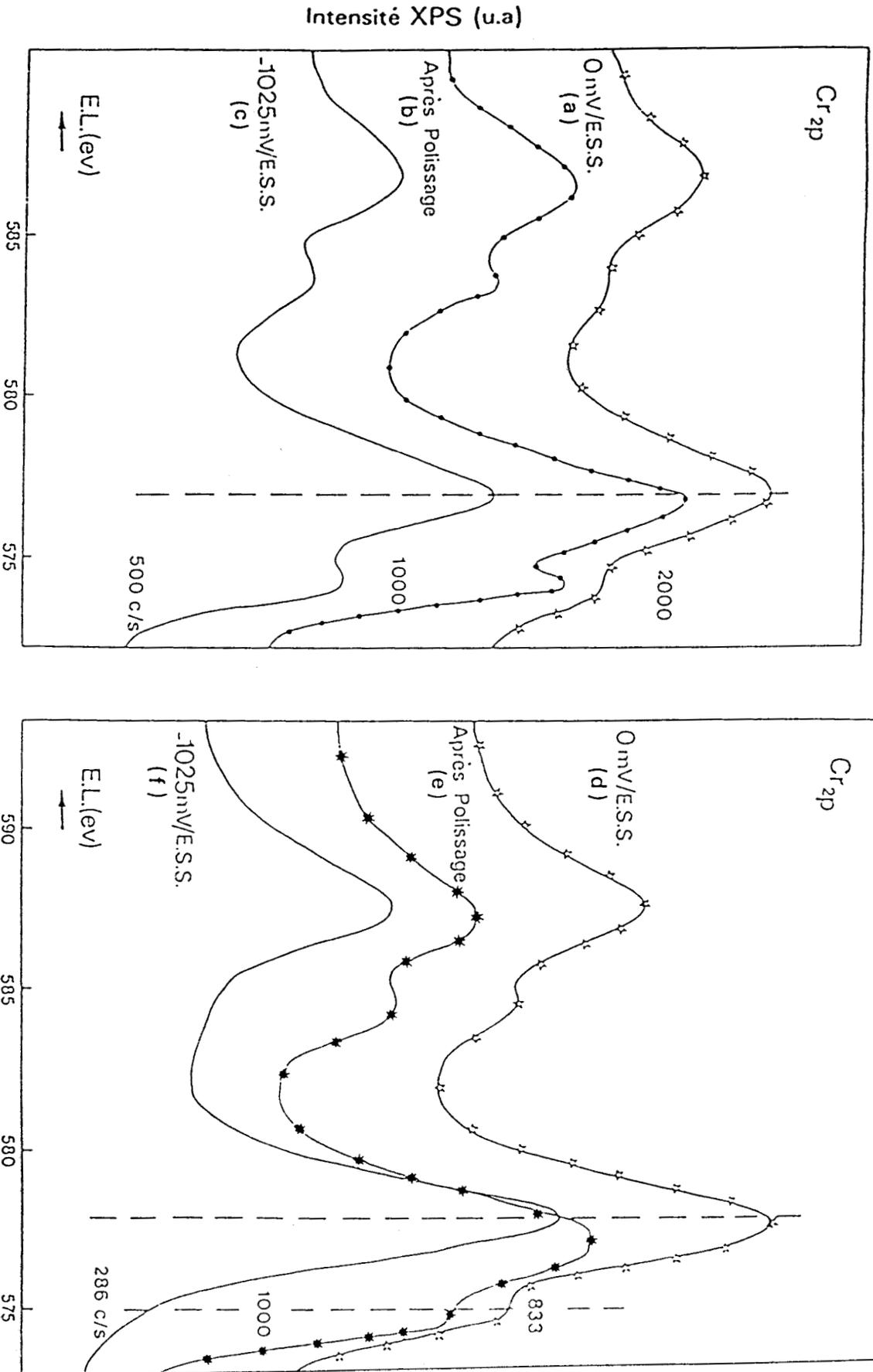
Fe.29Cr.4Mo.4Ni



Fe.29Cr.4Mo

Fig. IV.8

Fe.29Cr.4Mo.4Ni



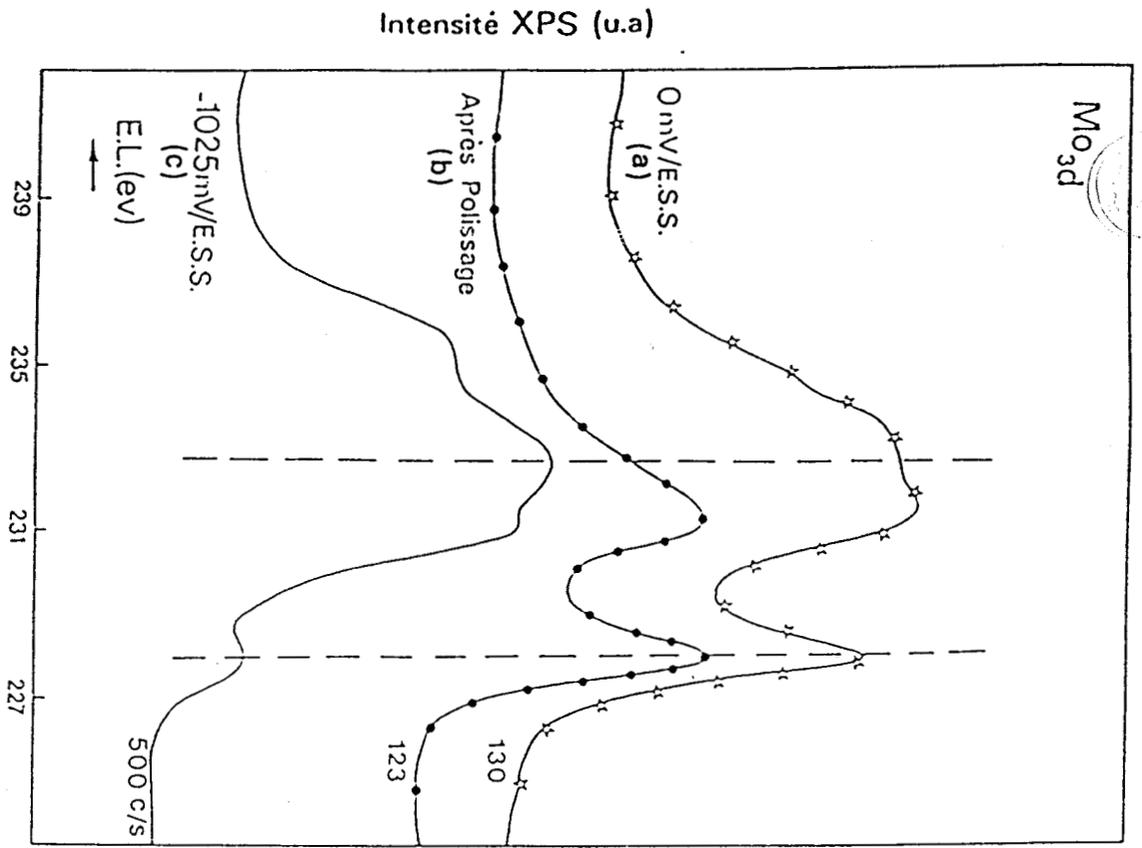


Fig. IV.9

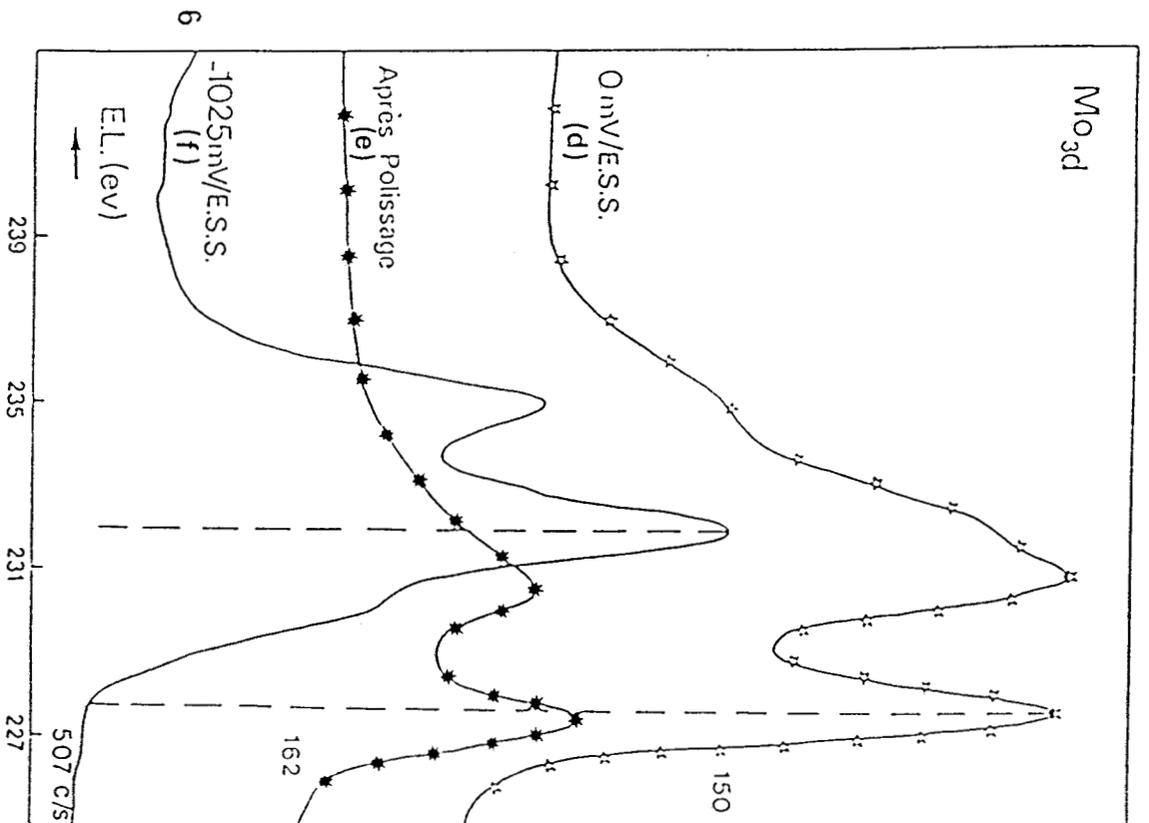


Fig. IV.9

Fe.29Cr.4Mo.4Ni

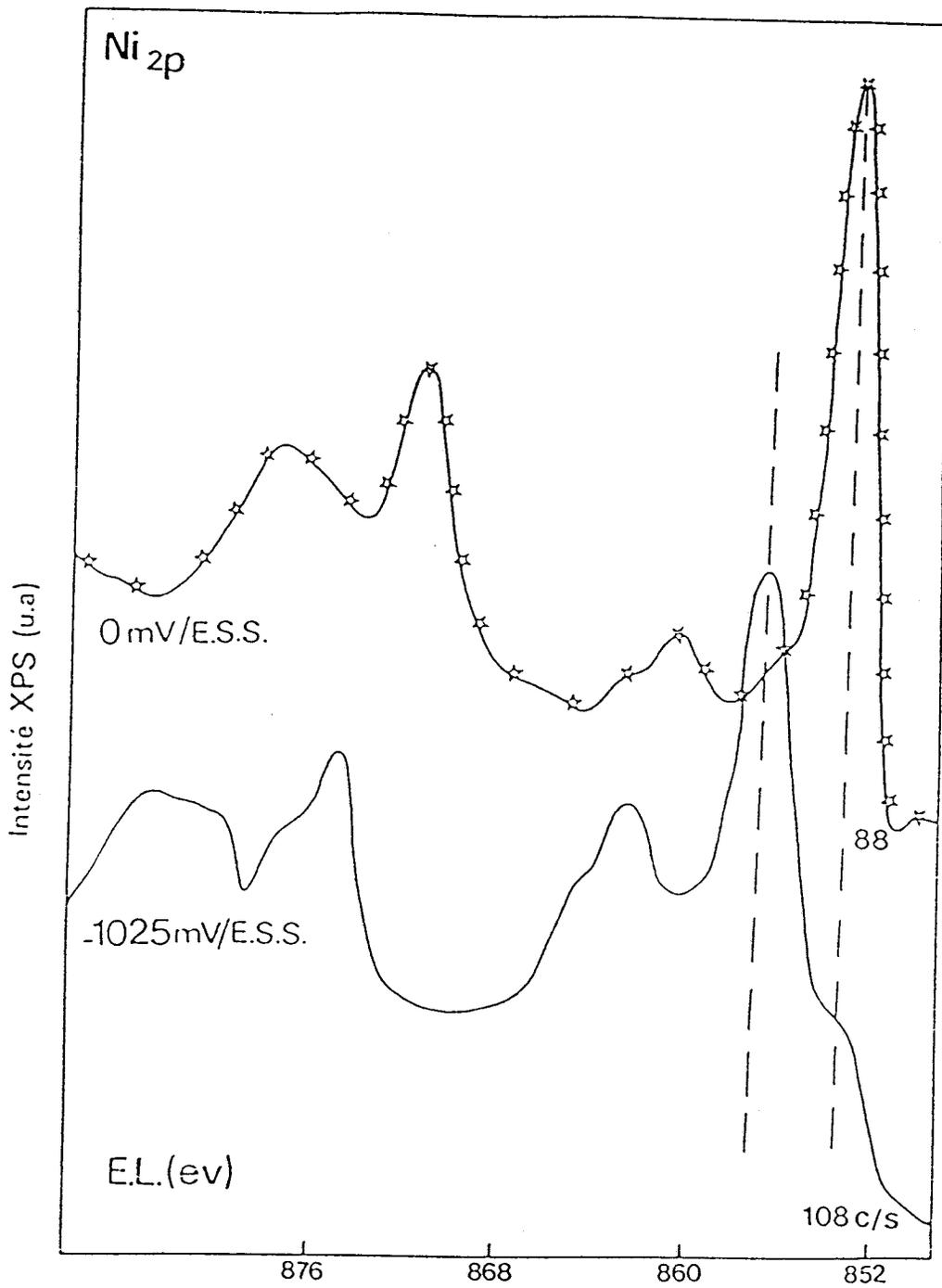


Fig.IV.10

IV.II.2. Analyse quantitative

a) Composition chimique des couches de passivation

Pour déterminer la composition chimique des couches de passivation, nous utilisons l'expression [IV.13], dans laquelle tous les éléments de l'alliage sont rapportés au fer 2p.

$$\frac{N_x}{N_{Fe}} = \frac{I_x}{I_{Fe}} / \frac{\sigma_x}{\sigma_{Fe}} \left(\frac{E_{c_x}}{E_{c_{Fe}}} \right)^{1,77}$$

On pose : $K_i = \frac{\sigma_x}{\sigma_{Fe}} \left(\frac{E_{c_x}}{E_{c_{Fe}}} \right)^{1,77}$

K_i représente le produit du rapport des sections efficace d'ionisation par le rapport des énergies cinétiques à la puissance 1,77, c'est une constante pour un élément donné.

D'où :

$$\frac{N_x}{N_{Fe}} = \frac{I_x}{I_{Fe}} / K_i \quad [15]$$

avec :

$$K_i/Fe = K_{C_{1s}}, K_{O_{1s}}, K_{Cr_{2p}}, K_{Mo_{3d}}, K_{Ni_{2p}}, K_{S_{2p}}, \dots$$

$$K_{C_{1s}} = 0,1295, K_{O_{1s}} = 0,257, K_{S_{2p}} = 0,255$$

$$K_{Cr_{2p}} = 0,935, K_{Mo_{3d}} = 1,32, K_{Ni_{2p}} = 0,636$$

Les différents rapports d'intensités $\frac{I_x}{I_{Fe}}$ calculés sont reportés dans le tableau (IV.2) ainsi que la stoechiométrie tableau (IV.3).

Tableau IV.2. - Rapports d'intensités des différents éléments/Fe

| Echantillons | $\frac{I_{Cr}}{I_{Fe}}$ | $\frac{I_{Ni}}{I_{Fe}}$ | $\frac{I_{Mo}}{I_{Fe}}$ | $\frac{I_s}{I_{Fe}}$ | $\frac{I_O}{I_{Fe}}$ | $\frac{I_C}{I_{Fe}}$ |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Fe-29Cr-4Mo poli sans traitement | 0,41 | - | 0,066 | - | 0,42 | - |
| Fe-29Cr-4Mo passivé - 1025 mV/E.S.S. | 1,014 | - | 0,76 | 0,07 | 1,90 | 2,07 |
| Fe-29Cr-4Mo passivé 0 mV/E.S.S. | 1,45 | - | 0,15 | 0,06 | 1,51 | 0,87 |
| Fe-29Cr-4Mo-4Ni poli sans traitement | 0,39 | - | 0,06 | - | 0,22 | 0,54 |
| Fe-29Cr-4Mo-4Ni passivé - 1025 mV/E.S.S. | 1,06 | 0,64 | 1,50 | 0,07 | 4 | 2,29 |
| Fe-29Cr-4Mo-4Ni passivé 0 mV/E.S.S. | 1,41 | 0,12 | 0,21 | 0,053 | 1,23 | 0,78 |

Tableau IV.3. - Profil de concentration du film passif



| Echantillons | $\frac{N_{Cr}}{N_{Fe}}$ | $\frac{N_{Ni}}{N_{Fe}}$ | $\frac{N_{Mo}}{N_{Fe}}$ | $\frac{N_s}{N_{Fe}}$ | $\frac{N_O}{N_{Fe}}$ | $\frac{N_C}{N_{Fe}}$ |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Fe-Cr ₂₉ -Mo ₄ poli sans traitement | 0,44 | - | 0,05 | - | 1,64 | - |
| Fe-Cr ₂₉ -Mo ₄ passivé - 1025 mV/E.S.S. | 1,09 | - | 0,58 | 0,26 | 7,40 | 16 |
| Fe-Cr ₂₉ -Mo ₄ passivé 0 mV/E.S.S. | 1,55 | - | 0,11 | 0,24 | 5,86 | 6,72 |
| Fe-Cr ₂₉ -Mo ₄ -Ni ₄ poli sans traitement | 0,42 | 0,018 | 0,044 | - | 0,86 | 4,18 |
| Fe-Cr ₂₉ -Mo ₄ -Ni ₄ passivé - 1025 mV/E.S.S. | 1,13 | 1,01 | 1,13 | 0,26 | 15,6 | 17,7 |
| Fe-Cr ₂₉ -Mo ₄ -Ni passivé 0 mV/E.S.S. | 1,51 | 0,18 | 0,16 | 0,22 | 4,8 | 6 |

b) Epaisseurs des couches de passivation

L'expression donnée précédemment [IV.7] nous permet de calculer l'épaisseur d'oxyde formée sur les aciers inoxydables ferritiques. Elle est basée sur la décomposition du spectre en phase métal et phase oxyde en tenant compte des données expérimentales sur des métaux purs : fer, chrome, molybdène et nickel. Le fer, le chrome et le nickel présentent des lacunes électroniques au niveau 3d. Leurs photopics peuvent donc présenter des structures satellites ou multiplets. Nous supposons que le profil du photopic 2p, obtenu sur le métal pur (Fe, Cr, Mo ou Ni), après 40 minutes de décapage, est le profil type de l'espèce métal. La proportion symétrique P, de la composante 2p_{3/2} peut donc être obtenue, dans tous les cas, à partir du rapport $\frac{I(\text{Me}^{\text{O}})}{I(\text{Me}_{2p_{3/2}}^{\text{O}})}$. Et par conséquent nous pouvons évaluer la contribution de Me⁰ résiduel total lorsque l'échantillon est oxydé ou passivé.

Nous avons déterminé les facteurs suivants à partir des métaux purs et des alliages décapés : Fe, Cr, Mo et Ni

$$P_{\text{Fe}} = \frac{I(\text{Fe}^{\text{O}})^{\text{T}}}{I(\text{Fe}_{2p_{3/2}}^{\text{O}})} \quad P_{\text{Fe}} = \frac{550}{204} = 2,7$$

$$P_{\text{Cr}} = \frac{I(\text{Cr}^{\text{O}})^{\text{T}}}{I(\text{Cr}_{2p_{3/2}}^{\text{O}})} \quad P_{\text{Cr}} = \frac{730}{320} = 2,28$$

$$P_{\text{Mo}} = \frac{I(\text{Mo}^{\text{O}})^{\text{T}}}{I(\text{Mo}_{3d_{5/2}}^{\text{O}})} \quad P_{\text{Mo}} = \frac{405}{240} = 1,685$$

$$P_{\text{Ni}} = \frac{I(\text{Ni}^{\text{O}})^{\text{T}}}{I(\text{Ni}_{2p_{3/2}}^{\text{O}})} \quad P_{\text{Ni}} = \frac{310}{110} = 2,82$$

Epaisseur des couches d'oxyde formées sur l'alliage 29 Cr - 4 Mo

1. Alliage non passivé

a) Fe

A partir de l'expression IV.7 :

$$\frac{I_{Fe}^{ox}}{I_{Fe}^{met}} = \frac{\rho_{Fe}^{ox} \times \sigma_{Fe}^{ox} \times \lambda_{Fe}^{ox}}{\rho_{Fe}^{met} \times \sigma_{Fe}^{met} \times \lambda_{Fe}^{met}} \left(e^{\frac{d_{ox}}{\lambda_{ox}}} - 1 \right)$$

et de la valeur expérimentale $P_{Fe} = 2,70$, nous déterminons l'épaisseur de la couche d'oxyde dans le cas du fer.

$$d_{Fe}^{ox} = 15 \ln 1,67 = 7,7 \text{ \AA}$$

b) Cr

$$d_{Cr}^{ox} = 16 \ln 4,53 = 24 \text{ \AA}$$

c) Mo

$$d_{Mo}^{ox} = 20 \ln 2,66 = 20 \text{ \AA}$$

2 - Alliage passivé à 0 mV/E.S.S. dans H₂SO₄ 1N à 20°C pendant 12h

a) Fe

$$d_{Fe}^{ox} = 15 \ln 1,4 = 5 \text{ \AA}$$

b) Cr

$$d_{Cr}^{ox} = 16 \ln 5,987 = 29 \text{ \AA}$$

c) Mo

$$d_{Mo}^{ox} = 20 \ln 3,77 = 27 \text{ \AA}$$

3 - Alliage passivé à - 1025 mV/E.S.S. dans H₂SO₄ à pH 1,7 à 30°C (4h)

a) Fe

$$d_{\text{Fe}}^{\text{ox}} = 15 \ln 1,745 = 8 \text{ \AA}$$

b) Cr

$$d_{\text{Cr}}^{\text{ox}} = 16 \ln 4,1 = 23 \text{ \AA}$$

c) Mo

$$d_{\text{Mo}}^{\text{ox}} = 20 \ln 20,54 = 60 \text{ \AA}$$

Epaisseur des couches d'oxyde formées sur l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni

1 - Alliage non passivé

a) Fe

$$d_{\text{Fe}}^{\text{ox}} = 15 \ln 2,86 = 15,8 \text{ \AA}$$

b) Cr

$$d_{\text{Cr}}^{\text{ox}} = 16 \ln 4,81 = 25 \text{ \AA}$$

c) Mo

$$d_{\text{Mo}}^{\text{ox}} = 20 \ln 2,13 = 15 \text{ \AA}$$

2 - Alliage passivé à 0 mV/E.S.S. dans H₂SO₄ 1N à 30°C pendant 12h

a) Fe

$$d_{\text{Fe}}^{\text{ox}} = 15 \ln 1,604 = 7 \text{ \AA}$$

b) Cr

$$d_{\text{Cr}}^{\text{ox}} = 16 \ln 5,54 = 27 \text{ \AA}$$

c) Mo

$$d_{\text{Mo}}^{\text{ox}} = 20 \ln 4,368 = 29 \text{ \AA}$$

3 - Alliage passivé à - 1025 mV/E.S.S. dans H₂SO₄ pH 1,7 à 30°C pendant 4h

a) Fe

$$d_{\text{Fe}}^{\text{ox}} = 15 \ln 5,1 = 24 \text{ \AA}$$

b) Cr

$$d_{\text{Cr}}^{\text{ox}} \gg 3 \lambda_{\text{Cr}}^{\text{ox}} = 48 \text{ \AA}$$

"absence de chrome métal"

c) Mo

$$d_{\text{Mo}}^{\text{ox}} \gg 3 \lambda_{\text{Mo}}^{\text{ox}} = 60 \text{ \AA}$$

"absence de molybdène métal"

d) Ni

$$d_{\text{Ni}}^{\text{ox}} = 13 \ln 5,15 = 21 \text{ \AA}$$

EPAISSEUR DES COUCHES OXYDEES A LA SURFACE
DES ALLIAGES : Fe-29Cr-4Mo et Fe-29Cr-4Mo-4Ni

Tableaux récapitulatifs des résultats, en fonction des traitements

EPAISSEURS (en Å)



Tableau IV.4

Fe-29Cr-4Mo

| | Fe ^{ox} | Cr ^{ox} | Mo ^{ox} |
|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Sans traitement | 7,7 | 24 | 20 |
| - 1025 mV/E.S.S. | 8 | 23 | 60 |
| 0 mV/E.S.S. | 5 | 29 | 27 |

Tableau IV.5

Fe-29Cr-4Mo-4Ni

| | Fe ^{ox} | Cr ^{ox} | Mo ^{ox} | Ni |
|------------------|------------------|------------------|------------------|----|
| Sans traitement | 16 | 25 | 15 | - |
| - 1025 mV/E.S.S. | 24 | >>48 | >>60 | 21 |
| 0 mV/E.S.S. | 7 | 27 | 29 | - |

IV.II.3. Décapage ionique

Nous avons voulu, dans cette partie, apporter des informations sur la distribution en profondeur des éléments d'alliage dans le film de passivation. Pour cela, nous avons suivi l'évolution du profil de concentration de chaque élément en fonction du temps de décapage.

Caractéristiques du faisceau d'ions argon

Le décapage est effectué par bombardement d'ions argon d'énergie 3 000 eV. La pression dans l'enceinte est maintenue constante pendant la durée de l'opération.

Le courant électronique d'ionisation I_e des atomes d'argon est fixé à 10 mA et le courant d'ions argon sur le collecteur est proportionnel à la pression de gaz dans l'enceinte.

Le spectre des échantillons est réalisé après chaque intervalle de décapage de 6 mn.

IV.II.3.1. Résultats expérimentaux

a) Analyses qualitatives

L'échantillon 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni est préalablement passivé dans H_2SO_4 1N à 30°C, potentiostatiquement à $E = 0$ mV/E.S.S. pendant 12h, conditions identiques à celles décrites dans le paragraphe précédent. Les figures IV.(11-16) montrent l'évolution des espèces chimiques dans le film passif en fonction du temps de décapage.

Le spectre du carbone C_{1s} , pour l'alliage non décapé ($t = 0$ mn), est similaire à celui du carbone graphite ($E_L = 285$ eV). Ce pic diminue considérablement au bout de 24 minutes de décapage. A partir de ce moment nous observons un dédoublement du pic C_{1s} , correspondant à l'apparition du carbone sous forme de carbures résiduels de l'acier inoxydable. En fonction du temps de décapage, la présence des carbures se stabilise, alors que le carbone graphite disparaît progressivement (fig. IV.11).

Au temps zéro, l'oxygène O_{1s} est présent dans le film passif sous trois formes (fig. IV.12) :

- OH^- des hydroxydes, énergie de liaison $E_L = 531,5$ eV largement majoritaire
- O^{2-} des différents oxydes (Cr_2O_3 , FeO_3 , Mo_2O_3 , Mo_2O_4 , ...), énergie de liaison $E_L = 530$ eV.
- H_2O , énergie de liaison $E_L = 532,5$ eV.

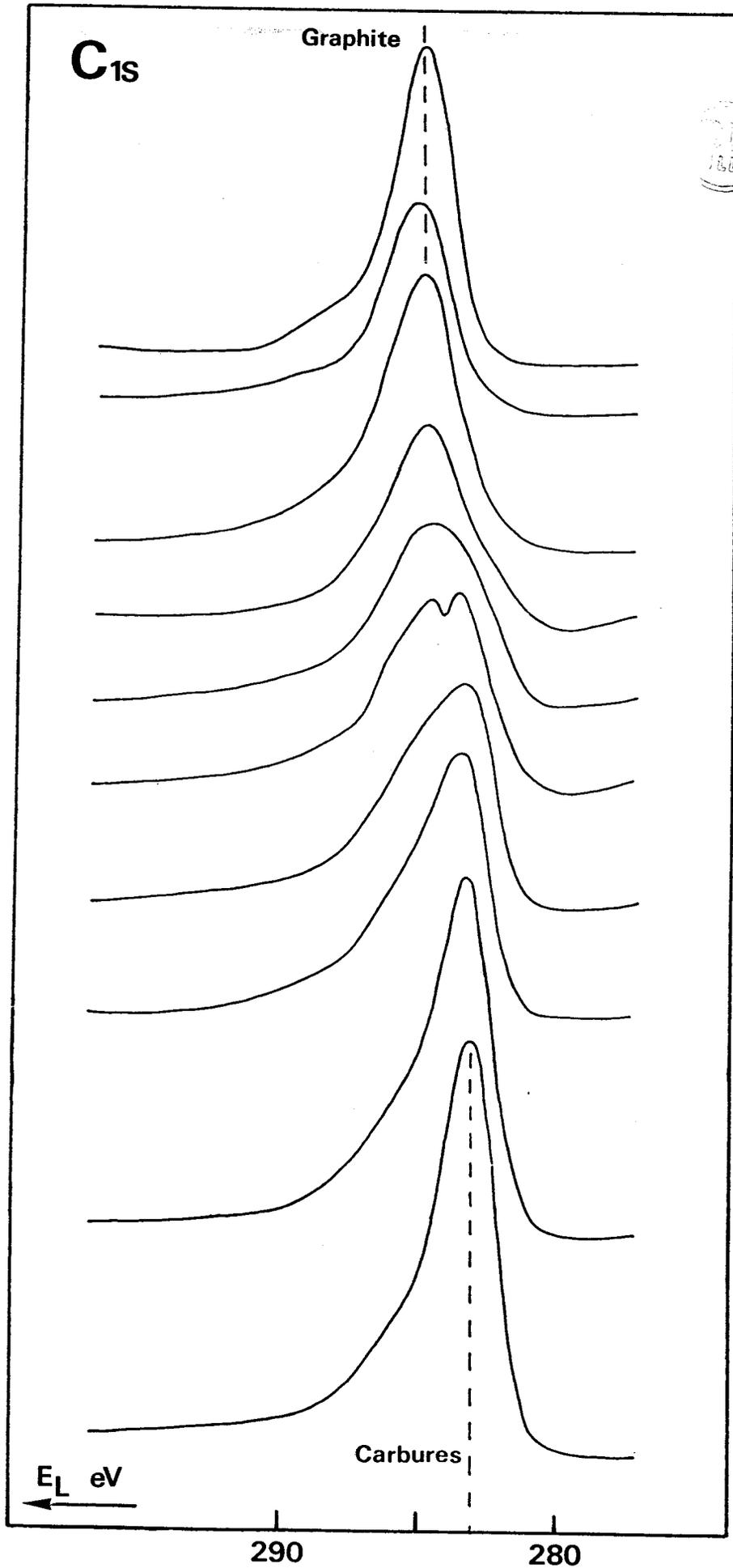


Fig. IV.12 - Spectre de C_{1s} en fonction du temps de décapage de l'échantillon 29Cr-4Mo-4Ni passivé à 0mV/F.S.S. pendant 12h

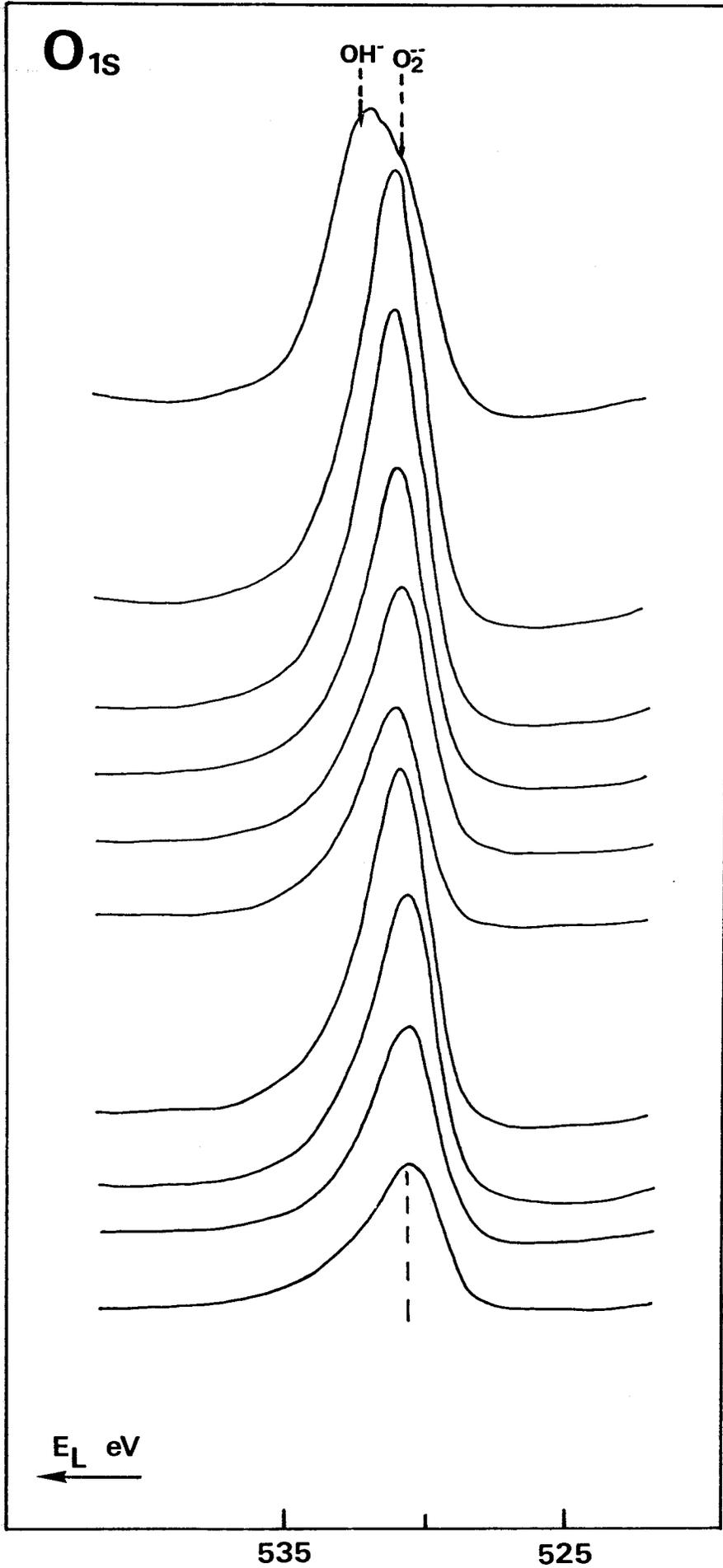


Fig. IV.13 - Spectre de O_{1s} en fonction du temps de décapage de l'échantillon $29Cr-4Mo-4Ni$ passivé à 0mV/E.S.S. pendant 12h



Alliage: Fe-29Cr-4Mo-4Ni

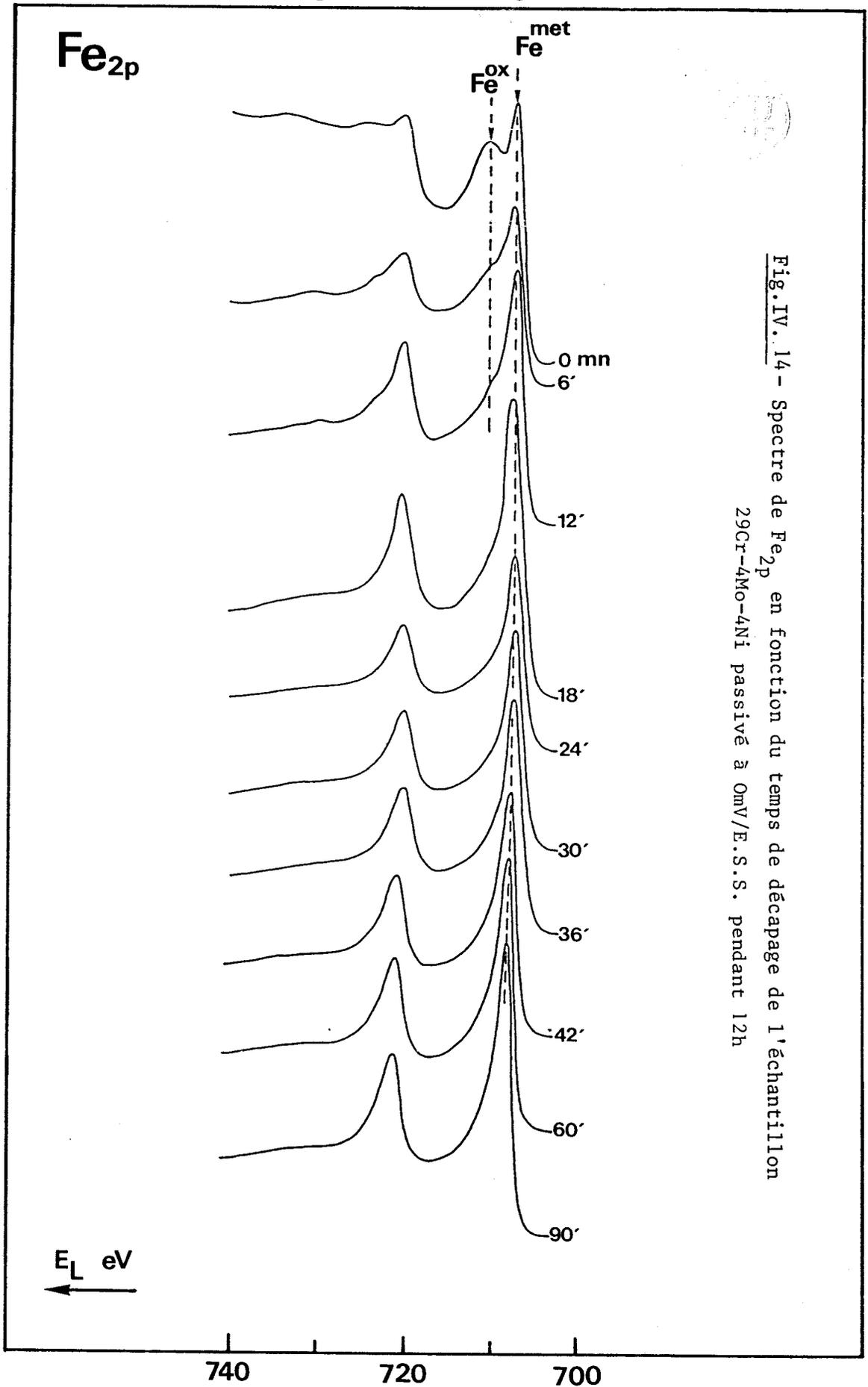


Fig. IV.14 - Spectre de Fe_{2p} en fonction du temps de décapage de l'échantillon 29Cr-4Mo-4Ni passivé à 0mV/E.S.S. pendant 12h



Fig. IV. 15 - Spectre de Cr_{2p} en fonction du temps de décapage de l'échantillon

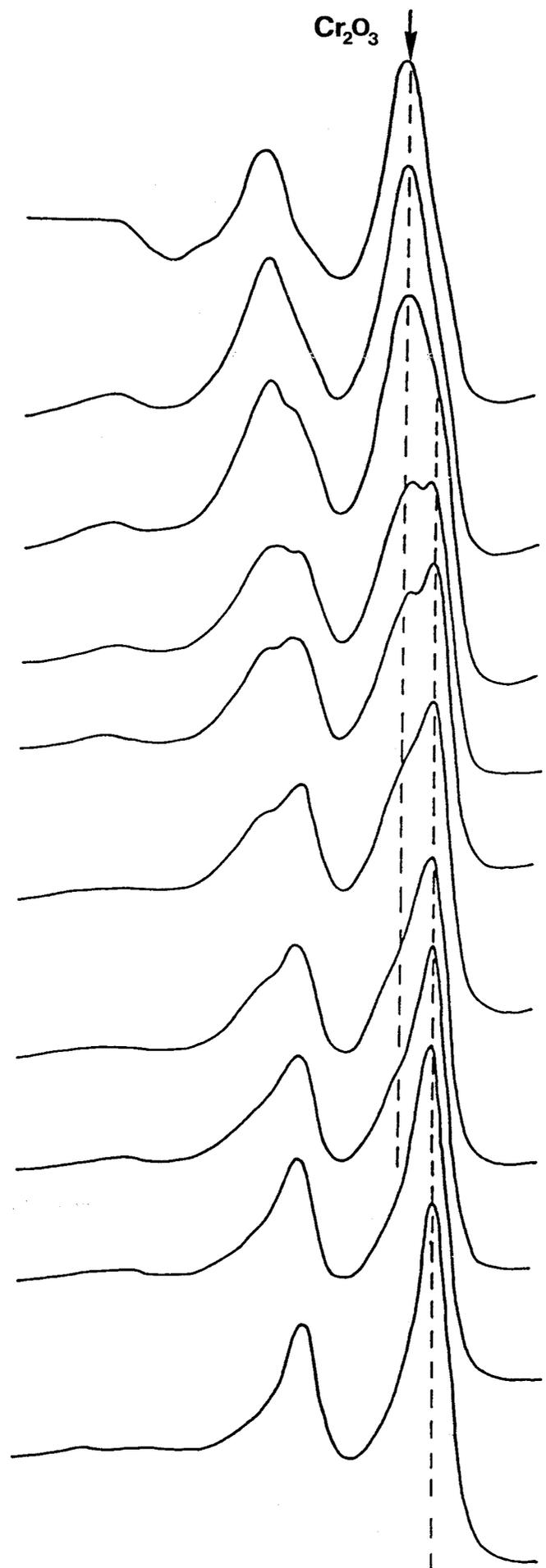
$^{29}Cr-4Mo-4Ni$ passivé à $0mV/E.S.S.$ pendant 12h

Cr_{2p}

Cr_2O_3

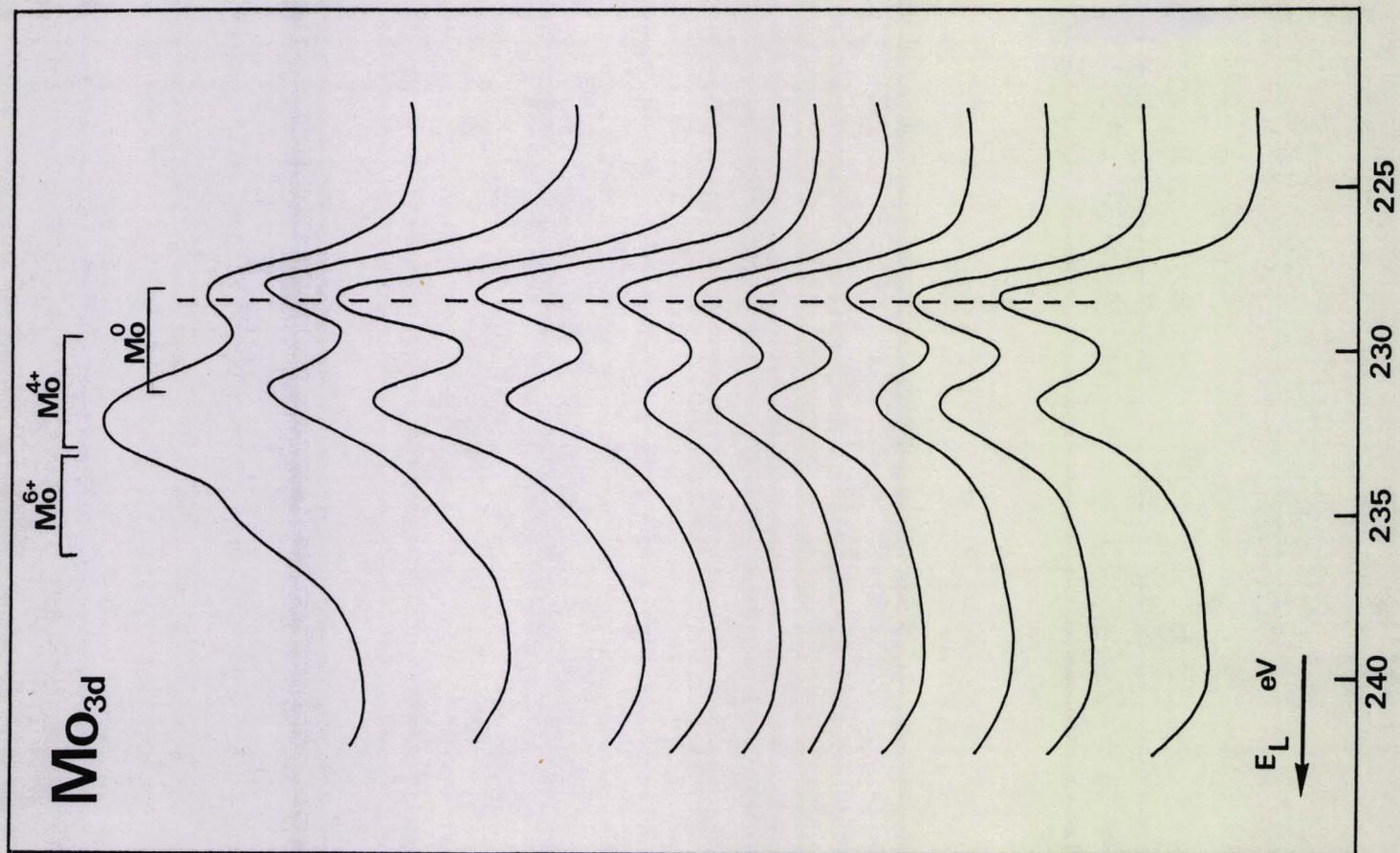
Cr^{met}

E_L eV



600 590 580 570

Fig.IV.16 - Spectre de Mo_{3d} en fonction du temps de décapage de l'échantillon
29Cr-4Mo-4Ni passivé à 0mV/E.S.S. pendant 12h



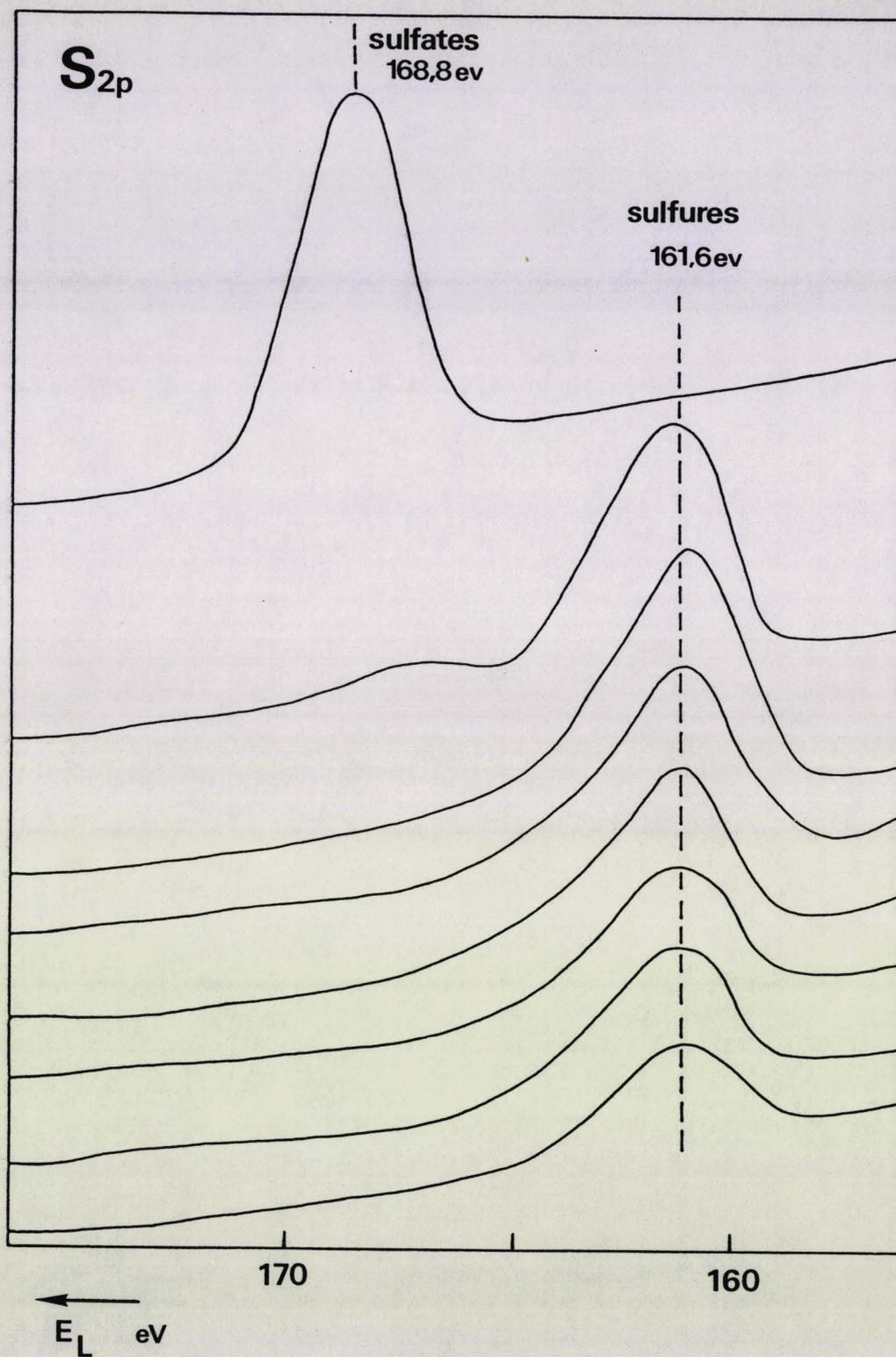


Fig. IV. 17 - Spectre de S_{2p} en fonction du temps de décapage de l'échantillon 29Cr-4Mo-4Ni passivé à 0mV/E.S.S. pendant 12h

Le spectre de l'oxygène tend à se réduire à un seul pic correspondant à O^{2-} , en fonction du temps de décapage. Cette région interne du film passif est celle qui contient les oxydes proprement dits.

Initialement le soufre, provenant de l'électrolyte (H_2SO_4), est présent sous forme de sulfates, énergie de liaison $E_L = 168,8$ eV (fig. IV.13). Ces sulfates se trouvent dans les premières monocouches de la région extérieure de l'interface film passif-solution. Après 12 minutes de décapage, le soufre est présent uniquement sous la forme de sulfures, précipités dans l'acier inoxydable lors de l'opération de refroidissement (énergie de liaison $E_L = 161,6$ eV).

Le chrome est le constituant majeur du film passif. Dans les premières monocouches il est uniquement sous forme oxyde, Cr_2O_3 , $Cr(OH)_3$, énergie de liaison $E_L = 577$ eV. Après 12 minutes de décapage, le chrome métal apparaît et au fur et à mesure du décapage, le Cr^{3+} diminue avec augmentation du Cr^0 (fig. IV.14)

Après 90 minutes de décapage, toute la couche d'oxydes est pratiquement éliminée, le chrome est présent uniquement sous forme métal.

Le spectre du fer (Fe_{2p}) est constitué des deux composantes, métal (Fe^0) et oxydes (Fe^{2+} , Fe^{3+}). La partie oxyde est éliminée au bout de 24 minutes et il reste pratiquement du fer métal (fig. IV.15). L'épaisseur de la couche d'oxydes du fer n'est pas aussi importante que celle du chrome dans le film passif.

Le spectre du molybdène Mo_{3d} est composé des pics attribuables à Mo^0 , Mo^{4+} et Mo^{6+} . Les deux dernières espèces sont présentes dans les toutes premières monocouches, ainsi elles sont éliminées après 12 minutes de décapage (fig. IV.16).

b) Analyses quantitatives

Nous avons essayé, dans cette partie de quantifier la distribution des éléments d'alliage dans le film passif en fonction de la profondeur, mais exprimée en temps de décapage, car la vitesse du décapage est inconnue.

En effet, nous avons calculé la stoechiométrie de la surface par rapport au fer (tab. IV.6) et suivi l'évolution de l'intensité des photopics d'électrons pour chaque élément : Fe_{2p} , Cr_{2p} , $Ni_{2p_{3/2}}$, Mo_{3d} , C_{1s} , O_{1s} et S_{2p} en fonction du temps de décapage (fig. IV.17).

D'après la fig. IV.17, nous constatons que l'intensité XPS du carbone chute de façon spectaculaire, en 6 minutes de décapage 65 % du carbone de contamination est éliminé en surface, puis l'intensité se stabilise au bout de 20 minutes de décapage. L'intensité XPS de l'oxygène croît pour atteindre un maximum à $t = 6$ mn et diminue considérablement ensuite. Le comportement du chrome est similaire à l'oxygène, ce qui confirme la grande affinité du chrome vis-à-vis de l'oxygène, cette relation étroite est à l'origine de la nature du film passif. Après avoir atteint un maximum durant les 20 premières minutes de décapage, le chrome décroît pour atteindre la concentration nominale de l'acier inoxydable.

Le fer se trouve en faible quantité dans les couches externes du film passif, sa concentration augmente considérablement avec le temps de décapage et se stabilise après 90 minutes.

Les intensités XPS du molybdène et du nickel augmentent dans les couches internes du film passif. Leurs variations sont similaires à celle du fer.

Cette étude XPS avec décapage nous a permis d'établir la distribution des éléments d'alliage en profondeur, et d'affirmer que :

- le chrome est l'élément majeur du film passif (60 à 70 % de la concentration totale), capable d'assurer la protection des aciers inoxydables ferritiques. Cependant, la distribution du chrome est hétérogène dans la région interne sous-jacente film passif/substrat. Ce déficit en chrome est comblé par les autres éléments d'alliage : Fe, Cr et Mo.

- la matrice est atteinte après 90 minutes de décapage.

Tableau IV.6 - Evolution des rapports de concentrations en fonction du temps de décapage ionique.



| temps de décapage (mn) | N_{Cr}/N_{Fe} | N_{Mo}/N_{Fe} | N_{Ni}/N_{Fe} | N_{S}/N_{Fe} | N_{O}/N_{Fe} | N_{C}/N_{Fe} |
|------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|
| 0 | 1,35 | 0,11 | 0,08 | 0,13 | 5,1 | 8,2 |
| 6 | 1,11 | 0,07 | 0,08 | 0,07 | 1,86 | 0,93 |
| 12 | 1 | 0,06 | 0,072 | 0,07 | 1,4 | 0,45 |
| 18 | 0,7 | 0,05 | 0,076 | 0,03 | 0,8 | 0,26 |
| 24 | 0,55 | 0,05 | 0,05 | 0,02 | 0,53 | 0,21 |
| 30 | 0,45 | 0,043 | 0,05 | 0,02 | 0,38 | 0,2 |
| 36 | 0,41 | 0,04 | 0,05 | 0,013 | 0,28 | 0,19 |
| 42 | 0,37 | 0,037 | 0,044 | 0,009 | 0,24 | 0,21 |
| 60 | 0,33 | 0,043 | 0,04 | 0,008 | 0,16 | 0,23 |
| 90 | 0,31 | 0,042 | 0,033 | 0,008 | 0,11 | 0,24 |
| 150 | 0,33 | 0,04 | 0,03 | 0,008 | 0,07 | 0,25 |

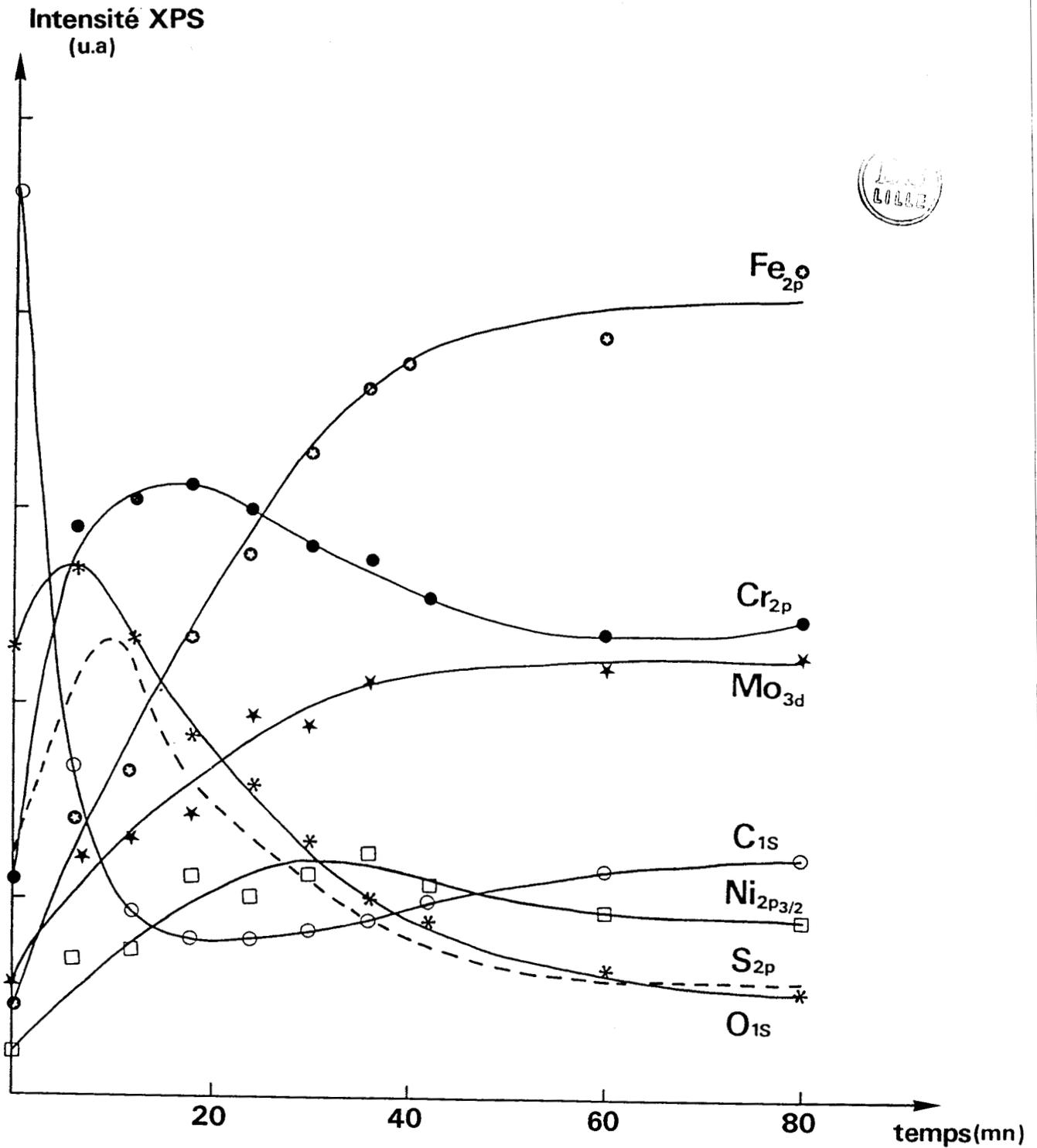


Fig.IV.18 - Evolution de l'intensité des espèces dans la couche de passivation en fonction du temps de décapage de l'échantillon 29Cr-4Mo-4Ni passivé à 0mV/E.S.S. pendant 12h.

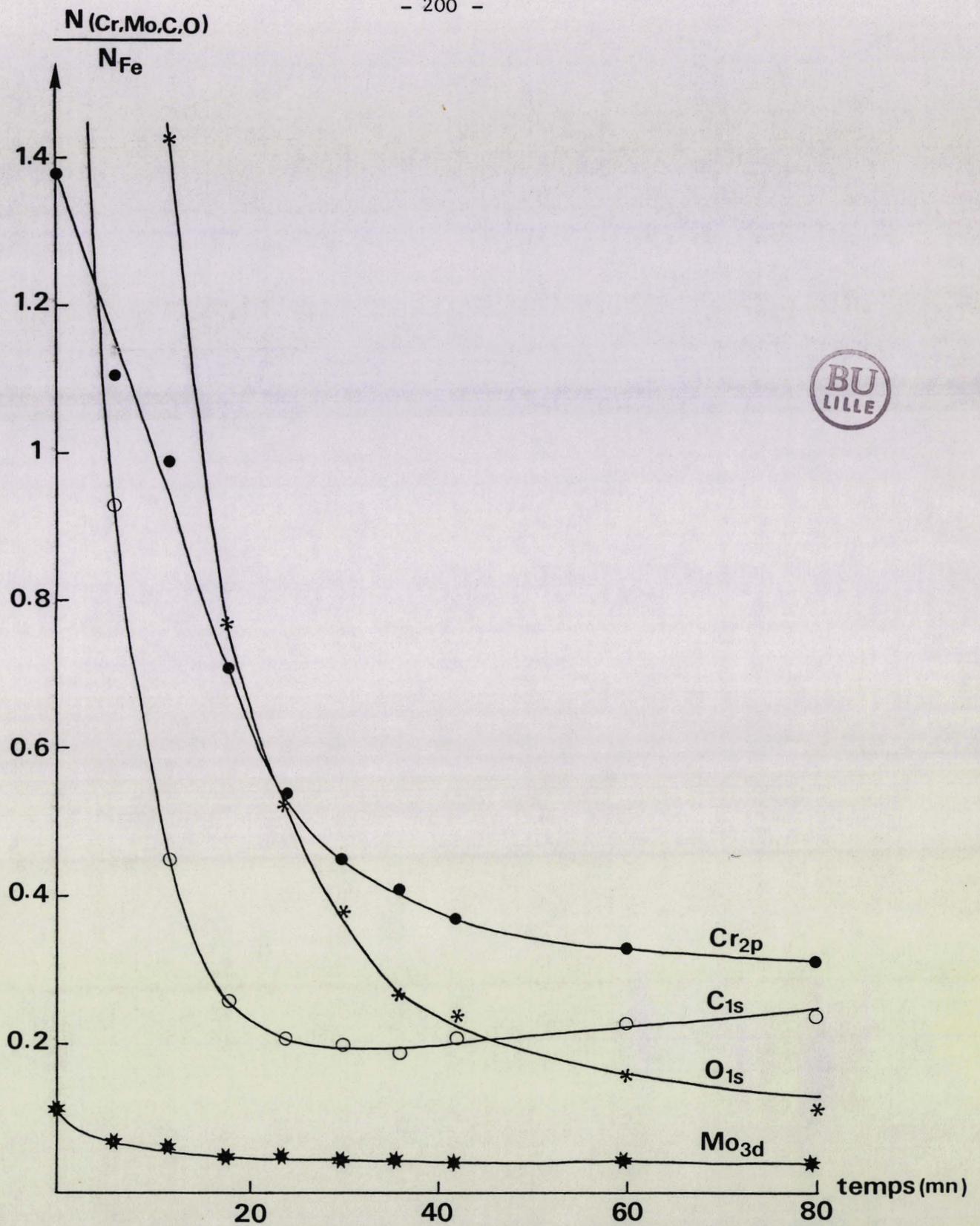


Fig.IV. 19.- Variation de la stoechiométrie des éléments de la couche de passivation, en fonction du temps de décapage, de l'échantillon 29Cr-4Mo-4Ni passivé à 0mV/E.S.S. pendant 12h.

IV.III. APPROCHE QUANTITATIVE DE LA SPECTROMETRIE D'ELECTRONS AUGER. FORMALISME POUR LE CALCUL DES CONCENTRATIONS EN SURFACE

IV.III.1. - Introduction

Sous l'effet d'un bombardement électronique, les atomes d'une substance peuvent s'ioniser. Le niveau correspondant est alors comblé par un électron plus externe avec émission soit d'un photon X, soit d'un électron Auger.

L'énergie de l'électron Auger est indépendante de celle des électrons primaires et caractéristique de l'élément générateur. Le nombre de transitions possibles croît avec le numéro atomique. Tous les éléments, sauf l'hydrogène et l'hélium, présentent une ou plusieurs transitions Auger entre 20 et 2000 eV, mais les interférences sont relativement rares de sorte qu'il est généralement très facile d'identifier les éléments présents en surface.

Les coefficients de sensibilité des différents éléments sont relativement proches les uns des autres de sorte que sont essentiellement détectés, les constituants dont la concentration dépasse quelques pourcents voir quelques pourmille. Moyennant quelques approximations sur la proportionnalité entre le signal Auger et la concentration ainsi que sur la constante des coefficients de sensibilité, il est facile d'atteindre une analyse semi-quantitative des éléments.

L'énergie de l'électron Auger est généralement considérée comme une caractéristique de l'atome et peu sensible à la liaison chimique. Ceci est essentiellement dû à la faible résolution en énergie des spectromètres Auger usuels vis-à-vis des appareils ESCA.

La faible énergie des éléments Auger correspond à une profondeur d'échappement très réduite (4 à 20 Å), de sorte que l'information recueillie provient essentiellement des tous premiers plans atomiques de surface : la moitié du signal recueillie émane, selon l'énergie, d'un à trois plans atomiques.

IV.III.2. L'appareillage utilisé

Les ensembles d'analyses Auger et ESCA sont combinés, équipés d'un seul spectromètre à analyseur hémisphérique (LH 10)(fig. IV.19).

La détection des pics Auger dans la distribution $N(E)$ (fig. IV.20.a) est rendue difficile par la faiblesse relative de leur intensité devant celle du fond continu (émission secondaire, rétrodiffusions inélastiques, etc ...). Mais, grâce à l'étroitesse des transitions Auger et à la variation relativement lente de la pente du fond continu au-dessus de 50 eV, on a coutume, depuis 1967, de détecter plutôt le signal dérivé $\frac{dN}{dE}$, dans lequel la contribution du fond continu est virtuellement annulée (fig.20.b)(17).

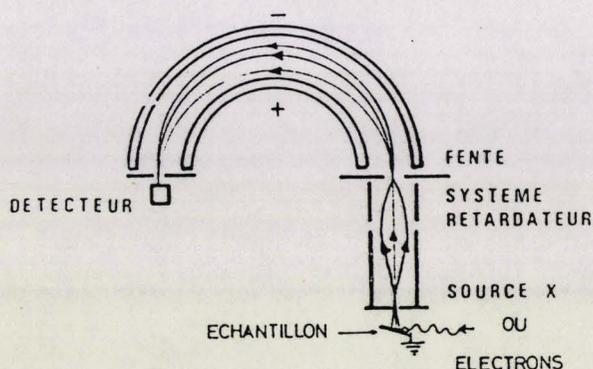


FIGURE IV.20
Spectromètre Auger/XPS hémisphérique

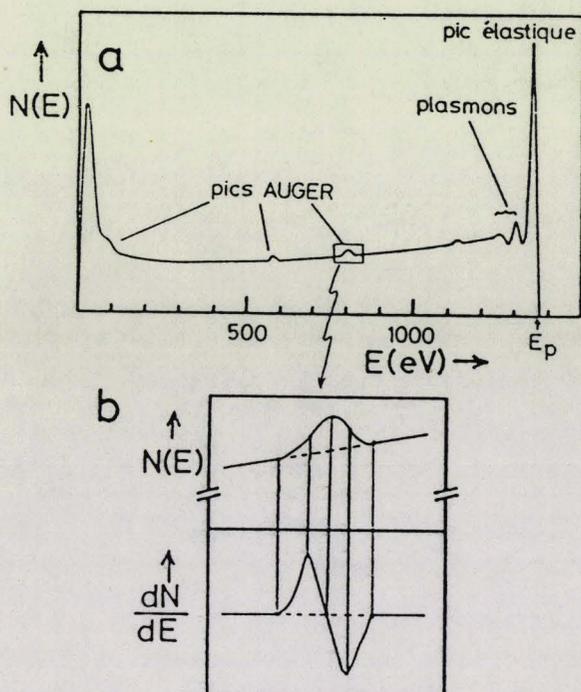


FIGURE IV.21
Spectre d'émission secondaire et de rétrodiffusion $N(E)$
a) Spectre complet
b) Détail montrant l'effet de dérivation.

IV.III.3. Formalisme de la spectroscopie Auger

L'émission Auger par un solide est un processus d'interaction complexe. Le faisceau d'électrons primaires d'énergie fixe E_p , et d'intensité I_p pénètre la surface du solide. Les électrons incidents donnent naissance aux processus complexes de diffusion et d'absorption avec la surface et le substrat du solide. PALMBERG (17) a formulé l'intensité du signal Auger émis par un atome α :

$$I_{\alpha,XYZ} = \frac{1}{2\pi} \int_{\Omega} \int_{E_x}^{E_p} \int_0^{\infty} I(E,Z) \sigma_{\alpha,X}(E) \gamma_{\alpha,XYZ} \exp\left\{-Z/\lambda(E_{\alpha,XYZ}) \cos \theta\right\} \times \eta_{\alpha}(Z) dZ dE d\Omega \quad [16]$$

avec

$I(E,Z)$: le courant Auger correspondant à une énergie E et une profondeur Z

$\sigma_{\alpha,X}(E)$: la section efficace d'ionisation

$\gamma_{\alpha,XYZ}$: la possibilité de relaxation par émission Auger

$\eta_{\alpha}(Z)$: le nombre d'atomes de l'élément α

$\lambda(E_{\alpha,XYZ})$: le libre parcours moyen inélastique

$\exp(-Z/\lambda(E_{\alpha,XYZ}))$: la profondeur d'échappement avec θ l'angle d'échappement par rapport à la surface normale.

Si l'échantillon est homogène et isotrope, le courant Auger peut être exprimé à partir de l'équation [IV.16] par :

$$I_{\alpha,XYZ} = I_0 \sigma_{\alpha,X}(E_p) \left[1 + \epsilon \frac{\sigma_{CK}}{\sigma_{\alpha,X}}\right] \left[1 + r(E_{\alpha,XYZ}, \psi)\right] (\gamma_{\alpha,XYZ} f_{\alpha,XYZ}) \times \eta_{\alpha} \lambda(E_{\alpha,XYZ}) \cos \theta \quad [17]$$

avec

I_0 : le courant du faisceau primaire

$1 + \epsilon \frac{\sigma_{CK}}{\sigma_{\alpha,X}}$: le terme d'ionisation augmentée par les transitions de Coster-Kronig

$1 + r(E_{\alpha,XYZ}, \psi)$: l'émission Auger augmentée par les électrons rétrodiffusés

$\gamma_{\alpha,XYZ}$, $f_{\alpha,XYZ}$: la modification de la probabilité générale de la transition Auger pour toutes les transitions XYZ, $\gamma_{\alpha,XYZ}$,
 $f_{\alpha,XYZ}$ est une fraction des électrons Auger XYZ.

Il est nécessaire d'inclure les facteurs expérimentaux :

- fonction de transmission de l'analyseur, $T(E_{\alpha,XYZ})$
- les effets de modulation, $M(V,W)$
- l'efficacité de collection du détecteur, $D(E_{\alpha,XYZ})$

L'expression du courant Auger prend alors la forme suivante :

$$I_{\alpha,XYZ} = I_0 \sigma_{\alpha,X}(E_p) [1 + r_{\beta}(E_{\alpha,XYZ}, \psi)] (\gamma_{\alpha,XYZ} \cdot f_{\alpha,XYZ}) \times \eta_{\alpha}^{\lambda}(E_{\alpha,XYZ}) \cos \theta$$

$$T(E_{\alpha,XYZ}) M(V,W) D(E_{\alpha,XYZ}) A_{\alpha,XYZ}$$

IV.III.4. Définitions des paramètres

1 - Section efficace d'ionisation

La section efficace d'ionisation simplifiée de GRYZINSKI (19) est définie par :

$$\sigma_{\alpha,X} = (n_X \sigma_0 / E_c^2 U) \left(\frac{U-1}{U+1} \right)^{3/2} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left(1 - \frac{1}{2U} \right) \ln \left[2,7 + (U-1)^{1/2} \right] \right\}$$

où n_X est le nombre d'électrons dans la sous couche, $\sigma_0 = \pi e^2$ pour la charge électronique e , E_c l'énergie critique d'ionisation et $U = E_p/E_c$ la surtension

2 - Le facteur de rétrodiffusion, $1 + r$

Le coefficient de rétrodiffusion augmente de manière sensible avec le nombre atomique Z . Ce facteur prend en compte l'ionisation créée par les électrons primaires et par tous les électrons issus des chocs successifs pourvu que leur énergie soit supérieure à E_c .

Diverses expressions ont été proposées, nous avons retenu celle de Reuter (20) :

$$1 + r = 1 + 2,8 \left(1 - \frac{0,9}{U} \right) \eta$$

avec,

$$\eta = f(Z) = -0,025 + 0,016 Z - 1,86 \times 10^{-4} \cdot Z^2 + 8,3 \times 10^{-7} \cdot Z^3$$

où Z est le numéro atomique moyen pour une matrice complexe. Aux forts angles d'incidence du faisceau, la dépendance en Z de η diminue. En fait, η tend vers l'unité pour tous les éléments quand l'incidence devient rasante, suivant la formule approchée (21) :

$$\eta = (1 + \cos \alpha)^{-9\sqrt{Z}}$$

$$\text{d'où, } 1 + r = 1 + 2,8 \left(1 - \frac{0,9}{U} \right) (1 + \cos \alpha)^{-9\sqrt{Z}}$$

3 - Probabilité de transitions Auger, $\gamma_{\alpha,XYZ}$

La probabilité de relaxation par émission Auger est liée au numéro atomique Z de l'élément par la relation de Burhop (22)

$$\gamma_{\alpha,XYZ} = \frac{a/Z^4}{1 + a/Z^4}$$

avec $a = 1,1 \cdot 10^6$, $7 \cdot 10^7$ et $7 \cdot 10^8$ respectivement pour les couches K, L et M.

4 - Libre parcours moyen $\lambda(E_{\alpha,XYZ})$

Les valeurs de la longueur d'atténuation λ_{α} , déterminées expérimentalement sur un grand nombre d'éléments, se regroupent autour d'une courbe "universelle" en fonction de l'énergie des électrons (E). La mise au point de Seah (7) porte sur 350 déterminations classées selon le type de matrice : éléments, composés minéraux, composés organiques et gaz adsorbés. C'est en rapportant la longueur d'atténuation à l'épaisseur d'une monocouche (a) que cet auteur a obtenu le meilleur ajustement entre tous les points expérimentaux relatifs aux éléments et proposé l'équation empirique.

$$\frac{\lambda}{a} = \frac{538}{E^2} + 0,41 (aE)^{1/2}$$

$$\text{avec } a = \left(\frac{10^{24} \times M}{\rho N n} \right)^{1/3}$$

où a : épaisseur de la monocouche (en nm)

M : masse molaire

ρ : densité en kg/m^3

N : nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23}$)

n : nombre d'atomes dans la molécule

5 - Choix des pics caractéristiques

Dans le spectre d'un élément, il est intéressant de choisir le pic le mieux défini, le plus symétrique et le plus grand comme pic caractéristique. Ceci nous a conduit à prendre, dans le cas du fer le pic à 703 eV correspondant à la transition $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ (fig. IV.19). Pour le chrome, nous avons utilisé le pic à 529 eV (transition $L_3M_{23}M_{45}$), pour le molybdène le pic à 186 eV ($M_5N_{2,3}N_{4,5}$) et pour le nickel le pic à 848 eV ($L_3M_{4,5}M_{4,5}$) enfin pour l'oxygène, le carbone et le soufre les pics aux énergies respectives de 510 eV (KLL), 273 eV(KLL) et 152 eV (L_3MM). Le tableau IV.7 rassemble les paramètres choisis pour chaque élément de l'alliage.

Fig.IV.22 - Spectre Auger global de l'alliage 29Cr-4Mo-4Ni
après bombardement ionique de 50 mn

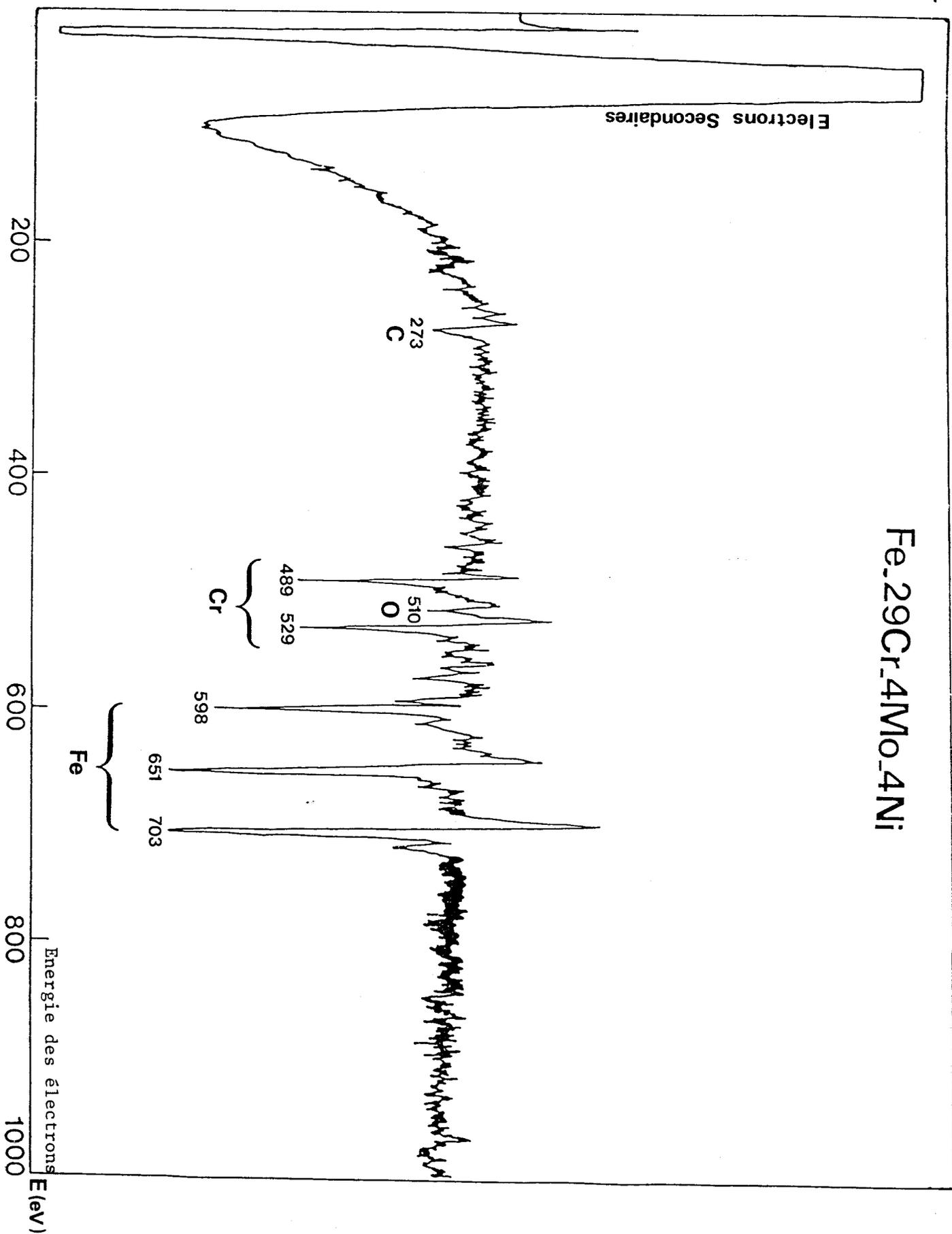




Tableau IV.8. Valeurs des différents facteurs de l'équation

| | Fe | Cr | Ni | Mo | S | O | C |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| E_p (eV) | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 | 3000 |
| E_c (eV) | 710 | 577 | 856 | 230 | 166 | 530 | 285 |
| $U = \frac{E_p}{E_c}$ | 4,22 | 5,20 | 3,50 | 13,04 | 18,07 | 5,66 | 10,53 |
| $E_{cin} (e^- \text{ Auger})$ | 706 | 530 | 846 | 188 | 150 | 515 | 274 |
| $\sigma_{A,X} (10^{-19})$ | 1,126 | 1,64 | 0,78 | 9,82 | 15,04 | 0,945 | 2,44 |
| $\gamma_{A,XYZ}$ | 0,993 | 0,995 | 0,99 | 0,995 | 0,999 | 0,996 | 0,992 |
| $f_{A,XYZ}$ | 0,37 | 0,42 | 0,60 | 0,35 | 1 | 1 | 1 |
| $A_{A,XYZ}$ | 0,81 | 0,82 | 0,72 | 0,97 | 0,93 | 0,91 | 0,63 |
| $(E_{cin})^{1,7} \cdot 10^4$ | 6,966 | 4,278 | 9,474 | 0,735 | 0,5 | 4,074 | 1,394 |
| $1 + r$ | 1,974 | 2,024 | 1,929 | 2,153 | 2,176 | 2,041 | 2,176 |
| $K \cdot 10^{-15}$ | 4,608 | 4,865 | 6,100 | 5,248 | 15,200 | 7,122 | 4,625 |

$$I^{Fe} = K^{Fe} \times \eta_{Fe} \quad \frac{I_{Cr}}{I_{Fe}} = \frac{K^{Cr}}{K^{Fe}} \times \frac{\eta_{Cr}}{\eta_{Fe}} \quad \frac{\eta_{Cr}}{\eta_{Fe}} = \frac{I_{Cr}}{I_{Fe}} \times \frac{K^{Fe}}{K^{Cr}} \quad [18]$$

$$\text{avec } K = \sigma \times \gamma \times f \times A \times E_{cin}^{1,7} \times (1 + r)$$



| Elément | Z | γ_{XYZ} | | | f_{XYZ} | transition | E cinétique (eV) |
|---------|----|----------------|-------|-------|-----------|---------------------|------------------|
| | | K | L | M | | | |
| C | 6 | 0,999 | - | - | 1 | KLL | 273 |
| O | 8 | 0,996 | - | - | 1 | KLL | 510 |
| S | 16 | - | - | - | 0,74 | L_3MM | 152 |
| Cr | 24 | - | 0,995 | - | 0,42 | $L_3M_{2,3}M_{4,5}$ | 529 |
| Fe | 26 | - | 0,993 | - | 0,37 | $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ | 703 |
| Ni | 28 | - | 0,990 | - | 0,60 | $L_3M_{4,5}M_{4,5}$ | 848 |
| Mo | 42 | - | - | 0,995 | 0,35 | $M_5N_{2,3}N_{4,5}$ | 186 |

IV.III.5. Calcul de la stoechiométrie des couches de passivation

Le courant Auger correspondant à la transition (XYZ), pour les atomes A d'un élément de l'alliage est donné par l'expression :

$$I_{A,XYZ} = g_A \cdot I_p \cdot \sigma_{A,X}(E_p) \cdot [1 + r(E_p, E_X)] \cdot \gamma_{A,XYZ} \cdot f_{A,XYZ} \cdot A_{A,XYZ} \cdot \lambda(E_A) \cdot M(V,W) \cdot D(E_{A,XYZ}) \cdot \eta_A$$

Le rapport des intensités Auger pour deux éléments A et B de l'alliage est de la forme :

$$\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \times \left(\frac{1+r_A}{1+r_B} \right) \times \left(\frac{\gamma_A f_{A,A}}{\gamma_B f_{B,B}} \right) \times \frac{\lambda(E_A)T(E_A)}{\lambda(E_B)T(E_B)} \times \frac{M_{A,D}}{M_{B,D}} \times \frac{\eta_A}{\eta_B}$$

avec $\frac{\lambda(E_A)T(E_A)}{\lambda(E_B)T(E_B)} = \left(\frac{E_C}{E_C} \right)^{1,7}$ et $\frac{M_{A,D}}{M_{B,D}} \neq 1$

d'où $\frac{I_A}{I_B} = \frac{\sigma_A}{\sigma_B} \times \left(\frac{1+r_A}{1+r_B} \right) \times \left(\frac{\gamma_A f_{A,A}}{\gamma_B f_{B,B}} \right) \left(\frac{E_C}{E_C} \right)^{1,7} \times \frac{\eta_A}{\eta_B}$ [19]

Tableau IV.9 : Amplitude du pic Auger des différents éléments de l'alliage

| Echantillon | Amplitude pic à pic du signal Auger (mm) | | | | | | |
|--|--|----------------|----------------|----------------|---------------|---------------|---------------|
| | Fe (706 eV) | Cr (530 eV) | Ni (846 eV) | Mo (188 eV) | S (154 eV) | O (515 eV) | C (274 eV) |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ non décapé | 47 (1 mV) | 20 | - | 2,5 | - | 152 | 64,25 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ décapé | 108(1 mV) | 52 | - | 19,5 | - | 70 | - |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ passivé - 1025 mV (4h) | 87,5 (100 μV) | 90 | - | 30 | 45 | 410 | 475 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ passivé 0 mV (14h) | 122,5 (100 μV) | 130 | - | 0 | 290 | 600 | 720 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ Ni ₄ non décapé | 49 (1 mV) | 22 | 6 | 7 | - | 152 | 182 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ Ni ₄ décapé | 118 (1 mV) | 71 | 6,5 | 6 | - | 33 | 100 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ Ni ₄ passivé - 1025 mV (4h) | 41 (100 μV) | 70 | 71 | 60 | 100 | 770 | 417 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ Ni ₄ passivé 0 mV (14h) | 250 (100 μV) | 360 | ? | 37,5 | 135 | 1460 | 500 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ passivé 0 mV (3h) | 67,5 (100 μV) | 110 | - | ? | 82,5 | 450 | 525 |





Tableau IV.10 : Résultats de l'analyse quantitative AES

| | $\frac{Cr}{Fe}$ | $\frac{Ni}{Fe}$ | $\frac{Mo}{Fe}$ | $\frac{S}{Fe}$ | $\frac{O}{Fe}$ | $\frac{C}{Fe}$ | |
|--|----------------------------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|--------|
| $X = Cr \rightarrow C \left(\frac{K^{Fe}}{K^X} \right)$ | 0,947 | 0,755 | 0,878 | 0,303 | 0,647 | 0,996 | |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ décapé | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 0,48 | - | 0,18 | - | 0,65 | - |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 0,455 | - | 0,158 | - | 0,42 | - |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ non décapé | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 0,425 | - | 0,053 | - | 3,234 | 1,367 |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 0,402 | - | 0,046 | - | 2,092 | 1,362 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ Ni ₄ décapé | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 0,602 | 0,055 | 0,051 | - | 0,28 | 0,212 |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 0,570 | 0,042 | 0,044 | - | 0,181 | 0,211 |
| FeCr ₂₉ Mo ₄ Ni ₄ non décapé | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 0,449 | 0,122 | 0,143 | - | 3,102 | 0,929 |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 0,425 | 0,092 | 0,126 | - | 2,007 | 0,925 |
| Passivé - 1025 mV 4h FeCr ₂₉ Mo ₄ | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 1,03 | - | 0,343 | 0,514 | 4,686 | 5,43 |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 0,975 | - | 0,301 | 0,156 | 3,032 | 5,410 |
| Passivé 0 mV 14h | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 1,33 | - | 0 | 2,367 | 4,898 | 5,877 |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 1,26 | - | 0 | 0,22 | 3,170 | 5,854 |
| Passivé - 1025 mV 4h FeCr ₂₉ Mo ₄ Ni ₄ | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 1,707 | 1,731 | 1,463 | 2,804 | 18,78 | 10,17 |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 1,616 | 1,307 | 1,285 | 0,850 | 12,150 | 10,130 |
| Passivé 0 mV 14h | $\frac{I_X}{I_{Fe}}$ | 1,44 | - | 0,15 | 0,568 | 5,84 | 2 |
| | $\frac{\eta_X}{\eta_{Fe}}$ | 1,364 | - | 0,132 | 0,172 | 3,80 | 1,992 |

RESULTATS XPS - AES ET DISCUSSION

Dans cette partie analytique d'étude de couches de passivation formées sur les aciers inoxydables ferritiques 29 Cr - 4 Mo-0 et 4 % Ni, nous avons effectué une approche quantitative des spectroscopies des photoélectrons X (XPS) et d'électrons Auger (AES). Lorsque la matrice est un système à plusieurs constituants, l'un d'eux est choisi comme référence, dans notre cas le fer. Nous pouvons conclure que les résultats quantitatifs XPS et AES des couches de passivation se concordent parfaitement, sauf pour les éléments non métalliques : carbone, oxygène et soufre (Tableaux IV.3 et IV.10)

Structure des films de passivation

L'étude analytique par XPS et AES montrent que chaque couche du film de passivation correspond à une composition et peut être à une structure particulière.

Selon VETTER 23, le potentiel électrique local ne dépend que de la composition locale, et le film de passivation peut donc être considéré comme un diélectrique non uniforme constitué de plusieurs couches d'oxydes bidimensionnels. Nos résultats expérimentaux sont en accord avec cette hypothèse.

Les profils de composition chimique (fig.IV.17) indiquent que pendant les processus de passivation des aciers inoxydables ferritiques, les cations et les anions se déplacent dans le film d'oxydes et la matrice. L'oxygène pénètre dans le substrat métallique assez loin de l'interface métal-oxyde.

Ces résultats expérimentaux sont également en accord avec les théories de croissance des films, où la conduction est présentée comme le résultat d'un transport anionique et cationique (24).

Les études récentes par XPS (25) de films passifs formés sur des aciers au chrome montrent que cet élément est à l'état trivalent dans toutes les zones du film de passivation, alors que le fer est trivalent dans les couches externes, mais à l'état divalent dans les couches proches de l'interface métal-oxyde.

Les propriétés des films de passivation ont été associées à une structure amorphe (26), plus protectrice que les structures cristallines, car elle offre une résistance plus grande au transport cationique (27). Le transfert anionique lui peut être facilité par un champ électrique important si les couches externes sont peu conductrices. La présence d'ions sulfates SO_4^{2-} dans les couches externes est conforme à ce modèle.

Il semble raisonnable de supposer que le transport dans la zone de transition entre les deux phases est le processus déterminant pour la croissance du film de passivation. Le mécanisme de croissance peut être contrôlé par le courant d'ions Fe^{++} à travers le film (28), ou relié aux changements de conductivité électrique lorsque l'augmentation de la teneur en chrome dans le film modifie le rapport Fe^{++}/Fe^{+++} (29)

Cependant, la concentration en chrome dans le film passif augmente avec le temps de passivation pour atteindre une valeur constante, lorsque le traitement est prolongé. Des modifications dans la composition de l'alliage à l'interface matrice-film se poursuivent bien après l'établissement du film de passivation. Ce comportement du chrome est un phénomène bien connu qui peut se produire au cours de l'oxydation d'alliages fer - chrome à haute température (30). La profondeur de la zone d'appauvrissement en chrome est donc reliée à la diffusion du chrome en surface.

CONCLUSION

En conclusion, l'analyse de surface (XPS, AES) des deux aciers inoxydables "superferritiques" 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni stabilisés au titane, nous a permis d'obtenir les données fondamentales :

- l'addition de 4 % de nickel à l'alliage 29 Cr - 4 Mo favorise l'enrichissement du molybdène en surface. Ce changement dans le comportement cathodique est responsable de l'anoblissement de l'alliage ainsi que de sa bonne aptitude à la passivation. Ce résultat vérifie d'une part, les études électrochimiques relatives à la cinétique de réduction des protons : "le mécanisme de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni est identique à celui qui a lieu sur le molybdène, et d'autre part les résultats de la spectrophotométrie d'absorption atomique indiquant le processus de dissolution sélective du fer lors de la polarisation cathodique.

- le film passif est riche en chrome et molybdène. Ceci explique la grande résistance à la corrosion localisée (par piqûres et caverneuse dans les milieux chlorurés) et à la corrosion généralisée dans les acides réducteurs (H_2SO_4 et HCl), des aciers inoxydables "superferritiques".

- l'épaisseur du film passif ne dépend pas des additions du nickel. Elle est constante lorsque le temps de passivation atteint quatre heures, temps nécessaire à la formation complète du film passif.

- 1 - DUFRESNE, Thèse de Docteur-Ingénieur, n° 260, Lille, 1981
- 2 - D'HUYSSER, Thèse d'état, n° 534, Lille, 1982
- 3 - J. MENDIALDUA, Thèse d'état n° 599, Lille, 1983
- 4 - I. LINDAU et W.E. SPICER F J.Electr.Spectr., 3. 1974, 409
- 5 - M. REYNAUD, Thèse de 3^{ème} cycle, Lyon, 1979
- 6 - I. OLEFJORD, "Proceedings of the conference stainless steel" 84, Göteborg, 1984
134
- 7 - M.P. SEAH et W.A. DENCH, Surface and Interface Analysis, Vol.1, N°1, 1979, 2
- 8 - FADLEY, C.S. in G. SOMORJAI et J.McCALDIN, Progress in solid state chemistry
Pergamon Press, New York, vol. 11, 1976, 265
- 9 - POWELL, C.J. Surface Science, vol. 44, 1974, 29
- 10 - J.H. SCOFIELD, J.Elect.Spectr, 8, 1976, 129
- 11 - P. HABIG, H. dz RUGY, S.STEER, Rapport irsid SCA 86/49
- 12 - M.F. EBEL, Surf. Interface Anal., 2, 1980, 173
- 13 - OLEFJORD, I. Materials Science and Engineering, vol.42, 1980, 173
- 14 - LEYGRAF, C., HULTQUIST, G., OLEFJORD, I., ELFSTROM, B-O., KNYASHEVA, V.M.
PLASKEYEV, A.V. et KOLOTYRKIN, Ya.M. Corrosion Science, Vol. 19, 1979, 343.
- 15 - OLEFJORD, I. et FISCHMEISTER, H. corrosion Science, vol. 15, 1975, 697
- 16 - OLEFJORD, I. materials Science and Engineering, vol. 42, 1980, 161
- 17 - GUTTMAN, M. Métaux-Corrosion-Industrie. N° 627, Nov. 1977, 373
- 18 - PALMBERG, P.W. Anal. Chem. 549A, 1973, 45.
- 19 - GRYZINSKI, Phys. Rev. 138, 1965, A336
- 20 - REUTER, W., X rays optics and microanalysis, eds. shinoda.G., Kohra.K. et
Ichinokawa, T.(Univ. TOKYO Press) 1972, 121
- 21 - E.H.S. BURHOP, The Auger Effects and Other Radiationless Transitions, University
Press, Cambridge, 1952, 48
- 22 - HEINRICH, K.F.J., X rays optics and microanalysis, eds. Casting, R. Deschamps
P. et Philibert, J., (Hermann Paris) 1966, 159
- 23 - VETTER, Electrochemica Acta 16, 1971, 1923
- 24 - DIGNAM, J.Electrochem. Soc. 112, 1965, 722
- 25 - C.R. CLAYTON, Y.C.LU, A.R. BROOKS, K.DOSS, J. Electrochem. Soc, vol. 133,
N° 12, 1986, 2459-2472

- 26 - BEE, KRUGER, *Electrochimica Acta* 17, 1972, 1337
- 27 - HOAR, J. *Electrochem. Soc.* 117, 1970,
- 28 - KRUGER, CALVERT, *J. Electrochem. Soc.* 114, 1967, 43
- 29 - VERMEY, HEILMANN, *The J. of Chemical Physics* 15, 1947, 174
- 30 - WOOD, *oxydation of Metals* 2, 1970, 11

C O N C L U S I O N

L'acier inoxydable superferritique 290 Mo, développé pour l'utilisation dans les milieux très chlorurés et en particulier pour les condensateurs tubulaires refroidis à l'eau de mer, doit ses hautes performances aux teneurs élevées en chrome et en molybdène qui ont un effet synergique bénéfique. De par sa grande résistance à la corrosion sous contrainte, il peut constituer une solution pratique aux problèmes de fissuration par corrosion sous contrainte en milieu chloruré.

L'alliage 290 Mo est normalement utilisé en sections minces (tôles et tubes) pour éviter la fragilisation des joints soudés par suite de la précipitation de phases intermétalliques. Il a été notamment retenu pour le retubage de certains condenseurs en alliages cuivreux.

Les additions de nickel améliorent considérablement la résistance à la corrosion des aciers inoxydables superferritiques 290 Mo en milieu sulfurique. Cette amélioration est caractérisée par :

- un anoblissement du potentiel libre de corrosion
- une diminution de la densité de courant critique de passivation
- un changement du comportement cathodique

Le dernier critère électrochimique ayant une importance capitale est dû à l'enrichissement superficiel en Ni et Mo. En conséquence, nous lui avons prêté une attention particulière.

La cinétique de la réaction de dégagement de l'hydrogène sur l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni a été comparée à celle observée sur le nickel et le molybdène. Le mécanisme de la R.D.H. s'est révélé identique sur le molybdène et l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni. Les ordres réactionnels par rapport au pH et les pentes de Tafel, comparées aux valeurs théoriques des diverses étapes possibles pour la R.D.H. en milieu acide, militent en faveur du mécanisme de réactions consécutives :

- . une décharge électrochimique : $H_3O^+ + e^- \xrightarrow{\quad} H_{ad} + H_2O$
- . une étape lente de recombinaison chimique : $2 H_{ad} \xrightarrow{\quad} H_2$

L'adsorption est activée selon les conditions de l'isotherme de Temkin.

Les dosage des éléments d'alliage dans l'électrolyte, par spectrophotométrie d'absorption atomique prouvent une dissolution sélective de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 4 Ni. Les résultats d'analyse de surface (XPS, AES) confirment cet enrichissement superficiel de l'interface métal/solution en molybdène et en nickel, dans le domaine cathodique.

Le comportement des aciers inoxydables au nickel est différent dans les milieux acides chlorhydrique ou sulfurique. Les additions de nickel ont un rôle néfaste sur la résistance à la corrosion dans HCl.

Les mesures d'impédance électrochimiques constituent un apport important aux études de corrosion. Cette technique nous a permis de lier la densité de courant de corrosion à la résistance de transfert de charges :

- les alliages 29 Cr - 4 Mo - 2 et 4 Ni possèdent une grande résistance de transfert de charges en milieu sulfurique, donc une bonne résistance à la corrosion.
- l'alliage 29 Cr - 4 Mo ayant une résistance de transfert de charges élevée en milieu chlorhydrique, son comportement est meilleur que celui des alliages avec nickel.

Les études spectroscopiques XPS et AES des films de passivation sur les aciers inoxydables superferritiques dans H₂SO₄ mettent en évidence les caractéristiques principales de ces films :

- les couches internes de l'oxyde superficiel sont plus riches en chrome que la matrice, inversement les concentrations en fer dans ces mêmes couches sont plus faibles.
- une zone appauvrie en chrome se développe dans le substrat métallique près de l'interface métal-oxyde.
- la présence de nickel dans l'alliage favorise la ségrégation du molybdène en surface.
- l'épaisseur et la composition chimique des films passifs varient très faiblement avec le potentiel et la durée du traitement de passivation (épaisseur comprise en général entre 2 et 3 nm).
- les additions de nickel entraînent une dissolution sélective du fer et du chrome, lors de la réduction cathodique, et une réprécipitation du nickel et molybdène. L'épaisseur de la couche d'oxyde de molybdène, fermé en surface, est de plus de 6 nm.

La résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables superferritiques 29 Mo en milieu chloruré est contrôlée par la composition chimique et la structure du film passif plutôt que par la microstructure de l'alliage. L'examen de l'ensemble des résultats des spectroscopies XPS et des techniques électrochimiques nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- l'association de hautes teneurs en chrome (29 %) - molybdène (4 %) et la stabilisation des éléments interstitiels sont nécessaires à l'obtention de la meilleure résistance à la piqûration et à la minimisation de la dispersion du potentiel de piqûre en milieu très chloruré.

- la stabilisation par le niobium et l'addition de nickel exercent un rôle néfaste sur la résistance à la corrosion localisée.

- le molybdène assure la stabilité du film passif en augmentant la capacité passivante du chrome.

- les films formés en milieu NaCl(2M à 70°C) sont très épais et enrichis en chrome et molybdène.

Le mécanisme exact de la corrosion caverneuse reste lui mal compris, il nécessite l'étude détaillée de la nature et la distribution des inclusions ou/et précipités.

En conclusion, notre travail a montré les propriétés microstructurales de résilience et de résistance à la corrosion générale (H_2SO_4 et HCl) et localisée, performantes de l'alliage 29 Cr - 4 Mo - 2 Ni -(Ti), qui constitue au niveau acier inoxydable un compromis intéressant sur le plan industriel.



RESUME

Nous avons étudié l'influence, sur la stabilité microstructurale et la tenue à la corrosion, de l'addition de nickel à l'acier inoxydable superferritique 29 Cr - 4 Mo - Ti (nuance USINOR CHATILLON 290 Mo) spécialement développé pour l'emploi en eau saline.

Le choix d'un optimum, l'adoption de hautes teneurs en molybdène et en chrome ; % Cr + 3,3 (% Mo) doit être supérieur à 32 et 36 pour satisfaire respectivement la corrosion par piqûre et la corrosion caverneuse, s'accompagne d'un accroissement très sensible des difficultés de fabrication.

En effet, les phases sigma, chi ou α' peuvent apparaître par maintien prolongé à des températures respectivement de l'ordre de 700 - 900°C (phases sigma, chi et de Laves) ou inférieures à 475°C (phase alpha prime), et il en résulte une diminution de la ductilité.

La résistance à la corrosion localisée des aciers inoxydables superferritiques en milieu chloruré est contrôlée par la composition chimique et la structure du film passif plutôt que par la microstructure de l'alliage. L'examen de l'ensemble des résultats des spectroscopies XPS-AES et des techniques électrochimiques nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- la stabilisation par le niobium et l'addition de nickel exercent un rôle néfaste sur la résistance à la corrosion localisée.
- le molybdène assure la stabilité du film passif en augmentant la capacité passivante du chrome.

Par contre, la résistance à la corrosion générale des aciers, avec additions de 2 ou 4 % de nickel, augmente considérablement en milieu sulfurique, mais diminue dans l'acide chlorhydrique. Cette amélioration est caractérisée par un anoblissement du potentiel libre de corrosion, une diminution de la densité de courant critique de passivation, un changement de comportement cathodique et une augmentation de l'impédance électrochimique : résistance de transfert de charges.

La résistance à la corrosion de ces aciers inoxydables superferritiques avec nickel, dans l'acide sulfurique a pour origine :

- une dissolution et précipitation concomitante du molybdène et nickel
- un enrichissement des couches de passivation en chrome et molybdène, qui assurent une meilleure protection.

M o t s - C l é s

Acier inoxydable ferritique

Film passif

Corrosion

Spectroscopie XPS-AES

Electrochimie