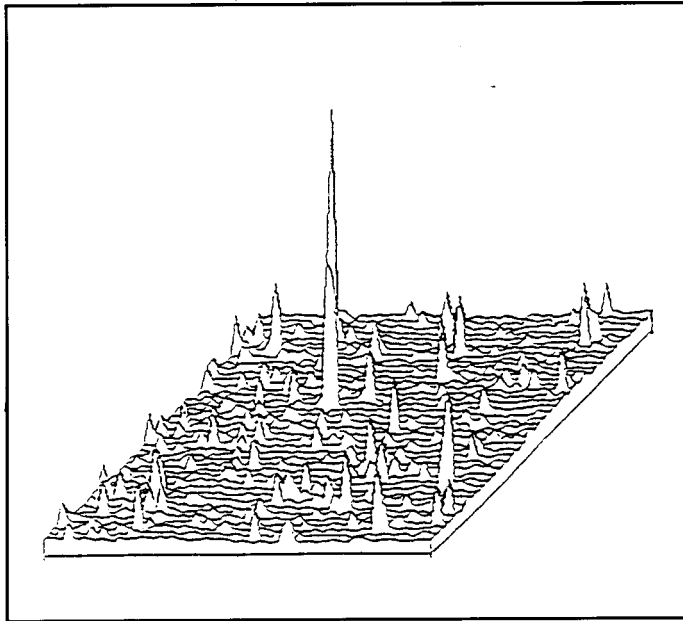


CORROSION LOCALISEE



Editeurs Scientifiques

F. DABOSI, G. BERANGER, B. BAROUX

Préface de P. LACOMBE

sous le patronage du CEFACOR et de SF2M
et avec le soutien du CNRS (PIRMAT) et des
Société UGINE et PECHINEY

les éditions

de physique

Avenue du Hoggar,
Zone Industrielle de Courtaboeuf,
B.P. 112, F-91944 Les Ulis Cedex A, France

Cover picture

Profil inversé de l'attaque par piqûres d'un acier inoxydable austénitique en milieu chloruré sous polarisation anodique voisine du potentiel de piqûration : observation par interférométrie optique.

Laboratoire des matériaux. URA du CNRS N°445, E.N.S.C. Toulouse (I.N.P.T.).
Y. Roques, P. Fievet et F. Dabosi

ISBN : 2-86883-240-7

Tous droits de traduction, d'adaptation et de reproduction par tous procédés, réservés pour tous pays. La loi du 11 mars 1957 n'autorisant, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, d'une part, que les "copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective", et d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, "toute représentation intégrale, ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite" (alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du code pénal.

©Les Editions de Physique 1994

LISTE DES AUTEURS

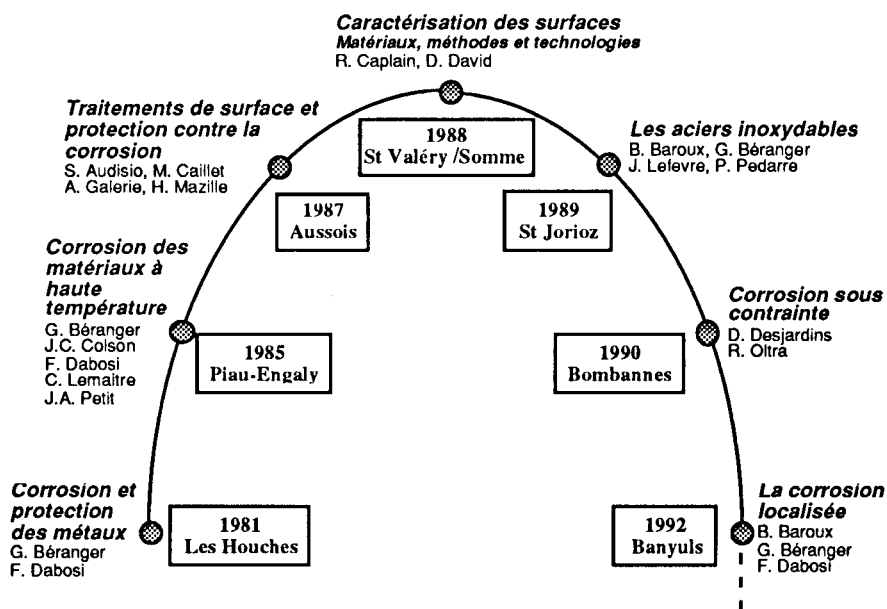
AUDISIO Sylvain	LAMBERTIN Michel
BAROUX Bernard	LEFRANCIER Yves
BEAUNIER Luc	LEMAITRE Christian
BERANGER Gérard	MANKOWSKI Georges
BODU Jean-Jacques	MARCUS Philippe
BONNET Marie Claude	MASSINON Denis
BOSSON Jean-Charles	MAZILLE Henri
CABRILLAC Claude	NEWMAN Roger C.
CHARBONNIER Jean-Claude	NICHOLLS John P.
CIHAL Vladimir	OLTRA Roland
COMBRADE Pierre	PETIT Jacques-Alain
CROLET Jean-Louis	PINARD LEGRY Gérard
DABOSI Francis	PONTHIAUX Pierre
de KEROULAS François	POURBAIX Antoine
DUPOIRON François	RAMEAU Jean-Jacques
DURET-THUAL Claude	REBOUL Max
FERAT Alain	ROQUES Yves
GALLAND Jacques	SCHUSTER Dominique
GORSE Dominique	STREHBLOW Hans H.
GRAS Jean-Marie	VERNEAU Michel
HOULLE Patrice	VINCENT Léo
KEDDAM Michel	



Participants et Conférenciers de l'Ecole d'Automne de Corrosion Localisée
Banyuls/s/Mer (26 Septembre - 2 Octobre 1992)

AVANT PROPOS

Le contenu actualisé de cet ouvrage s'inspire largement de l'ensemble des textes et exposés présentés à l'Ecole d'Automne consacrée à la corrosion localisée qui s'est tenue à Banyuls en Septembre 1992. C'est devenu une tradition d'associer l'édition d'un livre à une école thématique afin de faire le point, sous une forme pédagogique, des connaissances sur un thème donné relatif à la corrosion et à l'anticorrosion. C'est en effet en 1981 que s'est tenue la première Ecole d'Eté sur "la corrosion et la protection des métaux" sous l'égide du CNRS ; d'autres Ecoles ont suivi - sept au total -, comme l'évoque la boucle amorcée aux Houches, il y a treize ans...



Grâce à ces Ecoles, une collection d'ouvrages a ainsi vu le jour, traduisant l'état des connaissances de cette science pluridisciplinaire qu'est la corrosion. Tous ces ouvrages ont été rédigés par un ensemble d'auteurs afin de garantir cette dimension pluridisciplinaire ; de plus, toutes ces Ecoles et, de ce fait, tous les livres qui leur sont associés, ont eu pour particularité de rassembler des chercheurs, des enseignants, des ingénieurs et des techniciens des milieux universitaires et industriels ; ces rencontres, génératrices de confrontation d'idées et de compétences diverses et complémentaires, ont concouru au succès de l'entreprise. Dans cet esprit, ces Ecoles et les Ouvrages correspondants constituent un exemple riche et original de "formation continue" de haut niveau permettant à chacun de compléter et d'actualiser ses connaissances dans une démarche unitaire, que ses préoccupations soient appliquées ou fondamentales.

VI

Une tradition a donc été créée ; de dimension purement française à l'origine, ces Ecoles se sont élargies au plan international dès l' Ecole de Bombannes sur la corrosion sous contrainte en 1990 pour prendre une teinte très européenne en 1992 à Banyuls, avec la participation active de spécialistes allemand, anglais, belge et tchèque. Nous nous félicitons de cette richesse dans les contributions, permettant des éclairages différents sur un thème donné.

Nous considérons qu'un cycle se termine ; le sujet n'est certes pas épuisé mais les phénomènes principaux impliqués dans la corrosion ainsi que les modes de prévention et remèdes en anticorrosion ont été décrits. Il convient maintenant de lancer un second cycle qui pourrait certes reprendre des thèmes déjà traités, mais aussi décrire des cas plus particuliers de corrosion. Ainsi, la biocorrosion, la corrosion en présence de phases condensées, pourraient servir de thèmes pour de prochaines Ecoles. Dans tous les cas, seuls les métaux et alliages et, de façon plus ponctuelle les céramiques, ont été jusqu'alors considérés ; il conviendrait donc d'organiser aussi une Ecole sur la dégradation des matériaux non métalliques. Afin d'élargir la participation et l'audience de ce nouveau cycle d'Ecoles, il faudrait les placer dans un cadre européen et leur conserver, sauf exception, un caractère francophone.

Les textes de l'ouvrage que vous avez en main ont été largement remaniés par les auteurs depuis l'Ecole de Banyuls et comportent aussi des contributions nouvelles afin de leur conférer le caractère actualisé nécessaire à la connaissance scientifique et technologique en constant progrès. Le mode de reproduction choisi a nécessité un travail soutenu de composition, de montage et d'homogénéisation ; cette tâche délicate a été assurée avec enthousiasme et compétence par G. Mankowski ; qu'il trouve ici l'expression de notre reconnaissance chaleureuse et amicale. Un important et indispensable travail de saisie, de traitement de textes et de réalisation de dessins a été effectué par Mesdames Jeanne-Marie Alcaraz, Francine Allaire, Dominique Delbrouck, Maria-Dolorès Olory et Aline Périès ; que tous ces collaborateurs soient assurés que les éditeurs scientifiques sont très reconnaissants de leur aide précieuse et discrète : sans eux, ce livre n'aurait pu voir le jour.

On peut se poser la question : pourquoi avoir terminé ce cycle par le thème de la corrosion localisée ? En fait, la complexité des phénomènes relève de la plupart des processus décrits dans les Ecoles précédentes et nécessite, pour certains de ses aspects, des approches plus spécifiques et approfondies qui devront être explicitées dans de futures Ecoles. A ce titre, cet Ouvrage constitue une charnière. De plus, il n'échappe à aucun la fréquence particulièrement élevée des cas de corrosion localisée, avec et sans contrainte, qui représente au moins les trois quarts des incidents identifiés.

La structure de cet Ouvrage nous paraissant la mieux adaptée pour une présentation didactique prend successivement en compte :

- les connaissances de base (propriétés du matériau, du milieu et des interfaces matériau-milieu) indispensables à la compréhension des phénomènes généraux de corrosion et leur extension aux cas de corrosion localisée (*1ère partie*),

- l'identification et la spécificité des diverses formes de corrosion localisée et de leurs facteurs d'influence pour en dégager une description phénoménologique (*2ème partie*),
- la définition de critères, donc des moyens d'étude des cas de corrosion localisée, que ce soit sur site ou en laboratoire et, ce faisant l'énoncé de propositions de moyens de prévention et de lutte (*3ème partie*),
- l'illustration, par des cas concrets, du comportement d'alliages industriels appartenant aux principales familles de matériaux métalliques sans négliger la stratégie d'expertise et la démarche normative (*4ème partie*).

Ce contenu et cette présentation visent à favoriser, d'une certaine façon, la convergence des préoccupations scientifiques et technologiques.

Nous voudrions enfin dire au Professeur Paul Lacombe que nous sommes très honorés qu'il ait accepté de préfacier ce livre. Nous voyons là un nouveau témoignage d'intérêt à l'égard de notre mission d'organiser tout un cycle d'Ecoles thématiques sur la corrosion et l'anticorrosion. Nous tenons beaucoup à cette préface du dernier livre de ce premier cycle qui s'achève ; M. Lacombe n'a en effet jamais cessé dans le cadre de sa Présidence du Cefracor et de son rôle à l'Académie des Sciences, de nous prodiguer ses encouragements ; il a lui-même participé et contribué à plusieurs Ecoles et "défendu ainsi la cause de la corrosion" pour laquelle il a beaucoup oeuvré. Qu'il sache que si, sous son autorité morale, nous avons de façon modeste réussi à contribuer à l'épanouissement d'une Ecole de Corrosion Française, nous y verrions une belle récompense à tous nos efforts depuis bientôt une quinzaine d'années.

Ce livre répond à un besoin. Sa réalisation matérielle en a été largement facilitée par le soutien qu'ont bien voulu nous apporter le CNRS à travers sa structure de formation permanente et le PIRMAT, les Sociétés Ugine et Pechiney sans oublier le rôle des Sociétés savantes comme le CEFACOR et la Société Française de Métallurgie et de Matériaux.

Les Editeurs : B. BAROUX, G. BERANGER et F. DABOSI

Préface

Quelles sont les raisons qui justifient cette septième Ecole de formation continue en Corrosion, tenue à BANYULS en automne 1992 et consacrée uniquement à la corrosion localisée ? Ce type de corrosion avait pourtant été évoqué au cours des Ecoles précédentes.

La première raison est la nécessité de clarifier ce que l'on entend par corrosion localisée. L'un des premiers chapitres est une introduction qui précise la définition, la terminologie, les caractères généraux des différents types de corrosion localisée montrant ainsi que divers types de corrosion peuvent exister simultanément ou non. Ainsi, pour ne citer qu'un exemple, un acier inoxydable peut être sensible à la corrosion par piqûres et en même temps à la corrosion aux joints de grains en raison d'impuretés non métalliques provenant de l'élaboration telles que P, S, Si, B, qui forment soit des inclusions au sein des grains, soit des ségrégations intergranulaires de ces mêmes impuretés à l'état atomique ou de composés tels que phosphures, sulfures, siliciures, etc ...

Les deux chapitres suivants traitent des aspects structuraux, c'est-à-dire de la structure des joints de grains ou des sous-joints en termes de dislocations et des interactions entre défauts structuraux (dislocations, lacunes, etc...) et atomes de soluté ou d'impureté. Beaucoup de progrès ont été réalisés dans ces dernières années en thermodynamique des surfaces et des interfaces ; il est important de les connaître pour aborder valablement la structure des films de passivation sur divers matériaux dont la destruction locale peut être responsable de divers types de corrosion localisée.

La seconde raison est de sensibiliser les utilisateurs des divers matériaux vis-à-vis des risques courus par le déclenchement des différents types de corrosion dans l'industrie. La fréquence de manifestation des divers types de corrosion varie suivant l'industrie concernée. Une étude statistique américaine ancienne (Du Pont de Nemours) mettait en première ligne la corrosion généralisée (28 % des cas) suivie de la corrosion sous contrainte (24 %) et de la corrosion par piqûres (14 %). En revanche le chapitre présenté par les experts d'un grand groupe chimique français, après une enquête sur 362 expertises mettait en deuxième ligne la corrosion par piqûres (22 %) après la corrosion uniforme (26 %) et avant la corrosion sous contrainte. En revanche, le chapitre consacré aux centrales nucléaires indique que la corrosion localisée par piqûres et aux joints de grains est la plus fréquente après les cas de corrosion sous contrainte.

Ainsi, la corrosion localisée reste une des principales préoccupations des responsables de l'entretien et de la fiabilité à long terme de matériaux les plus divers soumis à la fois à des milieux très variés et à des sollicitations thermiques et mécaniques. Aussi un chapitre très important est consacré aux essais de corrosion dans une "boucle" qui permet de simuler le comportement d'un matériau donné au contact d'un milieu supposé capable d'entraîner des dommages par érosion-corrosion,

cavitation-corrosion par circulation en circuit fermé d'un liquide chargé ou non de particules solides. L'interprétation des résultats est particulièrement difficile en raison du nombre élevé de paramètres à prendre en compte.

C'est une des caractéristiques de cette Ecole de BANYULS de rassembler les chercheurs fundamentalistes et les ingénieurs en prise directe avec les problèmes journaliers de corrosion dans l'exploitation industrielle de procédés nouveaux. Ceci est surtout vrai pour l'industrie chimique qui est confrontée au problème posé par des milieux soit minéraux, soit organiques à température plus ou moins élevée. Ainsi, se posent des problèmes économiques, évoqués dans le tout premier chapitre si l'on est obligé de faire appel à des matériaux plus coûteux comme les alliages Hastelloy ou les métaux "exotiques" (Ti, Zr).

La troisième raison est la nécessité d'informer les chercheurs comme les ingénieurs des progrès réalisés dans ces dernières années, d'une part dans la compréhension des mécanismes de corrosion localisée, d'autre part dans le développement de nouvelles méthodes d'essai plus valables pour caractériser la tenue de matériaux les plus divers vis-à-vis des divers types de corrosion localisée. Il n'y a pas de normalisation valable des essais de corrosion si les normes ne sont pas basées sur les résultats de la recherche fondamentale. Ne pouvant en quelques lignes analyser tous les chapitres concernant les mécanismes et les essais de corrosion, nous nous limiterons aux essais de corrosion par piqûres et aux joints de grains. L'appréciation de la corrosion par piqûres est restée trop longtemps empirique et qualitative, réduite au comptage des piqûres formées en fonction du temps au contact d'un milieu connu, responsable de la corrosion par piqûres. Ce comptage était limité à une surface très faible. En outre, la présence d'anions agressifs, faisant l'objet d'un des derniers chapitres n'est pas une condition suffisante pour déclencher la piqûration. Pour tous les matériaux existe une concentration minimale en ions agressifs pour que les piqûres naissent et se développent. Mais les résultats acquis pour les aciers inoxydables, les chlorures sont les plus agressifs pour lesquels ne peuvent être généralisés à d'autres aciers moins chargés en éléments d'addition. Pour ceux-ci, la piqûration ne se manifeste pas généralement en présence de chlorures, mais se développe plus facilement dans les eaux pures à forte teneur en oxygène dissous. Les gaz dissous dans le milieu corrosif constituent souvent un paramètre négligé.

De plus, les mesures de potentiel de germination des piqûres Egp par la méthode potentiocinétique présentent une grande dispersion aussi bien pour les aciers inoxydables que pour le zirconium en milieu chloruré ou pour les alliages Al-Li, Mg-Cu (type 8000) en milieu sulfates ou chlorures, la dispersion pouvant atteindre 1 volt.

Un excellent chapitre passe en revue toutes les méthodes d'essai de formation des piqûres. En particulier les auteurs citent les travaux de SHIBATA et TAKEYAMA qui émirent en 1976 ... l'hypothèse que cette dispersion des mesures de Egp serait due à la nature intrinsèquement aléatoire de la germination des piqûres. Aussi ces mesures devraient être analysées d'un point de vue statistique. Dans cet esprit sont citées et largement interprétées en termes de probabilité les études menées en France, basées sur une nouvelle méthode d'essai où les piqûres sont observées simultanément sur plusieurs électrodes.

De même sont citées les études de WILLIAMS et alia conduites en Angleterre en 1985. Ces auteurs, se basant sur l'analyse des fluctuations de courant en fonction du temps proposèrent un modèle "stochastique" global faisant intervenir la fréquence de germination des piqûres stables et instables. Les observations antérieures de nombreux auteurs n'avaient pas suffisamment pris conscience que certaines piqûres pouvaient disparaître par formation d'un film passif. D'où l'idée de WILLIAMS d'introduire la notion de "fréquence de mort" de ces piqûres et un "âge critique" définissant la transition entre l'instabilité et la stabilité des piqûres variables suivant la nature du milieu corrosif en particulier en présence de gaz oxydant.

Le second exemple des progrès réalisés dans les méthodes d'appréciation de la sensibilité à la corrosion localisée en particulier intergranulaire est la méthode ELR proposée par CIHAL qui fait l'objet d'un chapitre concernant la normalisation. Certes les essais classiques de MONYPENNY et STRAUSS, de STREICHER et de HUEY constituent toujours une méthode plus ou moins qualitative d'appréciation de la sensibilité à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables. Une fois de plus, il est bon d'insister sur le rôle joué par le caractère plus ou moins oxydant du milieu corrosif. Ainsi, l'on peut rappeler que l'emploi d'un acier inoxydable classique pour réaliser la dissolution des combustibles nucléaires par l'acide nitrique 15N fut une grande déception en raison de la production d'ions Cr hexavalents. Mais tous ces essais présentent un caractère qualitatif et ne sont représentatifs que pour des teneurs en carbone responsable de la déchromisation par précipitation de Cr_2C_6 au moins égales à 0,044 %. En raison des progrès dans l'élaboration des aciers inoxydables, cette teneur en carbone a été fortement diminuée de sorte que les essais classiques deviennent inopérants. Aussi, CIHAL développe une nouvelle méthode potentiocinétique dite ELR. Elle consiste à tracer la courbe potentiocinétique dans le sens des potentiels cathodiques en partant du domaine transpassif jusqu'à celui du pic d'activité. Celui-ci est d'amplitude d'autant plus élevée que l'acier est plus sensible à la corrosion intergranulaire. Cette méthode permet de caractériser la sensibilité à la corrosion intergranulaire pour des teneurs en carbone bien plus faibles (0,02 %). Il est particulièrement instructif que cette méthode soit développée dans le chapitre concernant la normalisation des essais de corrosion. Il est nécessaire d'insister une fois de plus sur le fait que toutes les normes ISO proposées à l'échelle européenne ne sont valables que si elles sont basées sur des études fondamentales.

Beaucoup d'autres chapitres de cette Ecole de BANYULS mériteraient d'être analysés, tant est riche en informations fondamentales ou appliquées ce livre consacré à la corrosion localisée. Plus utile pour le lecteur est d'insister sur les points forts et sur les objectifs visés par les organisateurs de cette Ecole. Objectif tout d'abord pédagogique en raison des intérêts divers des auditeurs. Il est remarquable que l'accent ait été mis sur la comparaison de plusieurs matériaux utilisés dans diverses industries. La comparaison entre matériaux passifs ou passivables, avec le comportement du cuivre qui n'est pas recouvert normalement d'un film protecteur, est plein d'enseignement en montrant l'importance jouée par les facteurs chimiques plus que structuraux. La nature chimique des produits de corrosion formés sur le cuivre et ses alliages conditionne essentiellement leur comportement à la corrosion

localisée alors que, pour d'autres matériaux, ce sont les paramètres métallurgiques et structuraux qui jouent le rôle essentiel.

Enfin, le succès rencontré par cette Ecole a deux raisons. La première est la participation plus large d'ingénieurs qui a permis de sensibiliser davantage les "fondamentalistes" vis-à-vis des problèmes plus complexes rencontrés dans diverses industries. La deuxième raison est la participation de plusieurs spécialistes de pays étrangers comme la Grande-Bretagne, la Belgique, l'Allemagne, la République Tchèque, qui ne se sont pas contentés d'être présents mais qui ont exprimé leurs idées dans plusieurs chapitres de ce traité, ajoutant leurs expériences et leurs points de vue à certains processus. Ce fut donc une Ecole Européenne qui laisse prévoir une plus large coopération pour de futures Ecoles comme celle en préparation sur la biocorrosion. Cette confrontation entre experts de divers pays est plus que jamais nécessaire pour revoir ou rédiger les normes ISO.

*Professeur Paul LACOMBE
Membre de l'Académie des Sciences*

S O M M A I R E

LISTE DES AUTEURS	III
AVANT PROPOS DES EDITEURS SCIENTIFIQUES	V
PRÉFACE DE P. LACOMBE	IX

PREMIÈRE PARTIE

Eléments de base de la corrosion localisée

Corrosion localisée

A. Définition, terminologie, formes d'attaque	
<i>G. Pinard Legry</i>	3
B. Caractères généraux, réactions en jeu, principes de protection	
<i>A. Pourbaix</i>	17
Thermodynamique et structure des surfaces et des interfaces	
A. Surfaces métalliques libres et films passifs	
<i>P. Marcus</i>	31
B. Facteurs métallurgiques : joints de grain et d'interphases, ségrégations et précipitations	
<i>G. Béranger et F. Dabosi</i>	51
Physique des films passifs	
<i>B. Baroux et D. Gorse</i>	91
Corrosion localisée : Paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques liés au milieu	
<i>M. Keddam et J.J. Rameau</i>	149

DEUXIÈME PARTIE

Les diverses formes de corrosion localisée

Corrosion par piqûres

<i>G. Mankowski, C. Lemaître et H.H. Strehblow</i>	173
--	-----

Corrosion caverneuse des alliages passivables

<i>P. Combrade</i>	241
--------------------------	-----

Corrosion intergranulaire

A. Corrosion intergranulaire hors précipitation

<i>L. Beaunier</i>	287
--------------------------	-----

B. Corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase

<i>G. Béranger, J.C. Charbonnier et V. Cihal</i>	303
--	-----

Erosion-corrosion, cavitation-corrosion et corrosion localisée <i>C. Duret-Thual, R. Oltra et J.C. Bosson</i>	321
Contacts mécaniques et corrosion. <i>A. Petit et L. Vincent</i>	353
Corrosion sous frottement <i>J. Galland et P. Ponthiaux</i>	361
Autres formes de corrosion localisée - Corrosion galvanique et corrosion sélective <i>H. Mazille</i>	383
Du mécanisme général aux mécanismes particuliers de la corrosion localisée <i>J.L. Crolet</i>	407
Corrosion localisée à haute température <i>J.P. Nicholls et M. Lambertin</i>	431

TROISIÈME PARTIE

Moyens d'étude, de prévention et de lutte

Moyens de prévention et de lutte <i>R.C. Newman</i>	447
Moyens d'étude au laboratoire <i>Y. Roques</i>	465
La corrosion intergranulaire - Cas spécifique des aciers inoxydables. Les méthodes d'essais <i>C. Cabrillac et V. Cihal</i>	483
Moyens d'étude sur site <i>F. de Keroulas</i>	499
Systèmes experts et corrosion <i>S. Audisio</i>	519

QUATRIÈME PARTIE

Exemples de cas concrets de corrosion localisée

Aciers au carbone et aciers faiblement alliés <i>J.C. Charbonnier, M.C. Bonnet et D. Massinon</i>	537
Alliages d'aluminium <i>J.J. Bodu, M. Reboul, D. Schuster</i>	553
Cuivre et alliages cuivreux <i>S. Audisio</i>	585

Aciers inoxydables et nuances spéciales pour applications spécifiques	
<i>F. Dupouiron et M. Verneau</i>	605
Alliages base nickel et base cobalt	
<i>P. Houlle</i>	621
Alliages de titane et alliages de zirconium	
<i>G. Pinard Legry</i>	637
Exemples de méthodologie d'expertise	
A. Cas rencontrés dans les industries chimiques	
<i>A. Ferat</i>	651
B. Cas rencontrés dans les centrales nucléaires	
<i>J.M. Gras</i>	667
La normalisation dans le domaine de la corrosion et de la protection contre la corrosion des métaux et alliages	
<i>Y. Lefrancier et C. Cabrillac</i>	679
ADRESSES DES AUTEURS	693

PREMIERE PARTIE

**ELEMENTS DE BASE
DE LA CORROSION LOCALISEE**

Corrosion localisée

G. Pinard Legry et A. Pourbaix

La diversité des manifestations des phénomènes de corrosion localisée nécessite avant d'en expliciter les étapes le rappel de quelques principes élémentaires sur les réactions électrochimiques en jeu, leur localisation, l'identification des principaux facteurs impliqués (matériau, milieu et leur(s) interface(s)) d'où découleront ultérieurement de meilleures stratégies de prévention et de protection.

Ce chapitre introductif est ainsi scindé en deux parties :

- la première, relative aux définitions, à la terminologie et aux formes d'attaque (partie A)*
- la seconde, traitant des caractères généraux de la corrosion localisée, des réactions en jeu et des principes de protection (partie B).*

Corrosion localisée : A : Définition, terminologie, formes d'attaque

G. Pinard Legry

I. Préambule.

Cet exposé constitue une introduction à l'ensemble des présentations qui seront faites durant ce cycle de conférences sur la corrosion localisée. De ce fait, la description des phénomènes restera ici très sommaire ; on se limitera à des rappels de base sur la corrosion, notamment en milieu aqueux, en mettant évidemment l'accent sur les phénomènes de corrosion localisée.

II. Quelques définitions.

Comme toute discipline scientifique, la corrosion nécessite l'utilisation d'un langage commun. Or cela n'est pas toujours aussi évident quand on sait par exemple que la définition ISO du terme "corrosion" a moins de dix ans et que les discussions pour obtenir un consensus ont duré trois ans.

Maintenant le terme corrosion est donc ainsi défini [1] :

Corrosion : interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs.

NOTE - Cette interaction est généralement de nature électrochimique.

On voit donc que le litige était de savoir si la corrosion était le processus lui-même, ou le résultat ou l'ensemble. C'est la première notion qui a été retenue : la corrosion est le processus lui-même, son résultat étant une attaque, un dégât dû à la corrosion.

La norme 8044 regroupe l'ensemble des définitions concernant les mécanismes de corrosion, notamment en fonction des milieux considérés : corrosion gazeuse, corrosion atmosphérique...

Quant à la corrosion *localisée*, elle est définie, par opposition à la corrosion *uniforme*, dans les termes suivants :

Corrosion intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif.

NOTE - La corrosion localisée peut, par exemple, apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc.

Il est bien évident qu'en pratique on peut rencontrer tous les cas intermédiaires et l'on pourra passer sans solution de continuité d'un faciès d'attaque parfaitement régulier (vitesse de corrosion identique en tout point du métal) à un faciès d'attaques très locales (piqûres profondes, fissures).

On a souvent dit que la corrosion localisée était une "*maladie de l'état passif*". Il est vrai que certaines formes de corrosion telles que la corrosion par piqûres sont étroitement associées à des processus d'attaque sur des zones localement endommagées, ou moins protectrices, du film passif. Néanmoins cette conception est trop restrictive et la corrosion localisée ne doit pas être circonscrite aux formes d'attaque des seuls matériaux passivables.

D'une façon plus générale, on peut dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système de corrosion considéré, une hétérogénéité soit du métal, soit du milieu, soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface. La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, on distingue traditionnellement les corrosions localisées, soit par la *forme* de l'attaque qui en résulte (corrosion par piqûres), soit par la *localisation* (par ex. corrosion intergranulaire).

Dans d'autres cas cependant, la désignation est associée à un mécanisme (corrosion par effet de crevasse, corrosion sous contrainte, corrosion-érosion).

En fait, il n'y a pas de relation biunivoque entre la morphologie d'une attaque et la cause de la corrosion. Tout au plus, cela permet de privilégier certaines hypothèses. Ainsi, l'expression corrosion sous dépôt ne fait qu'exprimer le fait que la zone d'attaque est recouverte de dépôts, généralement de produits de corrosion. Cette description peut néanmoins inclure des situations très diverses, dépendant par exemple de la sélectivité ionique du dépôt (qui dépend du pH). Selon les cas, cette situation peut être ou non dangereuse, conduisant à la formation, au sein de cette cellule occlusée, d'un milieu de plus en plus agressif ou, au contraire, à une tendance à la passivation [2].

III. Formes de corrosion localisée (<1> à <9>).

Comme cela a été mentionné précédemment, la corrosion intervient de façon localisée lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le système considéré. Certains classements font référence à la dimension de ces hétérogénéités. Il paraît plus simple de considérer successivement les trois causes possibles d'hétérogénéité :

- le matériau
- le milieu
- les conditions physico-chimiques à l'interface

et de passer ainsi en revue les formes de corrosion qui feront ultérieurement l'objet de présentations plus approfondies. Il est bien évident qu'en pratique on rencontre souvent une combinaison de ces formes de corrosion (simultanément ou successivement).

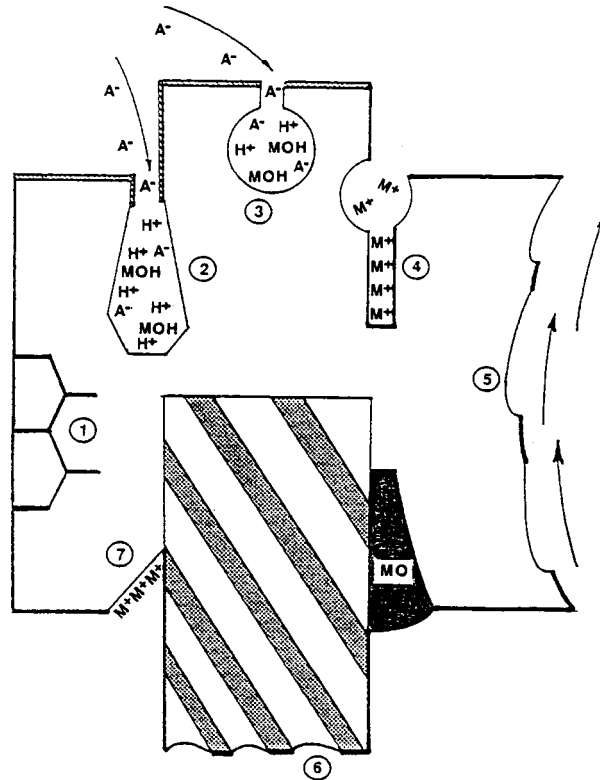


Figure 1. - Représentation schématique de quelques types d'attaque localisée :
 1 : corrosion intergranulaire - 2 : corrosion par piqûres - 3 : corrosion par effet de crevasse (avec ou sans déformation) - 4 : corrosion par pile de concentration - 5 : corrosion - érosion - 6 : corrosion sélective - 7 : corrosion par couplage galvanique

III.1 Hétérogénéité du matériau.

On peut remarquer qu'en milieu aqueux il existe toujours un manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte du fait des fluctuations moléculaires au sein de la double couche. Selon les conditions, cette hétérogénéité originelle peut s'amplifier et conduire à des vitesses d'attaque différentes selon les zones considérées. Néanmoins, dans de nombreux cas, ce processus conduira à une augmentation de la rugosité plutôt qu'à une corrosion localisée au sens habituel du terme [3].

III.1.1 Corrosion intergranulaire.

Comme son nom l'indique, cette corrosion se manifeste par une attaque préférentielle des joints de grains du métal. Elle est généralement liée à une modification locale de la composition (ségrégation d'impuretés, teneur différente en éléments d'alliage, précipités...). Comme la corrosion sous contrainte (à laquelle elle est parfois associée), cette forme d'attaque peut conduire à la ruine d'une installation avec une perte de métal relativement faible. De plus, sa mise en évidence par contrôle non destructif est parfois difficile.

Les cas les plus classiques concernent les aciers inoxydables et plus généralement tous les alliages fer-chrome-nickel. En effet, sous l'effet d'un traitement thermique à température moyenne (600 - 700°C), on provoque dans ces alliages une précipitation de carbures de chrome (Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3) qui entraîne, au voisinage immédiat de ces précipités, une diminution importante de la teneur en chrome rendant ainsi l'alliage localement très corrodable. Les aciers présentant cette structure sont dits "sensibilisés".

De nombreux tests de réception (Strauss, Streicher, Huey) ont pour but d'évaluer la susceptibilité des alliages Fe-Cr-Ni à cette forme d'attaque.

En pratique, ce phénomène est surtout associé aux opérations de soudage qui peuvent sensibiliser le métal à quelques millimètres de part et d'autre du cordon de soudure.

On peut s'affranchir de ce type de corrosion intergranulaire en utilisant des aciers à bas carbone (moins de 0,03 % - dénomination L dans l'appellation AISI : 304 L, 316 L).

L'emploi d'aciers "stabilisés", dans lesquels l'addition de niobium ou de titane permet d'éviter la formation de carbures de chrome, est parfois préconisé ; dans ce cas cependant, on peut observer le phénomène de corrosion dit "en lame de couteau" dans les zones contiguës au cordon (cas d'un traitement thermique postérieur au soudage, passes croisées...).

Il faut noter que dans les milieux très oxydants (acide nitrique + CrVI), la plupart des aciers inoxydables commerciaux, même non sensibilisés, subissent une attaque de type intergranulaire, sans doute liée cette fois à une ségrégation d'impuretés telles que le phosphore et le silicium. On utilise alors des aciers à forte teneur en silicium (4%).

La corrosion intergranulaire s'observe également dans certains alliages d'aluminium : elle est associée à la formation de composés intermétalliques ($\text{Al}_3\text{Mg}_2(\beta)$, CuAl_2 , MgZn_2 ...) dans les joints de grains. La localisation de la corrosion peut s'expliquer alors par un effet de couplage galvanique ou d'appauvrissement en cuivre.

L'écrouissage peut contribuer à modifier la cinétique de précipitation ou de ségrégation dans les joints de grains. Dans le cas d'une modification importante de la texture, avec des joints de grains parallèles à la surface, on peut aboutir à des phénomènes de corrosion lamellaire ou exfoliation (cas des Al-Mg survieillis), en raison notamment de l'accroissement de volume des produits de corrosion.

III.1.2 Corrosion galvanique.

Le cas le plus fréquemment rencontré est constitué par l'ensemble de deux matériaux dont les caractéristiques électrochimiques (potentiel de corrosion, courbes intensité-potentiel) sont différentes dans le milieu considéré. Le classement des métaux est souvent donné pour l'eau de mer.

Dans le cas général, le couplage galvanique conduit à accroître la vitesse de corrosion de l'un des matériaux (l'anode, qui a le potentiel le moins élevé) et diminuer celle de l'autre (cathode, potentiel plus noble). De ce fait, la corrosion est localisée sur l'un des matériaux. De nombreux paramètres interviennent, notamment le rapport des surfaces et la conductivité du milieu. Cette situation est mise à profit en protection cathodique où l'on utilise des anodes sacrificielles (zinc, magnésium, aluminium) pour protéger des structures métalliques (acier en milieu marin par exemple).

Ce couplage galvanique peut exister également entre les diverses phases d'un même alliage : phases métalliques, composés intermétalliques, carbures, sulfures, cordon de soudure, etc.

Des hétérogénéités locales de structure peuvent également conduire à des attaques localisées : zones écrouies, zones plus ou moins oxydées (sur l'acier ordinaire, les zones recouvertes d'oxyde - rouille, magnétite - sont généralement plus nobles que l'acier décapé. En cas de remplacement d'un tronçon de tube on peut ainsi, paradoxalement, observer une vitesse de corrosion plus rapide sur la partie neuve de l'installation).

III.1.3 Corrosion sélective.

Pour certains alliages, l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants (qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phases). Les exemples les plus connus sont l'attaque des laitons par dézincification (attaque sélective du zinc) qui se traduit par l'existence de zones poreuses de cuivre. Cette attaque peut être très localisée (taches) et se propager alors dans l'épaisseur de l'alliage plutôt que latéralement. L'addition d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore dans le laiton permet d'éviter le phénomène.

Les fontes grises peuvent être le siège d'une dissolution sélective du fer qui conduit à laisser en place une structure poreuse de graphite d'où le nom "corrosion graphitique ou graphitisation" donné à cette forme d'attaque qui est favorisée par les sulfates et à laquelle on remédie par addition de nickel dans la fonte.

Dans tous les cas, ces attaques sélectives conduisent à modifier profondément les caractéristiques mécaniques des matériaux.

III.1.4 Corrosion par piqûres.

La corrosion par piqûres est caractérisée par une attaque très localisée évoquant une piqûre (trou, pit en anglais).

Cette forme d'attaque est fréquemment associée à la rupture du film passif, souvent dans des milieux contenant des halogénures ou à des passivations incomplètes en milieu corrosif (inhibiteur en quantité insuffisante).

On caractérise généralement le couple matériau-milieu par le potentiel de piqûre qui est d'autant plus élevé que le matériau est plus résistant dans le milieu considéré. On définit le *potentiel de protection* en dessous duquel il n'y a ni amorçage ni propagation de piqûre et le *potentiel de piqûre* (ou potentiel critique de piqûre) au-delà duquel il y a amorçage et propagation. (Ces valeurs de potentiel dépendent étroitement des conditions dans lesquelles elles ont été déterminées).

La corrosion par piqûres comprend deux périodes, l'une d'*amorçage*, l'autre de *propagation*.

La première correspond au temps nécessaire pour aboutir à un défaut mesurable par destruction locale de la passivité. Nombreux sont les mécanismes qui ont été proposés pour expliquer ce dernier processus, notamment pour rendre compte de l'effet souvent spécifique des halogénures (des chlorures en particulier). Sur les aciers inoxydables, l'amorçage des piqûres a généralement lieu sur des inclusions de type MnS.

Le mécanisme de la phase de propagation est tout à fait analogue à celui de la corrosion par effet de crevasse que l'on verra plus loin.

La corrosion par piqûres peut affecter la plupart des matériaux passivables (c'est-à-dire recouverts d'un film protecteur de produits de corrosion [1]) : aciers, aciers inoxydables, alliages de nickel, de titane, d'aluminium, de cuivre, etc...

La lutte contre la corrosion par piqûres fait appel à toutes les techniques classiques d'anticorrosion : amélioration du matériau, diminution de l'agressivité du milieu (halogénures, température, acidité, agents oxydants), inhibiteurs, protection cathodique.

III.2 Hétérogénéité du milieu.

Le potentiel de corrosion résultant d'une égalité entre courant anodique et courant cathodique, toute variation locale dans la composition du milieu conduira à un effet de couplage galvanique. Assez souvent, la variation du milieu entraînera une variation de l'intensité de la réaction cathodique. C'est notamment le cas des attaques par piles de concentration : d'après la loi de Nernst, le potentiel d'un métal est d'autant plus élevé que la concentration de ses ions dans le milieu est plus grande. Dans ce cas, le métal s'attaquera donc préférentiellement dans les zones où la concentration en ions est plus faible (cas d'attaque à l'entrée des crevasses d'alliages cuivreux).

Néanmoins dans certains cas, la réaction anodique peut se trouver affectée, par exemple par une variation locale de pH. C'est le cas notamment du phénomène bien connu d'aération différentielle découvert par U.R. Evans en 1923, lorsqu'une pièce de fer est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl) ; on observe un accroissement de la vitesse de corrosion dans les zones non aérées (ou mal aérées) et, au contraire, une diminution de l'attaque dans les zones aérées. Le pH de la zone aérée (cathodique) devient plus élevé (réduction de l'oxygène) et contribue

à passiver le métal. La corrosion dans les recoins commence souvent par cette étape (corrosion par effet de crevasse, corrosion filiforme...).

On peut noter qu'en milieu acide, l'aération contribue au contraire à accroître la vitesse de corrosion des zones aérées (en l'absence de passivation).

La corrosion par aération différentielle (ou plus généralement par gradient de concentration) est notamment responsable des attaques à la ligne d'eau (en fait quelques millimètres sous la ligne d'eau), ou sous les gouttes isolées (condensation sous calorifuge par exemple). On peut également la rencontrer sur les structures enterrées dans des sols dont les perméabilités à l'oxygène sont différentes (par ex. argile et sable).

III.3 Hétérogénéités à l'interface.

III.3.1 Corrosion par effet de crevasse.

Cette forme de corrosion extrêmement répandue présente de très grandes similitudes avec la corrosion par piqûres qui est parfois considérée comme en étant une variante (l'inclusion pouvant constituer une microcrevasse). Elle est en effet souvent favorisée par la présence d'halogénures (surtout chlorures).

Son développement est fondamentalement lié à l'existence d'une zone de recoin (ou crevasse) due à un recouvrement partiel de pièces métalliques, à un dépôt, à un filetage, à un joint, etc... La première étape consiste généralement en un appauvrissement de l'oxydant (souvent l'oxygène) dans la zone confinée qui conduit à une pile de type Evans. Les produits de corrosion s'accumulent dans la crevasse en donnant par hydrolyse des oxydes et hydroxydes non protecteurs et des ions H_3O^+ . De ce fait, on observe une évolution lente de la chimie locale. Le milieu a tendance à devenir plus acide et à s'enrichir en anions (tels les chlorures) du fait de la migration permettant de neutraliser les charges H_3O^+ .

Les échanges avec la solution extérieure étant limités à la seule diffusion, cette période d'incubation permet la constitution d'une solution dans laquelle le métal présent dans la crevasse perd ses propriétés de résistance à la corrosion (généralement par destruction du film de passivation). On observe alors une corrosion rapide dans ce milieu confiné.

Ce phénomène de corrosion dans les zones confinées peut être influencé par de nombreux facteurs liés à la géométrie de la crevasse, à l'environnement, aux caractéristiques du métal. Tous ces points seront repris dans la présentation correspondante.

La corrosion par effet de crevasse représente à elle seule presque une synthèse de toutes les formes de corrosion localisée. On peut en effet y trouver associées la corrosion galvanique, la corrosion intergranulaire et la corrosion par piqûres.

Dans certains cas, les produits de corrosion, dont le volume est généralement supérieur à celui du métal d'origine, peuvent conduire à une déformation locale des matériaux (cas de la striction des tubes d'échangeur - générateurs de vapeur - dans les passages circulaires des plaques support). En présence d'un flux thermique, l'existence d'une température localement élevée peut conduire à des processus

d'ébullition qui contribuent également à l'élaboration, dans la crevasse, d'un milieu agressif. Dans ce cas, on peut observer des attaques locales qui ne font pas intervenir le processus habituel d'hydrolyse-acidification - migration mais qui sont dues au milieu lui-même. C'est le cas de certaines attaques observées dans des générateurs de vapeur au niveau des intersections tube-plaque support. On peut y observer des facteurs de concentration de l'ordre de 10^5 (par exemple : 1 ppm d'ion OH^- dans le milieu, plusieurs dizaines de grammes par litre d'ion OH^- dans la crevasse).

Comme cela a déjà été mentionné, l'attaque peut se localiser à l'ouverture de la crevasse (cas des cuivreux). Il s'agit alors d'un processus d'attaque lié à l'existence d'une pile de concentration en ions cuivre.

La lutte contre la corrosion par effet de crevasse passe par des précautions lors de la conception et de la construction (les structures soudées sont sur ce point nettement supérieures aux structures boulonnées ou rivetées). On ne peut cependant éviter toute crevasse : existence de dépôts (boues, débris), structures immergées, salissures marines, etc...

La corrosion par effet de crevasse a fait l'objet de nombreuses tentatives de modélisation [4]. Les difficultés consistent à connaître avec précision l'ensemble des paramètres liés à l'environnement (caractéristiques des ions présents, cinétiques) et à la géométrie du système. Ce dernier point constitue souvent la pierre d'achoppement pour l'obtention de résultats reproductibles.

III.3.2 Corrosion filiforme.

La corrosion filiforme est avant tout associée à la présence, à la surface du métal, d'un revêtement protecteur (vernis, peinture...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par l'apparition de filaments, en relief (soulèvement du vernis), de 0,1 à 1 mm de largeur et de plusieurs centimètres de longueur. Ce phénomène peut affecter divers matériaux (fer, aluminium, magnésium) lorsqu'ils sont placés dans des atmosphères humides (60 à 95% d'humidité) entre 20°C et 35°C. Ici encore il s'agit d'un phénomène d'aération différentielle entre la "tête" anodique (acidité importante, teneur en oxygène faible) et la "queue" plus riche en oxygène, où l'on observe une précipitation des produits de corrosion du fait d'un pH alcalin. La vitesse de progression en surface de ce processus est de l'ordre de 0,1 à 0,5 mm.j⁻¹.

La prévention de ce phénomène, qui se rencontre en particulier dans les industries aéronautiques et de l'emballage métallique, consiste à intervenir sur la cause (diminution de l'humidité) ou à utiliser des gammes de revêtements plus résistantes et étanches (primaires au zinc, systèmes multicouches).

III.3.3 Corrosion-érosion.

Connue depuis longtemps sur le cuivre en présence d'eau de mer, la corrosion-érosion peut affecter un grand nombre de matériaux (aluminium, acier au carbone). Cette attaque provoque un amincissement local important qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée, parfois en fer à cheval. Il faut préciser que ce processus peut

Intervenir en l'absence de toute particule solide abrasive dans le milieu. Il est généralement admis que l'amorçage se produit au voisinage d'un défaut de surface (aspérité, rayure). La turbulence locale ainsi créée contribue à éroder le film protecteur (pile de concentration, usure mécanique, augmentation de la vitesse de dissolution par déplacement de l'équilibre, teneur des ions en solution plus faible). Le phénomène a alors tendance à s'autoaccélérer.

Les remèdes consistent soit à modifier la chimie du milieu, notamment le pH et la teneur en oxygène, soit à changer de nuance, certains éléments d'alliage ayant un effet particulièrement bénéfique (par ex. addition de chrome au fer, de nickel au cuivre).

III.3.4 Cavitation - corrosion.

La cavitation est un processus mécanique de dégradation ; en présence de turbulences, on peut localement créer une chute de pression au sein du liquide qui conduit à la formation de bulles de vapeur. L'implosion de ces bulles provoque des chocs mécaniques répétés sous des pressions très élevées (>1000 MPa) qui entraînent une fatigue locale du métal et sa dégradation. On conçoit, lorsque le métal est recouvert d'un film passif, que ce dernier soit rapidement détruit et que par suite de dépassivations-repassivations successives, on aboutisse à une attaque localisée.

III.3.5 Corrosion-frottement.

Ici encore le dommage est essentiellement d'origine mécanique, le processus de corrosion n'intervenant que dans une deuxième étape.

Cette forme de corrosion intervient lorsque deux surfaces métalliques en contact sont sujettes à un déplacement rapide périodique (vibration).

En général, le phénomène se rencontre en phase gazeuse (gaz, atmosphère) ; il est en particulier fréquent lors des transports de pièces métalliques.

Dans un premier temps, il y a formation de débris (les aspérités sont arrachées) de petites tailles (10 à 50 nm) qui s'oxydent rapidement. La présence de ces produits de corrosion contribue à dégrader mécaniquement l'interface dont l'aspect est alors modifié : rugosité importante avec des piqûres plus ou moins ouvertes et présence de produits de corrosion, bruns-rouges pour le fer, noirs pour l'aluminium et la plupart des autres métaux. Les remèdes consistent naturellement à éviter le mouvement relatif des pièces ou à interposer des isolants ou des lubrifiants.

III.3.6 Corrosion par courants vagabonds.

Il s'agit ici d'un processus de corrosion découlant directement de l'accroissement de la vitesse de corrosion lorsque le courant anodique augmente.

Cette forme de corrosion est localisée sur les zones de sortie de courant du métal vers l'environnement. On la rencontre dans les cas où, par suite d'un dysfonctionnement, un courant électrique est susceptible d'emprunter pour une partie de son parcours un conducteur ionique : défaut d'isolement de postes de soudage en

zone portuaire, mises à la terre défectueuses, rails de retour défectueux en traction électrique, etc.

IV. Monitoring de la corrosion localisée [5].

Le suivi en ligne de la corrosion fait appel à des méthodes qui prennent en compte des caractéristiques provenant soit du métal, soit des produits de corrosion, soit de l'interface métal-milieu.

Certaines de ces méthodes peuvent être mises en oeuvre pour diagnostiquer et/ou mesurer les cinétiques de corrosion localisée. Dans tous les cas, il y a lieu de distinguer le cas où la mesure est effectuée sur l'installation elle-même de celui où le monitoring est effectué sur des échantillons représentatifs. Cette dernière situation est en effet particulièrement difficile à obtenir, surtout en corrosion localisée pour laquelle les effets de taille (rapports de surface), la chimie locale ou les contraintes sont rarement simulés sur des coupons ou des sondes placés dans l'installation.

IV.1 A partir du métal.

Il s'agit des méthodes classiques de contrôle non destructif : ultrasons, courants de Foucault. Les techniques de mesure de la résistance (évolution de la résistance électrique d'un fil ou d'un feuillard) ne sont pas adaptées, ici du moins, pour une appréciation quantitative de la vitesse de corrosion. Une méthode faisant appel à la variation du champ électrique a été cependant proposée pour surveiller des attaques locales dans des zones sensibles (soudures).

IV.2 A partir des produits de corrosion.

La mesure des espèces métalliques passées en solution ne fournit pas d'information sur le caractère localisé de l'attaque. Dans le cas de corrosion dans les crevasses avec formation de produits de corrosion conduisant à une augmentation de volume, on peut suivre, par des mesures dimensionnelles, la progression de l'attaque.

IV.3 A partir de caractéristiques électrochimiques.

Les mesures habituelles de la résistance de polarisation ne peuvent guère fournir d'informations quantitatives sur la vitesse de corrosion localisée. Elles peuvent seulement indiquer une augmentation globale de la vitesse de corrosion. Les mesures chronopotentiométriques sont également souvent utilisées pour connaître l'état d'un matériau (par ex. passivité) dans un milieu donné. Le potentiel de corrosion indique alors si le métal est dans une situation dangereuse pour le risque de corrosion (sous réserve d'un étalonnage préalable). Sur ce point, de nombreuses recherches sont actuellement en cours sur le bruit électrochimique ; la technique consiste en une analyse statistique des variations de basse fréquence ($< 0,5 - 1$ mHz) et de faible

amplitude (10^{-4} - 10 mV) du potentiel de corrosion que l'on peut observer sur des éprouvettes qui sont le siège d'attaques localisées. Les caractéristiques (pente et amplitude) des spectres obtenus (densité spectrale de puissance en fonction de la fréquence) devraient pouvoir conduire à identifier les processus de corrosion localisée intervenant sur une installation.

V. Conclusions.

Les quelques pages qui précèdent ne constituent qu'une introduction aux exposés qui suivent et qui reprennent dans le détail la description et les mécanismes des diverses manifestations de la corrosion localisée (hors corrosion sous contrainte).

On peut mesurer assez aisément la multiplicité des paramètres qui régissent les processus de corrosion et seule la pluridisciplinarité du corrosionniste lui permettra de déterminer les causes d'une attaque et d'en trouver ainsi plus aisément les remèdes.

A. Références d'ouvrages généraux.

- <1> Corrosion basics, chap. V, Localized corrosion 93-108, Ed. NACE (1984)
- <2> SCHREIR L.L., Corrosion, chap. 1.6., Localized corrosion 1-130, Ed. Newnes (1976)
- <3> Metals Handbook, vol. 13, Corrosion, chap. Localized corrosion 104-122, ASM International (1987)
- <4> Localized corrosion, NACE-3, Williamsburg (1971), Ed. NACE (1974)
- <5> Localized corrosion, Cause of metal failure, ASTM STP 516 (1971)
- <6> Corrosion processes, chap. 4, JONES D.A., Localized corrosion, Edt. Parkins R.N., ASP (1982)
- <7> Localized corrosion, Current japanese materials research, vol. 4, Edt. Fumio Hine, Elsevier (1988)
- <8> DONOVAN P.D., Protection of metals from corrosion in storage and transit, Ed. J.Wiley and Sons (1986)
- <9> CRAIG B.D., Fundamental aspects of corrosion films in corrosion science, Ed. Plenum Press New-York (1991)

B. Références d'articles.

- [1] Norme ISO 8044, Corrosion des métaux et alliages, Vocabulaire, 2ème édition (1989)
- [2] CROLET J.L., *Mét. Corr. Ind.* **63** (1988) 279
- [3] SANTARINI G., *J. Chim. Phys.* **82**, 1 (1985) 49 et **82**, 2 (1985) 329
- [4] IJSELING G.P., *Br.Corros.J.* **15** (1980) 51

- [5] PINARD LEGRY G., dans Int. Conf. on Monitoring and predictive maintenance of plants and structures, (17-20 mai 1992) Florence, Ed. Consiglio Nat. delle Ricerche, (1992) p. 90

Corrosion localisée - B : Caractères généraux, réactions en jeu, principes de protection

A. Pourbaix

I. Caractères généraux de la corrosion localisée.

La corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse et la corrosion sous contrainte présentent des caractères communs:

- chacun de ces types de corrosion est un défaut de l'état passif. Ils se produisent dans des systèmes métal-environnement passifs, et uniquement dans des conditions où ces systèmes sont passifs. Nous reviendrons plus loin sur des exemples typiques ou un peu extrêmes de systèmes passifs.

- chacun de ces types de corrosion présente des géométries locales particulières qui créent un obstacle aux échanges entre la solution présente dans les cavités et celle située en dehors des cavités.

Le mot "cavité" décrit une piqûre, une caverne, ou une fissure. On parle aussi de "cavités occluses" pour insister sur le caractère partiellement fermé des cavités de corrosion localisée.

Les échanges sont limités par la géométrie de ces cavités, qui sont partiellement obturées par des dépôts inertes ou par des produits de corrosion, ou qui sont fines et profondes.

- la limitation des échanges affecte la diffusion, la migration et la convection. La diffusion est le phénomène qui tend à uniformiser la composition du milieu en tout point ; la migration est le déplacement des ions sous l'effet d'un champ électrique et de courants électriques ; la convection est le déplacement par une action physique (agitation, différences de pression ou de température).

- les substances dont les échanges sont limités et qui jouent un rôle important sur la corrosion sont les oxydants (l'oxygène dissous le plus souvent ou d'autres oxydants comme les nitrites ou les thiosulfates), les ions contenus dans la solution (chlorures, sulfates, bicarbonates etc.) et les produits des réactions qui se développent dans les cavités (produits de corrosion) ou en dehors des cavités.

La corrosion localisée se produit dans des systèmes imparfaitement passifs. Un exemple typique est celui des aciers inoxydables en milieu chloruré, où le film d'oxyde de chrome est localement détruit par les chlorures. Un autre exemple est celui du cuivre en présence de certaines eaux de distribution, où le film passif est constitué d'oxydes, de carbonates ou de sulfates de cuivre d'aspect parfois assez

hétérogène. Un exemple un peu extrême est celui d'un acier au carbone en eau de mer sur lequel se forment au cours du temps des films passifs - moins mauvais à certains endroits qu'à d'autres - et sur lequel certaines formes de corrosion localisée peuvent se développer.

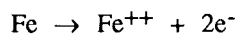
Des exemples pratiques de géométries locales qui créent des cavités favorables au développement de corrosions localisées sont: des interstices entre plaques rivetées, boulonnées, sous des rondelles, entre tubes et plaques tubulaires, sous des dépôts de boue, de sable, sous des joints poreux, sous les bords de joints élastomères ou aux bords de pièces enrobées dans des résines métallographiques, des fissures de fatigue, des retassures de laminage ou les bords d'inclusions.

Les réactions qui se produisent dans les cavités occluses et en dehors de ces cavités sont d'emblée différentes en raison des différences d'accès de l'oxygène dissous par exemple. On va voir qu'elles se différencient de plus en plus au fur et à mesure que la corrosion localisée se développe.

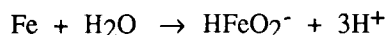
II. Déroulement des phénomènes de corrosion localisée.

Le cas de la corrosion caverneuse est particulièrement imagé pour une première présentation des phénomènes ; les cas de corrosion par piqûres et de corrosion sous contrainte seront présentés ensuite.

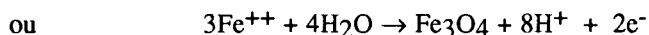
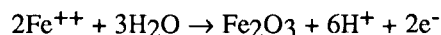
Prenons le cas du fer dans une solution normalement passivante (par exemple 10^{-3} M NaOH + 10^{-3} M NaCl, pH 11). La passivation est assurée par un film d'oxyde, mais ce film se forme moins facilement dans les cavernes, où l'accès d'oxygène dissous est freiné. Une légère corrosion s'installe dans les cavernes, avec formation d'une concentration locale en fer dissous limitée, selon des réactions telles que :



ou, dans un milieu qui est fortement alcalin au départ :

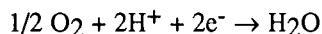


La poursuite de ces réactions de corrosion conduit à une saturation de la solution des cavernes en fer dissous, et le fer dissous précipite alors en oxydes ou en hydroxydes, selon par exemple :



Les conditions exactes de ces précipitations dépendent du pH, du potentiel d'électrode, des types d'oxydes, de la température et de la forme des cavités. La chose importante est que ces réactions de précipitation produisent une acidification.

Ces réactions d'oxydation sont contrebalancées par des réactions de réduction, le plus souvent la réduction de l'oxygène dissous. Cette réduction se fait de préférence aux endroits où l'oxygène accède facilement, c'est-à-dire en dehors des cavités; elle produit une alcalinisation selon:



Il s'ensuit que la seule géométrie d'une caverne crée des sites préférentiels pour les réactions d'oxydation et pour les réactions de réduction. Les *sites d'oxydation s'acidifient* et les *sites de réduction s'alcalinisent*. Ceci est un des caractères très importants de la corrosion localisée.

Comme les cavités deviennent de plus en plus acides lorsque la corrosion localisée se développe, la concentration en métal dissous y augmente de plus en plus. Pour maintenir la neutralité électrique dans les cavités, les ions négatifs présents dans la solution diffusent vers ces cavités qui, non seulement s'acidifient, mais s'enrichissent aussi en anions présents dans la solution. Dans le cas pratique très fréquent des solutions chlorurées, les *cavités s'acidifient et s'enrichissent en chlorure et en cations métalliques*. Ceci est un deuxième caractère important de la corrosion localisée.

La figure 1 [1] présente l'évolution du pH et du potentiel d'électrode dans une cavité de corrosion localisée du fer dans la solution considérée plus haut (10^{-3} M NaOH + 10^{-3} M NaCl). A partir des conditions initiales en A qui indiquent un état passif, le potentiel dans la cavité où l'accès en oxygène est difficile diminue, et l'hydrolyse des ions ferreux abaisse le pH. Le potentiel passe par une valeur minimale en B, où l'état de passivation est tout à fait rompu, et la corrosion se poursuit avec une forte augmentation des concentrations en Fe^{++} et en Cl^- . Les conditions dans la cavité évoluent théoriquement jusqu'en C, où la solution dans la cavité devient saturée en FeCl_2 .

La corrosion localisée ne s'amorce que sur des surfaces passives, mais elle réalise rapidement des conditions locales très particulières qui, elles, correspondent à un état actif tout à fait net. Ceci est un aspect général de la corrosion localisée, valable pour tous les métaux et alliages: les conditions de pH, de potentiel et de composition qui existent dans les cavernes, piqûres et fissures correspondent *systématiquement* à un état actif du métal ou de l'alliage.

Les mesures du potentiel et du pH dans les cavités de corrosion localisée nécessitent une certaine ingéniosité expérimentale [2]; les pH et les potentiels peuvent être très différents dans les cavités et en dehors des cavités.

L'amorçage de la corrosion caverneuse est aisé à comprendre et son développement est facile à étudier avec des montages simples. On présente ci-dessous les mécanismes volontairement simplifiés d'initiation de corrosion par piqûres et de la corrosion sous contrainte.

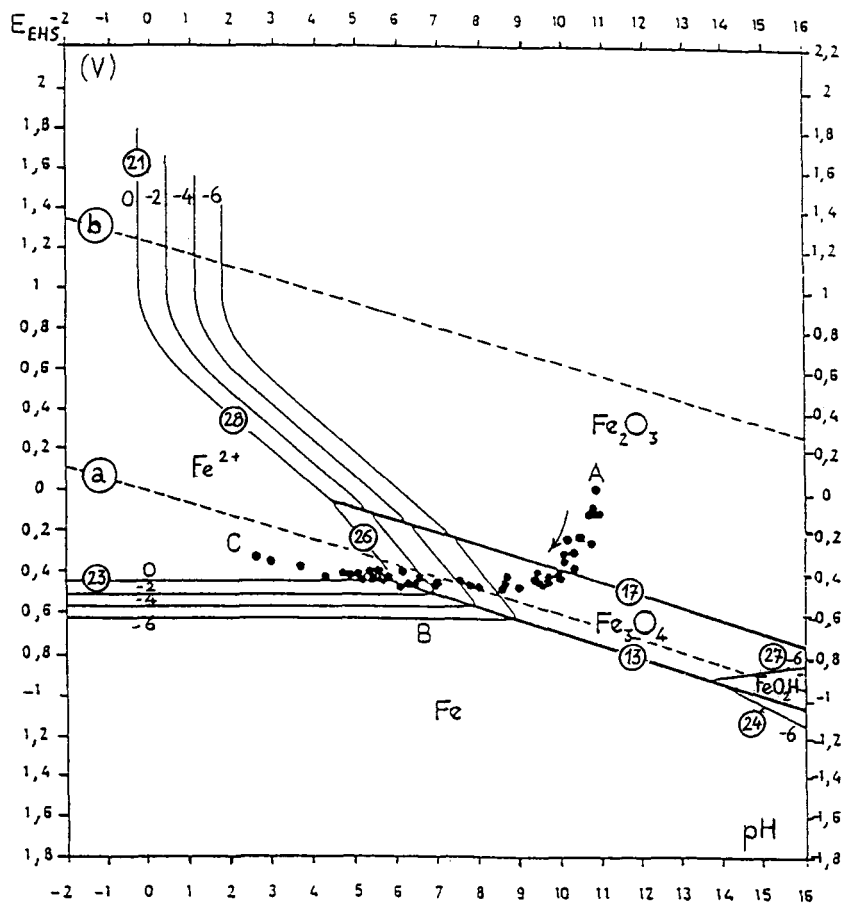


Figure 1. Evolution du pH et du potentiel dans une caverne artificielle du fer

Janik-Czachor a présenté une intéressante revue des mécanismes d'amorçage de piqûres sur le fer [3] : des anions tels que Cl^- s'accumulent en "îles" à l'interface film/solution de métaux passifs, sans pénétrer au travers du film, à des endroits où le film ou le métal de base présente des défauts ("griffes", inclusions, joints de grains, autres défauts macroscopiques). Cette couverture du film par Cl^- est clairement liée à la valeur du potentiel d'électrode. On peut penser que cette accumulation locale de Cl^- s'accompagne d'une concentration locale en ions H^+ ; cette acidification dissout progressivement le film et initie une piqûre de corrosion.

Dans le cas de structures soumises à des déformations mécaniques, des dislocations ou des lignes de glissement aboutissent à la surface du métal et rompent localement le film passif. La surface nue ainsi exposée devient plus anodique que les surfaces voisines et elle se dissout en créant une sorte de piqûre acide, riche en

chlorures. Au fond de cette piqûre, les contraintes mécaniques de tension sont concentrées et le processus d'émergence de dislocation et de rupture du film passif se répète. La figure 2 est une illustration de ces processus et des nombreux facteurs susceptibles d'intervenir, comme l'a proposé Staehle [4].

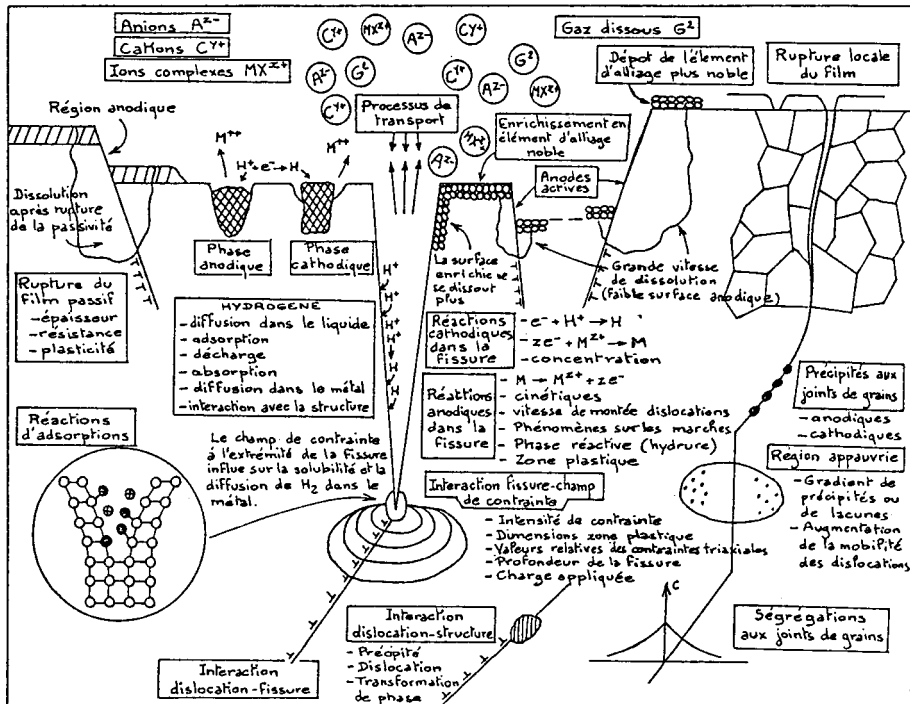


Figure 2. Types de processus susceptibles d'intervenir en corrosion sous contrainte (d'après [4]).

III. Corrosion localisée de différents métaux et alliages.

Le phénomène de corrosion localisée provoque une dissolution du métal, avec formation des ions de ce métal qui sont stables en l'absence relative d'oxygène (les ions ferreux dans le cas du fer, par exemple). Simultanément, les cavités s'enrichissent en anions. Dans le cas des solutions de chlorures, la concentration en métal dissous et en chlorure dans les cavités évolue vers la saturation du chlorure métallique en question sans cependant l'atteindre. Dans le cas du fer à 25°C, cette concentration maximale correspond à la saturation en $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, soit 4,5M (252

g/l de Fe^{++} , et 319 g/l de Cl^- . Le pH minimum dans les cavités est le pH de ces solutions saturées (pH 3,8 dans le cas de FeCl_2). Le métal dans la cavité est actif, et il est polarisé anodiquement par couplage avec le métal en dehors des cavités. Le métal en dehors et au voisinage des cavités est polarisé cathodiquement ; il est partiellement protégé par son couplage avec les cavités voisines.

Le tableau I donne les caractéristiques théoriques limites de cavités de corrosion localisée du fer en présence de chlorure et en présence de sulfate, mesurées dans une solution saturée du sel correspondant, en présence du métal. Le tableau II donne des caractéristiques de cavités de corrosion localisées d'autres métaux et alliages mesurées en laboratoire dans des configurations expérimentales où il existe des échanges entre anodes et cathodes locales.

La figure 3 représente schématiquement les pH et potentiels dans les cavités de corrosion localisée de différents métaux, dans des diagrammes E-pH qui montrent les domaines de corrosion, d'immunité et de passivation. On voit que les cavités occluses se trouvent, dans chaque cas, dans un domaine de corrosion. La figure 3 indique également des valeurs du potentiel de protection contre la propagation de la corrosion localisée dont il sera question en section V ci-dessous.

Tableau I : Caractéristiques théoriques des cavités occluses de corrosion de différents systèmes métal/solution [5]

Métal	Anion	Sel	t (°C)	Concentration de ce sel (M)	pH	Eo (mV/ENH)
Fe	Cl^-	FeCl_2	25	4,5	3,8	- 268
Fe	Cl^-	FeCl_2	100	6,0	1,9	- 205
Fe	SO_4^{--}	FeSO_4	100	4,0	4,1	- 340

Tableau II : Caractéristiques de cavités de corrosion localisée dans des simulations de laboratoire

Métal (Ref.)	Solution extérieure	t (°C)	Concentration dans la cavité	pH	Eo (mVEHS)
Cu [6]	eau de ville (20 mg/l Cl^-)	25	246 mg/l Cl^- 270 mg/l Cu	3,5	+ 265
Cu [7]	eau de mer (19 g/l Cl^-)	25	18,9 g/l Cl^-	5,3	+156
Cu [7]	eau saumâtre (5,6 g/l Cl^-)	25	4,9 g/l Cl^-	4,8	+187
Ti [8]	NaCl 3,5 % électrode griffée	25		1,9	- 800 à - 1000
Zn [9]	eau de ville (20 mg/l Cl^-)	25	1090 mg/l Zn^{++}	6,0	- 470
Inox [10]	diverses solutions de Cl^-	25	jusqu'à 12M Cl^-	-0,13 à 3,8	+ 70 à - 320

IV. Quelques remarques à propos de la corrosion localisée.

La corrosion localisée implique la formation de sites préférentiels d'oxydation et de réduction. Si cette diversité n'existe pas, et en particulier s'il n'y a pas d'oxydant, il n'y a pas de possibilité de corrosion localisée. La seule possibilité de corrosion localisée en absence totale d'oxygène ou d'oxydant autre que l'eau est le cas où la surtension de réduction de l'eau en hydrogène serait plus forte en certains endroits qu'en d'autres.

Les réactions d'acidification ne peuvent s'exercer que si des anions autres que OH^- sont présents. Dans le cas contraire où l'eau est très pure, l'électroneutralité de la solution des cavités ne peut être assurée que par une diffusion de OH^- ; une acidification est donc impossible.

La corrosion localisée ne peut donc s'exercer qu'en présence d'un oxydant et en présence d'anions autres que OH^- , tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- .

Lorsque la corrosion localisée s'exerce, des ions Cl^- , SO_4^{2-} etc..., diffusent depuis la solution extérieure vers la cavité pour équilibrer les charges positives des ions métalliques. La cavité agit comme une véritable pompe à anions et il n'existe pas a priori de concentration limite en Cl^- , SO_4^{2-} , etc... en dessous de laquelle la corrosion localisée est impossible. Toutefois, comme les phénomènes de convection et de diffusion s'exercent également, il existe une concentration limite en chlorure, très faible, en dessous de laquelle on n'observe pratiquement pas de progression de la corrosion localisée. Dans le cas de crevasses dans des circuits secondaires de réacteurs nucléaires à eau pressurisée, cette concentration limite est voisine de $5 \mu\text{g/l}$.

Les mécanismes présentés ci-dessus doivent être partiellement revus lorsque le métal qui se corrode forme des ions complexes chargés négativement. C'est le cas, par exemple, du cuivre dans des solutions de chlorure de concentration supérieure à $10^{-1,9}$ ion/g [7], qui forme un anion complexe CuCl_2^- . Dans ce cas, l'hydrolyse de ces ions complexes produit bien une acidification, mais l'électroneutralité des cavités est assurée non plus par des anions mais par des cations tels que H^+ , Na^+ .

V. Méthodes de protection contre la corrosion localisée.

Les mécanismes de fonctionnement de la corrosion localisée exposés ci-dessus suggèrent une série de méthodes de protection [11] :

- empêcher la formation de sites locaux préférentiels d'oxydation et de réduction,
- retarder l'acidification locale,
- empêcher l'acidification locale,
- repassiver le métal dans la cavité,

- former une couche protectrice dans les cavités acides,
 - diminuer ou annuler l'affinité de corrosion dans la cavité.
- Ces méthodes de protection sont développées ci-dessous.

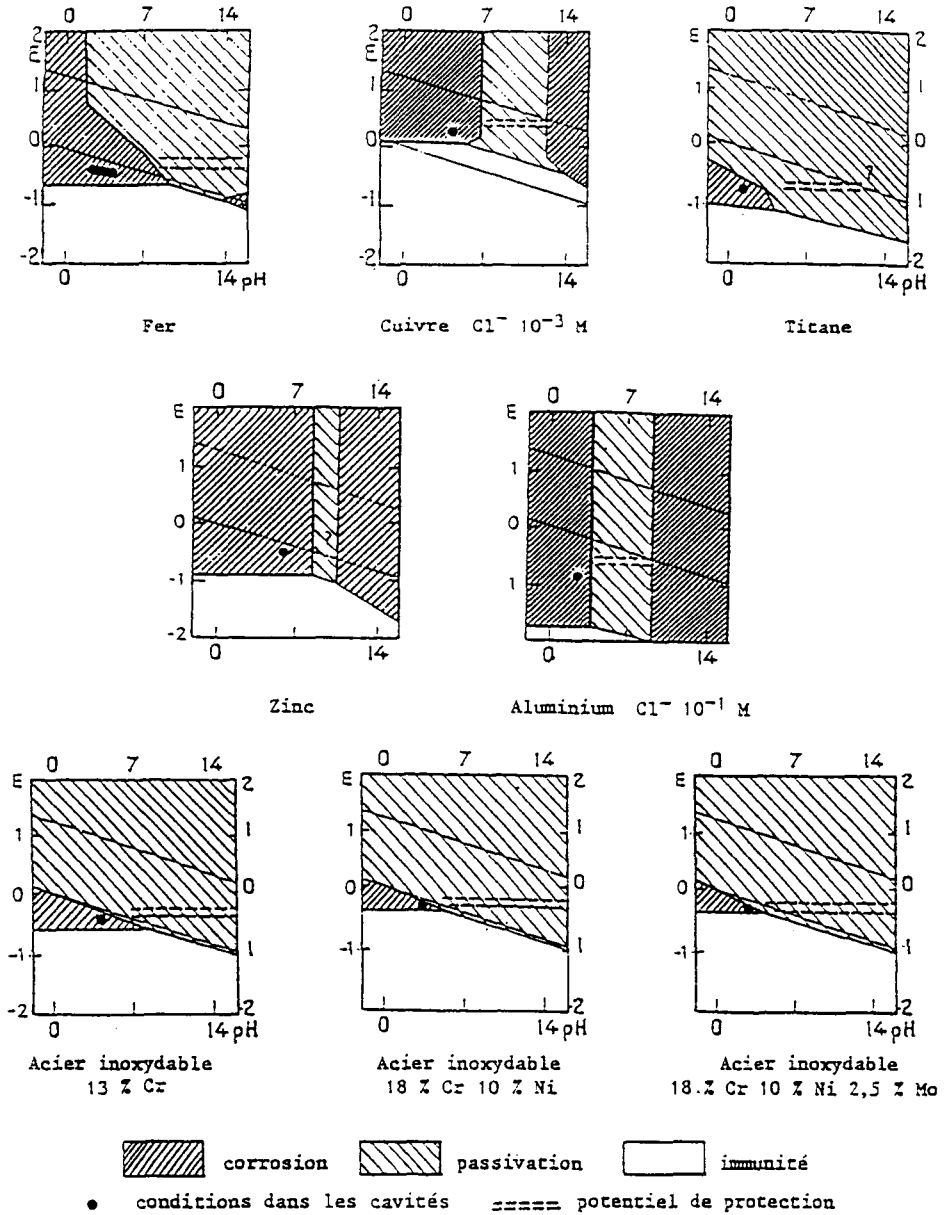


Figure 3 : Représentation schématique des conditions dans les cavités de corrosion localisée et des potentiels de protection pour quelques métaux et alliages

V.1 Empêcher la formation de sites préférentiels d'oxydation et de réduction.

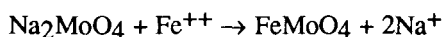
Tout recoin dû au dessin des pièces, à des dépôts, à des assemblages particuliers est sujet à l'amorçage de la corrosion caverneuse. Des surfaces moins exposées à un brassage intense et uniforme de la solution sont susceptibles d'être des amorces de corrosion localisée. Dans le cas des aciers inoxydables, une circulation importante et permanente est une condition très importante pour éviter le développement de processus de corrosion localisée. Une grande propreté métallurgique notamment du point de vue des inclusions non métalliques, est également capitale [12].

V.2 Retarder l'acidification.

Alcaliniser la solution est peu efficace; le processus d'acidification est capable de neutraliser puis d'acidifier des solutions de NaOH 10^{-1} M par exemple, en quelques heures. Une grande réserve d'alcalinité dans un tampon concentré est plus efficace pour retarder la corrosion localisée qu'une solution d'une base forte. L'effet de retard est déterminé par le rapport entre la réserve d'alcalinité et la quantité de métal corrodé. Ce mode de protection est utilisé avec succès et à peu de frais pour lutter contre la corrosion sous dépôts dans des circuits de chauffage en acier qui sont occasionnellement aérés.

V.3 Empêcher l'acidification locale.

L'acidification locale est inhibée si les ions métalliques précipitent dans les cavités sous une forme autre qu'un oxyde ou un hydroxyde. Les précipités les moins solubles dans les conditions qui existent dans les cavités sont les plus efficaces. Le ferromolybdate de fer exerce ce rôle [13], et les molybdates doivent en principe être de bons inhibiteurs contre la corrosion localisée. La réaction proposée est :



V.4 Repassiver le métal dans la cavité acide.

En principe, une repassivation anodique du fer est possible si la cavité est totalement fermée et si la solution dans la cavité est saturée en FeCl_2 [14]. En réalité, les cavités ne sont pas totalement fermées et une repassivation correcte paraît difficile. On connaît cependant quelques cas de corrosion localisée d'acier inoxydable AISI 316 en milieu chloruré où des additions de nitrate ont permis de stopper la corrosion caverneuse. Dans d'autres cas, des additions de nitrate ont conduit à de cuisants échecs (corrosion sous dépôts de circuits de chauffage central en acier), et une grande prudence et une surveillance stricte sont recommandées pour la mise en œuvre de ce mode de protection.

V.5 Former une couche protectrice dans les cavités acides.

Les éléments qui forment des composés insolubles dans des conditions acides et réductrices sont a priori susceptibles d'apporter une certaine protection. Dans le cas du fer et des aciers, on peut penser au molybdène, au tungstène, au silicium, et peut-être au cuivre, à l'antimoine et à l'arsenic. Une étude expérimentale [10] a montré que MoO_2 apporte une remarquable protection en milieu acide chloruré concentré, dans des conditions peu ou pas oxydantes. Cet effet du molybdène s'ajoute à celui décrit plus haut. Le tungstène et le silicium ont la propriété très intéressante de former des oxydes en milieu acide. Dans l'ensemble, ces oxydes sont protecteurs et il semble bien que les oxydes inférieurs de tungstène soient particulièrement protecteurs [15]. Le rôle du tungstène contre la corrosion localisée des aciers inoxydables a été souligné principalement lorsqu'il intervient comme élément d'alliage [16], et peut-être moins lorsqu'il est présent comme tungstate dissous WO_4^{--} [17].

Le cuivre ne se corrode pas dans les conditions de la corrosion localisée du fer et son rôle comme élément d'alliage peut être intéressant, comme dans le cas de certains aciers inoxydables.

V.6 Diminuer l'affinité de la corrosion localisée.

L'affinité de corrosion dans les cavités peut être diminuée, et éventuellement annulée, par une polarisation cathodique légère et donc pour un coût énergétique faible. Le but de cette protection n'est pas de réaliser un état d'immunité de l'ensemble de la structure, comme le fait la protection cathodique classique, mais bien de stopper la corrosion dans les cavités, dans les conditions d'acidité et de concentration qui y règnent. On réalise cela en abaissant le potentiel de l'ensemble de la structure en dessous d'un potentiel que l'on appelle "potentiel de protection contre la propagation de la corrosion localisée". Ce potentiel mesuré à l'extérieur des cavités est tel que les cavités sont polarisées cathodiquement, ce qui diminue leur acidité et leur activité.

Le potentiel de protection contre la corrosion localisée, défini comme étant le potentiel en dessous duquel la corrosion localisée existante ne progresse plus [18,19], est bien réel, même si sa valeur précise dépend de l'état d'avancement de la corrosion localisée, c'est-à-dire du pH, et de la composition de la solution dans la cavité. Ce potentiel de protection contre la corrosion localisée est indépendant du pH et de la concentration en chlorure de la solution extérieure. On a indiqué schématiquement à la figure 3 le potentiel de protection pour différents métaux et alliages, ainsi que les conditions typiques de pH et de potentiel dans les cavités de corrosion localisée [20].

Il existe actuellement un nombre important d'exemples de réalisations industrielles de ce mode de protection contre la corrosion localisée. Elles sont remarquables par leur rapport efficacité/coût très intéressant [11].

Références

- [1] VAN MUYLDER J., Cebelcor, travail inédit 1969, repris dans [11], fig.1
- [2] TURNBULL A., *Corros. Sci.* **23** (1983) 833.
- [3] JANIK-CZACHOR M., *J.Electrochem.Soc.* **128** (1981) 513C
- [4] STAEHLE R., Proc.Conf 1967 Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, NACE Ed (1969)
- [5] POURBAIX M., POURBAIX A., YANG X.Z., EPRI NP-2177 (1981), (EPRI Ed)
- [6] VAN MUYLDER J., POURBAIX M., VAN LAER P., Rapp. Techn. Cebelcor **94**, RT.127 (1965)
- [7] COUZET I., POURBAIX A., Rapp.Tech.Cebelcor **156**, RT.293 (1988)
- [8] PICCININI R., MAREK M., POURBAIX A., HOCHMAN R., dans Proc. Conf.1971 Localized Corrosion, 1971 NACE 3 (NACE Ed) (1974)
- [9] MORISAKI S., KISSEL J., POURBAIX A., Rapp. Techn. Cebelcor **139**, RT.257 (1980)
- [10] WU Y., POURBAIX A., Rapp.Tech.Cebelcor **141**, RT.262 (1981)
- [11] POURBAIX A., Rapp.Tech.Cebelcor **148**, RT.276 (1984)
- [12] DESESTRET A., Rapp.Tech.Cebelcor **148**, RT.277 (1984)
- [13] KODAMA T., AMBROSE J., Rapp.Tech.Cebelcor **128**, RT.231 (1976)
- [14] SATHLER L., VAN MUYLDER J., WINAND R., POURBAIX M., dans Proc.7th Int.Cong. Met.Corr. (1978) (ABRACO Ed) p. 705
- [15] POURBAIX A., POURBAIX M., Rapp.Tech.Cebelcor **147**, RT.271 (1984)
- [16] DABOSI F., BUI N., IRHZO A., LIMOUZIN-MAIRE Y., *Corrosion* **39**, (1983) 491
- [17] OGURA K., OHAMA T., *Corrosion* **40**, (1984) 47
- [18] KLIMZACK-MATHIEU L., MEUNIER J., POURBAIX M., VANLEUGENHAGHE C., Rapp. Techn. Cebelcor, **86**, RT.103 (1962)
- [19] POURBAIX M., Rapp.Tech.Cebelcor **114**, RT.179 (1970)
- [20] POURBAIX M., Leçons en Corrosion Electrochimique (CEBELCOR Ed) (1975)

Thermodynamique et structure des surfaces et des interfaces

G. Béranger, F. Dabosi et P. Marcus

Les surfaces et les interfaces de tous types constituent dans les matériaux cristallisés des discontinuités structurales vis-à-vis de la cohésion cristalline idéale. Leur énergie intrinsèque supérieure à celle du réseau idéal se traduit par un excès de réactivité des zones de transition concernées. La corrosion étant une propriété de surface, il s'ensuit que ces discontinuités, génératrices en outre de phénomènes fréquents de ségrégation d'espèces et de précipitation de phases secondaires (hétérogénéité chimique), ont un rôle majeur sur le comportement des matériaux métalliques cristallisés en milieu réactif.

Notre propos est d'examiner successivement, sur les plans thermodynamique, structural et chimique, les surfaces et interfaces :

- d'abord libres, incluant le développement de couches adsorbées et de films passifs au contact du milieu corrosif aqueux ;

- puis entre phases solides, concernant alors plus précisément les aspects associés aux inclusions, ségrégations et précipitations.

A - Surfaces métalliques libres et films passifs

P. Marcus

Dans ce chapitre nous examinerons successivement les aspects suivants :

- . Tension superficielle (ou énergie de surface)
- . Adsorption sur une surface métallique dans un gaz et dans l'eau
- . Nature et propriétés des films passifs

I - Tension superficielle.

L'approche thermodynamique des surfaces <1> conduit à introduire un terme spécifique, la *tension superficielle* ou *l'énergie de surface*, qui est défini par le travail réversible nécessaire à la création d'une unité de surface.

Dans un modèle de liaisons chimiques entre proches voisins (modèle "quasi chimique" ou de "liaisons coupées") il est possible d'exprimer l'énergie de surface, en fonction du nombre de liaisons coupées par atome, Z_v (coordination verticale), de l'énergie d'une liaison E et de l'aire par atome A . L'expression est la suivante :

$$2\gamma = -\frac{Z_v E}{A}$$

Le nombre de liaisons coupées par atome dépend de la structure cristallographique de la surface. Ainsi, par exemple, pour un métal de structure cubique à faces centrées, le nombre de liaisons coupées par atome de surface est donné dans le tableau I pour les trois orientations cristallographiques de bas indices (111), (100) et (110).

L'énergie de liaison peut être évaluée à partir de l'enthalpie de sublimation du métal, ΔH_{sub} , selon la relation suivante :

$$E = \frac{-2\Delta H_{\text{sub}}}{NZ}$$

dans laquelle Z est le nombre de coordination et N est le nombre d'Avogadro.

Tableau I : Nombre de liaisons coupées par atome de surface, Z_v , pour les surfaces denses d'un métal de structure cubique à faces centrées

Orientation cristallographique	Nombre de liaisons coupées par atome
(111)	3
(100)	4
(110)	2

Les enthalpies de sublimation de différents métaux sont indiquées dans le tableau II.

Tableau II : Chaleur de sublimation de différents métaux (cal.mole^{-1}) à 298 K.

Métal	Chaleur de sublimation
Fe	99300
Co	102400
Ni	102800
Cu	80500
Zn	31170

Ainsi, à titre d'exemple, l'énergie de surface d'un plan d'orientation cristallographique (100) d'un métal de structure cubique à faces entrées ayant un paramètre de réseau a_0 est donnée par la relation :

$$\gamma(100) = -\frac{1}{2} \frac{[4(-2\Delta H_{\text{sub}})/(a_0^2/2)]}{NZ} = \frac{8\Delta H_{\text{sub}}}{NZa_0^2}$$

Coordination des atomes de surface :

Nous avons vu ci-dessus que la coordination des atomes de surface est plus faible que celle des atomes de volume. Ceci est à l'origine de la grande réactivité des surfaces métalliques. La coordination des atomes de surface dépend, comme nous l'avons vu précédemment, de l'orientation cristallographique, mais elle varie aussi localement en présence de défauts superficiels. Ainsi, par exemple, dans le cas d'une terrasse d'orientation (100) dans le système cubique à faces centrées, la coordination

(nombre de proches voisins) des atomes varie selon leur position, de 6 pour un atome en position de cran, à 10 pour un atome situé dans une terrasse et lié à 2 atomes du bord de la marche supérieure. Les positions intermédiaires sont indiquées sur la figure 1. L'énergie de formation d'une lacune est minimale dans un site en position de cran, présentant le plus faible nombre de coordination. Ces sites pourront donc constituer des sites de dissolution privilégiés. Ces considérations sont très importantes pour la compréhension des phénomènes de dissolution anodique et de corrosion localisée.

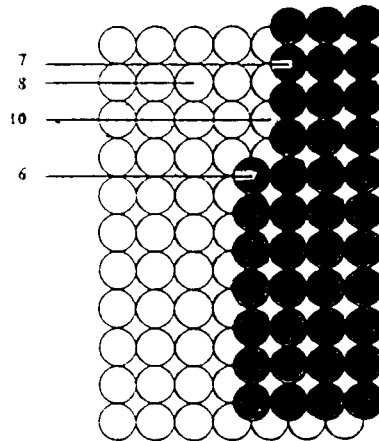


Figure 1. Coordination des atomes de surface : cas d'une marche monoatomique et d'une terrasse (100) pour un métal ayant une structure cubique à faces centrées

II. Adsorption.

La faible coordination des atomes de surface conduit à une forte réactivité de ceux-ci en présence d'un gaz ou d'un liquide. L'adsorption constitue la première étape de cette interaction <2,3,4>.

II.1 Isothermes d'adsorption.

Nous traiterons en premier lieu l'adsorption localisée *sans interaction entre premiers voisins* (isotherme de Langmuir).

Les hypothèses de cette approximation sont les suivantes :

- sur la surface, tous les sites d'adsorption sont équivalents
- il n'y a pas d'interaction entre atomes adsorbés (l'enthalpie d'adsorption ΔH_a est indépendante du taux de recouvrement de la surface par l'espèce adsorbée, θ)
- à saturation, tous les sites sont occupés ($\theta_{\text{sat}} = 1$).

A l'équilibre, le potentiel chimique des atomes du gaz est égal au potentiel chimique des atomes adsorbés sur la surface. La vitesse d'adsorption, v_a , est égale à la vitesse de désorption, v_d :

$$v_a = k_a p(1 - \theta) \exp\left(-\frac{E_a^*}{kT}\right) \quad v_d = k_d - \theta \exp\left(-\frac{E_d^*}{kT}\right)$$

$$v_a = v_d \Rightarrow \frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_a}{k_d} p \exp\left(-\frac{(E_a^* - E_d^*)}{kT}\right) \quad E_a^* - E_d^* = \Delta H_a$$

L'isotherme obtenue est schématisée sur la figure 2.

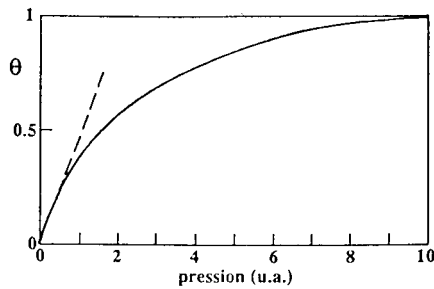


Figure 2. Isotherme d'adsorption de Langmuir

Nous nous intéresserons maintenant au cas de l'adsorption localisée *avec interactions entre proches voisins* (isotherme de Fowler-Guggenheim).

Cette isotherme tient compte des interactions entre premiers voisins (modèle "quasi-chimique"). L'énergie d'interaction ω peut être *positive* (interaction répulsive) ou *négative* (interaction attractive). L'enthalpie d'adsorption est une fonction du taux de recouvrement de la surface :

$$\Delta H_a = \Delta H_o + Z\omega\theta$$

expression dans laquelle Z est le nombre de premiers voisins. L'équation de l'isotherme est la suivante :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = Kp \exp\left(\frac{-\Delta H_o}{kT}\right) \exp\left(\frac{-Z\omega\theta}{kT}\right)$$

La figure 3 montre l'effet de l'énergie d'interaction entre atomes adsorbés sur l'isotherme d'adsorption. L'isotherme de Fowler-Guggenheim peut aussi être représentée par la fonction $\theta = f(\log(p(\theta)/p(1/2)))$ avec $p(\theta)$: pression correspondant à θ et $p(1/2)$: pression correspondant à $\theta = 0,5$.

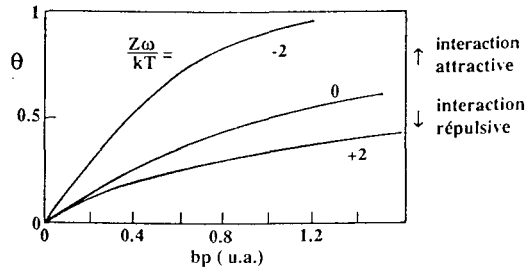


Figure 3. Effet de l'énergie d'interaction entre atomes adsorbés sur l'isotherme d'adsorption (isotherme de Fowler-Guggenheim)

La figure 4 représente les isothermes obtenues pour différentes valeurs de $Z\omega/kT$. Nous observons que lorsque l'interaction attractive devient forte, la phase uniforme devient instable. Deux phases coexistent alors, une phase dense et une phase diluée. La température critique pour la transition de phase dans la couche d'adsorption est $T_c = -Z\omega/4k$.

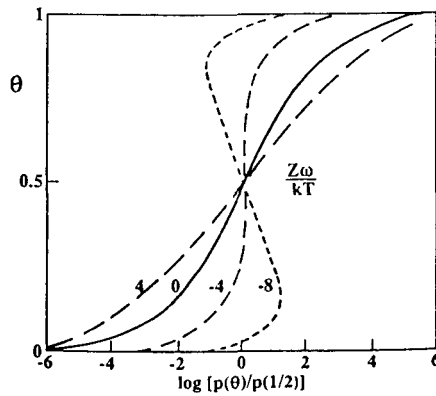


Figure 4. Isotherme d'adsorption de Fowler-Guggenheim

II.2 Influence de l'adsorption sur l'énergie superficielle.

Soit Γ_i la quantité de i par unité de surface et μ_i le potentiel chimique de i . S^S est l'entropie par unité de surface. L'énergie superficielle γ peut être exprimée de façon différentielle :

$$d\gamma = -S^S dT - \sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

A température constante, nous obtenons la relation de Gibbs pour l'adsorption :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

L'adsorption conduit à une *diminution* de l'énergie de surface. La relation ci-dessus peut être réécrite de la façon suivante :

$$\Gamma_i = \left(-\frac{\partial \gamma}{\partial \mu_i} \right)_{T, \mu_j (i \neq j)}$$

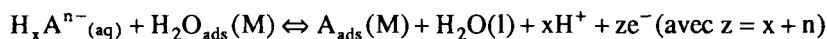
En remplaçant dans cette relation μ_i , le potentiel chimique de i dans le gaz, par son expression en fonction de p_i (pression partielle) : $\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln p_i$ (μ_i° est le potentiel chimique du gaz à 1atm.), nous obtenons l'équation de l'isotherme d'adsorption :

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln p_i} \right)_T$$

II.3 Thermodynamique de l'adsorption sur une surface métallique dans l'eau.

L'approche thermodynamique des phénomènes d'adsorption sur une surface métallique dans l'eau a fait l'objet de travaux récents [1,2]. La possibilité de prévoir les conditions de stabilité des espèces adsorbées sur les métaux en solution aqueuse est très importante pour la compréhension des phénomènes de corrosion localisée car, dans ces phénomènes, la présence d'impuretés ou d'anions (soufre ou chlorure par exemple) susceptibles d'être adsorbés sur la surface joue un rôle déterminant [3,4].

L'adsorption d'atomes ou de molécules à partir d'une solution aqueuse se fait par remplacement de molécules d'eau adsorbées. Nous considérerons un élément électronégatif A présent en solution aqueuse sous la forme d'une espèce dissoute à l'état réduit $H_x A^{n-}$ ou à l'état oxydé AO_y^{m-} . Si cet élément est susceptible d'être adsorbé sur la surface d'un métal, M, sous sa forme atomique, $A_{ads}(M)$, la réaction d'électro-oxydation conduisant à l'adsorption à partir de la forme réduite est la suivante :



Dans le cas d'une adsorption de Langmuir (c'est-à-dire en l'absence d'interactions entre éléments adsorbés), le potentiel chimique de A dans le plan superficiel peut être exprimé de la façon suivante :

$$\mu_{A_{ads}(M)} = \mu^\circ_{A_{ads}(M)} + RT \ln \theta / 0,5$$

expression dans laquelle θ est le taux de recouvrement de la surface métallique par l'élément A adsorbé ($0 \leq \theta \leq 1$), et $\mu^\circ_{A_{ads}(M)}$ est le potentiel chimique standard de $A_{ads}(M)$ correspondant à la demi-saturation ($\theta = 0,5$). Conformément à la loi de

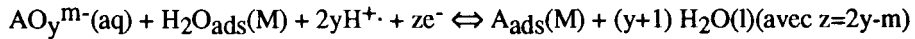
Nernst, le potentiel d'équilibre de l'électrode $A_{ads}(M)/H_x A^{n-}$ peut être exprimé de la façon suivante (sur l'échelle standard de l'hydrogène) :

$$E = E^0 - x'(RT/zF) \ln 10 pH - (RT/zF) \ln(H_x A^{n-}) + (RT/zF) \ln(\theta / 1 - \theta)$$

Le potentiel standard E^0 est :

$$E^0 = (1/zF) [\mu^0 A_{ads}(M) + x\mu^0 H^+ + z\mu^0 e^- - \mu^0 H_x A^{n-} - (\mu^0 H_2 O_{ads}(M) - \mu^0 H_2 O(l))] \\ \text{avec } \mu^0 H^+ + \mu^0 e^- = 1/2 \mu^0 H_2(g)$$

De façon similaire, la réaction d'électro-réduction de la forme oxydée $AO_y^{m-}(aq)$ conduisant à l'adsorption de A sur la surface métallique M est la suivante :



Le potentiel d'équilibre de l'électrode $AO_y^{m-}/A_{ads}(M)$ est le suivant :

$$E = E^0 - 2y(RT/zF) \ln 10 pH + (RT/zF) \ln(AO_y^{m-}) - (RT/zF) \ln(\theta / 1 - \theta)$$

et le potentiel standard E^0 prend l'expression suivante :

$$E^0 = (1/zF) [\mu^0 AO_y^{m-} + 2y\mu^0 H^+ + z\mu^0 e^- - \mu^0 A_{ads}(M) - y\mu^0 H_2 O(l) + [\mu^0 H_2 O_{ads}(M) - \mu^0 H_2 O(l)]]$$

Prenons les exemples de l'*oxygène*, du *soufre* et de l'*eau* adsorbés sur un *métal*. Les expressions des potentiels chimiques sont les suivantes :

$$\begin{aligned} \mu O_{ads}(M) &= \mu^0 O_{ads}(M) + RT \ln \theta_O / 0,5 \\ \mu S_{ads}(M) &= \mu^0 S_{ads}(M) + RT \ln \theta_S / 0,5 \\ \mu H_2 O_{ads}(M) &= \mu^0 H_2 O_{ads}(M) + RT \ln ((1 - \theta_S - \theta_O) / 0,5) \end{aligned}$$

La réaction d'adsorption de l'oxygène à partir de l'eau est la suivante :



Le potentiel d'équilibre de cette demi-réaction est le suivant :

$$E = E^0 + (RT/2F) \ln 10 \log (\theta_O / (1 - \theta_O - \theta_S)) - (RT/F) \ln 10 pH \\ \text{avec } E^0 = (1/2F) [\mu^0 O_{ads}(M) + 2\mu^0 H^+ + 2\mu^0 e^- - \mu^0 H_2 O_{ads}(M)]$$

II.4 Potentiels chimiques standards des espèces adsorbées.

Les potentiels chimiques standards sont calculés pour la formation de l'espèce à partir de ses éléments dans leurs états standards à 25 °C.

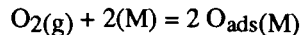
II.4.1 Eau adsorbée.

L'eau est très faiblement adsorbée sur la plupart des métaux de transition, par comparaison à des éléments fortement chimisorbés comme le soufre ou l'oxygène. En l'absence de données suffisamment précises, nous assimilons le potentiel chimique standard de l'eau adsorbée sur un métal M à celui de l'eau liquide, soit $\mu^\circ \text{H}_2\text{O}_{\text{ads}}(\text{M}) \# \mu^\circ \text{H}_2\text{O}(\text{l})$

II.4.2 Oxygène adsorbé.

En solution aqueuse, l'oxygène peut être adsorbé sur un métal sous la forme atomique ou sous la forme de groupes hydroxyles (OH_{ads}). Des données thermodynamiques sont disponibles pour la chimisorption de l'oxygène en phase gazeuse. En ce qui concerne la chimisorption des groupes OH sur des métaux tels que le fer, le nickel et le chrome, il n'existe pas actuellement de données expérimentales faisant apparaître une stabilité plus grande pour OH_{ads} que pour O_{ads} (alors que des analyses de surface indiquent la présence de OH_{ads} sur différents métaux dans le domaine actif à 25°C). Aussi, seul O_{ads} est considéré ici.

Pour l'application au nickel [2], métal que nous prendrons ici comme exemple, nous ne disposons que de valeurs de l'enthalpie standard, $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$, de la réaction d'adsorption :



La procédure utilisée pour les calculs est la suivante :

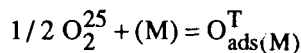
1 - nous supposons que $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ est indépendant de la température, ce qui permet de calculer l'enthalpie standard de formation de O_{ads} à la température T, par l'équation :

$$H_{\text{o}_{\text{ads}}(\text{M})}^{\circ\text{T}} = (\Delta H_{\text{ads}}^{\circ} + H_{\text{o}_2}^{\circ\text{T}}) / 2$$

2 - en l'absence de données sur l'entropie standard d'adsorption de l'oxygène sur un métal, l'entropie de l'oxygène adsorbé est estimée par l'entropie de l'oxygène dans l'oxyde massif le plus stable, M_xO_y , calculée par l'approximation suivante :

$$S_{\text{o}_{\text{ads}}(\text{M})}^{\circ\text{T}} \approx (S_{\text{M}_x\text{O}_y}^{\circ\text{T}} - S_{\text{M}}^{\circ\text{T}}) / y$$

3 - le potentiel chimique standard de l'oxygène adsorbé à une température T est égal à l'enthalpie libre de la réaction :



soit :

$$\mu_{\text{o}_{\text{ads}}(\text{M})}^{\circ\text{T}} = H_{\text{o}_{\text{ads}}(\text{M})}^{\circ\text{T}} - \text{T}S_{\text{o}_{\text{ads}}(\text{M})}^{\circ\text{T}} + (298.15/2)S_{\text{o}_2}^{\circ 25}$$

Réaction $\text{H}_2\text{O}_{\text{ads}} \longrightarrow \text{O}_{\text{ads}}$ sur le *nickel* :

Différentes valeurs de la chaleur standard d'adsorption d'une mole de O_2 ont été obtenues sur un film de nickel polycristallin, à température ambiante, par calorimétrie. La valeur moyenne [2] est $\Delta H^\circ_{\text{ads}} = -123 \text{ kcal.mol}^{-1}$. En utilisant le formalisme précédent, le potentiel chimique standard de l'oxygène adsorbé sur le nickel à 25 °C est obtenu :

$$\mu_{\text{O}_{\text{ads}}(\text{Ni})}^{\circ 25} = -229 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

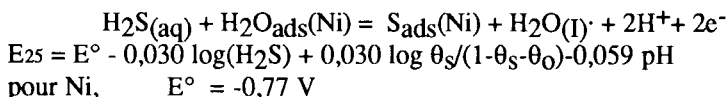
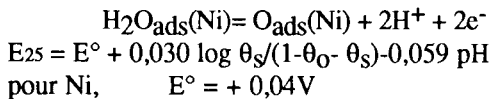
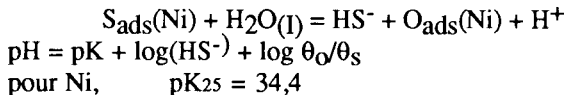
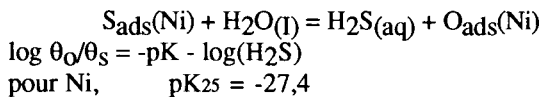
II.4.3 Soufre adsorbé.

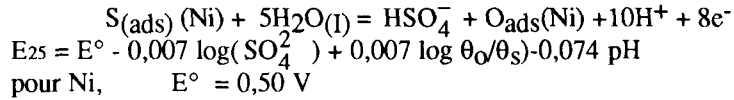
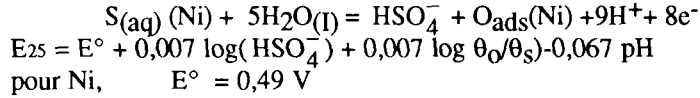
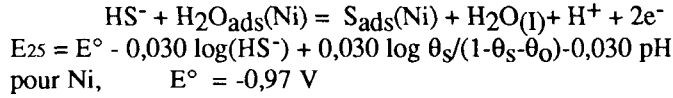
Ayant détaillé le calcul du potentiel chimique standard de l'oxygène adsorbé, nous ne détaillerons pas ici celui du soufre adsorbé. Sur le nickel, à 25 °C la valeur est la suivante [2] :

$$\mu^\circ \text{S}_{\text{ads}}(\text{Ni}) = -176 \text{ kJmol}^{-1}.$$

II.5 Calcul des relations d'équilibre entre les espèces adsorbées et dissoutes.

Les relations E-pH à 25 °C pour tous les équilibres entre l'eau, les espèces dissoutes du soufre $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, HSO_4^- et SO_4^{2-} et les éléments adsorbés (oxygène et soufre) sur le nickel sont présentées ci-dessous. Pour chaque équilibre, les pK ($-\log K = \Delta G^\circ/RT \ln 10$) ou les potentiels normaux à 25 °C sont donnés. Les potentiels sont exprimés en volts par rapport à l'électrode standard à hydrogène. L'activité de l'eau est supposée égale à un.





II.6 Construction des diagrammes potentiel -pH pour l'eau, l'oxygène et le soufre adsorbés sur le nickel.

A partir de ces équations, nous avons construit les diagrammes potentiel -pH pour le soufre et l'oxygène adsorbés sur le nickel à 25 °C. L'un de ces diagrammes est représenté sur la figure 5. Nous avons supposé que la surface des électrodes est suffisamment faible pour que l'activité (S) des espèces dissoutes du soufre puisse être considérée comme indépendante du taux de recouvrement en soufre adsorbé. Le diagramme pour $(\text{S}) = 10^{-4}$ est superposé au diagramme ternaire S-Ni-H₂O correspondant. Les domaines de stabilité des espèces adsorbées sont délimités du côté cathodique par des lignes correspondant à des taux de recouvrement significatifs : 0,1 ; 0,5 ; 0,9. Les domaines respectifs du soufre et de l'oxygène adsorbés sont séparés par des lignes correspondant à des rapports $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{S}}$ significatifs : 100 ; 1 ; 0,01.

Pour un rapport $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{S}} < 0,01$, on peut considérer que le soufre est la seule espèce adsorbée du domaine considéré et négliger le terme θ_{O} du rapport $\theta_{\text{S}}/(1-\theta_{\text{S}}-\theta_{\text{O}})$. De même pour $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{S}} > 100$, on considère que l'oxygène est la seule espèce adsorbée. Par contre, pour $0,01 \leq \theta_{\text{O}}/\theta_{\text{S}} \leq 100$, la phase adsorbée est un mélange de soufre et d'oxygène coadsorbés et le rapport $\theta_{\text{S}}/(1-\theta_{\text{S}}-\theta_{\text{O}})$ doit être considéré intégralement dans les équations.

Dans le domaine de stabilité de H₂S(aq), le rapport $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{S}}$, est constant. Pour $0,01 \leq \theta_{\text{O}}/\theta_{\text{S}} \leq 100$, ce rapport, qui fixe les proportions relatives d'oxygène et de soufre dans le mélange adsorbé, est indiqué sur le diagramme à l'intérieur du domaine de H₂S(aq). Pour une valeur donnée de θ_{S} ou de θ_{O} , les rapports $\theta_{\text{S}}/(1-\theta_{\text{S}}-\theta_{\text{O}})$ et $\theta_{\text{O}}/(1-\theta_{\text{S}}-\theta_{\text{O}})$ sont fixés et les relations d'équilibre E-pH, pour respectivement l'adsorption d'oxygène à partir de l'eau et l'adsorption de soufre à partir de H₂S(aq), donnent deux droites confondues. Nous avons tracé uniquement les droites correspondant à des taux de recouvrement en soufre significatifs : $\theta_{\text{S}} = 0,1 ; 0,5 ; 0,9$. Quand le rapport $\theta_{\text{O}}/\theta_{\text{S}}$ augmente, seules les droites ($\theta_{\text{S}} = 0,1$) et ($\theta_{\text{S}} = 0,5$), puis seule la droite ($\theta_{\text{S}} = 0,1$) sont situées dans le domaine de H₂S(aq). Le taux de recouvrement en oxygène coadsorbé avec le soufre n'est pas indiqué par souci de

clarté, mais peut être calculé, ainsi que le taux de recouvrement total par le soufre et l'oxygène adsorbés $\theta_S + \theta_O$, à partir de θ_S et du rapport θ_O/θ_S .

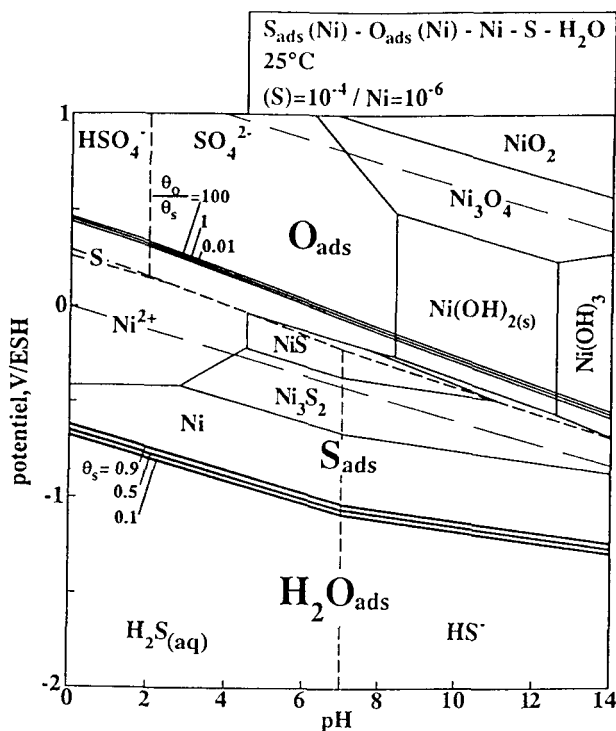


Figure 5. Diagramme potentiel-pH pour les espèces adsorbées : cas du soufre et de l'oxygène sur le nickel dans l'eau à 25 °C (d'après [2]).

Dans le domaine de stabilité de HS^- , le rapport θ_O/θ_S varie avec le pH. Nous avons tracé les droites verticales correspondant aux rapports significatifs : $\theta_O/\theta_S = 0.01$; 1 ; 100. Ces droites délimitent le domaine de coadsorption du soufre et de l'oxygène. Quand le rapport θ_O/θ_S dans le domaine de stabilité de $H_2S(aq)$ est supérieur à 0.01, seules les droites ($\theta_O/\theta_S = 1$) et ($\theta_O/\theta_S = 100$), ou uniquement la droite ($\theta_O/\theta_S = 100$) sont situées dans le domaine de HS^- . Comme le rapport θ_O/θ_S varie avec le pH, le rapport $\theta_S/(1 - \theta_S - \theta_O)$ n'est pas fixé par la seule valeur de θ_S ou θ_O . Il en résulte que, dans le domaine de coadsorption, les lignes E-pH calculées

pour des valeurs données de θ_S ou θ_O ne sont pas des droites. Nous avons choisi de ne pas tracer ces lignes dans le domaine de coadsorption.

Dans les domaines de stabilité de HSO_4^- et SO_4^{2-} le domaine de stabilité du soufre adsorbé est délimité du côté anodique par les droites E-pH calculées à partir des équations ci-dessus, pour différentes valeurs du rapport θ_O/θ_S .

Les conventions utilisées pour le calcul des diagrammes sont les suivantes :

- état de référence pour les espèces dissoutes : solution hypothétique molale
- potentiel de l'électrode à hydrogène égal à zéro à toutes températures (soit une variation d'enthalpie libre de la réaction $1/2\text{H}_2(\text{g}) \leftrightarrow \text{H}^+(\text{aq}) + \text{e}^-(\text{aq})$ égale à zéro).
- potentiel chimique standard de $\text{H}^+(\text{aq})$ égal à zéro à toutes températures (soit $\mu_{\text{e}^-}^{\text{OT}}(\text{aq}) = 1/2\mu_{\text{H}_2}^{\text{OT}}(\text{g})$).

Les calculs thermodynamiques des conditions de stabilité du soufre adsorbé sur un métal dans l'eau permettent de prévoir s'il existe un risque de corrosion inhérent à la présence de soufre, élément dont l'adsorption peut conduire à la dépassivation et à la corrosion localisée [3].

III - Nature et propriétés des films passifs.

Les principaux aspects abordés dans cette partie, qui concernent la nature et les propriétés des films passifs et qui sont en relation directe avec les phénomènes de corrosion localisée des métaux et alliages passivables, sont les suivants :

- épaisseur des films passifs
- composition chimique et états chimiques dans les films passifs
- structures en couches
- modification de la composition de l'alliage sous le film passif
- structure atomique des films passifs
- défauts structuraux aux interfaces métal/film passif
- propriétés acido-basiques des surfaces d'oxyde

III.1 Epaisseur des films passifs.

Les films formés sur les métaux et alliages passivables sont généralement très minces : 1 à 3 nm pour les films formés sur des alliages inoxydables à base de nickel ou de fer. Les épaisseurs des films passifs déterminées sur différents métaux et alliages sont indiquées dans le tableau III.

Ces données apportent aussi des informations sur le rôle des éléments d'addition. Ainsi, pour un alliage donné dans un environnement déterminé, nous voyons que l'addition de molybdène ne modifie pas l'épaisseur du film passif de façon significative.

Tableau III : Epaisseur des films passifs formés en milieu acide sur différents métaux et alliages

métal/alliage	Epaisseur (Å)	Référence
Ni	10	[5]
Cr	13	[6]
Ni-25Fe	10	[7]
Ni-21Cr-8Fe	11	[8]
Fe-17Cr	24	[9]
Fe-17Cr-2Mo	21	[9]
Fe-17Cr-13Ni	12	[10]
Fe-18Cr-14Ni-1,5Mo	12	[10]

III.2 Composition chimique et états chimiques dans les films passifs.

Les films passifs sont généralement constitués d'oxyde, d'hydroxyde et d'oxyhydroxyde. Dans le cas des alliages, le principal constituant cationique du film n'est pas nécessairement le métal de base de l'alliage, mais souvent l'un des éléments d'addition fortement oxydable. Ainsi, il est bien connu que le chrome est le principal constituant des films passifs formés sur les aciers inoxydables austénitiques et ferritiques, ainsi que sur les alliages inoxydables à base de nickel (type Inconel). La concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables est indiquée dans le tableau IV.

Il existe une relation étroite entre la composition du film passif et la résistance à la corrosion par piqûres. Ainsi, dans le cas des aciers ferritiques Fe-17%Cr en milieu neutre, le "vieillissement" de la couche passive par maintien potentiostatique dans le domaine passif apporte une amélioration considérable de la résistance à la corrosion par piqûres en milieu neutre chloruré [12]. Cette amélioration est clairement liée à la modification du film passif, en particulier à l'augmentation de la concentration en chrome dans la partie interne de la couche d'oxyde. Ces résultats obtenus grâce à l'utilisation conjointe de méthodes électrochimiques et spectroscopiques (spectroscopie de photoélectrons ESCA ou XPS) apparaissent sur la figure 6.

Tableau IV : Concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables

Alliage	Fraction de chrome dans le film passif	méthode de mesure	Référence
Fe-17Cr-13Ni	0,5	canalisation d'ions	[10]
Fe-18Cr-14Ni-1,5Mo	0,5	canalisation d'ions	[10]
FeCrNiMo	0,7	XPS	[11]
Ni-21Cr-8Fe	0,9	XPS	[8]

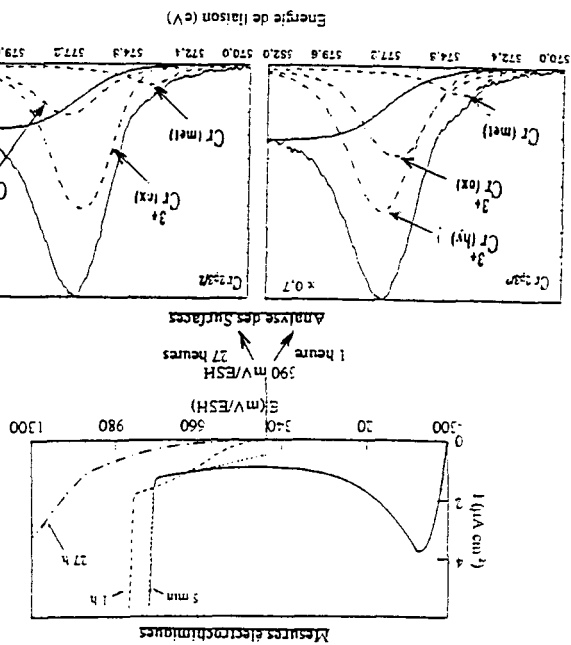


Figure 6. Mesures électrochimiques et analyse de surface montrant la relation entre l'amélioration de la résistance à la corrosion localisée en milieu neutre chloruré et la concentration en chrome dans le film passif sur un alliage Fe-17%Cr (d'après [12]).

III.3 Structure en couches (modèle "bicouche").

Sur plusieurs métaux et alliages, en particulier des aciers inoxydables et des alliages inoxydables à base de nickel, des structures appelées "bicouches" ont été mises en évidence. Ces structures bicouches consistent en une couche interne d'oxyde et une couche externe d'hydroxyde. De telles structures ont pu être observées à l'aide de la spectroscopie de photoélectrons résolue angulairement. Les mesures spectroscopiques (Cr 2p_{3/2} et O 1s) effectuées à plusieurs angles d'émission des

électrons révèlent, comme le montrent les résultats de la figure 7, que le signal émis par l'hydroxyde est exacerbé aux faibles angles, c'est-à-dire lorsque la sensibilité à l'extrême surface est plus grande. Cette observation et les profils de concentration correspondants sont à la base du modèle bicouche proposé pour les films passifs (Fig. 8).

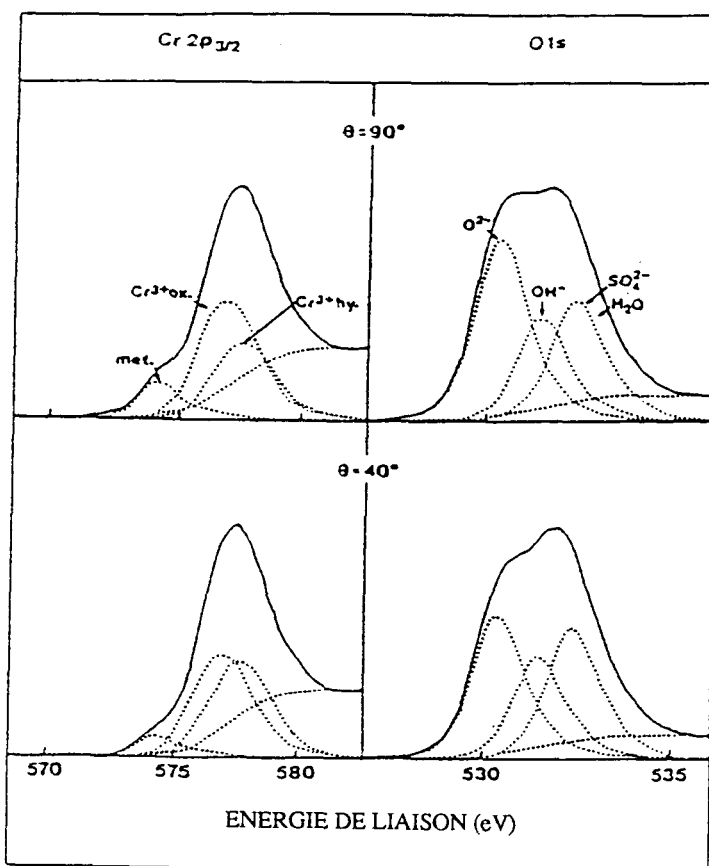


Figure 7. Spectres des niveaux Cr 2p_{3/2} et O 1s obtenus par XPS (ou ESCA) résolu angulairement après passivation d'un alliage Fe-17Cr-13Ni dans H₂SO₄0,5 M (d'après Marcus P. and Bussell M. Appl. Surface Sci.59 (1992)7).

III.4 Modifications de la composition de l'alliage sous les films passifs.

En dessous du film passif, une zone de faible épaisseur (quelques Å à quelques nanomètres) peut avoir une composition notablement différente de celle de l'alliage, en raison de la dissolution sélective susceptible de se produire avant ou pendant la

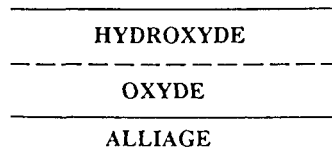


Figure 8. Modèle bicouche des couches passives

croissance du film passif. La figure 9 représente schématiquement ce phénomène. Ainsi, une zone enrichie en nickel a été observée sous le film passif formé sur des alliages fer-nickel [7]. Un enrichissement en chrome a été observé sous le film passif formé sur un alliage Fe - 17 % Cr [12].

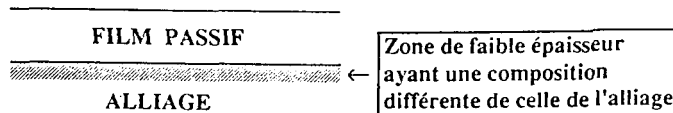


Figure 9. Représentation schématique de la zone de composition modifiée pouvant exister sous le film passif formé sur un alliage

III.5 Structure atomique des films passifs.

Il n'existe que très peu de données concernant la structure des films passifs. Les questions fondamentales relatives au caractère amorphe ou cristallin des films passifs et à la relation avec les propriétés protectrices restent largement ouvertes, même si des travaux utilisant la diffraction d'électrons ont pu montrer le caractère cristallin dans le cas du nickel [13] ou non-cristallin dans le cas d'alliages fer-chrome [14]. La possibilité d'étudier la structure atomique des films minces d'oxyde par microscopie à effet tunnel devrait permettre d'obtenir dans un proche avenir des résultats déterminants sur cette question. Les premiers travaux publiés dans lesquels la microscopie à effet tunnel a été appliquée à l'étude de la passivité (sur le nickel [15] et sur un acier inoxydable [16]) n'ont pas permis d'obtenir la résolution atomique. Récemment, l'obtention d'images par STM (scanning tunneling microscopy) avec la

résolution atomique a permis de confirmer que le film passif formé sur le nickel Ni(111) est cristallin et épitaxié [17]. L'observation (Fig. 10) d'une structure mosaïque constituée de petits cristallites de 20 à 30 Å et l'augmentation de la rugosité par rapport à la surface initiale non passivée permettent d'envisager la nature des défauts structuraux pouvant diminuer localement la résistance à la corrosion.

III.6 Défauts structuraux dans l'alliage sous les films passifs.

La dissolution anodique qui se produit avant et pendant la formation du film passif conduit à l'existence de défauts structuraux qui subsistent après la croissance du film passif et dont l'existence a été démontrée sur des alliages nickel-molybdène ainsi que sur des aciers inoxydables austénitiques avec et sans molybdène par des mesures fines basées sur la canalisation d'ions hélium [10,18]. Le principe de la mesure et la nature des défauts structuraux pouvant exister sont représentés de façon schématique sur la figure 11.

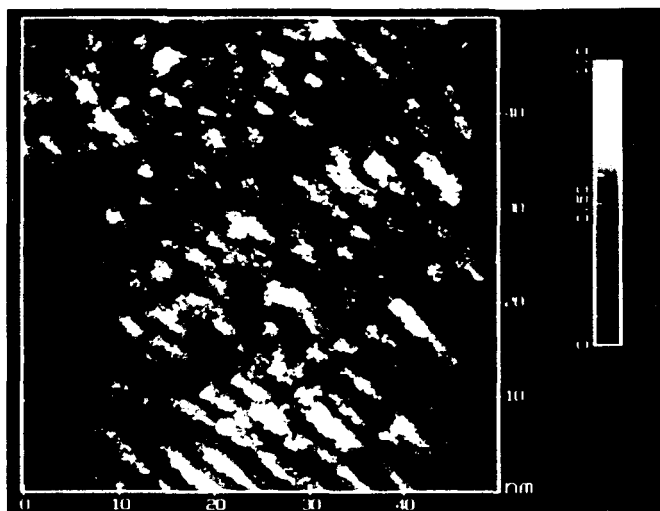


Figure 10. Structure mosaïque du film passif formé sur le nickel (Ni(111)) observée par microscopie à effet tunnel. Conditions de passivation : H_2SO_4 0,5 M, 650 mV/SHE (d'après [17])

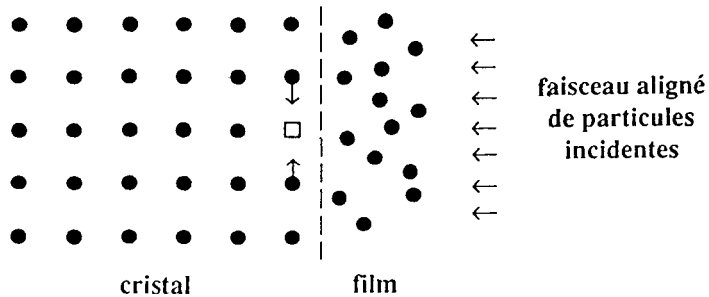
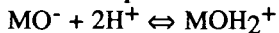


Figure 11. Principe de la détection de défauts localisés à l'interface alliage/film passif (d'après [10,18])

III.7 Propriétés acido-basiques des surfaces d'oxyde.

Les ions du réseau d'un oxyde sont insaturés à la surface de l'oxyde. De ce fait, les ions O^{2-} (anions) peuvent donner des électrons constituant des sites basiques au sens de Lewis, et les ions métalliques (cations) peuvent accepter des électrons, constituant ainsi des sites acides au sens de Lewis (Fig. 12). Le caractère acido-basique des cations et des anions situés à la surface de l'oxyde constitue une propriété intrinsèque de l'oxyde.

Les caractères acido-basiques de différents oxydes peuvent être comparés sur la base d'une grandeur appelée *le point (ou pH) de charge nulle* (PCN). Le PCN est le pH de la solution aqueuse en contact avec une surface d'oxyde possédant autant de sites chargés positivement que négativement (dissociation amphotère de H_2O). L'équilibre acido-basique entre la surface et l'eau est le suivant :



La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K = \frac{[MOH_2^+]}{[H^+]^2 [MO^-]} = \exp - \Delta G/kT \quad \Delta G = -kT \ln K$$

à pH=PCN, $[[MOH_2^+]] = [MO^-]$

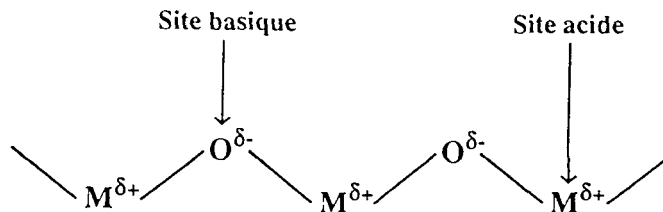


Figure 12. Sites acides et basiques de Lewis à la surface d'un oxyde.

Le PCN a été mesuré expérimentalement sur des poudres d'oxydes en solution aqueuse [19]. Une valeur élevée du PCN correspond à une surface d'oxyde basique (par exemple pour MgO : PCN = 12,4) ; une valeur faible correspond à une surface d'oxyde acide (par exemple pour SiO₂: PCN=2,5). Dans le tableau V sont rassemblés les PCN de différents oxydes (d'après Parks). Ainsi, la surface de MgO, qui est basique, est susceptible de capter plus facilement un proton qu'un ion hydroxyle. Selon des calculs théoriques récents, l'énergie d'adsorption de H⁺ sur MgO serait de 8,04 eV, tandis que celle de OH⁻ serait de 1,56 eV [20]. Certains auteurs ont proposé une corrélation entre le caractère acido-basique des oxydes et la résistance à la piqûration des alliages dont le film passif est constitué de l'oxyde considéré [21].

Tableau V : Comparaison des PCN de différent oxydes (d'après réf. 19)

Oxyde	PCN
MgO	12,4
CuO	9,5
Al ₂ O ₃	8,44-9,4
Cr ₂ O ₃	7
TiO ₂	4,7
SiO ₂	2,5

A. Références d'ouvrages généraux.

- <1> DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLEMANS A. and EVERETT D.H., Surface Tension and Adsorption, Longmans (1966)
- <2> SOMORJAI G.A., Chemistry in Two Dimensions : Surface, Cornell University Press (1981)
- <3> BENARD J., Adsorption on Metal Surfaces, Elsevier (1983)
- <4> WISE H., OUDAR J., Material Concepts in Surface Reactivity and Catalysis, Academic Press (1990)

B. Références d'articles

- [1] MARCUS P. and PROTOPOPOFF E , *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 2709
- [2] MARCUS P. and PROTOPOPOFF E , *J. Electrochem. Soc.* à paraître
- [3] MARCUS P. , in *Advances in Localized Corrosion*, Edts. Isaacs H. , Bertocci U., Kruger J. and Smialowska S., NACE (1987) p. 289

- [4] MARCUS P. and HERBELIN J.M., in The Application of Surface Analysis Methods to Environmental/Material Interactions, Eds, Baer D., Clayton C.R. and Davis G.D., *Electrochem. Soc. Proc.*, **91-7** (1991) p. 222
- [5] MARCUS P., OUDAR J. and OLEFJORD I., *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **4** (1979) 63
- [6] BJÖRNKVIST L., OLEFJORD I. , Proc.of Eurocorr 87, DECHEMA, (1987) p. 325
- [7] MARCUS P, OLEFJORD I. , *Surf. Interf. Anal.* **4** (1982) 29
- [8] MARCUS P., GRIMAL J.M., *Corros. Sci.* **33** (1992) 805
- [9] MARCUS P., OLEFJORD I. , *Corros. Sci.* **28** (1988) 589
- [10] COHEN C. , SCHMAUS D., ELBIACHE A., MARCUS P., *Corros. Sci.* **31** (1990) 207
- [11] OLEFJORD I. , BROX B. , JELVESTAM U., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2854
- [12] YANG W.P. ., COSTA D., MARCUS P. , in Oxide Films on Metals, *Electrochem. Soc. Proc.* (1992) in press
- [13] OUDAR J. , MARCUS P., *Appl. Surf Sci.* **3** (1979) 48
- [14] McBEE C.L., KRUGER J. , *Electrochim. Acta* **17** (1972) 1337
- [15] LEV O. , FAN F.R. , BARD A.J., *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 783
- [16] FRAN F.R., BARD A.J. , *J. Electrochem. Soc.* **136** (1989) 166
- [17] MAURICE V., TALAH H. , MARCUS P., *Surf. Sci. Letters*, à paraître
- [18] MARCUS P. , MOSCATELLIM. , COHEN C. , GYULAI J. , SCHMAUS D., SOTTO M. , *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 2706
- [19] PARKS G.A. , *Chem. Rev.* **65** (1965) 177
- [20] RUSSO S. , Thèse de doctorat, Université Paris-Sud, Orsay (1991)
- [21] NATISHAN P.M. , McCAFFERTY E., HUBLER G.K. , in Surfaces, Inhibition and Passivation, Edts. Mc Cafferty E. and Brodd R.J. , *Electrochem.Soc.Proc.*, **86-7** (1986) p. 437

B. Facteurs métallurgiques : joints de grain et d'interphases, ségrégations et précipitations

G. Béranger et F. Dabosi

I. Introduction.

Il existe fondamentalement deux types de limites dans les solides polycristallins : les joints de grain et les joints d'interphase. Les premiers associent des cristaux d'orientation différente d'une même phase ; les seconds associent des cristaux de deux phases, différentes en composition et structure cristalline.

Ces joints constituent des zones de transition accommodant deux cristaux adjacents sans contrainte à grande distance. Leur rôle est essentiel vis-à-vis de très nombreuses propriétés physico-chimiques, dont la corrosion des alliages métalliques. Défauts de type bidimensionnel, ils ont la particularité de contenir d'autres types de défauts (linéaires et ponctuels respectivement dislocations, lacunes, ...), leur servant selon les circonstances de puits ou de source ; ce sont, de ce fait, des zones à réactivité élevée, tant sur le plan de l'évolution des structures (ségrégations, précipitation) que sur celui du comportement en milieux agressifs, comme le montrent les phénomènes de corrosion intergranulaire.

La microstructure, dans son acception la plus large (structure et composition chimique) joue un rôle déterminant dans les attaques localisées, notamment en corrosion intergranulaire et en corrosion par piqûres. Les transformations de phases et les traitements subis par le matériaux génèrent une grande diversité de phases et de ségrégations qui vont, par leur différenciation structurale et chimique, créer des sites anodiques et cathodiques distincts, à l'origine de processus de corrosion localisée, comme nous le préciserons.

Sur le plan strictement structural, les matériaux métalliques sont usuellement polycristallins. Les orientations des grains en surface sont différentes, même pour un matériau fortement texturé ; or, le potentiel électrochimique dépend de l'orientation de la densité et de la nature des défauts (crans, marches et terrasses du modèle "TLK"). Par suite des différences de potentiel entre grains, des piles se développent en milieu électrolytique, engendrant un processus de corrosion de grain à grain (Fig. 1) ; cette caractéristique est d'ailleurs mise à profit en métallographie pour révéler la structure d'un matériau (gravage variable selon l'orientation des grains). Un autre exemple emprunté à la corrosion sèche illustre, dans le cas de

l'oxydation d'un alliage Ni80Cr20, la réactivité particulière des joints (Fig. 2), liée ici à la diffusion préférentielle du chrome le long des joints de grain.

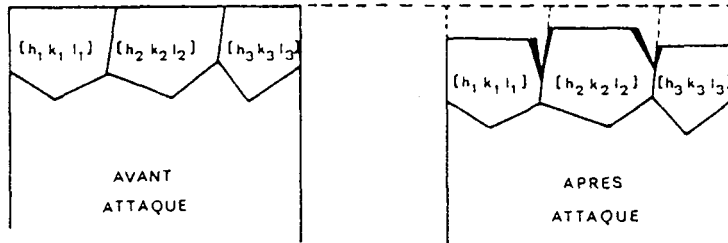


Figure 1. Attaque métallographique variant avec l'orientation des grains et sillon intergranulaire

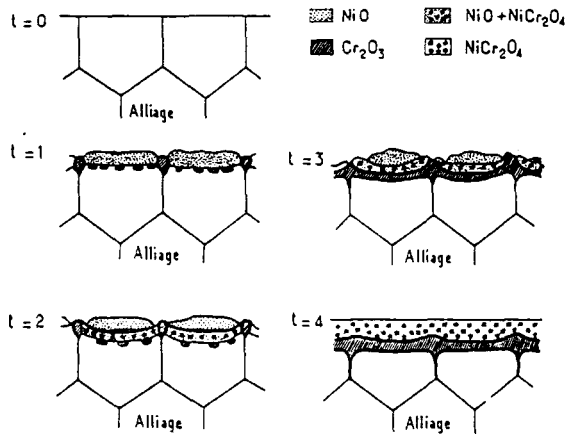


Figure 2. Représentation schématique du mécanisme de l'oxydation de l'alliage Ni-Cr 80/20

Mentionnons également une approche quantitative de la réactivité élevée des joints à l'aide de l'analyse du profil du sillon d'attaque intergranulaire, selon Beaunier [1]. Pour une attaque donnée, la largeur et la profondeur du sillon sont directement reliées à la désorientation des deux cristaux adjacents (Fig. 3), comme cela sera repris dans un chapitre ultérieur [2].

La diffusion intergranulaire (cf. chapitre "Corrosion intergranulaire") - témoin de la réactivité des joints - a bénéficié d'études par autoradiographie (Fig. 4a) [3] ; d'un point de vue quantitatif le paramètre P_j - produit de la diffusivité intergranulaire par la "largeur" δ du joint - est caractérisé en fonction de la désorientation θ du joint (Fig. 4b). Des points singuliers sont associés à certaines relations spécifiques d'orientation des cristaux [4].

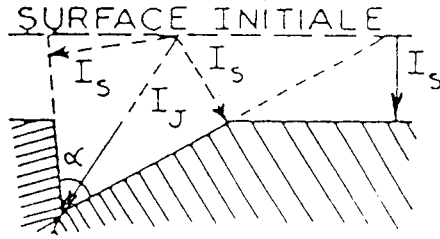


Figure 3a. Représentation schématique du sillon intergranulaire (d'après [1])

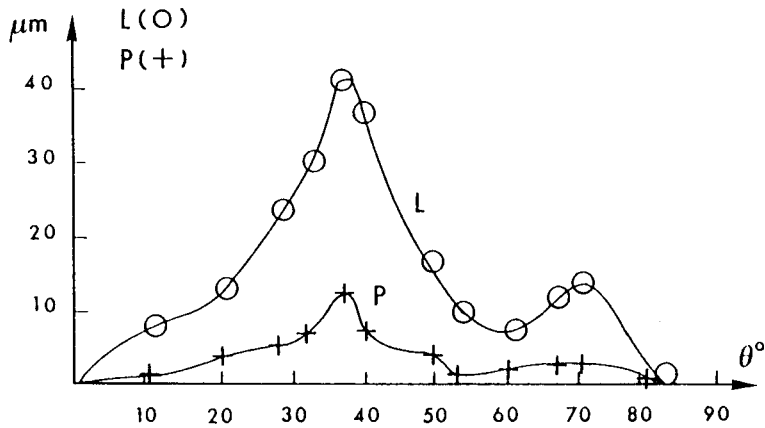


Figure 3b. Evolution de la largeur (L) et de la profondeur (P) du sillon intergranulaire en fonction de la désorientation des 2 grains adjacents (d'après [2]).

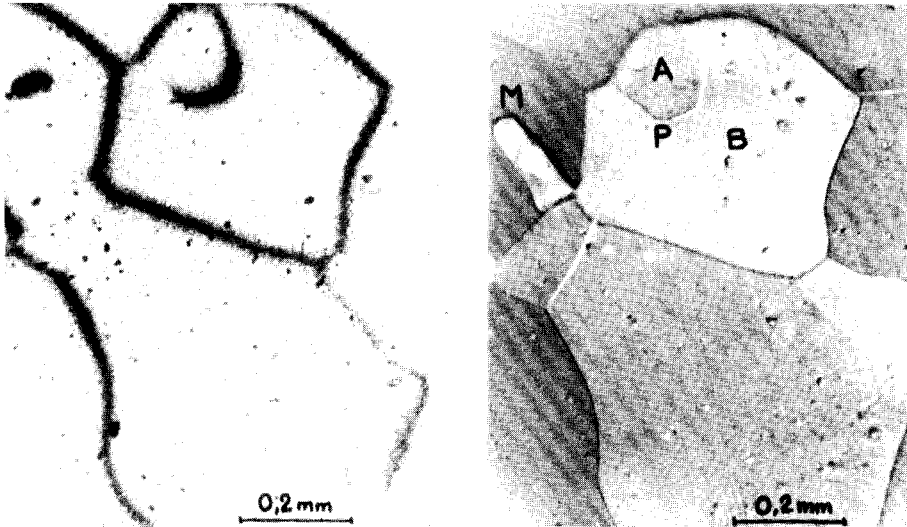


Figure 4a. Influence de la géométrie des joints sur l'auto-diffusion intergranulaire du fer ; (traitement de recuit de diffusion : 30 jours à 650°C sous atmosphère d'argon) ; la macle M n'est marquée sur l'autoradiographie que dans sa partie non cohérente (d'après [3]).

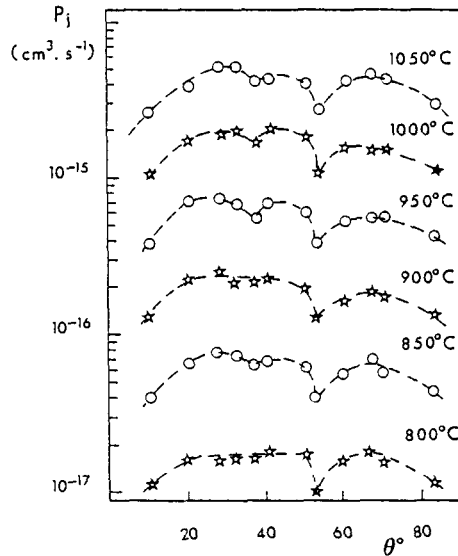


Figure 4b. Evolution du terme P_j avec la désorientation pour des bicristaux d'acier inoxydable à différentes températures (800°C à 1050°C) (d'après [4])

En référence à la composition, la notion de bidimensionnalité des joints de grain ou d'interphase est - comme cela sera explicité ultérieurement - fortement dépendante du type de ségrégation en jeu : pseudobidimensionnel dans le cas d'une ségrégation d'équilibre, le joint apparaîtra tridimensionnel et à composition continuellement variable dans le cas d'une ségrégation hors d'équilibre.

La complexité des processus observés résulte, pour l'essentiel, de deux faits :

- d'une part, la diversité des origines des joints, créés lors de l'élaboration ou de la transformation des matériaux (solidification, traitements thermomécaniques conduisant à la recristallisation ou à la précipitation, frittage, etc...)
- d'autre part, l'aptitude spécifique des joints à dissoudre des éléments généralement peu solubles dans le réseau cristallin idéal (métalloïdes par exemple) : la structure d'un joint ordinaire à forte désorientation est souvent comparée au désordre de l'état liquide.

Notre but est, d'abord, de proposer les *éléments de description et de modélisation des structures intergranulaires*. L'intégration d'approches géométriques, thermodynamiques et de simulations ou de traitements de données sur ordinateur, associée au développement de moyens d'observation à haute résolution, a déjà permis d'obtenir des informations de premier plan sur la structure et les propriétés de ces zones de transition. Plusieurs ouvrages de base et Ecoles ont été consacrés à ces problèmes <1> à <6>, <9>, <12>, <16> à <18>.

Nous nous attacherons ensuite à décrire les *origines et les caractéristiques des concepts de ségrégations et de précipitation intergranulaires*, sans omettre de considérer les *inclusions*, formées directement dans le bain liquide avant la solidification partielle ou totale de l'alliage.

II. Modèles structuraux.

II.1 Structure des joints et géométrie cristalline.

Il est nécessaire de définir des paramètres relatifs aux cristaux (correspondance géométrique des mailles primitives des deux réseaux cristallins, position relative des cristaux) et à l'interface (orientation et position).

Nous nous bornerons à rappeler que, dans le cas le plus général, la relation géométrique entre les réseaux implique le produit d'une rotation et d'une déformation ; pour deux cristaux de même nature, une rotation peut suffire.

II.1.1 Joints de grain (α/α).

Les paramètres macroscopiques d'orientation (orientation mutuelle de deux cristaux et orientation de la normale au joint) - souvent privilégiés par les métallurgistes - permettent de rendre compte de la plupart des dislocations intergranulaires observées par microscopie électronique. Parfois, une étude plus fine impliquant notamment les propriétés de symétrie des bicristaux est nécessaire. Réciproquement, la description des structures intergranulaires en termes de dislocations se révèle souvent satisfaisante. Les figures 5a, 5b et 5c proposent trois modèles de joint de flexion dans une structure cubique simple.

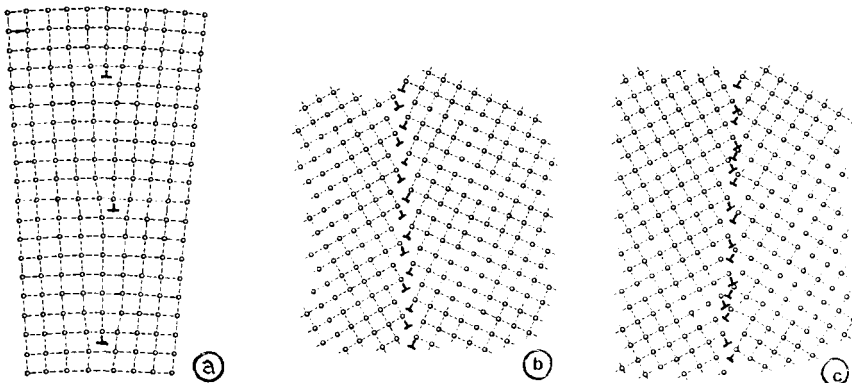


Figure 5. Modèles de dislocations de joints de flexion symétriques dans une structure cubique simple. a) joint à faible désorientation ; b) joint grand angle 53° ; c) joint grand angle 60° .

Cette description, proposée par Read et Shockley [5], nécessite la prise en compte des champs de déformation élastique au voisinage du coeur des dislocations et de leurs interactions, dès que la proximité des dislocations d'interface est de l'ordre

du diamètre du cœur. Marcinkowski et Jagannadham [6] ont, dans ce but, avancé le modèle de joints de grain non relaxés et partiellement relaxés par coalescence partielle des deux faces, avec minimisation de l'énergie du joint (Fig. 6) ; il s'agit dès lors de dislocations secondaires.

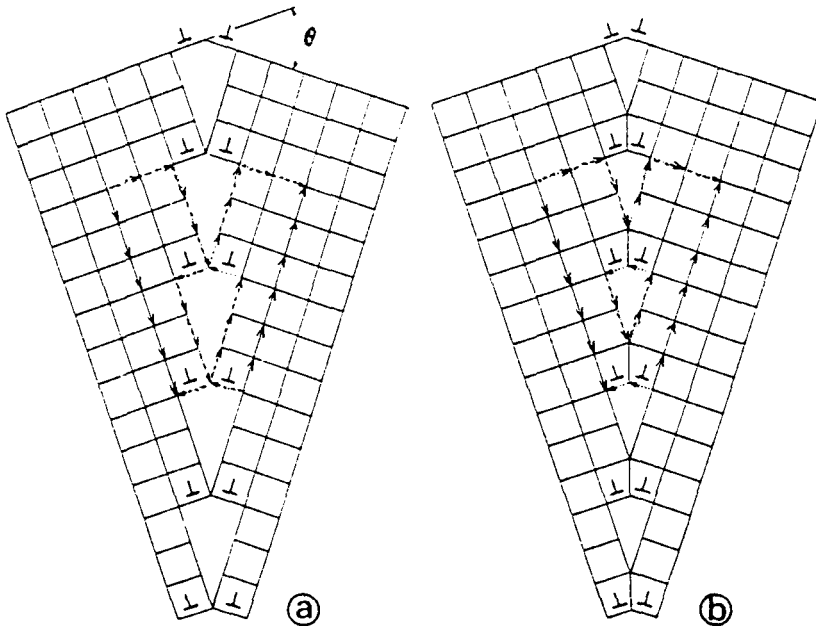


Figure 6. Joint de grain 36° symétrique du type flexion non relaxé (a) et partiellement modifié par coalescence (b). D'après (6).

L'approche cristallographique de la structure d'interface a été, pour la première fois, développée par Bollmann (<6>) dans la *théorie du réseau O* ; il s'agit d'une méthode mathématique conduisant à définir la distribution des dislocations interfaciales et des vecteurs de Burgers admissibles. C'est une approche *géométrique* impliquant les concepts de transformation avec cisaillement et de réseaux de sites de coïncidence (points O, lignes O, plans O).

Les relations entre les paramètres d'orientation et la structure intergranulaire sont fondées sur la notion essentielle de réseau (translations élémentaires décrivant le cristal). L'existence de translations communes aux deux réseaux génère le concept de réseau de *coïncidence* RC dont la maille primitive est une *maille multiple* commune aux deux réseaux. On définit l'indice de coïncidence Σ par le rapport du volume de la maille primitive de RC à celle des réseaux en relation de coïncidence. C'est l'inverse de la densité des noeuds communs. Ce réseau de coïncidence se caractérise par l'absence de rupture de périodicité des positions de certains atomes de la structure,

lors du franchissement de l'interface. La figure 7 propose un modèle de réseau de coïncidence pour un joint de flexion particulier.

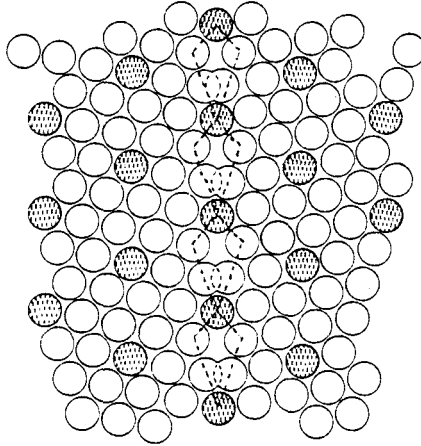


Figure 7. Modèle de réseau de coïncidence d'un joint de flexion 18° entre deux réseaux hexagonaux d'atomes. Atomes en coïncidence hachurés ; "surface" du joint : - - - -

Le choix de la matrice de transformation entre les deux réseaux dépend des modalités de la compatibilité visée entre ces réseaux (volume maximum du réseau 0 ou, au contraire, réseau discret de dislocations secondaires).

Par analogie avec la construction du réseau 0, l'ensemble des vecteurs de Burgers des dislocations secondaires interfaciales définit un nouveau réseau, désigné *réseau DSC* (Displacement Shift Complete) : le déplacement d'un cristal par rapport au second d'un vecteur DSC provoque un glissement de l'arrangement périodique du joint qui est complet.

Cette théorie, purement géométrique, doit prendre en compte la minimisation de l'énergie due à la relaxation autour des éléments 0 pour conduire à la structure effective des dislocations primaires et/ou secondaires. La figure 8 illustre cet effet de relaxation. De ces effets résulte la non occupation automatique des sites de coïncidence par des atomes.

Pour définir l'interface, on attribue à chaque cristal un demi-espace. Pour deux cristaux de même nature, l'usage consacre le choix de l'orientation de l'interface (définie par sa normale N) vis-à-vis de l'axe A d'une transformation par rotation. On différencie le *joint de torsion* ($N//A$) (Fig. 9a), du *joint de flexion* ($N \perp A$) (Fig. 9b), du *joint mixte* (orientation quelconque de A vis à vis de N) et du *joint de flexion symétrique* (correspondance des réseaux cristallins dans une symétrie par rapport à un plan parallèle au joint). La seule condition concerne le fait que l'interface contienne des points d'application potentiels de la transformation A (rotation), ce qui permet de réaliser le produit de A par une translation τ , dans le cas le plus général. De la sorte ont pu être définis les réseaux de dislocations

intergranulaires primaires (référence au cristal parfait) puis secondaires par relaxation de cisaillement.

La microscopie électronique, par sa capacité d'investigation locale et sa haute résolution, constitue un moyen privilégié de caractérisation des joints de grain (diagrammes de diffraction, simulation d'images pour diverses valeurs de translation), à condition de tenir compte des interactions électrons-matière.

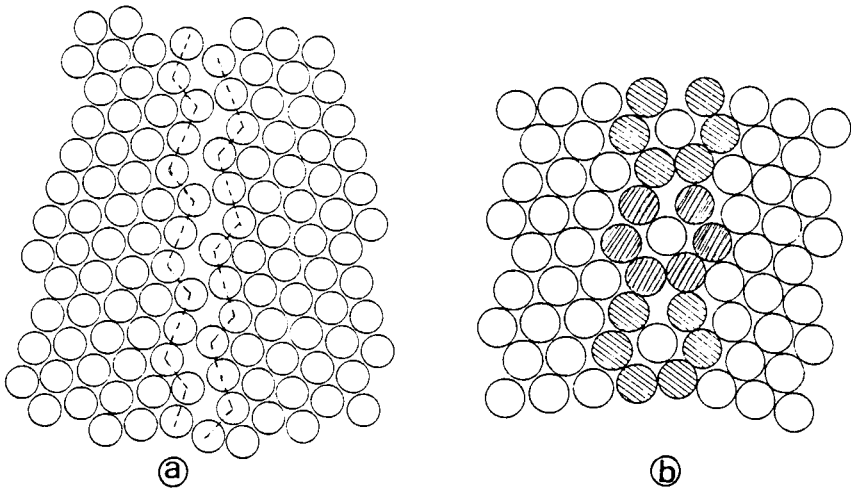


Figure 8. Structure du joint de la figure 7 après "relaxation à corps rigide". Elimination des forces d'attraction ou de répulsion principales (a) ; relaxation subséquente des atomes en positions d'énergie minimale (b).

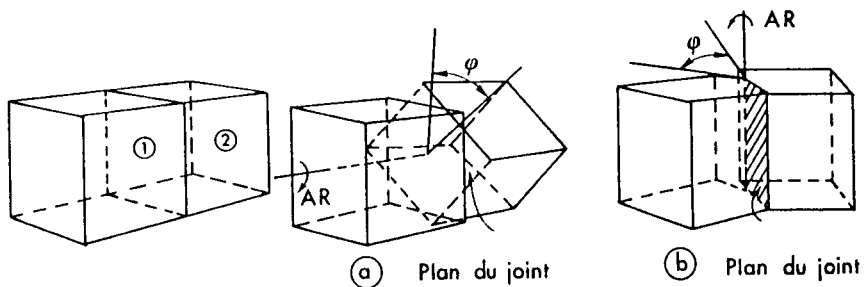


Figure 9. Joint de torsion (a) et de flexion (b)

II.1.2. Joints d'interphase (α/β).

Selon que l'on observe ou non la continuité de la structure cristalline, une distribution ordonnée de dislocations interfaciales ou l'absence complète de correspondance des empilements atomiques entre le cristal de phase α et celui de phase β , on parle respectivement d'interfaces α/β *cohérentes*, *semi-cohérentes* ou

incohérentes. Les configurations atomiques locales sont illustrées, pour l'essentiel, sur les schémas des figures 10, 11 et 12.

L'orientation relative de deux cristaux peut toujours être spécifiée par le couple de deux plans parallèles (hkl) et de deux directions parallèles $[uvw]$:

$$(h_1 k_1 l_1)_\alpha // (h_2 k_2 l_2)_\beta$$

$$[u_1 v_1 w_1]_\alpha // [u_2 v_2 w_2]_\beta$$

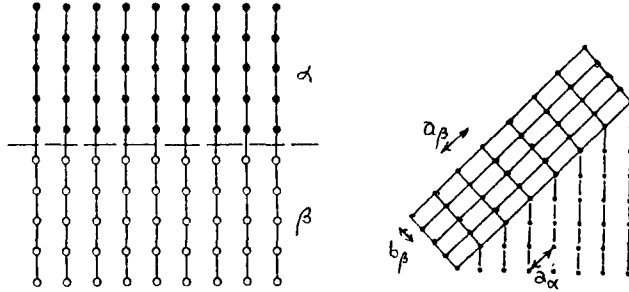


Figure 10a. Interfaces cohérentes sans déformation

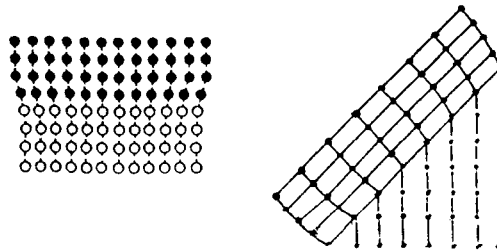


Figure 10b. Interfaces cohérentes avec déformation faible

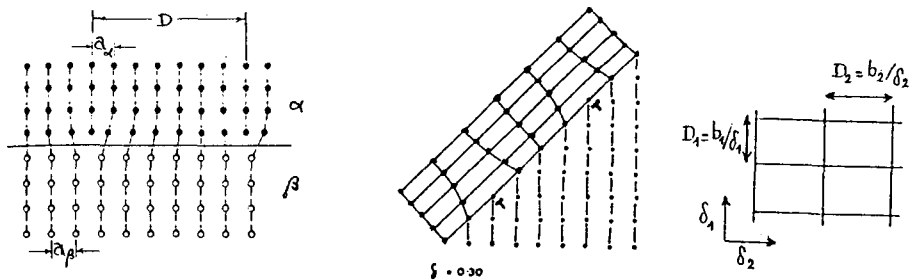


Figure 11. Interfaces semicohérentes avec dislocations

Pour les interfaces semi-cohérentes, s'ajoute la notion de *discordance* δ (misfit) entre les réseaux de α et β , dans une ou deux directions contenue(s) dans l'interface, selon les circonstances. La distance D moyenne entre dislocations successives de vecteur b et la discordance δ sont liées par l'expression $D = b/\delta$. On considère généralement que l'incohérence apparaît pour δ supérieur à 0,25.

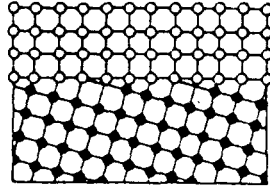


Figure 12. Interface incohérente

L'énergie interfaciale γ (notion déjà introduite dans la première partie de ce chapitre, reprise ultérieurement) prend habituellement les valeurs suivantes : 0 à 200 mJ.m^{-2} (cohérence) ; 200 à 500 mJ.m^{-2} (semi-cohérence) ; 500 à 1000 mJ.m^{-2} (incohérence).

L'existence entre α et β de contraintes interfaciales, avec modification locale des paramètres cristallins (par exemple $a\beta \rightarrow a'\beta$), conduit à substituer la discordance e (système contraint) à δ (système non contraint).

Pour un système polycristallin monophasé, les notions de cohérence et de semi-cohérence trouvent une illustration avec les joints de grain à faible désorientation ($R < 10^\circ$), les joints de maclage (Fig. 13), les joints de coïncidence (joints spéciaux à forte désorientation) ; la notion d'incohérence concerne les joints ordinaires à forte désorientation et les joints de maclage incohérents.

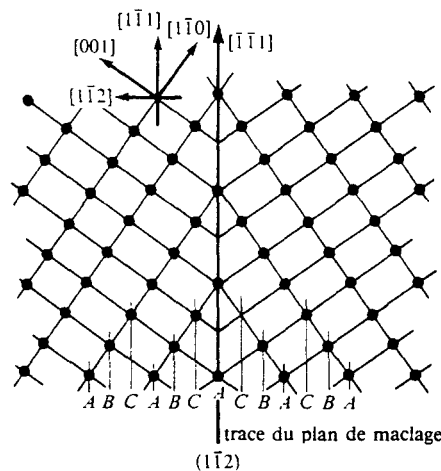


Figure 13. Maclage dans un réseau cubique à faces centrées

Le tableau I regroupe quelques valeurs significatives d'énergie intergranulaire [10]. Dépendante de la nature de la liaison atomique (cas des joints ordinaires à forte désorientation du cuivre, du fer, de l'étain et du tungstène), la valeur de γ est, par ailleurs, pour un matériau donné, d'autant plus élevée que le "désordre" intergranulaire est grand. Cette observation est l'une des caractéristiques essentielles de la réactivité des joints de grain et interfaces α/β .

Tableau I - Quelques valeurs d'énergie intergranulaire dans les métaux.

Cristal	γ (mJ.M ⁻²)	$\gamma^J G / \gamma^{SV}$
Cuivre	625	0,36
Fer γ	756	0,40
Fer δ	468	0,24
Etain	164	0,24
Tungstène	1080	0,36

$\gamma^J G$: énergie du joint

γ^{SV} : énergie de l'interface solide/vapeur

Cristal	Energie de joint de macle cohérent (mJ.m ⁻²)	Energie de joint de macle incohérent (mJ.m ⁻²)	Energie de joint grain ordinaire (mJ.m ⁻²)
Cuivre	21	498	625
Argent	8	126	377
Acier inoxydable FeCrNi du type AISI 304	19	209	835

Pour conclure sur ces aspects essentiellement cristallographiques, il faut citer :
 - d'une part, le cas des parois d'antiphase, séparant les domaines ordonnés dans les alliages ordonnés (Fig. 14).

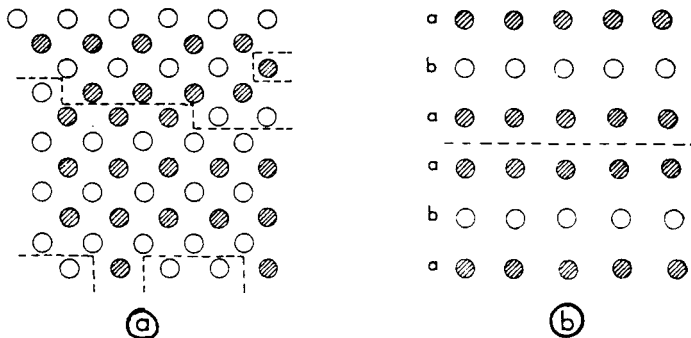


Figure 14. Schéma de domaines et parois d'antiphase dans un alliage ordonné

- d'autre part, les interfaces "glissiles", constituées d'un réseau de dislocations partielles de Shockley, impliquées notamment dans les transformations par cisaillement, en l'absence de processus diffusifs à grande distance. La figure 15 permet de justifier, à l'échelle atomique, la nature généralement irrationnelle du "plan" interfacial macroscopique qui, en fait, se résout en une structure en marches d'escalier : alternance de facettes planes cohérentes ($\parallel(111)_{c.f.c.}$ et $\parallel(0001)_{h.c.}$) et de facettes planes normales aux précédentes (moins développées car à haute énergie) dans le cas de la transformation c.f.c. \rightarrow h.c. (réversible).

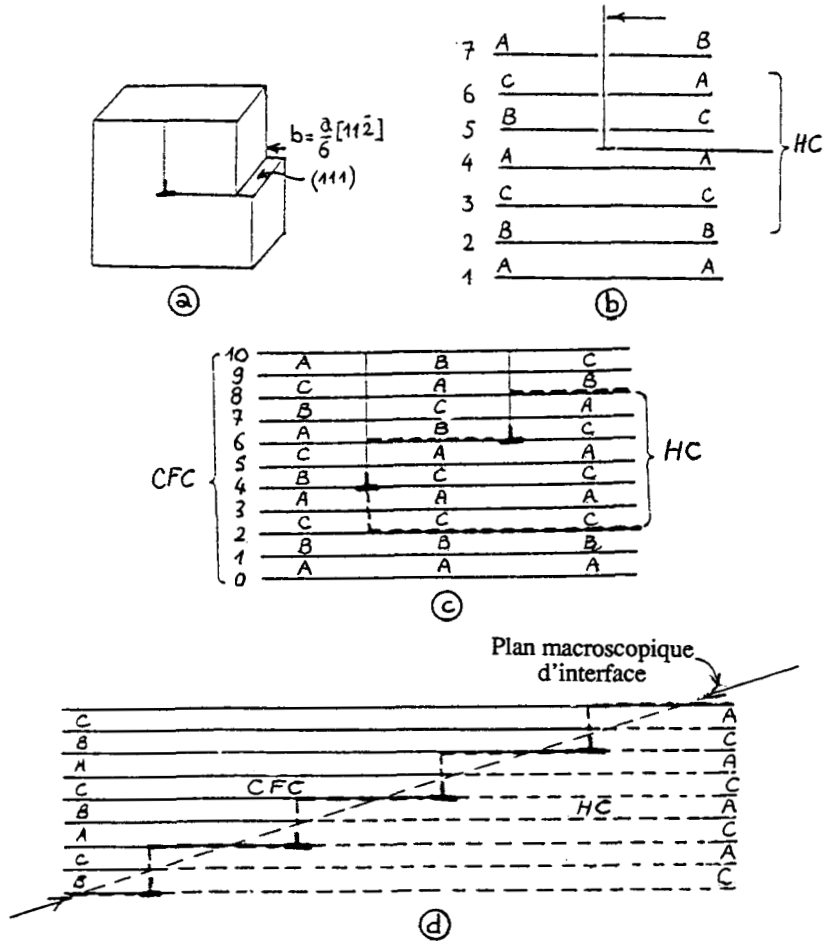


Figure 15. (a) Dislocation partielle de Shockley ; (b) effet sur la transition c.f.c. \rightarrow h.c. ; (c) 2 dislocations partielles de Shockley créent six couches d'empilement h.c.; (d) réseau de dislocations de Shockley générant une interface glissile entre un cristal c.f.c. et un cristal h.c.

II.2 Méthodes de simulation pour la modélisation de la structure atomique des joints de grains.

II.2.1. Types de méthodes.

Ces méthodes sont complémentaires de l'approche cristallographique précédente. Elles s'appuient sur le développement de simulations par ordinateur ; on distingue :

- des modèles *géométriques* (distances interatomiques, symétries) définissant les structures (translations, périodicités) possibles.
- des modèles énergétiques, permettant de déterminer la configuration d'énergie interne minimale, pour une désorientation donnée : choix du type d'interactions atomiques, analyse du processus de relaxation qui, par itération, régit la densité et la distribution des atomes dans le coeur du joint, épais de quelques dixièmes de nanomètre.

Aux modèles de statique moléculaire (S.M.) [8] se sont ajoutés ceux de dynamique moléculaire (D.M.) [9] ; on calcule dans ce cas l'énergie totale des atomes et l'évolution temporelle d'un bicristal, à température fixe, est simulée en résolvant les équations des positions et des vitesses des atomes. Dans les modèles *quasi dynamiques* [9], par simulation D.M., on minimise l'énergie interne par relaxation des configurations atomiques sur l'état "trempe" du système (vitesse nulle des atomes).

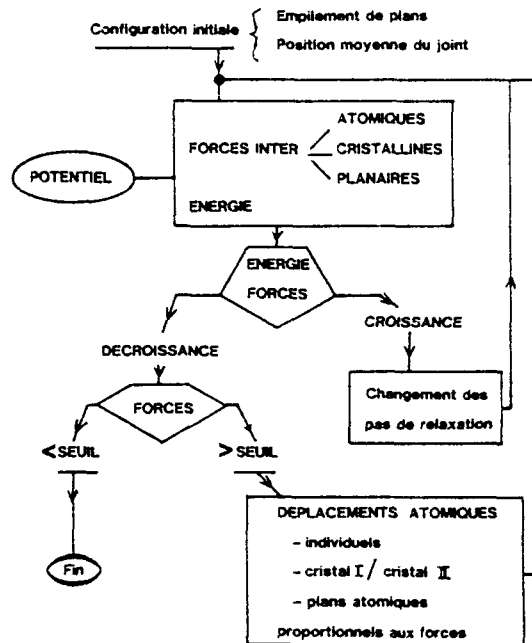


Figure 16. Schéma du calcul de la structure des joints par une méthode de relaxation statique (d'après [10]).

II.2.2 Modélisation par simulation statique.

La figure 16 caractérise une architecture typique de programme pour une simulation avec relaxation statique sur 10^2 à 10^3 atomes [10] ; le choix du potentiel interatomique est très délicat (potentiel de paires pour les métaux simples ou de transition, à densité fixée ; potentiels empiriques). En l'absence d'algorithme approprié, on atteint seulement des minima d'énergie *relatifs*. Ces modèles de S.M. permettent cependant de préciser les positions atomiques, l'énergie totale intergranulaire, l'excès d'énergie des atomes du joint, le volume de formation des joints et les champs de contrainte hydrostatique.

II.2.2.1 Structures simulées et énergies calculées.

Les études sont le plus souvent limitées à des joints de grain désorientés autour d'un axe dense (joints de flexion dans les métaux c.f.c. et c.c., joints de torsion dans les métaux c.f.c., joints de grain d'oxydes simples).

Le concept d'arrangements atomiques dans les joints (de flexion notamment) de groupes d'atomes à empilements compacts comparables à ceux rencontrés dans les structures amorphes ou liquides a conduit aux modèles *d'unités polyédriques* [11] ; cette idée a été avancée par Potapov lors de l'analyse de la structure tridimensionnelle de joints de grain du tungstène en microscopie à champ ionique. La figure 17 donne un exemple impliquant un modèle avec prismes trigonaux à base compacte (joint de flexion (014) de l'aluminium [12] ; diverses associations de polyèdres atomiques compacts sont proposées pour caractériser la structure de joints plus complexes (p.ex. joint de flexion (013) d'aluminium) (Fig. 18). On peut ainsi pour les structures à périodicité faible, plus ou moins déformées, développer des séquences avec deux types d'unités structurales ou des composantes périodiques minoritaires assimilables à des coeurs de dislocations intergranulaires intrinsèques.

On dispose alors d'une multitude de structures métastables d'énergies voisines, importantes sur le plan de la diffusion et de la réactivité.

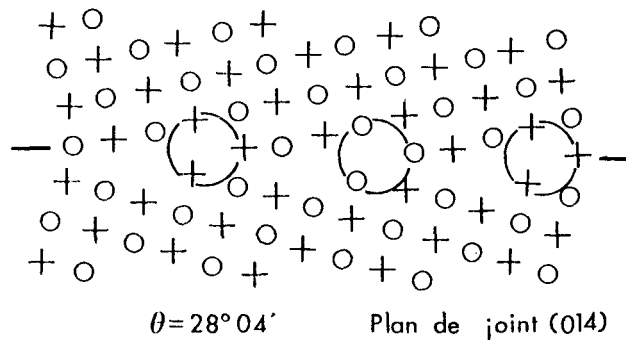


Figure 17. Joint de flexion (014) dans Al (Prismes trigonaux à base compacte)

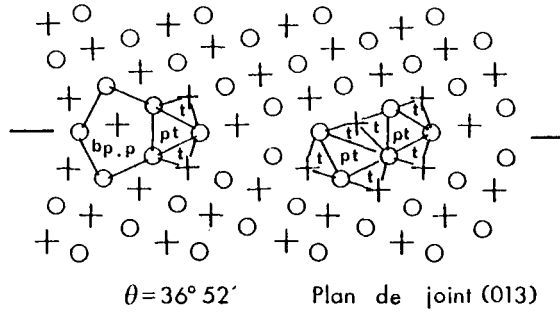
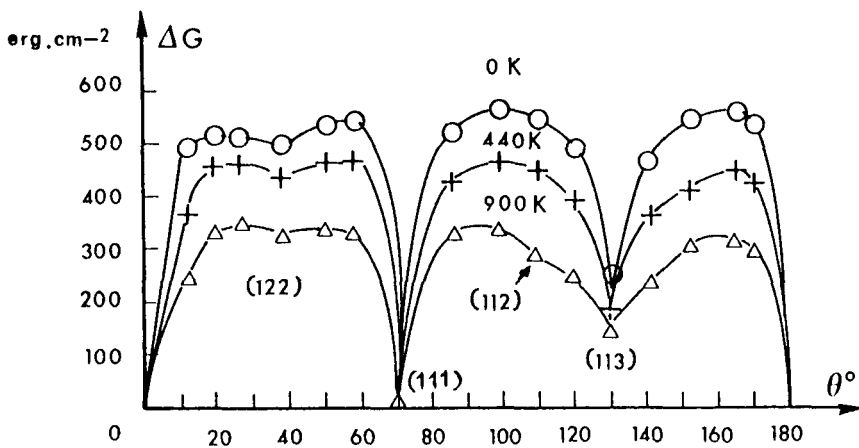


Figure 18. Structure du joint de flexion (013) de l'aluminium

II.2.2.2 Energie intergranulaire et désorientation θ .

La simulation de joints de flexion symétriques autour d'axes denses a permis de révéler la variation non monotone de l'énergie en fonction de θ , avec des points de rebroussement pour certains joints particuliers de faible périodicité. Ce résultat important est illustré sur la figure 19 [12]. La profondeur des minima dépend du modèle de potentiel utilisé. Ce résultat est à rapprocher du diagramme d'évolution de P_j en fonction de θ (fig. 4). En règle générale, l'énergie croît rapidement jusqu'à des valeurs de θ comprises entre 15 et 20°. L'évolution ensuite est plus lente, sauf accidents liés aux minima déjà signalés qui, bien entendu, correspondent à des minima de réactivité des structures correspondantes.

Figure 19. Influence de la désorientation sur l'énergie des joints de flexion symétriques autour de $\langle 100 \rangle$ dans Al à trois températures

II.2.2.3 Confrontation des modèles et observations expérimentales de la structure des joints et de l'énergie intergranulaire.

Le tableau II regroupe les principales caractéristiques des performances associées à l'usage des techniques modernes d'étude de la structure des joints de grain [13].

Tableau II - Performances respectives des principales techniques modernes d'étude des joints de grain

Technique	Résolution (information structurale)	Résolution (information chimique)	Épaisseur analysée	Limitations concernant le matériau	Exigences expérimentales spécifiques
Microscopie électronique à haute résolution (HREM)	0,16 - 0,2 nm	directement : aucune indirectement : 1 à 2 nm (0,4 nm cas très favorable)	intégrée sur 10 à 20 nm	Dégats d'irradiation dans les matériaux ioniques	lames minces de 20 nm
Microscopie à championique à sonde atomique (ITM)	0,3 - 0,4 nm	0,4 nm (sensibilité atomique)	Méthode de surface (pelage couche par couche)	Meilleurs résultats pour les matériaux non ductiles	fil avec rayon d'extrémité 10-100 nm. Haute densité de joints
Microscopie à effet tunnel à balayage (STM)	0,2 nm latéral 0,005 nm normal	0,2 - 0,3 nm	Méthode de surface	Non adapté aux isolants	surface plane et propre
Diffraction de rayons X	0,002 nm latéral 0,006 nm normal	possible indirectement	> 5 nm	aucune	Interface se développant // à la surface à quelques nm

Bien que l'on dispose, pour les métaux, de nombreuses simulations de structure, accumulées dans les vingt dernières années, on a en revanche peu de comparaisons avec les données expérimentales :

- structure du joint de flexion (331) $\Sigma = 19$ dans l'or,
- comparaison des images de microscopie électronique à haute résolution d'un joint (810) $\Sigma_1 = 65$ dans le molybdène avec le modèle de structures relaxées selon un potentiel de type Mye,
- comparaison, la plus probante, pour un joint de flexion [001] $\Sigma = 8$ dans l'or : association de tétraèdres déformés.

Des résultats plus récents encore sur un joint de torsion [001] $\Sigma = 13$ dans l'or ont révélé l'incapacité du modèle de relaxation simulée sur ordinateur à prédire les positions exactes des atomes dans le premier et le second plan atomique à partir du joint. Ceci serait attribué à l'incompatibilité du potentiel de paire empirique et à la diminution de densité dans ces zones (plus de 8 %). Plusieurs structures coexisteraient.

La figure 20 donne un exemple significatif, obtenu avec le molybdène [14]. En ce qui concerne l'énergie intergranulaire, deux catégories d'expériences sont développées :

- obtention d'histogrammes de fréquence de désorientations de joints de torsion formés à haute température entre des cristaux libres de rotation entre eux, ou entre des cristallites et un substrat monocristallin. Les fréquences maximales concernent les joints à faible périodicité, considérés comme étant à faible énergie.
- Etude de l'équilibre entre un joint et une surface ou entre trois joints. La figure 21 révèle une comparaison intéressante dans le cas de l'aluminium [7] [12] [15].

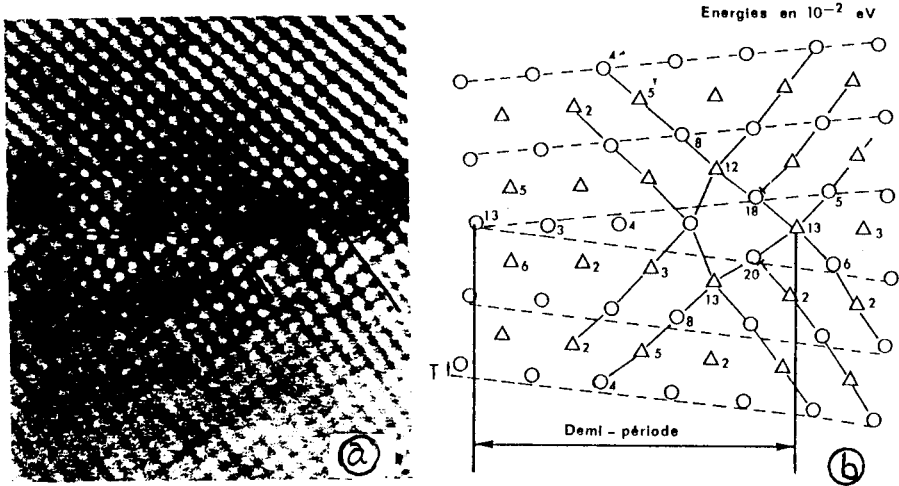


Figure 20. Structure d'un joint de flexion symétrique autour de $\langle 100 \rangle$ de désorientation voisine de 12° (Σ 41) dans le molybdène ; (a) : image électronique de haute résolution ; (b) : structure simulée sur ordinateur (potentiel empirique de type Lennard-Jones).

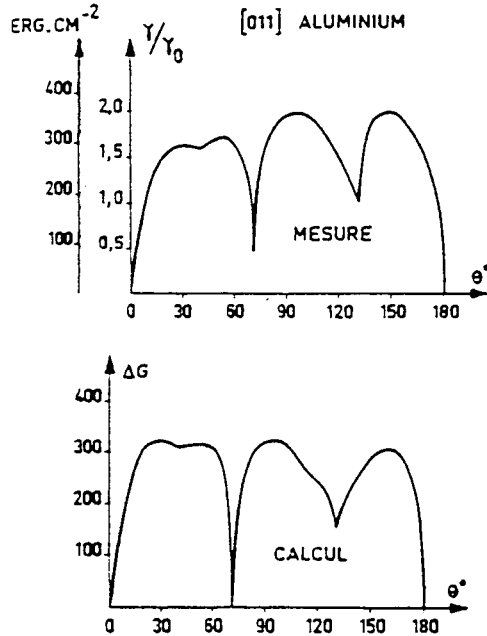


Figure 21. Energies mesurées et calculées à 920 K pour les joints de flexion autour de $\langle 110 \rangle$ dans Al.

II.2.2.4 Simulation de défauts intergranulaires.

Il s'agit de défauts ponctuels ou linéaires se superposant à la structure d'équilibre à OK, intrinsèque ou idéale.

Pour les lacunes, la localisation des défauts peut disparaître dans certains joints à périodicité élevée ; il en résulte une grande diffusivité. La relaxation plus rapide qu'en volume permet, à partir des faibles valeurs d'énergie de formation et de migration, d'évaluer la diffusivité intergranulaire, maximale dans le plan du joint. Les effets de ségrégation semblent responsables d'une surestimation des données expérimentales.

Des études de coeur de dislocations intergranulaires et de ségrégations d'atomes étrangers ont été engagées et devraient bénéficier rapidement des performances des techniques modernes.

II.2.2.5 Modélisation par méthodes de dynamique moléculaire.

Il s'agit notamment de prendre en compte les effets de la température sur la structure intergranulaire. Aux modèles numériques utilisés en mécanique des milieux continus, la simulation sur ordinateur en dynamique moléculaire [16] substitue un modèle discret comportant : l'intégration numérique des équations newtoniennes de mouvement d'un nombre fini d'atomes en interaction (10^3 par exemple) et le calcul des moyennes temporelles des propriétés thermodynamiques des états successifs du système sur des trajectoires de son espace de phases.

D'autres modèles discrets par méthode d'échantillonnage de leur espace de configurations (méthode de Monte Carlo) existent. Un facteur de Boltzmann relie des probabilités de transition et les états du système. L'évolution dynamique temporelle n'y est pas accessible.

La simulation en dynamique moléculaire est conduite à nombre N (< 1000) de particules, volume V et énergie totale E du système constants. Ce système, proche de la taille d'un amas, impose le choix de conditions aux limites périodiques.

La démarche se décompose en quatre étapes : construction du modèle et choix des conditions aux limites ; choix du potentiel d'interaction ; intégration des équations de mouvement avec choix d'un algorithme ; test du modèle.

Les *limitations* de la méthode sont liées à la modélisation des forces interatomiques et aux performances de l'ordinateur (évolution de 10^3 atomes pendant 10^{-8} seconde ; d'où limitation aux phénomènes dont les temps de relaxation sont inférieurs à 10^{-9} seconde ; valeurs minimales de concentration de lacunes, etc...).

L'intérêt se manifeste à plusieurs niveaux :

- périodicité courte et, en l'absence de dislocations, champ de contrainte à courte portée qui sont des avantages pour l'étude des joints à forte désorientation,
- observations qualitatives détaillées de l'arrangement des atomes en fonction de la température T et de la pression P (transition de structure),
- bonne modélisation de la diffusion intergranulaire par processus lacunaire,

- grande capacité prédictive si l'on connaît les forces interatomiques ; nécessité de prise en compte des effets d'écrantage électronique et des variations de composition, difficultés mal maîtrisées actuellement. La contribution électronique à l'énergie interfaciale se révèle essentielle mais encore difficilement accessible avec les moyens de calcul actuels.

La figure 22 caractérise l'enregistrement (sur disque ou bande magnétique) des trajectoires des atomes avec un potentiel de Lennard-Jones pour l'argon, à 70 K, avec 2000 pas d'intégration, au joint de flexion c.f.c. [001] (310) $\Sigma 5$ [17] [18]. Un paramètre d'ordre a été calculé près du joint et dans le cristal massif, en fonction de T. Une étude récente sur le glissement intergranulaire de joints de flexion dans le zinc semble venir à l'appui de l'analyse précédente.

Le développement de cette méthode D.M. ou de méthodes de simulation Monte Carlo (efficace pour l'étude des interfaces cristal/amorphe) bénéficie de celui des nouvelles générations d'ordinateurs et sera, outre les exemples cités, utile pour la connaissance des ségrégations.

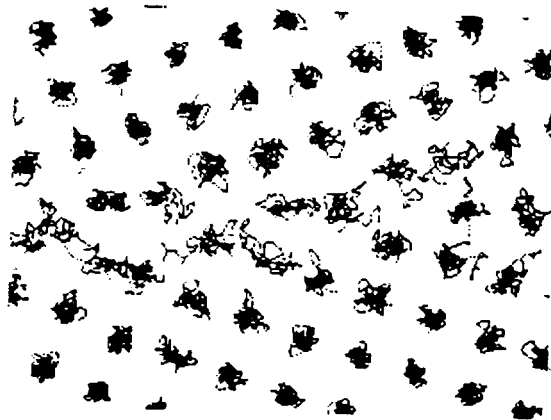


Figure 22. Trajectoires des atomes à 70 K autour d'un joint de flexion [001] (310) $\Sigma 5$

III. Ségrégations et précipitation intergranulaire.

III.1 Définitions.

Ces phénomènes, de portée très générale, complètent ceux décrits dans la partie A de ce chapitre, avec lesquels ils constituent ce que Hondros et Seah appellent "microchimie interfaciale et superficielle" [19]. Leur incidence sur les propriétés d'usage (performances mécaniques, résistance à la corrosion) est considérable.

Selon les définitions proposées par Cabane [20] :

- *La précipitation* (au sens large) concerne l'apparition sous forme divisée d'une nouvelle phase de composition et structure différentes de celles de la matrice.

- La *ségrégation* (terme plus ambigu) est relative aux hétérogénéités de composition chimique ou aux variations locales de la composition, directement liées à l'histoire du matériau.

- Le terme plus restrictif de *ségrégation d'équilibre* concerne des variations de composition très localisées, au voisinage de dislocations ou d'interfaces, persistant même après un très long traitement d'homogénéisation.

Les impuretés et éléments d'alliage peuvent dès lors intervenir de façon variée : localisation d'atomes étrangers sur des sites de la matrice (perturbation locale) solutions solides primaires et intermédiaires, arrangement d'atomes très localisés (amas) ; phases bidimensionnelles ; précipités liés de façon variable à la matrice (interfaces cohérentes, semi cohérentes, incohérentes) ; composés définis de structure ordonnée.

Au rôle classique de la température T , de la pression P et de la composition, s'ajouteront ceux induits par des apports couplés (thermomécaniques, par exemple) et par la présence de défauts, inévitables dans les matériaux réels. Parmi ceux-ci, figurent les surfaces libres et les joints de grain ou d'interphase (α/β). La complexité de ces systèmes réels accroît la difficulté d'obtention des structures d'équilibre.

Observons d'abord sur la figure 23 que la ségrégation d'équilibre ($X_B^{\alpha_{lim}}$) et la précipitation (X_B^{β}) peuvent coexister dans une solution solide sursaturée, lors d'un refroidissement de T à T' . Cette ségrégation d'équilibre - par opposition au précipité - apparaît donc en solution solide *non saturée* et s'accroît à température décroissante. A la situation limite de solution solide sursaturée peut succéder la précipitation d'une nouvelle phase.

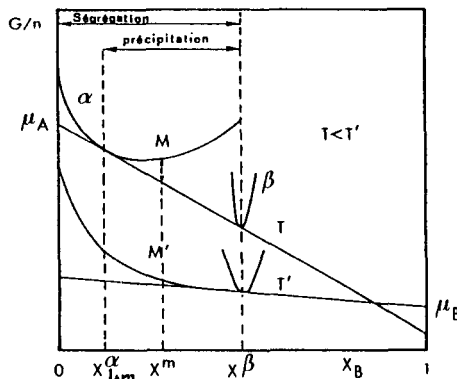


Figure 23. Domaine d'existence de la ségrégation d'équilibre et de la précipitation ; G/n : enthalpie libre par atome en fonction de X_B

III.2 Energie interfaciale ; ségrégation d'équilibre.

Toute interface ou surface libre - dont l'empilement cristallin diffère par principe de celui de la structure idéalement compacte - génère un excès d'énergie vis-à-vis du volume, et entraîne l'établissement d'un équilibre mécanique et physico-chimique du système global (termes de volume et de surface et interfaces).

Gibbs a, devant la nécessité de caractériser l'équilibre au voisinage de l'interface, assimilé cette dernière à une surface géométrique de volume nul. Sa position particulière n'influe pas sur les relations liant les phases en jeu. [21] Repris par Guggenheim dans le traitement des processus d'adsorption au niveau des interfaces internes - joints de grain et interfaces solide/solide [22].- le modèle assimile l'interface à une phase hétérogène épaisse de quelques couches atomiques, zone de transition et d'échange avec les phases voisines.

Dans un système à un constituant, on introduit le concept de *tension interfaciale* auquel il est plus rigoureux de substituer celui d'*énergie libre interfaciale spécifique* γ , variable intensive qui exprime le travail fourni pour augmenter, à T et V constants, l'aire interfaciale A d'une unité :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V} \quad F : \text{énergie libre}$$

L'anisotropie cristalline nécessite la description des contraintes interfaciales par un tenseur, non identifiable au scalaire γ .

Lors du passage du mono au bicristal (N, T et V constants), l'énergie libre F^V s'accroît de $F^\sigma = \int \gamma dA (= \gamma A$ si le joint est homogène suivant A). L'énergie libre interfaciale spécifique $f^\sigma (= F^\sigma / A)$ caractérise l'excès d'énergie libre associé aux atomes affectés par la présence du joint.

Pour un système à i constituants, l'introduction d'un terme de travail chimique ($\sum n_i^\sigma \mu_i$), associé aux modifications éventuelles de composition, rend plus délicat le calcul du travail virtuel pour passer de façon réversible du mono au polycristal :

$$F^\sigma = \gamma A + (\sum n_i^\sigma \mu_i) \quad \text{soit} \quad f^\sigma = \gamma + \sum \mu_i \Gamma_i^\sigma \quad \text{avec} \quad \Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A}$$

Ainsi, il apparaît qu'en général la tension interfaciale γ et l'énergie libre interfaciale spécifique f^σ sont deux grandeurs *distinctes*.

f^σ permet de comprendre les propriétés physicochimiques de l'interface (cohésion, corrosion, ...) et γ est le moteur de la ségrégation. De l'expression de Gibbs Duhem pour un système avec une interface $SdT - VdP + Ad\gamma + \sum n_i d\mu_i = 0$, on peut déduire celle de Gibbs sur l'adsorption : $S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum n_i^\sigma d\mu_i = 0$.

A T constant : $Ad\gamma_T = - \sum n_i^\sigma d\mu_i$ soit $d\gamma_T = \sum \Gamma_i^\sigma d\mu_i$.

Cette relation montre que si un constituant tend à s'accumuler à l'interface :

$$\Gamma_i^\sigma > 0 \quad \frac{\partial \gamma}{\partial X_i} \quad \text{et} \quad \frac{\partial \gamma}{\partial X_i} < 0 \quad X_i : \text{concentration molaire en } i$$

Ainsi, un constituant *ségré* abaisse γ ; un constituant *rejeté* du joint relève γ .

Pour un système binaire dilué (soluté 2 dans solvant 1), le théorème d'adsorption de Gibbs s'écrit

$$\left(\frac{d\gamma}{d \ln X_2} \right)_T = -RT\Gamma_2$$

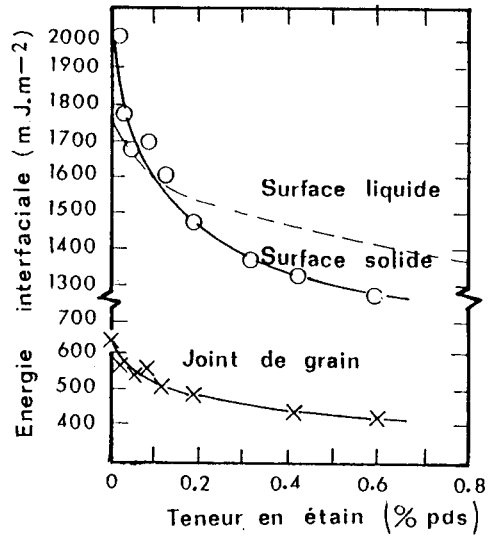


Figure 24. Isothermes pour les énergies interfaciales dans le système binaire FeSn

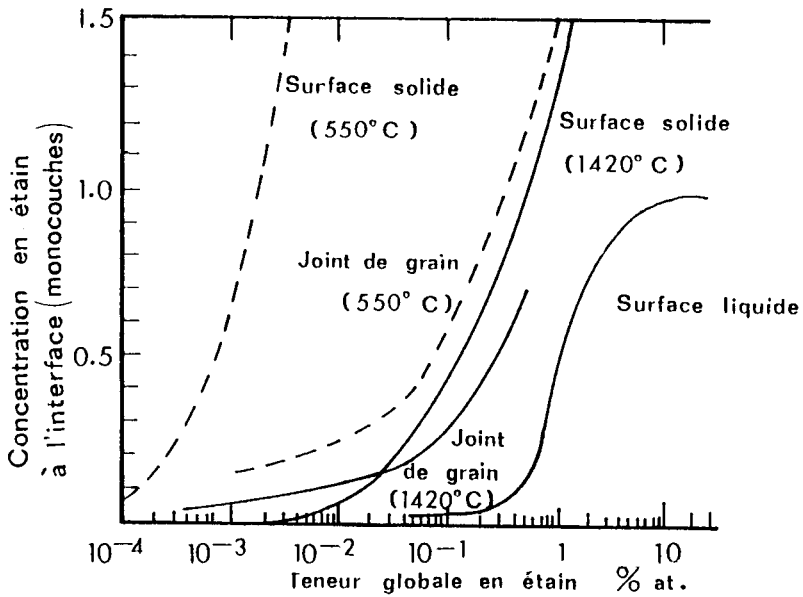


Figure 25. Isothermes d'adsorption pour Sn aux interfaces de Fe ; les valeurs relatives aux basses T (550°C) ont été mesurées en spectroscopie d'électrons Auger

La figure 24 regroupe les isothermes d'énergie interfaciale pour le binaire dilué FeSn. On notera la hiérarchie des effets en fonction de la nature de l'interface [23].

La figure 25 exprime l'allure des isothermes d'adsorption correspondantes.

L'absence de signe apparent de saturation à l'état solide est propre à ce système qui est le siège d'une ségrégation à couches multiples.

La figure 26, pour le système Fe-P, [24], est représentative aussi des systèmes Fe-S et Fe-O. (la saturation observée pour $0,65 \cdot 10^{19}$ atomes. m^{-2} correspond à un tiers de monocouche de P aux joints de grain).

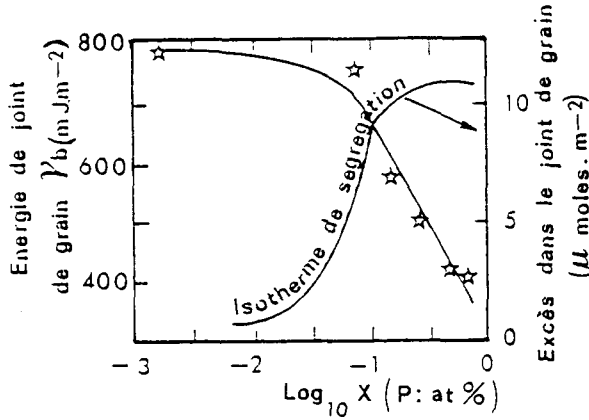


Figure 26. Energie de joint de grain et isothermes de ségrégation de P dans Fe.

La pente de l'isotherme de tension de surface à dilution infinie (activité de surface) exprime la tendance d'un soluté à réduire, par ségrégation, l'énergie de surface.

La quantité $n_s = \left(\frac{d\gamma_s}{dX_c} \right)_{x_c \rightarrow 0}$ (activité interfaciale) permet également de faire des

comparaisons quantitatives entre systèmes différents.

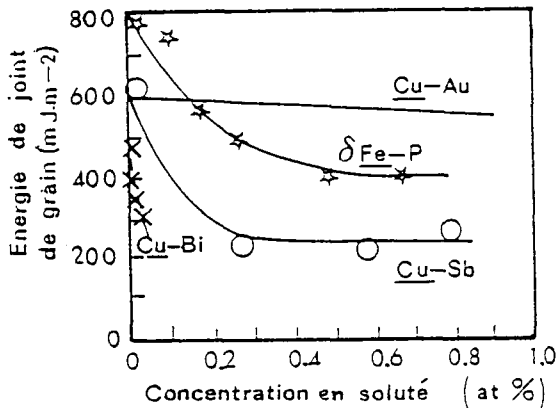


Figure 27. Energie de joint de grain en fonction de la concentration moyenne en soluté dans des matrices de Cu et de Fe.

La spécificité de la tendance à la ségrégation apparaît nettement sur la figure 27, où se différencient les effets de divers solutés (or, antimoine, bismuth) dans le solvant cuivre. [25] Ces observations seront ultérieurement élargies aux alliages industriels à plusieurs constituants.

Une dernière notion, commune à toutes les interfaces, est celle du *facteur d'enrichissement interfacial* $\beta_s = \frac{X_s}{X_c} = \frac{\Gamma_s}{\Gamma_s^0 X_c}$ avec X_s concentration interfaciale (en

fraction molaire de monocouche) ; X_c : concentration volumique du soluté (en fraction molaire) ; Γ_s excès interfacial en soluté ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$) ; Γ_s^0 = quantité de moles de soluté par unité de surface pour une couche monoatomique compacte. β_s est accessible par les techniques spectroscopiques.

Dans l'expression générale du potentiel thermodynamique ($G + \gamma A$), le terme γA doit être minimisé, en considérant notamment l'incidence de plusieurs types de sites compétitifs et les écarts à la planéité de l'interface (facettes, marches).

L'*aspect cinétique* dans la ségrégation d'équilibre est lié à la notion d'*équilibre local* : à une température donnée, dans une solution solide homogène, un équilibre dynamique s'instaure entre l'interface et le volume du matériau, associés au travers d'une barrière de potentiel de faible valeur. Les calculs permettent de souligner la dépendance de la cinétique de ségrégation vis-à-vis de la forme des isothermes, surtout aux faibles taux de recouvrement où l'anisotropie de dissolution dépend de la structure de l'interface.

Les observations expérimentales mettent en oeuvre des méthodes variées, directes (analyses de surface, microscopie électronique, radiotraceurs) ou indirectes (mesures de γ , propriétés physico-chimiques, diffusion) qui, même couplées, commencent seulement à fournir quelques informations sur le "coeur" des joints.

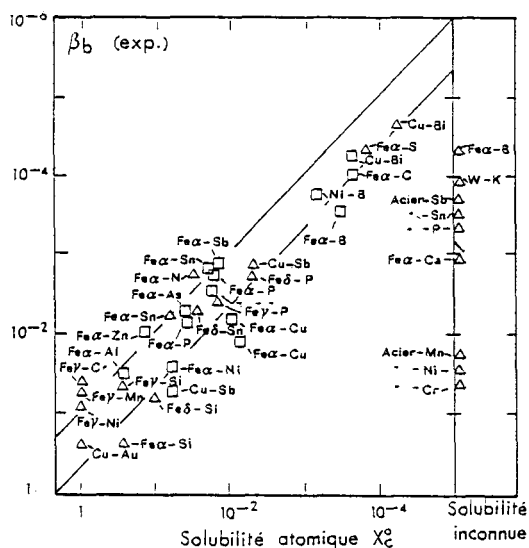


Figure 28. Relation entre le facteur d'enrichissement du joint de grain en solution β_b et la solubilité solide atomique x_c^0

En ce qui concerne les ségrégations d'équilibre, l'enrichissement d'un élément dans une interface est d'autant plus élevé que sa solubilité dans le volume du cristal est faible. Cette propriété, souvent désignée "critère de Hondros" est illustrée sur la figure 28. [23b].

Des modèles d'isotherme de ségrégation sont proposés pour tenter de préciser le nombre de couches d'atomes ségrégés, la modification de structure de l'interface et les analogies entre surfaces libres et joints de grain.

Peu de données expérimentales y sont encore associées. La plupart des modèles dérivent de celui proposé par McLean où intervient l'abaissement de l'énergie élastique de déformation par passage d'un atome de soluté dans l'interface. [20] Valables pour les solutions régulières diluées de substitution (sans modification de la structure de l'interface), ces modèles impliquent l'usage d'isothermes de Fowler-Guggenheim, avec effets interactifs entre atomes ségrégés.

Le cas de la *multiségrégation* est intéressant.

Soit le système ternaire ABC ; deux possibilités se présentent :

- substitution de C à A, *sans* compétition entre B et C (Exemples avec A : fer ; B = phosphore, antimoine, arsenic, C : nickel, manganèse, chrome)
- substitution de C à B, *avec* compétition entre B et C sur les mêmes sites (exemple avec le système A : fer ; B : phosphore et C : bore ou carbone).

Pour les premiers (FeSbNi par exemple), les isothermes sont déplacées sans modification du taux de recouvrement par la présence de nickel : coségrégation de nickel et d'antimoine dans le joint, avec fortes interactions attractives et stabilisation d'antimoine (Fig. 29) [26]. Les interactions se déduisent des enthalpies de formation des composés.

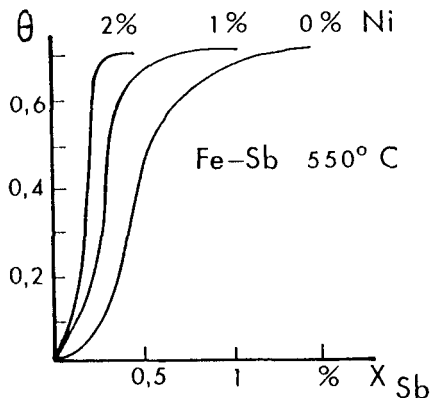


Figure 29. Ségrégation intergranulaire de Sb dans Fe à teneur croissante en Ni.

La figure 30 exprime la variation de solubilité du phosphore dans divers ternaires Fe-P-X. [27]

Une nouvelle phase peut, par piégeage du bore, se former, limitant ou supprimant sa ségrégation (système FeSMn où se forme MnS).

Pour les ternaires de seconde espèce, la ségrégation tend à diminuer (FePN), d'autant plus que les effets répulsifs entre B et C sont marqués. Un élément dont le

domaine de l'isotherme se situe vers les très faibles concentrations, se ségrègera dans un large domaine de composition (saturation des interfaces par le soufre).

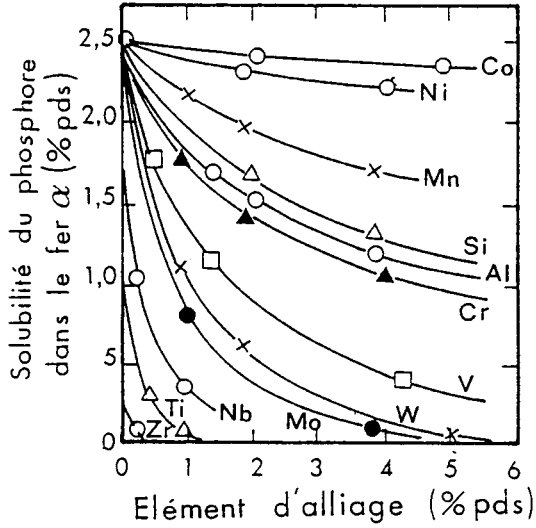


Figure 30. Influence des éléments d'alliage sur la solubilité de P dans Fe α à 1000°C.

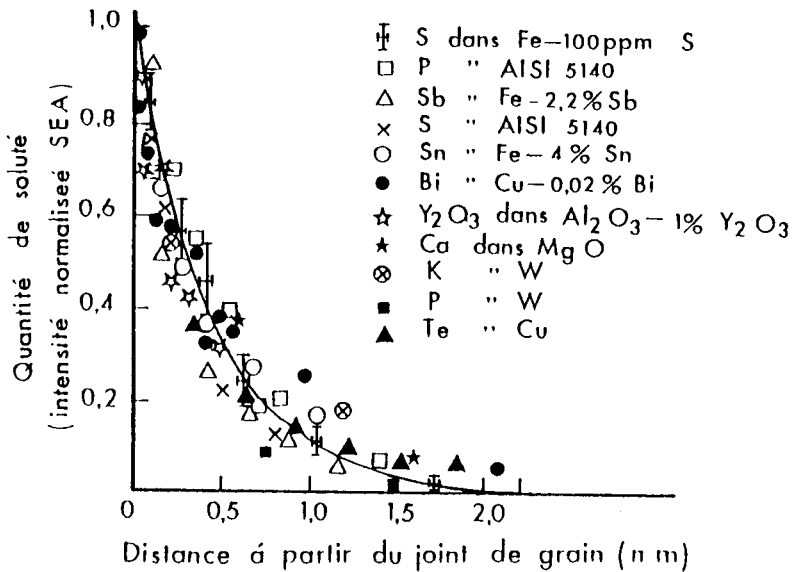


Figure 31. Localisation aux joints de grain des atomes de ségrégation dans divers systèmes (Spectroscopie Auger avec attaque ionique à l'argon).

Bien que les énergies des joints soient beaucoup plus faibles que celles relatives aux surfaces libres, la ségrégation intergranulaire est aussi importante. L'écart se traduit par un déplacement des isothermes vers les fortes concentrations en volume.

L'analyse en spectroscopie et imagerie Auger à balayage, couplée à l'usage des radiotraceurs, fournit des données significatives (Fe-P, Mo-O, Cu-Bi, etc...). La figure 31 rassemble diverses données sur ce point [28].

La structure des joints comportant des ségrégations a fait l'objet de spéculations impliquant la théorie des potentiels de paires ou la dynamique moléculaire. Les données expérimentales sont encore peu nombreuses sur un ensemble pourtant très large de systèmes étudiés. De façon générale, on peut dire que le développement de liaisons fortes métal-métalloïde dans le joint affaiblit les liaisons métal-métal voisines. Cabane propose plusieurs types de joints ségrégés" selon les systèmes : métal pur (a) ; Fe-Sb(b) avec formation d'un composé ; Ag-Pb (c) et Ag-Ni(d) avec demixtion ; Fe-Sb-Ni (e) avec co-ségrégation.

III.3 Ségrégation hors d'équilibre.

L'état d'équilibre idéal des systèmes est rarement atteint en pratique et l'on rencontre, par exemple, les cas de gradients de concentration dans une solution solide non homogène, de ségrégations dues à l'élimination des lacunes, de joints de grain en cours d'évolution, d'étapes multiples lors de la précipitation intergranulaire. Il en résulte des ségrégations qui diffèrent par excès ou par défaut de celles que l'on observerait à l'issue d'un traitement thermique de longue durée.

Ainsi, apparaît le rôle essentiel de la nature et de la cinétique des processus de diffusion dans le développement des ségrégations hors d'équilibre.

Le problème des ségrégations liées à l'élimination des lacunes est, à ce titre, très significatif, comme l'illustrent les travaux d'Anthony.[29]. Le gradient de concentration en lacunes et les diffusivités des éléments du système sont les facteurs essentiels.

Lors de leur migration vers les dislocations ou les joints de grains (puits de lacunes), les lacunes créent un flux de sens opposé des atomes placés sur les mêmes sites. S'il s'agit d'une solution solide de substitution (A solvant, B soluté) avec des espèces A et B de mobilité différente, le gradient de concentration en lacunes s'accompagne d'un gradient de concentration en B [30].

- Si B est plus mobile que A, les gradients de soluté et de lacunes sont de même sens, avec appauvrissement en B à proximité du joint.

- Si des paires B - lacune se développent (surtout à basse température), les flux sont de même sens et B s'accumule au voisinage des joints.

L'enrichissement est aussi observé pour un soluté interstitiel.

Les observations expérimentales sont délicates à conduire, selon la cause de la sursaturation en lacunes. Les interfaces constituent toujours des pièges de choix.

Citons comme exemples :

- la ségrégation de l'étain ou de l'antimoine à l'interface matrice/précipité lors de la formation des carbures dans les aciers ; des enrichissements d'un facteur 100 sont observables.

- la ségrégation induite par la trempe ; c'est le cas de la ségrégation du bore (enrichissement d'un facteur 90), lors de la trempe d'un acier inoxydable AISI 316 depuis le domaine 900-1360°C, liée aux paires B-lacune (examens d'autoradiographies optiques)[31]

- enrichissement intergranulaire en chrome (+ 2% sur 5 nm pour un acier 2 1/4 Cr 1Mo trempé à 2000 K.s⁻¹ depuis le domaine 1300-1400 K [32] (exemples comparables avec les systèmes Al-Mg, Zn-Al(Cd), Pb-In (Sn, Ag, Au)

- ségrégation induite par la contrainte (P dans les aciers à 2 1/4 Cr) [33].

De nombreux alliages permettent d'observer des variations de microdureté significatives au niveau des joints de grain, en relation avec la ségrégation hors d'équilibre due à la trempe. L'accroissement (ou la diminution) de dureté se développe sur 50 microns, en relation avec la valeur du coefficient de partage K ($=C_S/C_L$) de l'impureté dans la matrice. L'exemple de la figure 32 illustre ces effets. [34].

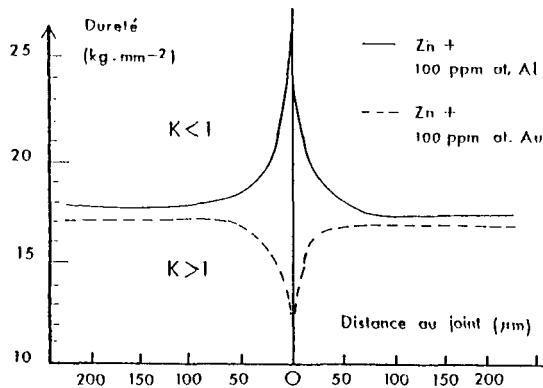


Figure 32. Evolution de la dureté au voisinage d'un joint de grain en relation avec la ségrégation d'éléments à K (C_S/C_L) $>$ ou $<$ à 1.

III.4 Précipitation intergranulaire.

Plusieurs facteurs interviennent dans ces phénomènes complexes : nature et structure des précipités formés, état structural de la matrice, type de joint, degré de sursaturation de la solution solide. La précipitation intergranulaire s'accompagne de processus diffusionnels et de réactions en volume et à travers les interfaces.

Nous nous attacherons d'abord à rappeler les principaux aspects énergétiques des réactions de précipitation, notamment ceux liés aux termes d'énergie interfaciale.

Nous décrirons ensuite quelques exemples classiques de précipitation intergranulaire, générateurs de corrosion localisée aux joints de grain, puis quelques solutions à ces problèmes.

II.4.1 Facteurs énergétiques de la précipitation intergranulaire.

La germination hétérogène est régie par le franchissement d'une barrière d'activation ΔG^* , somme algébrique d'un terme de volume favorable (négatif) de sursaturation

ΔG^V - force motrice de la germination- et de termes défavorables (positifs) ΔG^S de formation de nouvelles interfaces, ΔG^E de déformation et ΔG^D de diffusion. La valeur maximale de ΔG^* régit la dimension critique des germes susceptibles de croître (embryons \rightarrow germes).

L'abaissement des valeurs des termes positifs associés aux défauts (joints et dislocations) résulte respectivement d'une meilleure compatibilité avec le réseau (pour ΔG^E), de la propriété de court-circuit de diffusion des interfaces (pour ΔG^D) et de la substitution partielle de joints par de nouvelles interfaces précipité-matrice (pour ΔG^S) : germination plus rapide de germes plus petits sur des sites plus nombreux. Il conviendrait dans une analyse plus détaillée de prendre en compte l'effet de la température (loi hyperbolique).

La germination intervient préférentiellement dans les joints de grain pour une faible valeur du degré de sursaturation (H.T., composition voisine de la limite de solubilité) ; pour ΔG^V faible, la germination sur les joints est privilégiée ; l'inverse est observé si l'interface précipité β -matrice α est cohérent. Des phases transitoires peuvent être observées pour des structures et compositions très différentes de α et β .

La nature des joints joue un grand rôle dans la précipitation : faible activité des joints de faible énergie (macles), germination de phases transitoires avec interfaces cohérentes puis semi-cohérentes (peu énergétiques), forte activité des défauts d'interface (marches, crans, joints triples, dislocations).

La ségrégation d'équilibre peut altérer la précipitation par son action sur l'énergie libre interfaciale, sur la composition et la diffusivité au voisinage des joints (moindre mobilité des atomes ségrégés) ; des distributions bidimensionnelles d'atomes ségrégés, proches de la structure de germes critiques, peuvent précéder la formation de germes 3D.

Il apparaît que l'élaboration d'une théorie générale de la précipitation hétérogène soit très délicate.

On peut schématiquement considérer que la ségrégation tend à éliminer dans le joint les sites dont le degré de désordre est le plus grand ; l'abaissement de l'énergie intergranulaire tend à réduire la diffusivité intergranulaire en relevant la valeur de l'énergie d'activation du processus.

Suite aux travaux de Hondros, [24], Bernardini a développé un traitement analytique approfondi des phénomènes.

La recristallisation et la mobilité du joint de grain ont de fortes interactions avec la ségrégation. Au cours de son déplacement, le joint se sature en soluté et l'on observe l'inhibition de la croissance du grain. Pour un métal pur, le blocage est effectif pour des teneurs voisines de 10^{-6} . Pour les joints hors d'équilibre à structure irrégulière, la ségrégation est importante. La matrice tend à se purifier par l'effet de drainage assuré par le joint.

L'exemple de la figure 33 illustre le paradoxe d'une mobilité réduite de joints à haute énergie, très fortement ancrés vis-à-vis de joints spéciaux, dans le système Pb-Sn.

Pour conclure sur ce point, ajoutons que ségrégations et gradients de concentration précèdent souvent la germination des précipités. On observe souvent (moyens d'investigation sophistiqués) le contrôle de la croissance des précipités par la

diffusion en volume vers les joints, suivie de diffusion intergranulaire (exemple du binaire Al-7% Mg trempé et traité à 150 °C). Des situations plus complexes s'observent avec les ternaires (AlZnMg avec enrichissement en magnésium aux joints). Des zones dénudées se développent parfois aux joints, quand la précipitation en volume intervient : des lacunes en sursaturation à 100 °C favorisent l'apparition de zones de Guinier-Preston ; leur faible taille près des joints contraste avec la fine précipitation développée à une certaine distance.

La précipitation générée par coségrégation a été observée, notamment dans divers alliages binaires de fer contenant de faibles quantités de carbone.

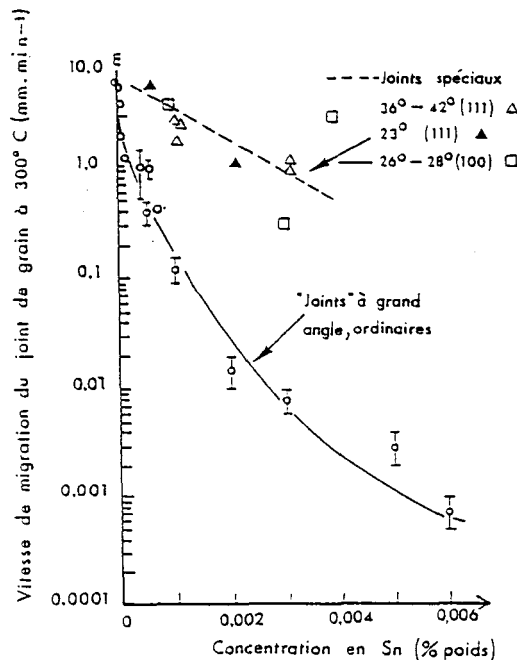


Figure 33. Mobilité des joints de grain à 300°C de Pb de fusion de zone additionné de teneurs variables en Sn.

II.4.2 Quelques exemples classiques de précipitations intergranulaire.

Les phénomènes de ségrégation et de précipitation, considérés d'abord à l'équilibre, comportent des processus de déplacements d'atomes par diffusion, impliquant donc leur dépendance vis à vis du temps et de la température. Toutefois si les lois de diffusion peuvent suffire à décrire de façon simple la ségrégation, la situation est plus complexe dans le cas de la précipitation où apparaissent de nouvelles phases, donc de nouvelles interfaces qui sont, de plus, mobiles lors de la croissance des précipités. Les paramètres "temps" et "température" prennent toute leur importance cinétique dans le cas des traitements thermiques. Le cas des *alliages du type duralumin* (alliages de la série 2000 : 2017 ou 2024 par exemple) ; leur résistance

mécanique est associée à la *précipitation du composé Al_2Cu* , trans et intergranulaire. Totalement solubilisé dans la matrice d'aluminium au-dessus de $480^\circ C$ (homogénéisation), le cuivre (à une teneur de l'ordre de 4 %) demeure en solution solide, lors de la trempe car, pour des raisons de temps et d'activation thermique, sa migration ne peut se produire. Figé dans cet état de sursaturation, l'alliage va en fait, par *vieillissement* à la température ambiante être le siège d'une précipitation. Si l'alliage est trempé à l'eau bouillante ou s'il subit un vieillissement à une température supérieure à $120^\circ C$, la précipitation est préférentiellement intergranulaire avec appauvrissement en cuivre, de part et d'autre des précipités formés dans le joint.

Ces zones appauvries, anodiques vis à vis de la matrice et des précipités, génèrent la corrosion localisée de type intergranulaire. Si le traitement de vieillissement est prolongé ou pratiqué à une température plus élevée dans le domaine de précipitation, la sensibilité à ce type d'attaque tend à diminuer : il s'agit alors du *survieillissement*. Une description analogue, toujours en termes métallurgiques, peut être proposée dans le cas de la précipitation de la phase Al_3Mg_2 avec les alliages AlMg de la série 5000 à plus de 3 % de magnésium ou de celle de la phase Mg_2Si pour les alliages de la série 6000 à fort excès de silicium.

La *précipitation intergranulaire du carbure de chrome $Cr_{23}C_6$* observée dans certaines conditions avec les *aciers inoxydables* constitue un autre exemple classique. Il en résulte une dechromisation des zones adjacentes aux joints où se développe cette précipitation. Cet exemple métallurgique de germination hétérogène est à l'origine, dans certains milieux, d'une corrosion intergranulaire importante.

L'importance pratique de ce phénomène nous apparaît mériter un *rappel de ses caractéristiques métallurgiques principales*, au niveau de ce chapitre.

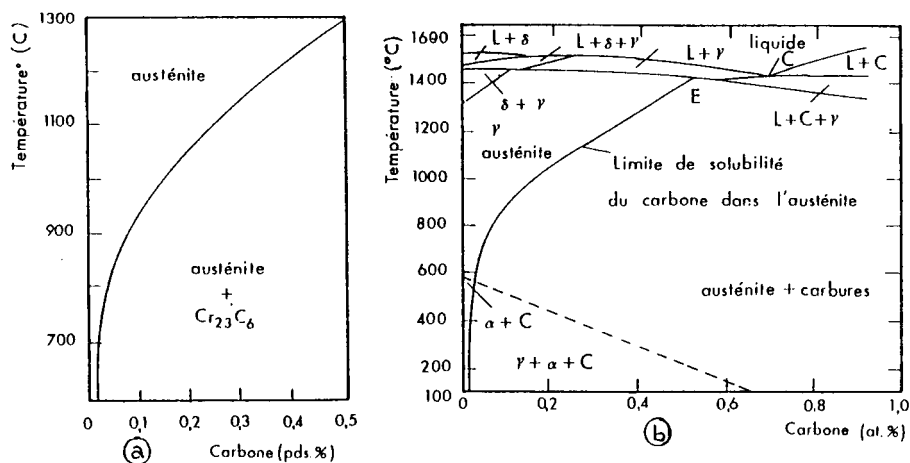


Figure 34. (a) Courbe limite de solubilité du carbone en solution solide interstitielle dans une structure austénitique (schématisique) ; (b) courbe réelle (d'après <31>)

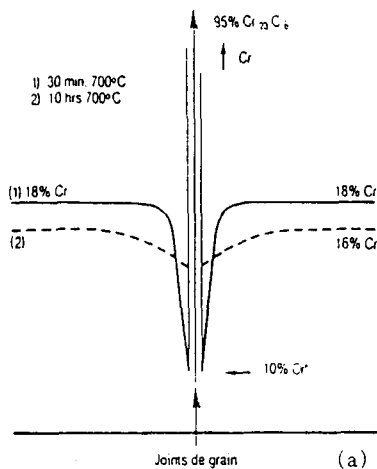


Figure 35. Représentation schématique de la distribution de la concentration en chrome de part et d'autre d'un joint de grain après précipitation du carbure de chrome lors d'un traitement de revenu

La nécessité, dans le cas des aciers inoxydables austénitiques (Acier Z6 CN 18-09 ou AISI 304 par exemple), de stabiliser la phase austénitique c.f.c. par une teneur en carbone suffisante (toutefois inférieure ou égale à 0,06 % en poids) provoque en contrepartie la précipitation intergranulaire du carbure Cr_{23}C_6 lors d'un revenu (Fig. 34). La courbe limite de solubilité du carbone dépend en effet de la température. Par traitement d'austénisation entre 1050 et 1150°C selon les nuances, le carbone est en solution solide interstitielle ; on observe simultanément une homogénéisation des éléments en solution de substitution (chrome, nickel ; molybdène dans l'acier Z6 CND 17-11 ou AISI 316). Par hypertrempe, on obtient une solution solide austénitique métastable, sursaturée en carbone. Un réchauffage ou un maintien temporaire entre 600 et 900°C, lors d'une opération de soudage par exemple - donc au-dessous de la température limite de solubilité du carbone dans l'austénite -, provoque la précipitation de Cr_{23}C_6 . La déchromisation se développe dans les zones adjacentes aux joints "sensibilisés" (siège de la précipitation) comme le rappellent schématiquement les profils de concentration en chrome après revenu (fig. 35). La teneur en chrome peut localement devenir inférieure à la teneur minimale requise pour une passivité stable dans le milieu correspondant : l'attaque intergranulaire peut alors se développer.

En termes métallurgiques, cette déchromisation peut être minimisée, voire compensée, par un traitement prolongé de revenu : une réhomogénéisation du chrome par diffusion s'opère du cœur des grains vers leur périphérie. Même si les conditions de précipitation des carbures de chrome sont tout à fait différentes pour les aciers inoxydables ferritiques, austéno-ferritiques ou martensitiques ou pour les

alliages de nickel (série des alliages 600), la nature du processus de base demeure la même que précédemment.

Les *remèdes métallurgiques* au problème de la précipitation des carbures de chrome découlant des observations précédentes seront décrits dans le chapitre relatif à la corrosion intergranulaire.

III.5 Inclusions.

Comme cela a déjà été souligné, les inclusions - qui jouent un rôle très important en corrosion localisée -, se distinguent des précipités et des ségrégations sur deux points essentiels :

- d'une part, elles se forment directement dans le bain liquide et apparaissent avant la solidification partielle ou totale du matériau (au cours de son élaboration ou d'opérations d'assemblage telles que le soudage) ; précipités et ségrégations se forment en revanche au cours des transformations à l'état solide associées à des traitements thermiques ou thermomécaniques.

- d'autre part, leur origine-même justifie l'absence de relations cristallographiques entre la phase inclusionnaire et la matrice de l'alliage (interfaces incohérentes).

Les inclusions sont de nature diverse ; parmi elles, les sulfures jouent un rôle prépondérant. Toutefois, leur nocivité, sur le plan des risques d'attaque localisée, dépend de leur composition élémentaire, ce qui, pour l'élaborateur, fournira un guide permettant de promouvoir telle inclusion réputée moins "nocive", sulfure de titane, que telle autre, sulfure de manganèse. La comparaison de l'action des inclusions de sulfures sera décrite ultérieurement dans le cas des aciers inoxydables ou des alliages de nickel ou d'alliages fer-nickel ou fer-nickel-cobalt ; dans ces alliages, les sulfures de manganèse sont essentiels. Très souvent, ces sulfures sont associés à des oxydes : on observe parfois l'équivalent d'une gangue suivant l'ordre de formation chronologique au sein du bain liquide. Les systèmes électrochimiques sont, de ce fait, très complexes ; à titre d'exemple, dans le cas des alliages fer-nickel où l'on observe des inclusions biphasées MnS - MgO, la phase MnS et la phase MgO sont respectivement anodique et cathodique vis à vis de la matrice (Fig. 36) avec deux interfaces-sulfure/matrice et oxyde/matrice.

Des attaques localisées (piqûres notamment) peuvent s'amorcer sur des sites apparemment exempts d'anomalies de structure ou de composition, voire d'inclusions non métalliques. Ceci est le cas d'un fer pur à 7.10^{-6} d'éléments non métalliques et $0,3.10^{-6}$ de soufre, immergé en solution tamponnée de borate de sodium (pH : 8,4). L'origine de ces piquûres peut être accidentelle et résulter d'une pollution par les produits de préparation de surface (particules d'alumine, de silice ou de carbure de silicium). La plus grande rigueur dans les protocoles d'essai doit donc être observée. Il apparaît, dans les théories proposées pour expliquer l'amorçage de piquûres sur des surfaces "parfaites", l'intervention d'interactions entre la surface passive et des espèces discrètes présentes dans le milieu. Leur origine non métallurgique ne relève donc pas directement de facteurs imputables à la composition et à la structure du matériau.

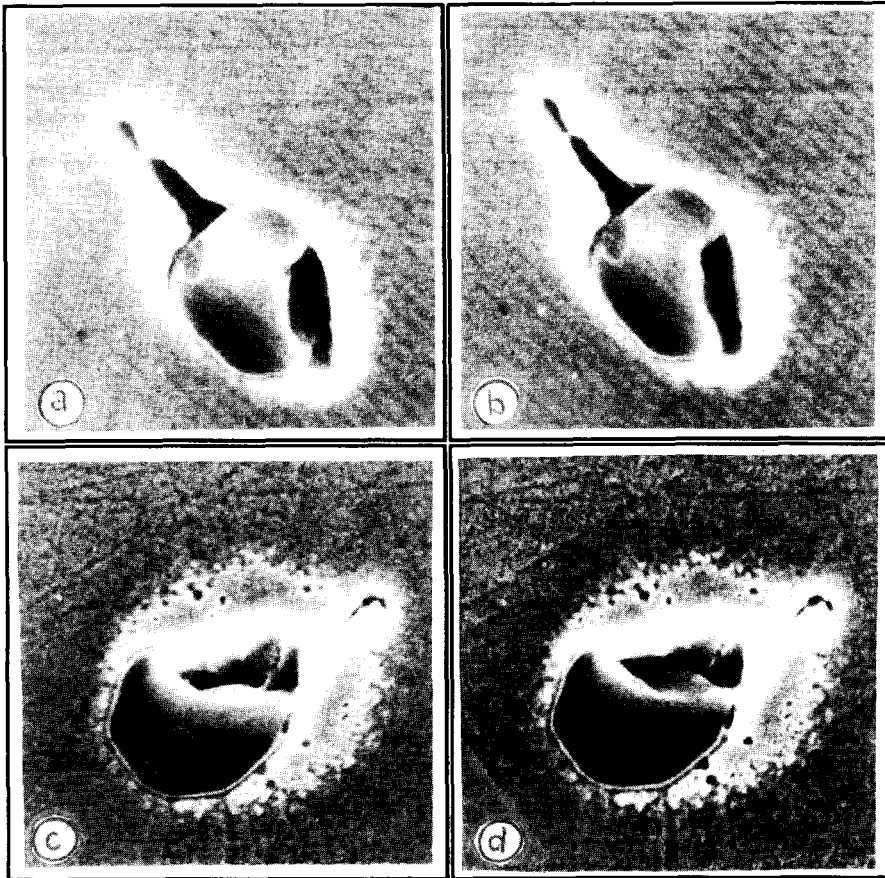


Figure 36. Exemples d'inclusions dans un alliage Fe-Ni-Co (images stéréographiques) x 6000 ; (a) et (b) : $T = 15^\circ$; (c) et (d) : $T = 10^\circ$ (d'après J.P. Colin)

III.6 Bilan sur les méthodes de caractérisation.

De nombreux travaux expérimentaux ont été consacrés à la mise en évidence des ségrégations, précipitations et inclusions. Certaines méthodes ont déjà été citées.

Les méthodes *analytiques* et *structurales* demeurent des outils de choix, comportant des difficultés liées à l'échelle des phénomènes et à la nécessité de parfaitement définir un protocole expérimental.

Des méthodes *indirectes* ont également été utilisées : ce sont, à titre d'exemple, celles relatives aux déterminations d'énergie interfaciale et de leur variation avec la composition ; la corrosion, très sensible à la composition chimique des joints de grain et d'interphases ; la diffusion dont la composante intergranulaire dépend fortement des facteurs d'orientation et de composition. Dans ce dernier cas, l'utilité

des radiotraceurs est très claire. Les propriétés mécaniques, quant à elles, sont très sensibles aux effets de ségrégation et de précipitation : par exemple, la fragilité au revenu de certains aciers est directement liée à la ségrégation du bore. La microdureté révèle des phénomènes de ségrégation hors d'équilibre, suite à une trempe, au voisinage des joints de grain, sur une distance de quelques dizaines de micromètres, de part et d'autre du joint. Cette méthode voit cependant sa sensibilité très dépendante de la résolution de la technique.

Les méthodes *directes* - spectroscopie des électrons Auger avec l'imagerie associée couplée à l'abrasion ionique et, de façon plus générale, les techniques d'analyse de surface - sont très fructueuses. Il en est de même de la microscopie électronique, particulièrement celle en transmission à haute résolution (HREM) ; le couplage de la microscopie électronique en transmission avec balayage (STEM) à des méthodes d'analyse chimique élémentaire complète les informations recueillies. On peut aussi, dans certains cas, utiliser la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à un dispositif d'analyse (EDS par exemple). Enfin, les méthodes mettant en oeuvre les radiotraceurs permettent d'accéder, grâce au marquage des impuretés, à la détermination quantitative des distributions dans le cas de la ségrégation d'équilibre. Le choix de géométries simples et spécifiques (lames minces, par exemple) conditionne la validation des résultats, sur le plan quantitatif.

IV. CONCLUSIONS.

Les joints de grain et interfaces solide/solide dans les polycristaux mono et polyphasés respectivement génèrent, par suite de leur énergie supérieure à celle du cœur des cristaux, des ségrégations et des précipitations.

La réactivité de ces zones de transition se trouve accrue par l'association d'hétérogénéités de structure et de composition, susceptibles de provoquer une attaque localisée lors de l'immersion en milieu réactif.

On ne saurait omettre de mentionner l'apparition, suite aux travaux de Duwez, de matériaux métalliques amorphes (verres métalliques) ou, pour le moins, microcristallins. Les conditions d'obtention de structures métastables mettent souvent en jeu l'addition massive (10 à 30 %) d'éléments amorphisants (phosphore, bore ou carbone). Toute comparaison directe avec un alliage cristallisé usuel se révèle impossible à faire, notamment sur le plan des processus de corrosion localisée par piqûres. Les performances de ces verres métalliques, souvent exceptionnelles en milieu agressif, nécessitent encore des études approfondies sur le rôle de la composition et de l'existence de défauts de structure, bien évidemment différents de ceux spécifiques de l'état cristallin.

Si, revenant aux matériaux métalliques cristallisés polyphasés, on énonce les conditions requises pour développer la corrosion électrochimique :

- 1 - existence de zones différenciées du point de vue structural ou analytique,
- 2 - existence d'une différence de potentiel entre ces zones, génératrice de sites anodiques et cathodiques séparés,

- 3 - nécessité de l'activité simultanée de ces deux types de sites,
 4 - présence d'au moins une espèce réductible dans le milieu électrolytique,
 seuls les points 1, 2 et 3 sont directement liés aux facteurs métallurgiques.

Tableau III - Hétérogénéités susceptibles de provoquer un phénomène de corrosion localisée.

Nature de l'hétérogénéité	Type de corrosion
<u>Différences de structures</u> . orientations des grains . joints de grains . phases distinctes . précipités intergranulaires avec variation de composition de la matrice . inclusions . ségrégations : + aux joints ou aux interfaces + superficielles . amas ou microprécipités sur des dislocations . émergence des dislocations en surface . solution solide . homogène avec joints de faible énergie . hétérogène avec joints de forte énergie	<u>Formes d'attaque</u> . corrosion par "plaques" (corrosion macrolocale) . corrosion intergranulaire . corrosion par "plaques" (corrosion macrolocale) . corrosion intergranulaire . corrosions par piqûres . corrosion intergranulaire . corrosion anodique . corrosion par piqûres (piqûres de corrosion) . corrosion par piqûres . corrosion intergranulaire
<u>Différences dans l'état métallurgique</u> . état - écroui, - revenu - recuit - contrainte	. corrosion macrolocale
<u>Discontinuités dans les couches superficielles</u> . couches passives défectueuses . couches de calamine discontinues . revêtements cathodiques poreux . revêtements perméables	. corrosion par piqûres . corrosion de la zone exposée au niveau du défaut du film ou de la couche . corrosion par effet de confinement
<u>Défauts d'assemblage ou de conception</u> . cavernes - interstices . métaux différents en contact (y compris soudures)	. corrosion caverneuse . corrosion galvanique

Pour conclure, on peut classer de façon schématique les hétérogénéités qui, dans les matériaux métalliques, peuvent être à l'origine des piles électrochimiques, donc de la corrosion (Tab. III). L'importance géométrique de ces piles (macro ou micropiles) conditionne la forme de l'attaque qui, dans tous les cas, est localisée. En effet, seules les submicropiles provoquent la corrosion uniforme.

Les effets plus spécifiquement liés à la réactivité des zones de transition se manifestent à deux niveaux :

- soit, *directement*, dans le cas de la dissolution anodique active

- soit *indirectement*, favorisant alors la dégradation de couches protectrices variées (films passifs, couches barrières, etc...) selon des processus localisés parfois très complexes.

L'examen attentif du tableau suggère, suivant les cas, des moyens d'action pour prévenir la corrosion localisée par action éclairée sur le matériau lors de l'élaboration, des transformations associées aux traitements thermomécaniques, de la mise en forme et du parachèvement, soit au stade de la conception.

A. Références d'ouvrages généraux

- <1> AUCOUTURIER M., Les joints de grain dans les matériaux, Ecole d'Eté de Carry le Rouet, Editions de Physique, Les Ulis (1984).
- <2> Actes du Congrès International Intergranular and interphase boundaries in materials, Colloque C1 Suppl. N° 1, Tome 51, 1990 Editions de Physique, Les Ulis (1990).
- <3> BALLUFI R.W., Grain boundary structure and kinetics ASM Metals Park Ohio (1980).
- <4> AUST K.T., Structure and properties of grain boundaries in Chalmers Anniversary Volume Prog. Mat. Sci. Edts Christian J.W., Haasen P., Massalki T.B., Pergamon Press., (1981) 27.
• GLEITER H. *Mat. Sci. Eng.* **52**, (1982) 91.
- <5> CAHN R.W., HAASEN P., Edts Physical Metallurgy (3e Ed.) Elsevier Sci. Publishers BV (1983).
- <6> BOLLMANN W., Crystal defects and crystal interfaces, Springer, Berlin (1978).
- <7> MURR L.E., Interfacial phenomena in metals and alloys, Addison Wesley, Londres, (1975).
- <8> HU H., Nature and behaviour of grain boundaries, Plenum Press (1972).
- <9> GEHLEN P.C., BEELER J.R., JAFFEE R.I., Interatomic potentials and simulation of lattice defects, Plenum Press, (1972).
- <10> LEE J.K., Interatomic potentials and defects, Metallurgical Society of AIME (1981).
- <11> MARTIN G., LEVY J., OUDAR J., SARDA G., SAINFORT G., Interfaces et surfaces en métallurgie, Trans. Tech. Publications (1975).
- <12> BERNE B.J., Statistical mechanics, part B ; time dependent processes, Plenum Press (1977).
- <13> DEFAY R., PRIGOGINE I., BELLOMANS A., EVERETT D.H., Surface tension and adsorption, Longmans, Londres (1966).
- <14> GUGGENHEIM E.A., Thermodynamics (2è Ed.) North Holland, Amsterdam, (1950).
- <15> GIFKINS R.C., Interfaces, Butterworths, Londres.
- <16> Mc LEAN, Grain boundaries in metals, Oxford University Press (1957).
- <17> Interfacial Segregations ASM Seminar, (1979).

- <18> Temper embrittlement of alloy steels, ASTM STP 499.
- <19> NOWICK A.S., BURTON J.E., Ed. Diffusion in solids, Academic Press (1975).
- <20> BERANGER G. et DABOSI F., Corrosion et Protection des Métaux, Ecole d'Eté des Houches, Editions du CNRS Toulouse, (1982).
- <21> SEDRICKS A.J., Corrosion of stainless steels, Wiley J. and Sons New York (1979).
- <22> SZLARSKA-SMIALOWSKA S., Pitting corrosion of metals NACE HOUSTON (Texas) (1986).
- <23> LACOMBE P., BAROUX B. et BERANGER G., Les Aciers Inoxydables, Editions de Physique, Les Ulis (1990).
- <24> UHLIG H.H., Corrosion and Corrosion Control, J. Wiley, New-York (1971).
- <25> STEIGERWALD R.T., Intergranular corrosion of stainless alloys, ASTM Publication, Washington (1977).
- <26> AUST K.T. et IAWO O., Segregation and corrosion at grains boundaries, Evans Int. Conf. on Localized Corrosion, NACE (1971).
- <27> CIHAL V., Intergranular corrosion of steels and alloys, Elsevier (1984).
- <28> ADDA Y., DUPOUY J.M., PHILIBERT J. et QUERE Y., Eléments de Métallurgie Physique, CEA, La Documentation Française ; nouvelle édition, INSTN (1990, 1991 et 1992).
- <29> BENARD J., MICHEL A., PHILIBERT J. et TALBOT J., Métallurgie Générale, Masson, Paris (1984).
- <30> EASTERNING K., PORTER D.A., Phase transformations in metals and alloys Chapman et Hall (1992).
- <31> KEATING F.H., Chromium nickel austenitic steels, Butterworths London (1956).

B. Références d'articles

- [1] BEAUNIER L., dans <1> p. 317.
- [2] BEAUNIER L., *Phys. Colloque N° 6 Suppl. Fasc. 12T* **43** (1982) 271.
- [3] • LEYMONIE C., LACOMBE P., *C.R. Acad. Sc.* **242** (1956) 1175.
• LEYMONIE C., Les traceurs radioactifs en métallurgie physique, Dunod, Paris (1960)
- [4] GUIRALDENQ, dans <1> p. 297.
- [5] READ W.T., SHOCKLEY W., *Phys. Rev.* **78**, (1950) 275.
- [6] MARCINKOWSKI, JAGANNADHAM K., *Phys. Stat. Sol.*, **50**, (1978) 601.
- [7] • DAHL R.E., *Scripta Met.*, **4**, 1970, 977.
• DAHL R.E., BEELER J.R., BOURQUIN R.D. dans <8> p. 123.
• DAHL R.E., BEELER J.R., BOURQUIN R.D. dans <9> p. 673.

- WEINS M.J., GLEITER H., CHALMERS B., *J. Appl. Phys.* **42**, (1971) 2639.
- WEINS M.J., *Surf. Sci.* **31**, 138, (1972).
- HASSON G., GUILLOT J.B., BAROUX B., GOUX C., *Phys. Stat. Sol(a)* **2**, (1970), 551.
- HASSON G., BISCONDI M., LAGARDE P., LEVY J., GOUX C., dans <8> p.3.
- HASSON G., BOOS J.Y., HERBEUVAL I., BISCONDI M., GOUX C., *Surf. Sci.* **31**, (1972) 115.
- [8] • COTTERILL R.M.S., LEFFERS T., LILHOLT H., *Phil. Mag.* **30**, (1974) 265.
- BISHOP G.H., HARRISON R.J., KWOK T., YIP S. dans [10] p. 357.
- [9] • HASHIMOTO M., ISHIDA Y., YAMAMOTO R., DOYAMA M., *J. Phys.* **F10**, (1980) 1109.
- PONTIKIS V. dans <5> p. 149.
- [10] BISCONDI M. dans <1> p. 91.
- [11] • POTAPOV L.P., GLOWIN B.F., SHIRYAEV P.H., *Fiz. Met. Metalloved* **32**, (1971) 227.
- VITEK V., SUTTON A.P., SMITH D.A., POND R.C. dans <13> p. 115.
- ASHBY M.F., SPAEPEN F., WILLIAMS S., *Acta Met.* **26**, (1978) 1647.
- POND R.C., SMITH D., VITEK V., *Scripta Met.* **12**, (1978) 699.
- [12] HASSON G., Thèse d'Etat Paris VI, (1972).
- [13] BOURRET A. dans <2>, C1.1.
- [14] • PENISSON J.M., GRONSKY R., BROSSE J.B., *Scripta Met.* **16**, (1982) 1239.
- PENISSON J.M., BISCONDI M., *J. Micros. Spectrosc. Electron.* **8**, (1983) 44a.
- [15] BISCONDI M. dans <11>, p. 149;
- [16] • HOOVER W.G., *Physics today* (Janv. 1984), p. 44.
- ERPENBECK J.J., WOOD W.W. dans <12>, p. 1.
- KUSTRICK J., BERNE B.J. dans <12> p. 169.
- [17] CICCOTTI G., GUILLOPE M., PONTIKIS V., *Phys. Rev. B*, **27**, (1983) 5576.
- [18] • NORDSIECK A., *Math. of Comp.* **16**, (1962) 22.
- BEELER J.R., KULCINSKI G.L., dans <9>.
- [19] HONDROS E.H., SEAH M.P. dans <5> p. 855.
- [20] CABANE J. dans <1> p. 161.
- [21] GIBBS J.W., reprinted 1948 Collected Works, Vol. 1, Yale University Press, p.219
- [22] GUGGENHEIM E.A., dans <14> p. 35.
- [23] • KOSAKEVITCH P., URBAIN G., *Mem. Sci. Rev. Met.* **6**, (1961) 401.
- SEAH M.P., HONDROS E.D., *Proc. Roy. Soc.* **A335**, (1973) 191.
- [24] HONDROS E.D., *Proc. Roy. Soc.* **A286**, (1965) 479.

- [25] HONDROS E.D. dans <15> p. 77.
- [26] GUTTMANN M., Mc. LEAN D. dans <17> p. 261.
- [27] KANEKO H., NISHIZAWA T., TAMAKI K., TANIFUJI A., *J. Japan Inst. Met.* **29**, (1965) 166.
- [28] • SEAH M.P., *J. Phys.* **F10**, 1043, (1980) 1043.
• MARCUS H.L., HACKETT L. H., PALMBERG P.W. dans <18> p. 90.
- [29] • ANTHONY T.R. *Acta Met.* **17**, (1969) 603.
• ANTHONY T.R. dans <19> p. 353.
- [30] HOWARD R.E., LIDIARD A.B., *Phil. Mag.* **11**, (1965) 1179.
- [31] WILLIAMS T.M., STONEHAM A.M. et HARRIES D.R., *Met. Sci.* **10**, (1976) 14.
- [32] DOIG P. et FLEWITT P.E.J., *Acta Met.* **29**, (1981) 1831.
- [33] SHINODA T., NAKAMURA T., *Acta Met.* **29**, (1981) 1631.
- [34] • SEYBOLT A.V., WESTBROOK J.K., TURNBULL D., p. 145, *Acta Met.* **12**, (1964) 1456.
• AUST K.T. *Canad. Met. Quart.* **13**, (1974) 133.

Physique des films passifs

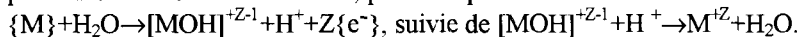
B. Baroux, D. Gorse

I. Introduction.

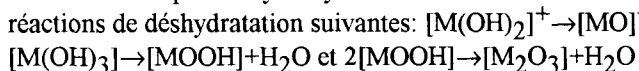
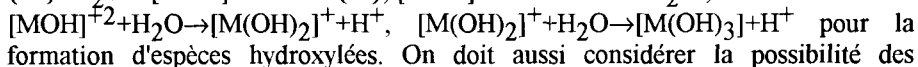
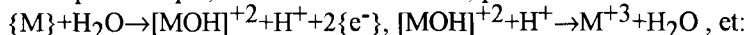
I.1 Qu'est ce que la passivité?

Bien que les mécanismes physiques de passivation des métaux dans plusieurs types d'environnements ne soient pas fondamentalement différents entre eux, nous nous limiterons ci-après aux phénomènes qui se produisent en solution aqueuse, qui constituent une large majorité des situations pratiques rencontrées.

Thermodynamiquement, un métal M plongé dans l'eau a tendance à évoluer vers sa forme oxydée M^{Z+} , où Z est la valence du cation le plus stable en solution aqueuse dans les conditions considérées. Il y correspond une réaction de dissolution anodique (A) qui s'écrit globalement: $\{M\} \rightarrow M^{Z+} + Z\{e^-\}$ où les accolades {} désignent une espèce présente dans le métal solide et leur absence une espèce en solution aqueuse. Pour se poursuivre, cette réaction nécessite l'existence d'une réaction cathodique consommatrice des électrons e^- ainsi créés <1a>. La réaction anodique est fondamentalement une réaction d'oxydation qui peut se décomposer en plusieurs réactions élémentaires, par exemple:



les crochets [] désignant une espèce présente à l'interface métal/solution, par exemple sous forme adsorbée. L'espèce intermédiaire $[MOH]^{+Z-1}$ peut également se combiner une seconde fois à l'eau en relâchant un nouveau proton, suivant une réaction du même type: $[MOH]^{+Z-1} + H_2O \rightarrow [M(OH)_2]^{+Z-2} + H^+$, etc... jusqu'à former l'hydroxyde $[M(OH)_Z]$, ce que l'on peut représenter comme le résultat de la réaction globale $\{M\} + Z.H_2O \rightarrow [MOH]_Z + Z.H^+ + Z\{e^-\}$. Dans le cas d'un cation de valence $Z=+3$ par exemple, ces réactions s'écrivent, pour la dissolution anodique:



L'existence et la stabilité des diverses espèces citées dépendent du pH de la solution et de la différence de potentiel entre celle-ci et le métal. Elle peut être prévue par les diagrammes thermodynamiques potentiel/pH de Pourbaix <1c>.

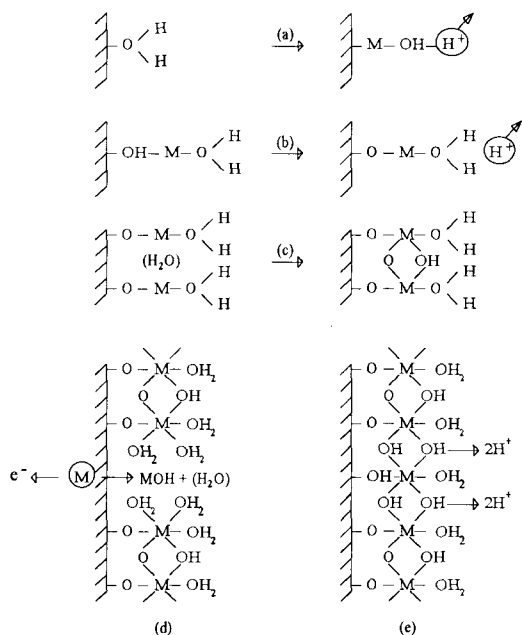


Figure 1 - Représentation schématique de la formation du film par déprotonation de l'eau. (a) dissolution d'un cation et déprotonation. (b) répétition du processus. (c) "pontage" entre sites voisins. (d) film partiellement formé. (e) film consolidé par déprotonation et formation d'un "pont" au point de dissolution facile. Le résultat est un film moins hydraté.

Dans certains cas, les oxydes ou hydroxydes formés à l'interface métal/solution sont suffisamment bien organisés pour constituer un film protecteur vis à vis de la dissolution anodique, grâce à la résistance qu'il offre au passage des cations. Si cette résistance est assez grande, le transfert des cations depuis le métal vers la solution est ralenti et la vitesse de la réaction de dissolution anodique globale devient très faible. Pour des raisons cinétiques, la "corrosion" du métal en milieu aqueux, thermodynamiquement inévitable, devient alors pratiquement négligeable, et l'on dit que l'interface entre le métal et la solution est "passivée". Le film protecteur responsable de cette situation de passivité est appelé "film passivant" ou "film passif". Contrairement à la nature des espèces chimiques formées, l'existence de la passivité ne peut se prédire à partir des seules lois de l'équilibre thermodynamique (diagrammes de Pourbaix). Le système physique constitué par le métal, le film passif et la solution constitue en fait un système "hors d'équilibre", siège de plusieurs réactions lentes mais irréversibles: transfert de cations du métal vers le film, à travers le film et du film vers la solution, incorporation d'anions (O⁻ par exemple) dans le film à partir de la solution, migration de ces anions à travers le film, etc...La "stabilité" d'un film passif doit être considérée comme une situation de "stationnarité" au sens cinétique du terme et non comme une situation d' "équilibre".

Okamoto <2ab> a proposé un modèle particulièrement simple de formation du film passif à partir d'un métal oxydable et de l'eau. Le stade précurseur du phénomène de passivation en milieu aqueux serait la formation à la surface du

métal d'un film d'eau plus ou moins organisé, au sein duquel des cations en provenance du métal peuvent s'insérer <2c>, au prix d'une déprotonation du film d'eau (3 protons doivent quitter le film pour l'insertion d'un cation si celui-ci est trivalent), suivant la réaction globale: $\{M\} + [3H^+] \rightarrow [M^{+3}] + 3H^+ + 3\{e\}$, où les crochets [] caractérisent maintenant une espèce présente dans le film. Ce mécanisme est illustré par la figure 1. La présence éventuelle d'anions agressifs, tels que Cl^- , susceptibles de s'insérer dans le film à partir de la solution, est de nature à limiter le caractère protecteur du film passif, dû essentiellement aux propriétés des oxydes et hydroxydes. Enfin, suivant ce modèle, le film passif contient d'abord de l'eau (appelée "eau liée"), puis des espèces hydroxylées générées par l'insertion des cations et la déprotonation consécutive de l'eau, enfin des espèces oxydées correspondant aux stades les plus avancés de la déprotonation. On considère généralement <4bcd> que la partie du film voisine du métal sous-jacent est la plus déprotonée (et déshydratée) alors que la partie voisine de l'électrolyte est plus hydratée (ou hydroxylée).

1.2 Structure et composition du film passif.

Les films passifs sont des oxyhydroxydes plus ou moins hydratés, de faible épaisseur (quelques nanomètres, soit quelques dizaines d'Angströms). Cette épaisseur, si on la compare aux distances interatomiques (quelques Angströms), leur confère des propriétés qui les distinguent des oxydes et hydroxydes massifs. Le degré d'ordre atomique dans le film dépend de leurs conditions de formation (deux cas idéaux extrêmes étant l'ordre cristallin ou l'état amorphe).

Les principaux éléments constituant un film passif, si l'on excepte les éventuels anions en provenance de la solution sont:

(i) les cations M^{+Z} de valence Z, provenant du substrat (ceux-ci peuvent être de nature et, surtout, d'affinité avec l'oxygène différentes. Certains d'entre eux, tel que le Fe, peuvent même exister sous plusieurs états d'oxydation différents $Z = +2$ ou $Z = +3$)

(ii) les molécules d'eau provenant de la solution. Certaines d'entre elles ayant perdu des protons H^+ (pour équilibrer la présence des cations métalliques) donnent naissance aux ions OH^- et O^{2-} , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde. La présence de protons (H^+) intercalés dans le film ou fixés sur des molécules H_2O pour donner H_3O^+ ne peut pas non plus être exclue.

Lorsque le substrat métallique est un alliage, et suivant les conditions de formation du film, celui-ci peut se trouver enrichi en l'élément le plus oxydable de l'alliage. C'est le cas notamment pour les films formés sur les alliages Fe-Cr <1a>, dans lequel le rapport Cr/Fe est souvent plus élevé que dans la matrice métallique. Paradoxalement, on peut dire qu'un alliage est d'autant plus inoxydable qu'il contient des éléments oxydables (le chrome dans l'exemple ci-dessus), dans la mesure où ceux-ci peuvent participer à la formation d'un film passif protecteur.

En milieu électrolytique, certains anions s'adsorbent à l'interface film passif-électrolyte. Il en résulte une charge électrique de surface et donc, suivant les lois de l'électrostatique, un champ électrique dans le film. L'intensité de ce champ électrique varie d'un point à l'autre du film du fait des charges électriques stockées dans "l'épaisseur du film". L'ordre de grandeur de ce champ électrique est assez

élevé, tout au moins pour les films les plus minces ($\sim 10^6$ V/cm). Suivant Sato <4g>, il en résulte une pression d'electrostriction susceptible de déstabiliser le film si la tension superficielle qui l'équilibre devient insuffisante. Par ailleurs, ce champ électrique détermine le flux ionique résiduel à travers le film passif, même lorsque celui-ci reste stable.

I.3 Réactivité des interfaces passivables et physique des films passifs.

Les principales questions qu'il est nécessaire de se poser sur les films passifs concernent:

- (i) leur stabilité, qui caractérise la résistance à la corrosion du matériau passivé.
- (ii) leur réactivité vis à vis de l'environnement, c'est-à-dire leur aptitude à échanger des électrons dans des réactions chimiques, ou des ions qui, venant du métal, traversent le film pour passer lentement en solution (courant ionique "résiduel" de passivité, de l'ordre de quelques micro ou nanoampères par cm^2). On peut schématiser en disant que l'existence d'un film passif réduit le transport ionique et modifie les conditions de réactivité électronique.
- (iii) Leur évolution dans le temps (à court ou long terme), qui peut se traduire par un épaissement ou un changement de structure

On verra plus loin qu'un film passif interagit avec la solution aqueuse dans laquelle il est plongé en adsorbant des anions à sa surface. Il interagit avec le métal en dissolvant des cations. Ces deux phénomènes génèrent une densité de charges ioniques et donc un champ et un potentiel électrique. La densité de charges est en retour modifiée par les phénomènes de polarisation électronique. Le champ et le potentiel électrique résultant pilotent à la fois les phénomènes de conduction ionique (c'est-à-dire le courant ionique résiduel de passivité, la cinétique de croissance, etc...) et la réactivité électronique avec l'environnement. On conçoit donc que l'étude des mécanismes physiques dont les films passifs sont le siège soit fondamentale pour la compréhension de leur comportement. Une telle approche est néanmoins relativement récente, et son application aux problèmes de corrosion est à l'heure actuelle plus un sujet de recherche qu'un ensemble structuré de connaissances. Pour présenter cette description "physique" des films passifs, nous procéderons en deux temps. Dans une première partie (§II à V), nous adoptons une démarche délibérément simplificatrice, où les principaux phénomènes sont présentés dans leurs principes, sans chercher à rentrer dans les détails structuraux ni à illustrer l'exposé par des exemples pratiques. De la sorte, nous présenterons successivement la description électrostatique du film (§II), les réactions avec la solution aqueuse (§III), les problèmes de conduction ionique et de croissance de film (§IV) et des généralités sur les propriétés électroniques (§V). Dans cette première partie, on s'affranchit presque totalement de la notion d'organisation spatiale, ce afin de montrer qu'il n'est nul besoin de "calquer" à priori les propriétés physiques des films passifs sur celles des oxydes non-stoechiométriques (Kofstadt <7a>, Goodenough <7b>), d'autant plus que l'analogie entre film passif et oxyde non-stoechiométrique est dangereuse car trop éloignée de la réalité.

On poursuivra ensuite la description du film en incluant la notion d'ordre, ce qui conduit à traiter les propriétés électroniques du film en introduisant la représentation en bandes d'énergie. Dans un premier temps (§ VI et VII), on donne

un point de vue de l'importance des propriétés électroniques vis-à-vis de la résistance à la corrosion du matériau, puis (§VIII), on présente les résultats apportés par l'utilisation des techniques photoélectrochimiques. Cette façon d'aborder le problème reflète l'état, disparate, des connaissances dans un domaine où les études spectrométriques *in-situ*, ont pris de l'avance sur les études structurales, grâce à la transparence des solutions aqueuses dans le visible, fortement absorbantes pour les rayons X, ce qui a favorisé l'essor des techniques ellipsométriques et photoélectrochimiques, d'emblée adaptées aux études électrochimiques <7c>.

II. Répartition des charges et potentiels.

II.1 Description de l'interface métal/solution.

L'interface entre le métal passivé et la solution est représentée comme il est indiqué sur la figure 2, en divisant l'espace en trois régions conventionnellement séparées par des interfaces planes: le film passif (f) est séparé du métal par l'interface interne (m) et de la solution par l'interface externe (s). L'origine des abscisses (x) est prise sur l'interface interne et l'épaisseur du film est notée L (son ordre de grandeur pour un acier inoxydable est de quelques dizaines d' Å). Les deux interfaces interne et externe sont considérées comme appartenant au film. On note $V(x)$ le potentiel électrique en (x), son origine $V(0^-)=0$ étant prise dans le métal, où il ne dépend pas de la position considérée (Fig.1). On note σ_m la charge électrique totale (electrons+ions) portée par l'interface interne (cette charge est rapportée à l'unité de surface du film) et V_m la chute de potentiel qui s'établit entre le métal et le film à son interface interne (on a donc $V(0^-)=-V_m$). De même, on note σ_f la charge électrique contenue dans le film, $V_f=V(0^-)-V(L^-)$ la chute de potentiel qui s'y établit, $\sigma_H=\sigma_f+\sigma_m$ la charge totale dans le film et l'interface interne et $V_s=V_f+V_m=-V(L^-)$ la chute de potentiel totale entre le métal et l'interface externe.

Vue de la solution, l'interface externe est aussi le lieu où peuvent s'adsorber différentes espèces chimiques présentant une affinité suffisante pour les éléments constituant le film passif. Elle est également appelée "plan interne de Helmholtz" (IHP) et porte une charge σ_s . On fera l'hypothèse simplificatrice que la solution est un milieu homogène à l'exception de la couche (H), également appelée "plan externe de Helmholtz" (OHP), située au contact immédiat du film passif. La charge électrique σ_H portée par cette couche est due à la différence des concentrations ioniques entre (H) et la solution. La chute de potentiel entre (H) et le coeur de la solution est notée V_H . La chute de potentiel totale entre le métal et le plan externe de Helmholtz, ou potentiel d'électrode, est $V_E=V_s+V_H$. La charge totale du système depuis l'interface interne jusqu'à la solution est nulle et l'on a donc $\sigma_m+\sigma_f+\sigma_s+\sigma_H=0$.

On décrit ci-après la répartition des charges et potentiels électriques dans le film dans le cas où l'on peut négliger les modifications liées aux phénomènes de transport ionique (qui seront discutées au §IV). On caractérise donc les propriétés instantanées d'un film de structure atomique "figée". On note $q=1,6 \cdot 10^{-19}$ Cb la charge de l'électron, k la constante de Boltzmann, T la température Kelvin

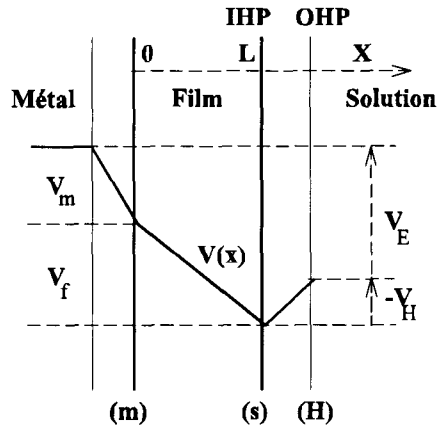


Figure 2 - Répartition des potentiels entre le métal et la solution. La charge σ_m et la chute de potentiel V_m sont positives. Sur cette figure, on a arbitrairement supposé la charge σ_s négative et la charge σ_H positive (entraînant V_H négatif).

($kT/q=25\text{mV}$ à température ambiante) et $\epsilon_0=1/36\pi 10^9$ est la constante diélectrique du vide.

II.2 La double couche de Helmholtz.

L'ensemble des deux plans (s) et (H), séparés par une distance δ_H de l'ordre de quelques Å, constitue la double couche de Helmholtz¹. La constante diélectrique relative ϵ_{rH} dans cette double couche peut être notablement inférieure à celle de l'eau (~80 loin de l'interface). Il est raisonnable de supposer en première approximation $\epsilon_{rH}\sim 12$, ce qui donne pour constante absolue $\epsilon_H=\epsilon_0\epsilon_{rH}\sim 10^{-10}$. La capacité diélectrique correspondante $C_H=\epsilon_H/\delta_H$ est donc de l'ordre de quelques dizaines de microfarads par cm^2 . La charge portée par (H) est liée à la différence de potentiel par la relation $\sigma_H=-C_H V_H$.

La charge σ_s portée par l' interface externe est constituée d'une charge ionique et d'une charge électronique. La première, essentiellement due aux ions adsorbés en provenance de la solution (cf. § III) est notée σ_a . La seconde, due essentiellement aux électrons piégés ou libérés par ces ions adsorbés (ou d'autres "défauts" de

¹ La représentation de la double couche effectuée ici est schématique, et comme telle permet de décrire la nature des principaux phénomènes intéressant le film passif. On doit néanmoins garder présent à l'esprit la simplification drastique qui consiste à négliger la présence d'une couche diffuse et à représenter l'électrolyte par le seul plan externe de Helmholtz. En outre la planéité supposée des interfaces, si elle est nécessaire pour une modélisation simple, est irréaliste à l'échelle atomique. On peut qualitativement s'en affranchir en considérant des équipotentielles IHP et OHP non planes, non parallèles, et séparées par une double couche d'épaisseur variable. Il en résulte des variations de C_H, σ_H, V_H, F_s , variables d'un point de la surface à l'autre, ce qui est potentiellement générateur de localisation des phénomènes d'adsorption, de certains risques de corrosion et plus généralement d'instabilité locale du film passif.

surface) est notée σ_{ss} (comme "surface state"). La charge σ_a est déterminée par la composition de la solution et la chute de potentiel V_H . On note $C_a = -d\sigma_a/dV_H$ la capacité différentielle d'adsorption. On verra au §III que, lorsque le comportement de l'interface externe est contrôlé par l'équilibre des protons, σ_a est fonction de la quantité $V_H = V_H + 60 \text{ mV} \cdot \text{pH}$. Par ailleurs, la charge σ_{ss} dépend de la nature et de la quantité des ions adsorbés (elles-mêmes fonction de V_H) et de la différence de potentiel $V_s = V_E - V_H$. On note $C_{ss} = d\sigma_{ss}/dV_s$ la capacité différentielle due aux états de surface. Finalement, pour un pH donné, la charge totale $\sigma_s = \sigma_{ss} + \sigma_a$ est déterminée par les deux chutes de potentiel V_E et V_H . La somme des deux charges σ_s et σ_H définit le champ électrique dans le film à son interface externe $F_s = -(\sigma_s + \sigma_H)/\epsilon$, qui est donc fonction de V_E et V_H (et du pH).

II.3 Le film et son interface interne.

Dans le cas où le film contient un excès de cations métalliques à l'interface interne, leur concentration induit une charge ionique σ_{mi} déterminée par l'état structural de l'interface. La charge totale σ_m de cette interface est la somme de cette charge ionique et d'une charge électronique σ_{me} qui dépend de la structure mais aussi de la différence de potentiel V_m . La charge totale de l'interface est donc une fonction $\sigma_m(V_m)$, à laquelle on peut associer la capacité différentielle $C_m = d\sigma_m/dV_m$. La constante diélectrique relative ϵ_r dans le film sera prise égale à 12; il en résulte que la constante diélectrique absolue $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$ est égale à 10^{-10} dans le système international d'unités. Le champ électrique dans le film à l'interface interne est $F_m = \sigma_m/\epsilon$. Prenant 10^6 V/cm pour ordre de grandeur de ce champ, il en résulte que σ_m est de l'ordre de $1 \mu\text{Cb/cm}^2$. Rapportée à la charge q de l'électron, cette quantité correspond à une densité de porteurs de charges de l'ordre de $6 \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, environ 100 fois plus faible que la densité atomique à l'interface. On note $C_f = \epsilon/L$ la capacité diélectrique du film. Compte tenu des ordres de grandeurs indiqués ci-dessus, cette capacité est de l'ordre quelques microfarads par cm^2 pour une épaisseur de film de quelques dizaines d'Å.

La densité de charge volumique $\rho(x)$ dans le film, également appelée densité de charge d'espace, est la somme d'une densité de charges ioniques en excès $\rho_i(x)$ déterminée par l'état structural du film et d'une densité de charge électronique $\rho_e(x)$ fonction de la différence de potentiel $V(x)$ entre le point x et le métal. La charge électrique totale dans le film est donc $\sigma_f = \int_0^L \rho(x) dx = \sigma_{fi} + \sigma_{fe}$ où σ_{fi} et σ_{fe} sont respectivement les charges ioniques et électroniques contenues dans le film. Le potentiel $V(x)$ et le champ électrique $F(x) = -dV/dx$ en chaque point du film obéissent aux lois de l'électrostatique, à savoir loi de Poisson: $d^2V/dx^2 + \rho/\epsilon = 0$ et loi de Gauss: $\text{div}(\epsilon F) = \rho$. Comme la charge ρ ne dépend que du potentiel V , la loi de Poisson est une équation différentielle du second ordre en V , dont la solution est déterminée par les conditions aux limites $V(0) = -V_m$ et $F(0) = \sigma_m(V_m)/\epsilon$. Il en résulte que le potentiel, le champ, les densités de charges en chaque point du film d'une part, les charges et chutes de potentiel d'autre part, sont bien définis par la seule valeur de V_m . On peut de même déterminer V_m et toutes ces quantités à partir de

l'une quelconque d'entre elles, par exemple V_s . On note $C_{\text{if}}=d\sigma_{\text{if}}/dV_s$ la capacité différentielle du film et de l'interface interne réunis.

Dans le cas simple² où la densité de charge d'espace est uniformément nulle, le champ reste constant dans tout le film. Le potentiel $V(x)$ varie linéairement avec la distance x à l'interface interne et l'on a: $-V(x)=V_m+(kT/q)(x/\lambda_m)$, où $\lambda_m=kT/qF_m$ est égal à 2,5 Å pour $F_m=10^6\text{V/cm}$. Dans un film de 30 Å et pour cette valeur du champ, la chute de potentiel dans le film est donc de 300mV. La situation fictive $\sigma_m=\sigma_f=\sigma_{\text{if}}=0$, qui correspondrait à un champ nul et à une chute de potentiel $V_0=V(\sigma_m=0)$ concentrée à l'interface interne, est parfois abusivement dénommée situation "de bande plates" par analogie avec la théorie des interfaces semiconducteur-electrolyte.

II.4 Potentiel d'électrode.

Comme on l'a vu plus haut, la répartition des charges et potentiels dans le film et aux interfaces interne ou externe est a priori déterminée par les deux chutes de potentiel V_s et V_H . Ces deux quantités ne sont cependant pas indépendantes du fait de la condition d'électroneutralité $\sigma_m+\sigma_f+\sigma_s+\sigma_H=0$. La différence de potentiel totale $V_E=V_s+V_H$ est donc finalement le seul paramètre qui fixe l'état du système (pour une structure atomique et une épaisseur de film données). La polarisabilité de l'interface externe est définie par: $\chi=dV_H/dV_s$. Un calcul simple permet de la relier aux capacités différentielles définies plus haut: $1/\chi=1+(C_a+C_H)/(C_{\text{if}}+C_s)$.

Lorsque la solution contient un système redox avec lequel les électrons du métal et du film peuvent se mettre en équilibre, V_E est déterminée par les caractéristiques électrochimiques de ce redox. La répartition des charges et des potentiels dans le film et aux interfaces est donc uniquement fonction de la structure du film. Dans un certain nombre d'expériences de laboratoire, V_E est imposée par un potentiostat, qui joue finalement le rôle du redox.

Lorsqu' aucun système redox n'est accessible aux électrons du métal, la valeur V_{Eab} ("potentiel d'abandon") prise par V_E est déterminée par les échanges ioniques intervenant entre le film et la solution. En l'absence de toute corrosion ou modification du film, ce transfert se limite aux phénomènes d'adsorption. V_{Eab} dépend alors uniquement de la composition de la solution (principalement son pH)

² Exercice: Charge d'espace uniforme non nulle

Si $\rho=c\text{te}\neq 0$ (par exemple $\rho_i=qN=\text{constante}$ et $\rho_e=0$), on a $\sigma_f=\rho L$, $\sigma_F=\sigma_m+\sigma_f$ et $1/C_F=1/C_m+1/C_f$. Montrer que la fonction $V(x)$ est parabolique et s'exprime sous la forme:

$$-V(x)=V_m+(kT/q)[(x/\lambda_m)+(x/\lambda_D)^2] = V_m+xF_m[1+xN/(2\epsilon F_m/q)], \text{ où } \lambda_D=\sqrt{\frac{2\epsilon kT}{q^2 N}} \text{ est}$$

formellement analogue à une distance de Debye.

Remarques: Le terme au carré l'emporte sur le terme linéaire lorsque $xN>2\epsilon F_m/q=1,25\cdot 10^{13}\text{cm}^{-2}$ pour $F_m=10^6\text{V/cm}$. Pour un film de 30Å, la valeur critique de N est donc $4\cdot 10^{19}\text{cm}^{-3}$. Pour $N=10^{18}\text{cm}^{-3}$, on trouve $\lambda_D=60\text{Å}$ et $LN=3\cdot 10^{11}\text{cm}^{-2}$, et donc un effet de la charge d'espace négligeable. Au contraire, pour $N=10^{21}\text{cm}^{-3}$ (soit environ le dixième du nombre de cations par unité de volume dans un oxyde type M_2O_3), on trouve $\lambda_D=2\text{Å}$ et $LN=3\cdot 10^{14}\text{cm}^{-2}$, et donc un effet de charge d'espace prépondérant.

et de la structure et de l'épaisseur du film. Notons que si l'on mesure le potentiel d'abandon avec un montage potentiostatique en circuit ouvert, une double couche électrochimique se forme également sur l'électrode auxiliaire, ce qui peut, au moins théoriquement, modifier le résultat de la mesure.

En contradiction avec les hypothèses faites ci-dessus, il faut noter que, même au potentiel d'abandon, la structure atomique et ionique du film n'a aucune raison de correspondre à un état d'équilibre. Cette structure évolue donc, mais sur une échelle de temps beaucoup plus longue que celle nécessaire pour atteindre les équilibres électroniques ou d'adsorption. Cette évolution engendre un courant de transport ionique qui sera étudié au § IV.

III L' interface externe.

III.1 Chimie de l'eau, acidobasicité (Fig 3).

La solution contient essentiellement des molécules d'eau H_2O , que l'on peut considérer comme des ions oxygène O^{2-} ayant fixé dissymétriquement 2 protons H^+ à leur périphérie et dotées de ce fait d'un moment dipolaire $p \sim 0,4 \cdot 10^{-18} e \cdot cm$. L'énergie d'interaction de ce dipôle avec un champ électrique F est $F \cdot p = 4 meV$ pour $F = 10^6 V/cm$, c'est-à-dire beaucoup plus faible que kT/q . Cette interaction est donc incapable de structurer l'eau à la surface du film.

En revanche, le film peut interagir chimiquement avec l'eau, par une réaction dite d'adsorption, et former par exemple des orbitales liantes à partir des états électroniques du film passif voisins du niveau de Fermi (cf. §V) qui sont les états électroniques inoccupés de plus faible énergie (également appelés "LUMO", comme lowest occupied molecular orbital), et des états électroniques occupés de plus haute énergie de la molécule d'eau (également appelés "HOMO", comme highest occupied molecular orbital) que l'on assimilera en première approximation à des états liés à l'oxygène dans cette molécule. Dans cette hypothèse, le film et l'eau jouent respectivement les rôles d'un acide et d'une base de Lewis $<4e>$. Si inversement l'orbitale liante se formait entre le niveau LUMO de l'eau (en première approximation: état lié au proton) et le niveau HOMO du film (niveau de Fermi), le film jouerait le rôle d'une base et l'eau celui d'un acide.

La solution contient également, en fonction de son acidité, des "protons hydratés" H_3O^+ , qu'il serait plus exact de considérer comme de "l'eau protonée", car ayant fixé un proton supplémentaire, et des ions hydroxydes OH^- que l'on peut considérer comme de l'eau "déprotonée", et qui possèdent aussi un moment dipolaire. Ces espèces se mettent en équilibre avec l'eau adsorbée qui peut, suivant les cas, perdre un proton H^+ ou un hydroxyle OH^- , suivant les réactions $(H_2O) + H_2O = (OH^-) + H_3O^+$ et $(H_2O) = (H^+) + OH^-$, où les parenthèses désignent les espèces adsorbées et leur absence celles en solution. Il en résulte, suivant la valeur des constantes d'équilibres respectives de ces deux réactions, la présence en surface du film d'une charge nette d'adsorption, due par exemple à l'excès de la quantité de protons adsorbés sur celle d'ions hydroxydes. Les réactions ci-dessus sont des réactions d'acidobasicité au sens d'Arrhénius, l'eau adsorbée ayant alors un caractère amphotère.

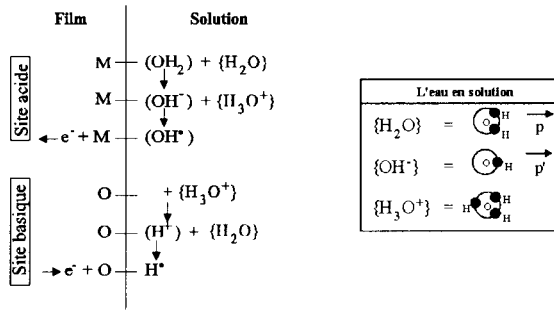


Figure 3 - Sites acides et basiques. Adsorption de l'eau

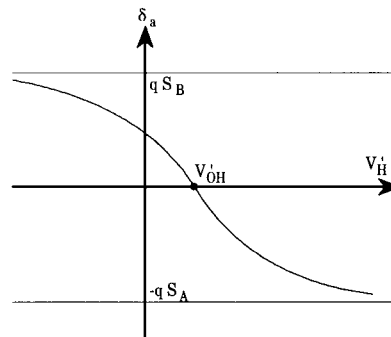


Figure 4 - Charge d'adsorption due aux protons et aux radicaux hydroxyles (cf. texte)

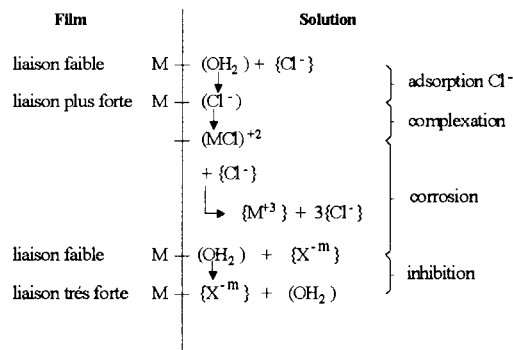
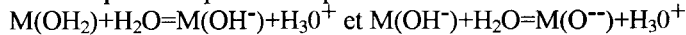


Figure 5 - Adsorption d'ions chlorures ou d'anions inhibiteurs X de valence m.

Une telle représentation, très globale, présente l'inconvénient de ne pas distinguer entre les sites du film ceux susceptibles d'adsorber préférentiellement des protons et ceux plus propices à l'adsorption de molécules d'eau ou de radicaux hydroxyles. Cet inconvénient peut être corrigé en considérant que les molécules d'eau s'adsorbent préférentiellement sur les sites métalliques M du film, du fait de l'interaction forte atome métallique-oxygène, sous la forme $M(OH_2)$. Cette espèce est susceptible de perdre des protons suivant les réactions successives:



De même, les sites "oxygène" O du film sont susceptibles de fixer un proton suivant la réaction: $O + H_3O^+ = O(H^+) + H_2O$. Ces réactions sont des réactions d'acidobasicité au sens de Bronsted, les sites donneurs ou accepteurs de protons étant respectivement désignés comme "acides" ou "basiques".

L'interaction avec les électrons du métal et du film passif (responsable de la charge σ_{se} peut être ensuite prise en compte en considérant les sites adsorbés comme des pièges localisés (cf. §V). Si e^- désigne un électron au niveau de Fermi, les réactions possibles sont: $O(H^+) + e^- = O(H)$, $M(O^{--}) = MO(\text{film}) + 2e^-$, $M(OH^-) = M(OH \cdot) + e^-$ et enfin $M(OH_2) = M(OH_2^+) + e^-$. Pour obtenir l'ensemble des espèces présentes dans la couche (s) du film, il faut en toute rigueur y rajouter les sites métalliques ionisés suivant la réaction $M = M^{+Z} + Ze^-$.

III.2 Charge d'adsorption, pZc (Fig. 4).

Une quantité importante pour l'étude des réactions acidobasiques est:

$$\xi = [H_3O^+] \cdot \exp(-qV_H/kT) = \exp(-qV'_H/kT), \text{ avec } V'_H = V_H + 2,3 \cdot (kT/q)pH \sim V_H + 60mV \cdot pH.$$

On notera $p\xi = -\log \xi = qV'_H/2,3 \cdot kT = V'_H/60mV = pH + qV_H/2,3 \cdot kT = pH + V_H/60mV$. Cette quantité est égale au pH de la solution quand $V_H = 0$, c'est-à-dire lorsque la charge totale portée par le film ou la couche externe de Helmholtz est nulle. Prenant comme état standard du proton une solution aqueuse à pH0, le potentiel chimique du proton hydraté en solution est égal à $2,3 \cdot kT \cdot pH$. Celui d'un proton de la couche (s) en équilibre (même potentiel électrochimique) avec les protons de la solution est donc: $-qV'_H = -60meV \cdot p\xi$.

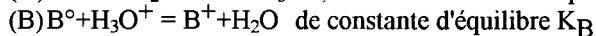
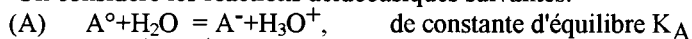
Les méthodes d'estimation de la relation entre la charge de surface et les différences de potentiels diffèrent suivant les diverses écoles, aucune expérimentation directe décisive n'ayant à ce jour été mise en oeuvre. Vetter^(6ab), suivi en cela par une partie de l'école allemande, ne prend pas en compte la charge due à l'adsorption de protons. Il considère qu'à l'état stationnaire, V_H est déterminé par les équilibres de dissociation de l'eau, d'où il suit que:

$2qV_H = \mu_f(O^{--}) + 2\mu_{aq}(H_3O^+) - 3\mu_{aq}(H_2O)$, soit $\mu_f(O^{--}) - 3\mu_{aq}(H_2O) = 2qV_H$ où μ_f et μ_{aq} sont des potentiels chimiques dans le film et en solution. Considérant que $\mu_f(O^{--})$ ne dépend que des propriétés du film, Vetter en conclut que V_H ne dépend que de ces dernières. Elargissant ce modèle au cas où $\mu_f(O^{--})$ n'est pas constant, on en déduit que la charge σ_a , dans ce cas uniquement due aux anions (O^{--}) en excès, est fonction (décroissante) de V'_H .

Ce dernier résultat reste acquis même si l'hypothèse de base de Vetter n'est pas vérifiée, pourvu que le potentiel électrochimique du proton soit le même dans le film et dans la solution (H). Plaçons-nous dans le cadre de la représentation de

Bronsted indiquée plus haut, en supposant pour simplifier que les espèces présentes en surface sont $A^{\circ}=M(OH_2)$ (site acide), $A^{-}=M(OH^{-})$, $B=O$ (site "basique") et $B^{+}=O(H^{+})$. On note S_A et S_B les concentrations superficielles totales en sites A° ou A^{-} d'une part, B ou B^{+} d'autre part et α et β les rapports de concentration entre A^{-} et A° d'une part, B^{+} et B d'autre part.

On considère les réactions acidobasiques suivantes:



Il en résulte $\alpha\xi=K_A$, $\beta/\xi=K_B$ et $\alpha\beta=K_AK_B$. Posant $S_AK_A S_B K_B = S_0^2$ et $S_A K_A / S_B K_B = \xi_a^2$, la charge ionique adsorbée s'écrit $\sigma_a / q S_0 = 1 / (\xi_a / \xi + S_0 / S_B) - 1 / (\xi / \xi_a + S_0 / S_A)$. Elle est donc fonction croissante de ξ et décroissante de V_H (Fig. 4). Elle varie de $q S_B$ pour $V_H = -\infty$ ($\xi = \infty$) jusqu'à $-q S_A$ pour $V_H = \infty$ ($\xi = 0$). La capacité différentielle d'adsorption est $Ca = -d\sigma_a / dV_H = (q/kT)\xi d\sigma_a / d\xi$. On posera $\gamma(\xi) = (q/C_H kT) d\sigma_a / d \ln \xi = C_a(\xi) / C_H$. La charge adsorbée s'annule pour une valeur ξ_0 de ξ , telle que $V_H = V_{OH} = 60 \text{ mV} \cdot p\xi_0$ et $V_H = V_{OH} = 60 \text{ mV} \cdot (p\xi_0 - pH)$. Le potentiel d'électrode V_{ED} pour lequel $V = V_{OH}$ est appelé "potentiel de charge nulle" et dépend du pH de la solution. On notera que ce potentiel correspond à $\sigma_a = 0$ mais que la charge de surface totale σ_s qui détermine le champ électrique F_s est égale à σ_{ss} (charge électronique de l'extrême surface). Les charges σ_H et σ_a s'annulent ensemble lorsque le pH est égal à $p\xi_0$, que l'on nomme pour cette raison pH de charge nulle (noté pZc, comme "pH of zero charge")³.

³ Exercices: Effet du pH sur la chute de potentiel à l'interface externe.

En l'absence de redox, le potentiel d'abandon est déterminé par la relation $\sigma_b = 0$, où $\sigma_b = \sigma_a + \sigma_H$ est la charge ionique superficielle totale, égale à:

$$\sigma_b = \sigma_a - C_H V_H = \sigma_a - C_H (V_H - 2,3 \text{ pH} \cdot kT/q) = \sigma_a(\xi) + C_H \cdot \ln \xi \cdot kT/q - 2,3 \text{ pH} \cdot C_H \cdot kT/q.$$

Elle s'annule pour une valeur ξ_b , a priori fonction du pH et donnée par: $q/C_H \cdot kT \cdot \sigma_a(\xi_b) + \ln \xi_b = 2,3 \text{ pH}$.

a) Montrer, en différentiant cette relation, que $d \ln(\xi_b) / d(2,3 \text{ pH}) = 1/(1+\gamma)$ et que, pour γ assez grand (capacité d'adsorption grande devant C_H) ξ_b dépend peu du pH.

b) Considérant que σ_H et σ_a s'annulent pour le même potentiel V_H lorsque le pH est égal au pzc, montrer que $p\xi_b = p\xi_0$.

c) En déduire que dans ces conditions, le potentiel V_{Hb} pour lequel σ_b s'annule a un comportement nernstien: $V_{Hb} = 60 \text{ mV} \cdot (p\xi_0 - pH)$.

Calcul approché de la charge d'adsorption

a) Si les concentrations en espèces adsorbées sont faibles ($\beta = \xi K_B$ et $\alpha = K_A / \xi \ll 1$), montrer que $\sigma_a = q S_0 (\xi / \xi_a - \xi_a / \xi)$ et donc $\xi_0 = \xi_a$. En déduire que la capacité d'adsorption s'écrit $C_a = (\xi / \xi_0 + \xi_0 / \xi) q^2 S_0 / kT$ et que $d^2 \sigma_a / (dV_H)^2 = -\sigma_a / (q/kT)^2$.

b) Le point de charge (d'adsorption) nulle est un donc point d'inflexion de la courbe $\sigma_a(V_H)$; à son voisinage la capacité d'adsorption ($Ca = 2q^2 S_0 / kT$) varie donc peu. Montrer que la charge d'adsorption et la charge totale sont données par:

$$-\sigma_a = Ca [V_H + 60 \text{ mV} \cdot (pH - p\xi_0)] = Ca (V_H - 60 \text{ mV} \cdot p\xi_0)$$

$$-\sigma_b = (C_H + Ca) V_H + Ca \cdot 60 \text{ mV} \cdot (pH - p\xi_0) = C_H (1+\gamma) [V_H - 60 \text{ mV} (pH + \gamma \cdot p\xi_0) / (1+\gamma)],$$

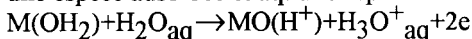
c) montrer que σ_b s'annule pour des chutes de potentiel $V_H = V_{Hb}$ et $V_H = V_{Hb}$ telles que: $V_{Hb} = 60 \text{ mV} (pH + \gamma \cdot p\xi_0) / (1+\gamma)$ et $V_{Hb} = 60 \text{ mV} \cdot [\gamma / (1+\gamma)] (p\xi_0 - pH) = V_{OH} \gamma / (1+\gamma)$

III.3 Autres espèces adsorbées (Fig. 5).

Outre l'eau et ses divers constituants, le plan interne de Helmholtz peut adsorber divers anions présents en solution⁴, par exemple Cl⁻ dans les milieux chlorurés. Ces anions se fixent à priori sur des sites normalement occupés par des molécules d'eau adsorbées. Au contraire, certains autres anions qualifiés d'inhibiteurs, par exemple les ions Cr₂O₄²⁻, peuvent s'adsorber de façon stable et limiter ainsi le nombre de sites disponibles pour l'adsorption des anions agressifs <3c>. Nous nous placerons toujours dans le cas où ces adsorptions supplémentaires ne modifient pas significativement la charge d'adsorption telle que décrite ci-dessus (cette hypothèse n'est évidemment pas toujours vérifiée, particulièrement en présence d'inhibiteurs).

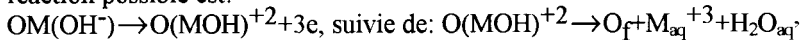
III.4 Modifications de l'interface externe.

Un site acide M(OH₂) peut se transformer en site basique par incorporation d'oxygène au film, suivant par exemple la réaction (où les parenthèses désignent une espèce adsorbée et aq. une espèce en solution):



Cette réaction entraîne la formation d'un excès d'oxygène à la surface du film et constitue le processus élémentaire de croissance du film. La réaction inverse correspond globalement à un processus de dissolution du film et entraîne la formation d'un défaut ou "lacune" d'oxygène en surface (le mot "lacune" devant être interprété au sens stoechiométrique et non au sens cristallographique).

Un site A⁻=M(OH⁻) peut également donner lieu au passage d'un cation métallique dans la couche d'adsorption.. Dans le cas de cations trivalents, une réaction possible est:



⁴Exercice: Enthalpie d'adsorption et effet Temkin

La fraction θ de sites ayant adsorbé un anion de la solution autre que l'eau ou ses formes dérivées (par exemple anion agressif, ou anion inhibiteur..) est reliée à la concentration c de ces anions en solution par une relation du type:

$\theta/(1-\theta) = cte \cdot c \cdot \exp(-\Delta H(\theta)/kT)$, où $\Delta H(\theta) = \Delta H_0 + kT \cdot \beta \theta$ est l'enthalpie d'adsorption, β un coefficient traduisant l'interaction entre deux ions adsorbés (β positif dans le cas d'une interaction attractive, négatif pour une interaction répulsive).

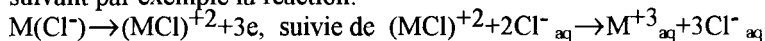
a) pour plusieurs valeurs de β , représenter graphiquement la fonction $c/c_0 = \theta \cdot \exp(\beta \theta) / (1-\theta)$.

b) montrer que si l'interaction attractive est assez puissante ($\beta > 4$, soit $\beta kT > 100 \text{ meV}$ à température ambiante) cette relation n'est pas univoque, c'est-à-dire qu'à certaines valeurs de c , correspondent deux valeurs de θ ; l'une très faible ($\theta \sim 0$), l'autre solution ($\theta \sim 1$) proche de la saturation.

Pour de telles valeurs de c , la répartition superficielle des anions adsorbés est donc similaire à une solution bidimensionnelle très diluée au sein de laquelle apparaissent des îlots d'une phase condensée ou agrégats localisés. Dans le cas où les anions sont agressifs, cette situation peut conduire à une déstabilisation locale du film passif. C'est en particulier le cas pour les ions Cl⁻, pour lesquels les sites adsorbés se transforment rapidement en chlorures métalliques instables <3abc>.

Le résultat final est un processus de corrosion du film, correspondant au passage d'un ion M^{+3} en solution et la transformation d'un site A^- en site B^o , avec création d'un défaut ou "lacune" cationique à la surface du film.

Les autres anions adsorbés peuvent aussi contribuer au processus de corrosion, suivant par exemple la réaction:



Un site basique peut également devenir acide par un mécanisme dit de "changement de place" intervenant dans les premières couches du film, qui s'écrit $MO + H_2O \rightarrow OM(OH_2) + \blacksquare_O$, où \blacksquare_O est un excès d'oxygène dans le film. Ce mécanisme régénère les sites acides devenus basiques par les réactions de croissance ou de corrosion et permettent donc à celles-ci de se poursuivre.

Enfin, on ne peut pas négliger la présence possible dans le film de molécules d' "eau liée" <2ab> et d'ions H_3O^+ , OH^- ou H^+ . Dans tous les cas, cela correspond à une protonation du film, ou fixation de protons H^+ sur des atomes d'oxygène. L'espèce ainsi formée peut d'ailleurs ensuite gagner ou perdre un électron de sorte que sa charge finale dépend de l'équilibre électronique qui règne dans le film. Le rôle exact des réactions de protonation/déprotonation du film est encore mal connu, mais il semble qu'elles doivent être dans certains cas prises en compte lorsqu'on s'intéresse au vieillissement à plus ou moins long terme du film <10>.

III.5 Aspects cinétiques.

Lorsque l'équilibre entre le film et l'eau de la solution n'est pas atteint, un courant ionique de croissance/dissolution du film apparaît, que l'on peut écrire <6d>: $i_{cd} = i^o_{cd} (\exp(2q\alpha_c(V_H - V^o_H)/kT) - \exp(-2q\alpha_d(V_H - V^o_H)/kT))$ où V^o_H est la différence de potentiel "à l'équilibre", i^o_{cd} le courant d'échange et les α des coefficients de transfert. Loin de l'équilibre, un seul des 2 termes est à considérer, le premier s'il s'agit de croissance. On a alors:

$$i_{cd} = i^o_{cd} \exp(2q\alpha_c(V_H - V^o_H)/kT) = i^o_c \exp(2q\alpha_c V_H/kT).$$

De façon analogue, les mécanismes de corrosion (passage en solution d'un cation de valence Z) engendrent un courant ionique à travers l'interface externe qui, dans les cas simples, s'écrit $i_{cor} = i^o_{cor} \exp(Zq\alpha_{cor} V_H/kT)$, car on est toujours loin de l'équilibre. En réalité, la corrosion n'est pas déterminée uniquement par les réactions du film avec H_3O^+ , mais aussi par celles se produisant avec des anions agressifs présents en solution. Par exemple, la corrosion du film par des chlorures peut entraîner <3ab> un courant de corrosion de la forme:

$$i_{cor} = k^o_{cor} [Cl^-]^3 \exp(3q\alpha_{cor} V_H/kT), \text{ avec } \alpha_{cor} \sim 0,5$$

IV Transport ionique.

IV.1 Evolution des courants et potentiels.

En potentiel imposé (par un potentiostat), et en l'absence de réaction d'oxydoréduction en solution à l'interface externe, l'enregistrement du courant anodique i sur une durée assez longue (quelques minutes à quelques heures ou jours) fournit des informations sur l'évolution structurale du film. La figure 6a

montre les résultats typiquement obtenus. La pente logarithmique $m = d \ln(i) / d \ln(t)$ est souvent égale à -1 sur une large échelle de temps.

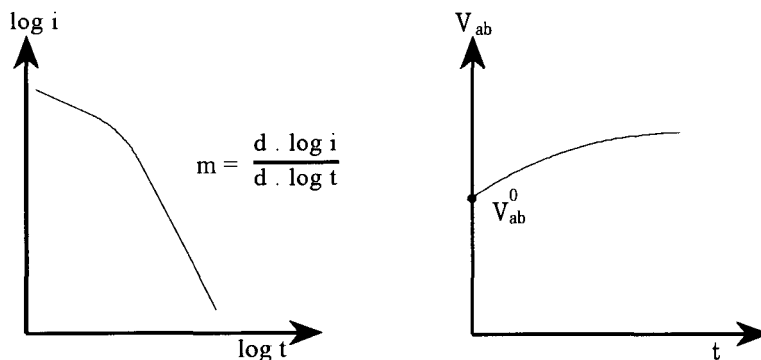


Figure 6a (gauche) - Décroissance du courant anodique en fonction du temps sous contrôle potentiostatique

Figure 6b (droite) - Evolution du potentiel d'abandon avec le temps d'immersion en l'absence de redox actif en solution

Le courant i mesuré est en fait un courant électronique qui s'écoule depuis le film ou le substrat métallique vers le potentiostat, puis de ce dernier vers l'électrode auxiliaire du montage potentiostatique. Il est l'image d'un courant ionique qui peut "a priori" avoir plusieurs origines:

- Passage de cations du métal vers le film à travers l'interface interne et incorporation concomitante d'anions OH^- ou O^{2-} dans le film à partir de l'eau de la solution. Ce processus correspond à la croissance du film.
- Passage de cations du métal vers le film à travers l'interface interne et déprotonation concomitante du film, c'est-à-dire transformation (dans le film) de l'eau liée en OH^- ou O^{2-} , ou de OH^- en O^{2-} .
- Passage de cations du métal vers le film à travers l'interface interne et passage concomitant de cations du film vers la solution à travers l'interface externe. Le film est alors simplement "transparent" aux cations métalliques qui le traversent, son caractère protecteur vis-à-vis de la résistance à la corrosion étant lié à une très faible conductivité ionique.
- Enrichissement du film en cations très oxydables en provenance du métal (par exemple Cr^{+3} pour un alliage FeCr) et appauvrissement concomitant en cations moins oxydables (par exemple Fe^{+3} dans l'exemple précédent) qui passent en solution à travers l'interface externe. - D' autres processus sont a priori possibles, tels que le changement de degré d'oxydation de certains cations (par exemple $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$) ou le dopage en cations de valence différente de celle du cation majoritaire (par exemple Si^{+4} pour un film formé sur acier inoxydable industriel), ou même le "chargement" du film par transfert de cations en provenance du métal sans transfert équivalent en solution à l'interface externe....

En circuit ouvert et en l'absence de redox actif, le potentiel d'abandon évolue avec le temps d'immersion. Lorsque l'échantillon a été préparé par polissage

mécanique, ou par un traitement de réduction cathodique (c'est-à-dire si le film initial est soit inexistant, soit peu développé) cette évolution se manifeste par une croissance lente (Fig. 6b), qui correspond aux mêmes phénomènes que ceux qui viennent d'être décrits. Dans ce cas cependant, le transfert électronique ne se fait pas sur une électrode auxiliaire mais directement à travers le film, depuis le substrat métallique vers la couche de Helmholtz. Dans le cas des films minces (<quelques dizaines d'Å), ce transfert peut se faire par effet tunnel. Pour des films plus épais, on doit envisager un mécanisme de "sauts" électroniques entre des "pièges électroniques localisés" contenus dans le film. Le courant total mesuré est évidemment égal à zéro ; il est la somme de courants ionique et électronique non accessibles à la mesure directe.

IV.2 Conduction ionique <5,6>.

Le courant ionique peut être en première approximation schématisé par un transfert d'espèces chargées à travers le film et ses interfaces: cations excédentaires ou lacunes anioniques dans le sens métal \rightarrow solution, anions excédentaires ou lacunes cationiques dans le sens opposé. Dans ce qui suit, nous supposons qu'il s'agit d'un transport de cations excédentaires de valence $+Z$ dans le sens métal \rightarrow solution. Ces cations migrent sous l'effet du champ électrique en "sautant" d'un minimum, ou "puits" de potentiel au puits de potentiel suivant (Fig. 7). Il faut noter que le potentiel électrique à considérer n'est pas le potentiel moyen de l'équation de Poisson, mais le potentiel local dont la variation comporte de telles successions de maxima et de minima. Pour simplifier, on supposera que tout cation excédentaire peut toujours trouver un site "accepteur" vacant pour migrer dans le sens du champ.

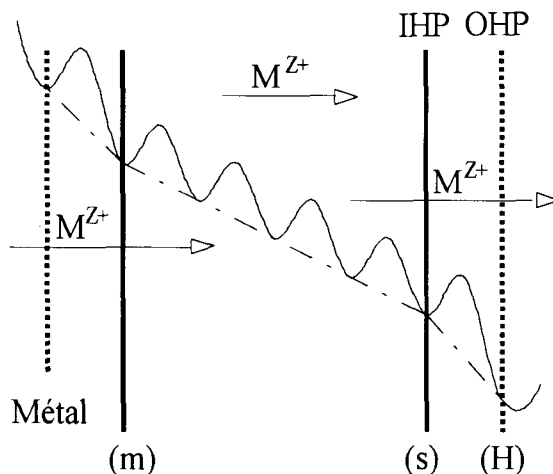


Figure 7 - Processus de transfert ionique à travers le film passif

A l'interface interne, les cations passent du métal au film passif en surmontant une barrière d'énergie "d'activation" dont on notera W_m la valeur théorique en

l'absence de différence de potentiel V_m métal/film. L'existence d'une différence de potentiel abaisse cette barrière, de sorte que le flux ionique à travers l'interface s'écrit $J_m = K_m^{\circ} \exp(-W_m - \alpha_m Z q V_m / kT) = K_m \exp(\alpha_m Z q V_m / kT)$, où K_m° et K_m sont des constantes cinétiques et α_m un coefficient de transfert.

Dans le film, on considérera deux flux cationiques: un flux J^+ dans le sens métal \rightarrow solution et un flux J^- dans le sens inverse, le courant électrique à travers le film étant $i_f = ZqJ = Zq(J^+ - J^-)$. Un raisonnement identique au précédent donne:

$$J^+ = K_f^{\circ} N \exp(-W_f - \alpha_f Z q \delta F) / kT = K_f N \exp(F/F_0) \text{ et } J^- = K_f N \exp(-F/F_0)$$

où N est la concentration en cations migrants, δ la distance moyenne entre deux minima de potentiel et $F_0 = kT / \alpha_f \delta Z q$ un champ caractéristique, égal à $4 \cdot 10^5$ V/cm pour $\alpha_f = 0,5$, $d = 4 \text{ \AA}$ et $Z = 3$. Il en résulte un courant: $i_f = 2ZqNK_f \text{sh}(F/F_0)$. Si le champ F était faible devant F_0 , cette égalité se réduirait à la loi d'Ohm $i = (2ZqNK_f/F_0) \cdot F$ avec une conductivité $2ZqNK_f/F_0$. Pour un "champ fort" au contraire, on peut négliger J^- devant J^+ et l'on trouve: $i = 2ZqNK_f \exp(F/F_0)$.

IV.3 Stationnarité, équations électrocinétiques.

Le problème de la stationnarité du courant de transport ionique peut se décomposer en deux questions assez différentes. On dira que l'on a atteint la stationnarité complète si le courant est stable dans le temps, en général au voisinage d'une valeur très faible (ce qui ne veut pas dire que le système est en équilibre thermodynamique, mais seulement qu'il évolue très lentement). On parlera en revanche de stationnarité simple si le courant, bien qu'évoluant encore dans le temps, est uniforme de l'interface interne à l'interface externe, c'est-à-dire $\partial i / \partial x = 0$, que l'on peut aussi écrire $\partial \ln(i) / \partial x = 0$. Si l'on note N_m la concentration en cations excédentaires à l'interface interne, on montre $\langle 6g \rangle$ que⁵:

$$N_m / N(x) = 1 + ZqN_m x / \epsilon F_0 \text{ et } F(x) = F_m + F_0 \cdot \ln(1 + qN_m x / \epsilon F_0),$$

$$\text{et que } V_f / L = F_m + F_0 (1 + \epsilon F_0 / qN_m) \cdot \ln(1 + qN_m L / \epsilon F_0),$$

Les "équations électrocinétiques" s'obtiennent en écrivant le bilan de stationnarité simple aux interfaces et dans le film. Ce dernier point résulte des relations ci-dessus. A l'interface interne, le bilan devient:

$$i_m = i_m^{\circ} \exp(Z\alpha_m q V_m / kT) = i_f = k_f N_m \exp(F/F_0), \text{ qui définit } N_m \text{ et } F_m \text{ (et donc } \sigma_m)$$

comme fonction de V_m . Le bilan global entre les interfaces interne et externe est:

$$i_m = i_m^{\circ} \exp(Z\alpha_m q V_m / kT) = i_{\text{cor}} \exp(Zq\alpha_{\text{cor}} V_H / kT) + i_c \exp(2q\alpha_c V_H / kT),$$

qui définit une relation entre V_m et V_H . La différence de potentiel totale est:

⁵ Exercice: Stationnarité simple et concentrations ioniques

a) considérant l'équation de base de l'électrostatique $\partial F / \partial x = \rho / \epsilon = ZqN / \epsilon$ lorsqu'on peut négliger la charge d'espace due aux électrons dans le film, et notant N_m la concentration en cations excédentaires à l'interface interne, montrer que: $N_m / N(x) = 1 + ZqN_m x / \epsilon F_0$ et $F(x) = F_m + \Delta F(x)$, avec $\Delta F(x) = F_0 \cdot \ln(1 + qN_m x / \epsilon F_0)$, et que $V_f / L = F_m + \Delta F_s$, avec $\Delta F_s = F_0 (1 + \epsilon F_0 / qN_m) \cdot \ln(1 + qN_m L / \epsilon F_0)$.

b) Tracer $F(x)$ pour plusieurs valeurs de N_m , $L = 30 \text{ \AA}$ et $F_m = 10^6$ V/cm.

c) Montrer que ΔF_s est égal à $4 \cdot 10^4$ V/cm (c'est à dire négligeable) pour $N_m = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ et à 10^6 V/cm (c'est dire de l'ordre de F_m) pour $N_m = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

$V_E = V_m + V_H + L[F_m + F_0(1 + \epsilon F_0 / q N_m L) \cdot \text{Ln}(1 + q N_m L / \epsilon F_0)]$ qui, pour un potentiel V_E donné, définit une relation entre L et V_H . Si l'on y rajoute la loi de croissance élémentaire $dL/dt = K \cdot i_c$, où K est une constante qui ne dépend que de la masse volumique du film, l'ensemble de ces relations définit ⁶, pour chaque valeur de V_E , les fonctions $L(t)$, $V_H(t)$, etc...

V. Les électrons dans le film.

V.1 Niveaux d'énergie électronique (Figs. 8 et 9).

Les électrons présents dans le film sont en équilibre thermodynamique avec ceux du substrat métallique. Leur potentiel électrochimique ou "niveau de Fermi" est donc indépendant de x et égal à l'énergie de Fermi E_F des électrons du métal. Ils se répartissent sur plusieurs niveaux énergétiques E (Fig. 8), dont la densité d'états est notée $N(E)$ et la densité d'occupation $n(E)$. La densité d'états inoccupés ($N-n$) est reliée à n par la loi de Fermi-Dirac: $n/(N-n) = \exp(E_F - E)/kT$. La densité de charge électronique dans le film est alors $\rho_e(x) = -q \int n(E) dE$. On notera que pour $E = E_F$ le taux d'occupation d'un état électronique E est égal à $1/2$. Ce taux est voisin de 1

⁶ Exercice: Lois de croissance

Les équations electrocinétiques peuvent être résolues dans des cas simples, correspondant à la croissance du film passif sous contrôle potentiostatique:

a) Supposant d'abord N et F stationnaires et constants. Montrer que $L = L_0 \cdot \text{Ln}(1 + t/t_0)$ où L_0 et t_0 sont des constantes et que $i_0/i = 1/(1 + t/t_0)$, soit $i \sim 1/t$ si $t \rightarrow \infty$ (et donc $m = -1$).

Remarque: Cette loi de croissance est dite "logarithmique directe" <5bc>. Elle est également prédite par un certain nombre d'autres modèles, assez différents entre eux <4a,6c>.

b) Supposant maintenant N stationnaire et constant, V_m et V_H constants, c'est à dire V_f constant si V_E est imposé.

b1): En utilisant les notations du §IV montrer que $dL/dt = 2KZqNK_f \cdot \text{sh}(L_0/L)$, où L_0 est une constante.

b2): Montrer qu'en conditions de champ faible, la loi $L(t)$ ci-dessus obtenue est la loi parabolique, bien connue pour la croissance des films d'oxydes thermiques. A l'aide de la référence <5a> discuter sa limite de validité.

b3): Ecrire la loi de croissance en champ fort correspondante. En s'aidant des références (5bc), montrer qu'une solution approchée est donnée par $L_0/L = Cte(1 - \text{Ln}(t/t_0))$. A l'aide de la référence <6f> discuter la limite de validité de cette formulation simplifiée.

Remarque: Cette loi de croissance est appelée "logarithmique inverse". La fonction $i(t)$ n'a pas de représentation simple mais tend vers $1/t$ quand t tend vers l'infini (on a donc $m = -1$). Comme on peut le voir, l'observation d'une loi electrocinétique $i(t)$ ne permet pas de conclure avec certitude sur le mécanisme de transport dominant. Certains auteurs <6d>, généralisant les hypothèses émises au cas où V_H n'est pas constant, ont montré qu'une

solution approchée des équations electrocinétiques est donnée par : $i = \frac{A}{t} + \left[\frac{B}{t} \right]^{\frac{Z_{accor}}{\alpha_{cd}}}$, le

premier terme correspondant à la croissance, le second à la corrosion. La loi de croissance $L(t)$ obtenue est alors une loi logarithmique directe.

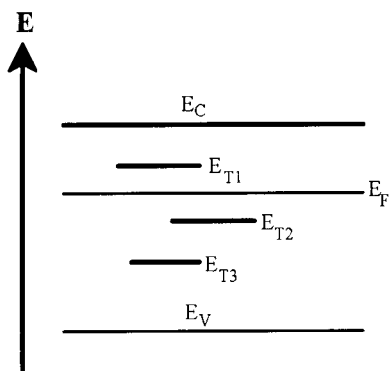


Figure 8 - Niveaux d'energie electronique: Niveau de conduction (E_C), de valence (E_V), niveaux pièges (E_T) et niveau de Fermi (E_F)

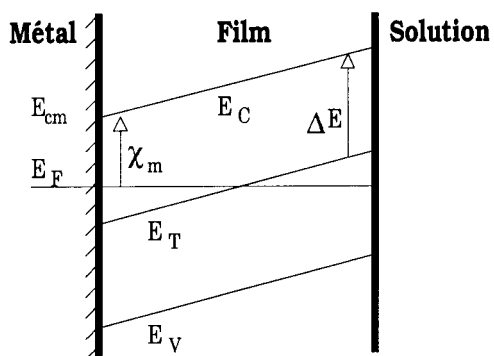


Figure 9 - Effet du champ électrique sur les niveaux d'energie electroniques dans le film

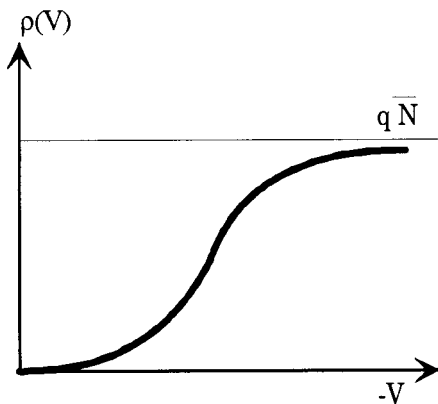


Figure 10- Influence du potentiel électrique dans le film sur la charge d'espace

pour $E \ll E_F - kT$ et de 0 pour $E \gg E_F - kT$. Dans une approche qualitative il est commode de considérer que $n=N$ pour $E < E_F$ et $n=0$ pour $E > E_F$.

L'étude des niveaux d'énergie et de leur taux d'occupation est intéressante à plusieurs titres. D'abord, elle conditionne la réactivité chimique du film pour toutes les réactions comportant des échanges d'électrons (adsorption, adhésion, corrosion...). Ensuite, la charge électronique $\rho_c(x)$ influe directement sur le champ électrique qui règne dans le film et donc sur le transport ionique dans le film. Enfin, les électrons étant en équilibre avec les ions présents dans le film, les niveaux d'énergie électronique sont directement déterminés par la structure atomique et ionique du film: leur étude peut donc fournir des informations sur cette structure.

Le niveau d'énergie électronique E_C le plus élevé que l'on doit considérer correspond à des électrons très délocalisés, dotés d'une forte mobilité et appelés pour cette raison "électrons de conduction". La densité d'états N_C au niveau de conduction est de l'ordre de 10^{20}cm^{-3} . Le niveau E_V le plus bas correspond aux électrons de valence qui assurent la cohésion de l'oxyde de base. Pour les films passifs les plus courants, le niveau de Fermi E_F est compris entre E_C et E_V . Les niveaux d'énergie intermédiaires entre E_C et E_V correspondent à des états électroniques beaucoup plus localisés et donc moins susceptibles de contribuer à la conduction. Pour cette raison ils sont appelés "niveaux pièges". Pour un piège électronique d'énergie $E_T = E_C - \Delta E$ et de concentration N_T (T comme "trap"), il est intéressant de distinguer une forme "réduite", en concentration n_T et correspondant à un niveau occupé et une forme "oxydée", en concentration $(N_T - n_T)$ et correspondant à un niveau inoccupé. La forme oxydée se transforme en la forme réduite par piégeage d'un électron. D'après la loi de Fermi-Dirac le rapport des concentrations n_T et $(N_T - n_T)$ est égal à $\exp(E_F - E)/kT$. Les formes oxydées prédominent donc au dessus du niveau de Fermi et les formes réduites au dessous.

Lorsque la distance x à l'interface interne augmente, le potentiel électrique V diminue et l'énergie du niveau de conduction augmente. E_F étant l'énergie du niveau de conduction dans le métal on a: $E_C = E_F - qV$. L'énergie $E = E_C - \Delta E = E_F - (\Delta E + qV)$ des autres niveaux électroniques augmente de la même façon et les pièges "s'oxydent" progressivement (perte d'électrons) lorsque V diminue⁷.

V.2 Electrons de conduction, effet du champ électrique.

En présence d'un champ électrique $F = -dV/dx$ positif, les électrons de conduction sont drainés de l'interface externe vers l'interface interne puis le métal, et ce d'autant plus que le champ est intense. leur concentration est donc une fonction $n(x)$ de la distance x . Le gradient de concentration $-\frac{\partial n}{\partial x}$ correspondant induit un flux de diffusion $D \frac{\partial n}{\partial x}$, où D est le coefficient de diffusion. On montre⁸ que la

⁷ Exercice: Montrer que la densité d'occupation électronique au niveau d'énergie $E = E_C - \Delta E$ est donnée par: $n/(N-n) = \exp(qV/kT) \cdot \exp(\Delta E/kT)$.

⁸ Exercice: Mobilité électronique et relation d'Einstein

mobilité électronique est égale qD/kT , la conductivité à nq^2D/kT et le flux électronique dû au champ $FnqD/kT$. Le flux total (diffusion + migration en champ électrique) est donc $J=D\left[\frac{\partial n}{\partial x} + n\frac{qF}{kT}\right]$. A l'état stationnaire, ce flux est nul et donc:

$$\frac{\partial n}{n\partial x} = -n\frac{qF}{kT} \text{ et } n=n_{cm}\exp[qV_m/kT]. \exp-qV(x)/kT=n_0.\exp-qV(x)/kT,$$

où n_{cm} est la densité électrons de conduction près de l'interface interne et $n_0=n_{cm}\exp[qV_m/kT]$. Cette relation (de Boltzmann) correspond à la forme limite de l'équation de Fermi-Dirac dans l'approximation classique où $n \ll N_C$.

V.3 Charge d'espace due aux électrons.

Pour une structure de film donnée, la densité $\rho(x)$ de charge d'espace est directement reliée à la concentration électronique (pièges ou niveau de conduction), laquelle est fonction croissante de la différence de potentiel $-V$ entre le métal et le point d'abscisse x . La charge d'espace⁹ est donc fonction décroissante de $-V$. Un

Entre deux collisions électroniques (séparées par un temps moyen τ), le champ électronique communique aux électrons de conduction une impulsion $qF\tau$.

a) En déduire la vitesse moyenne des électrons en fonction de leur masse m , de leur charge q , de la durée de collision τ et du champ F .

b) Montrer que le flux de migration électronique dû au champ $Fnq\tau/m$, où m est la masse de l'électron.

c) D étant le coefficient de diffusion, montrer que le flux électronique total (diffusion + migration) est $J=D\frac{\partial n}{\partial x} + F\frac{nq\tau}{m}$. A l'état stationnaire, ce flux est nul et l'on a donc $D=kT\tau/m$,

ce qui constitue la relation d'Einstein. Dans le cas général on a donc $J=\frac{\tau kT}{m}\left[\frac{\partial n}{\partial x} + n\frac{qF}{kT}\right]$

⁹ *Exercice: Charge d'espace due aux électrons de conduction*

Considérons une situation où toute une catégorie de pièges, de densité volumique N , est entièrement ionisée. Conformément aux définitions données plus loin, il peut s'agir de niveaux "donneurs" d'énergie proche de l'énergie de conduction, que l'on appelle également "donneurs légers" par opposition avec des pièges plus "profonds" (énergie très inférieure au niveau de conduction). La charge d'espace est la somme de la charge ionique qN et de la charge $-qn$ due aux électrons de conduction.

a) résoudre formellement l'équation de Poisson dans le film passif avec pour conditions aux limites V_m et V_F fixés.

b) Montrer que pour un film de quelques dizaines d'Å d'épaisseur dans lequel règne un champ de l'ordre de 10^6 V/cm, la charge due aux électrons de conduction est négligeable dès que l'on s'éloigne de l'interface interne (quantifier). Déterminer la valeur minimale de χ_m pour laquelle cette charge est négligeable y compris à l'interface interne.

La charge d'espace dans le film est alors entièrement due aux ions en densité N . On a vu plus haut que ses effets sont négligeables tant que l'épaisseur du film est très inférieure à la

$$\text{distance de Debye } \lambda_D = \sqrt{\frac{2\epsilon kT}{q^2 N}}$$

certain nombre de propriétés simples peuvent être obtenues sans détailler la forme exacte de cette fonction. On notera d'abord que le champ électrique est relié à $\rho(V)$ par l'équation de Poisson, que l'on peut écrire simplement: $dF^2/dV = -2\rho(V)/\epsilon$.

La forme la plus simple possible pour la fonction $\rho(V)$ est intermédiaire entre les deux cas limites $\rho=0$ (étudié au §II) et $\rho=cte$. Elle correspond (Fig. 10) à une transition entre une charge d'espace nulle aux faibles potentiels et une charge d'espace constante non nulle qN aux potentiels élevés. Les propriétés du système dépendent de la position de V_m et V_s par rapport à la transition. On se trouve dans le premier cas limite étudié ci-dessus si ces potentiels sont tous deux sur le palier $\rho=0$, et dans le second s'ils se trouvent sur le palier $\rho=qN$. Dans le cas intermédiaire où V_m est sur le palier de charge d'espace nulle et V_s sur le palier de charge maximale, et si les caractéristiques (σ_m, V_m) de l'interface interne restent inchangées dans la gamme de potentiels étudiée, on trouve $d\sigma_{\text{eff}}^2/dV_s = 2\epsilon qN$. Il en résulte $C_{\text{eff}} = d\sigma_{\text{eff}}/dV_s = \epsilon qN/\sigma_{\text{eff}}$, et donc $(1/C_{\text{eff}}^2)/dV_s = 2/\epsilon qN$. Cette variation est formellement analogue à une loi de Mott-Schottky, telle qu'on en rencontre aux interfaces semiconducteur- électrolyte¹⁰.

Dans le cas d'un niveau piège unique et présent dans toute l'épaisseur du film en concentration N_T indépendante de x , on peut calculer explicitement¹¹ la charge d'espace ρ en fonction de x ou $-V$. Lorsque qV_m/kT est assez grand, cette charge est uniquement due au niveau piège; si de plus $\lambda_m = kT/qF_m$ (cf. §II) est petit devant l'épaisseur L du film, ρ peut en première approximation être considérée comme nul pour $E_T < E_F$, soit $qV > qV_m - \Delta E_T$, et comme égal à qN_T pour $E_T > E_F$.

¹⁰ *Remarque:* On n'a considéré jusqu'à présent que les états d'énergie électronique dans le film, sans attention particulière à ce qui se passe à l'interface externe (charge σ_{SS} définie au §II). Les pièges électroniques situés en surface (par exemple dûs à l'adsorption) jouent pourtant un rôle essentiel dans l'établissement du champ électrique, que ce soit en solution aqueuse ou même en atmosphère sèche <5a>. Si ces niveaux sont de faible énergie, ils peuvent capter des électrons du métal (éventuellement par tunneling). Lorsque la différence de potentiel à travers le film augmente, ils se dépeuplent progressivement. La capacité différentielle C_{SS} correspondante (cf. §II) est directement reliée à la densité énergétique des états de surface $dN_{SS}(E)/dE$.

¹¹ *Exercice :* Charge d'espace due à un niveau piège

On considère maintenant le cas où les pièges, de niveau énergétique unique $E = E_c - \Delta E$, sont sous forme oxydée dans la partie externe du film ($-V$ élevé) et sous forme réduite près de l'interface interne. Cette situation se rencontre lorsque $E < E_F$ à l'interface interne et $E > E_F$ à l'interface externe. La charge d'espace correspondante varie alors de 0 à qN lorsqu'on se déplace de l'interface interne jusqu'à l'interface externe. Conformément aux résultats de l'exercice précédent, on négligera la charge électronique due aux électrons de conduction

a) expliciter les fonctions $\rho_c(V)$ et $\rho(V)$

b) écrire les équations différentielles qui déterminent $V(x)$, $\rho_c(x)$ et $\rho(x)$. Discuter la forme de leurs solutions analytiques. Écrire l'équation différentielle qui détermine $F(V)$.

d) calculer explicitement F_s , σ_{eff} et C_{eff} . Montrer que $1/C_{\text{eff}}^2 = (2/\epsilon qN)(V_s - V_s^0)$, où V_s^0 dépend des caractéristiques σ_m, V_m de l'interface interne et de celles du niveau piège. Remarquer les limites de l'analogie avec l'interface semiconducteur massif/ électrolyte, pour lequel $V_s^0 = 0$ (situation dites "de bandes plates").

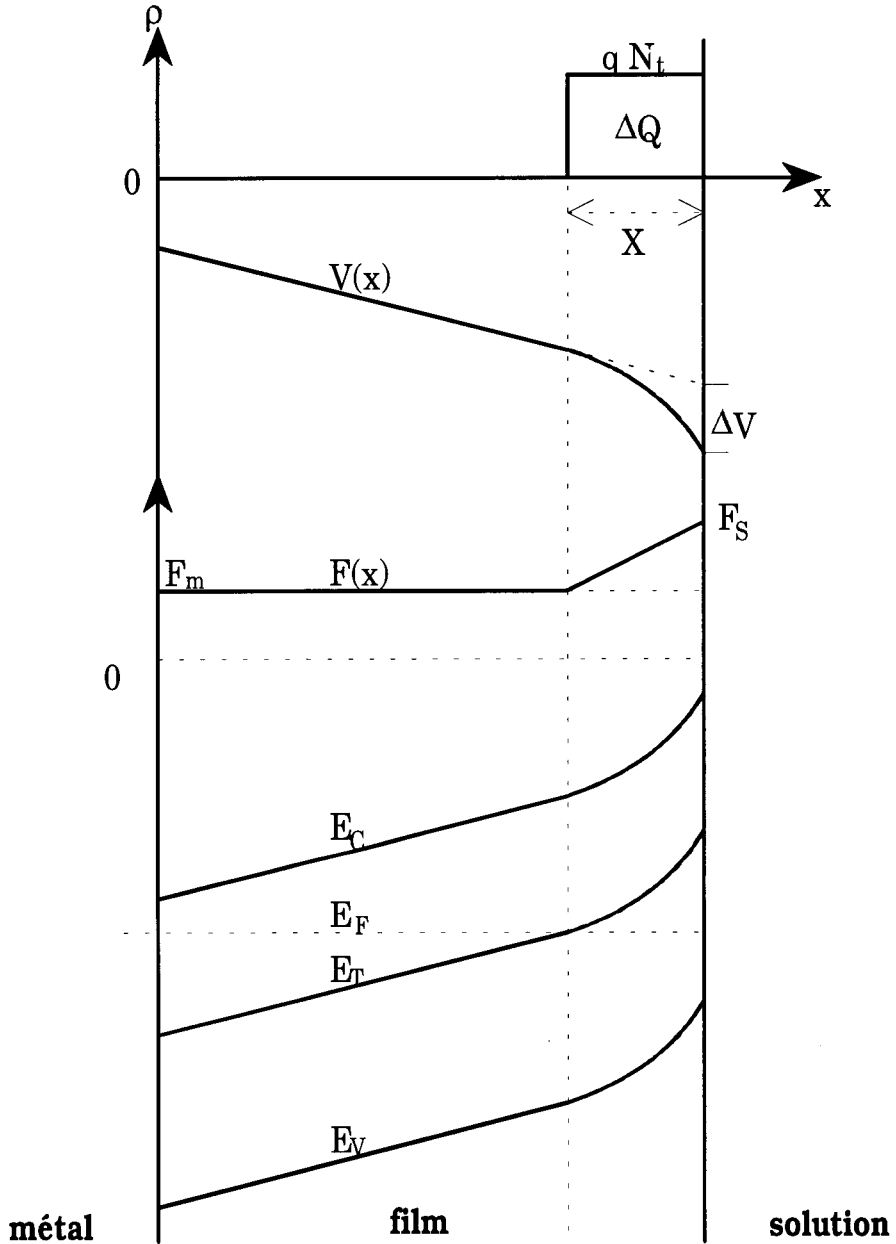


Figure 11 - Variations de la charge d'espace, du potentiel, du champ électrique et des niveaux d'énergie électronique en fonction de x , dans le cas d'un niveau piège unique et uniformément réparti, lorsque χ_m/kT et $L/\lambda_m \gg 1$. (cf texte)

soit $qV < qV_m - \Delta E_T$. Il en résulte une variation du potentiel électrique V linéaire en x dans le premier cas, parabolique dans le second et une "charge d'espace" totale $\Delta Q = qN_T \cdot X$ s'étendant sur une profondeur X (cf. Fig. 11). On montre aisément que cette charge d'espace induit une chute de potentiel supplémentaire

$$\Delta V = q(X/\lambda_D)^2/kT, \text{ où } \lambda_D = \sqrt{\frac{2\epsilon kT}{q^2 N_T}}$$

est la "distance de Debye" correspondant à la concentration N_T . On en déduit $\Delta Q = \sqrt{2\epsilon q N_T} \cdot \Delta V$, d'où une capacité "de charge d'espace" $C_{SC} = d\Delta Q/d\Delta V = \sqrt{\epsilon q N_T} / 2\Delta V$ qui obéit bien à la loi de Mott-Schottky: $1/C_{SC}^2 = 2\Delta V/\epsilon q N_T$. Dans ce cas, le "potentiel de bandes plates" correspondant à un champ constant dans tout le film et à une charge d'espace nulle ($\Delta V = 0$ et $X = 0$) est $V_s^0 = \Delta E/q$.

V.4 Chute de potentiel dans le film .

Lorsque la différence de potentiel V_s augmente à partir d'une valeur faible, les phénomènes suivants peuvent successivement se produire:

Pour des faibles chutes de potentiel, aucun piège n'est excité, et la charge d'espace dans le film est nulle. Une augmentation de V_s induit seulement une augmentation progressive de la charge σ_m à l'interface interne et du champ F_m , et peut-être aussi une augmentation de V_m .

Pour une certaine valeur de V_s , les niveaux pièges du film s'oxydent, induisant le comportement capacitif typique décrit plus haut. Dès cet instant, il y a courbure du profil énergétique $E(x)$ de chaque niveau d'énergie E dans le film, ainsi bien sûr que de la répartition des potentiels $V(x)$. Par analogie avec la théorie des semiconducteurs on dit, peut-être abusivement, qu'il y a "courbure" des bandes d'énergie.

Il est donc raisonnable de supposer que, lorsque V_s augmente, le champ dans le film croit d'abord linéairement, tant que ni états de surface ni pièges ne sont significativement ionisés, puis se stabilise à la valeur pour laquelle pièges et/ou états de surface deviennent actifs, l'augmentation de différence de potentiel étant alors absorbée par la capacité due à ces pièges et états de surface. Suivant ce modèle, le champ dans le film varierait comme la différence de potentiel totale lorsque cette dernière est inférieure à une valeur limite, puis resterait constant pour les potentiels plus élevés. Ainsi se trouveraient donc réconciliés deux points de vue opposés sur la relation entre le champ électrique et la différence de potentiel dans le film <6ac>, qui expliquent chacun des catégories distinctes de résultats expérimentaux. Comme on le voit cependant, cette discussion reste très qualitative et ne peut avoir à ce jour qu'un intérêt purement heuristique.

VI. Structure électronique.¹²

VI.1 Position du problème.

La liste des facteurs qui peuvent jouer un rôle déterminant dans les processus de rupture du film, localisée ou non, s'établit naturellement ainsi: (1) épaisseur et (2) composition, (3) structure et (4) défauts structuraux, (5) propriétés électroniques du film. Ceci justifie les travaux qui leur ont été consacrés, en particulier concernant les facteurs notés (1) à (4). Ainsi trouve-t-on dans la littérature de nombreuses études combinant électrochimie et techniques d'analyse de surface tendant à justifier la stabilité de métaux et alliages en milieu corrosif, au moyen d'arguments fondés sur l'épaisseur ou la composition du film passif. En revanche, il est encore difficile à ce jour de faire le lien entre les propriétés électroniques d'un film passif et sa résistance à la corrosion. La littérature est particulièrement pauvre dans ce domaine.

Et cependant, il n'est plus besoin de souligner l'importance d'accéder aux paramètres qui caractérisent la structure électronique du film¹³, lorsqu'on a pris soin de rappeler d'une part que ces paramètres sont les "ingrédients" des modèles de croissance/stabilité du film passif, et d'autre part que la structure électronique reflète à la fois la nature et le degré d'organisation structurale des espèces chimiques présentes dans le film : cations métalliques, anions oxygène ou impuretés ionisées ou non issues à la fois du substrat par ségrégation dans la couche et de la solution lors du processus de corrosion de l'électrode, par croissance ou dissolution¹⁴. De plus, pour que cette étude prenne tout son intérêt, il faudrait pouvoir atteindre les propriétés électroniques aux différents stades de l'histoire du film, donc in situ.

L'importance des propriétés électroniques apparaît clairement dans le cas de la dissolution anodique. En effet, le courant de dissolution à potentiel imposé s'écrit

$I_d = I_0 \exp(q\beta_d V_H/kT)$. Or I_d dépend de la répartition des potentiels entre le film et la double couche par l'intermédiaire de $V = V_s + V_H$, et donc indirectement de la structure électronique du film via V_s , puisque $V_s = V_m + V_f$.

Un certain nombre de modèles de croissance de film, issus de celui de Mott et Cabrera <7d>, supposent le champ électrique F constant dans le film ($\sigma_f = 0$) au cours de la croissance. Il en découle que lors du processus de passivation de l'électrode en milieu aqueux, l'épaisseur du film varie proportionnellement au potentiel d'électrode¹⁵, selon $L = V_f/F$. A ce jour, en dépit de l'incertitude sur

¹² Dans les paragraphes qui suivent (VI à VIII) on utilisera des notations spécifiques qui sont précisées à la fin du chapitre

¹³ largeur de la bande interdite, position du niveau de Fermi, concentration en donneurs/accepteurs ionisés, en niveaux pièges, mobilité des électrons et des trous, champ électrique F , constante diélectrique...

¹⁴ - issues du substrat, les impuretés seront principalement métalliques

- issues de la solution, ce seront soit des espèces métalliques dissoutes ayant reprecipité soit des anions de la solution

¹⁵ s'il y a ancrage des bords de bande, E_{V_s} , E_{C_s} : voir plus loin.

l'épaisseur déduite à partir de données d'ellipsométrie et de coulométrie¹⁶ par exemple, l'analyse des résultats expérimentaux disponibles semblerait valider cette hypothèse. Aucune évolution des indices de réfraction optique du film précédant la piqûre n'a pu être, semble-t-il, mise en évidence par ellipsométrie à ce jour <7e>, mais ces résultats sont controversés. Aucune modification notable (~0.1eV) du gap optique n'a été détectée à ce jour par photoélectrochimie sur des aciers inoxydables, due à une passivation en milieu chloruré <7f>. En revanche, les autres paramètres électroniques sont soit difficiles à atteindre (ϵ , μ_e ...), soit connus dans un domaine trop restreint de conditions expérimentales (E_g , N_D ...). De ce fait, on ne peut affirmer que des modifications compositionnelles et structurales en cours de croissance ne puissent pas produire une variation significative d'au moins l'un de ces paramètres électroniques dont l'effet se ferait sentir sur les propriétés de transport à la fois ioniques et électroniques¹⁷. A cet égard, il est significatif que le rendement de conversion photoélectrochimique de divers alliages métalliques passivés évolue fortement (en général, I_{ph} augmente) avec le vieillissement du film passif sous polarisation. A titre de comparaison, on peut rappeler que des variations de conductivité électronique et ionique et de champ électrique dans le film ont été mises en évidence sur des films anodiques minces de titane et de zirconium, et interprétées soit par des modifications structurales de la couche anodique, soit par l'incorporation d'impuretés issues de la solution <7g>.

Afin de justifier l'importance des propriétés électroniques vis-à-vis de la corrosion localisée, on trouve développés dans la littérature essentiellement deux types d'arguments, non encore testés à ce jour. Le premier, datant de 1982 (Sato <7h>), suppose que l'adsorption d'ions Cl^- à f/s doit se traduire, sur le plan de la structure électronique, par l'introduction de niveaux pièges dans la bande interdite du film semi-conducteur, réduisant ainsi le domaine de passivité. Le deuxième argument consiste à associer la résistance à la corrosion localisée d'un substrat métallique au type de semiconductivité, n ou p, du film qui s'y forme. Compte tenu des résultats expérimentaux disponibles et des matériaux étudiés, essentiellement des aciers industriels, c.a.d. des matériaux réels, cette analyse est sans doute encore prématurée. Mais la question posée est l'une de celles auxquelles il faut répondre : quelle est l'influence du type et du niveau de dopage sur la stabilité du film ?

Sur cette question, se greffe immédiatement une autre : la répartition des donneurs ou accepteurs d'électrons dans le film joue-t-elle un rôle déterminant dans les processus de corrosion de l'électrode ? Sato <7i> y répond d'une certaine façon

¹⁶ par coulométrie on obtient l'épaisseur en écrivant $L = Q M / zqN \rho_f$ où Q désigne la charge anodique à V,

avec M = masse molaire, ρ_f = densité du film (N = nombre d'Avogadro).

¹⁷ Lorsqu'on porte l'électrode à un potentiel V, l'équilibre électronique étant supposé atteint immédiatement, le courant initial $I_{tot} = I_f + I_d + I_e + I_{autres}$ tend "rapidement" en l'absence de redox vers $I_{tot} = I_f + I_d$. Mais à une variation du rapport I_f/I_d peut correspondre une variation de la largeur de la bande interdite, et éventuellement aussi de la position du niveau de Fermi par rapport aux bords de bande, lui-même restant fixé par la valeur du potentiel de polarisation, ce qui pourrait en théorie selon les cas soit faciliter, soit rendre plus difficile le transfert de charge électronique aux deux interfaces, mf et fs.

lorsqu'il s'intéresse à la répartition spatiale des ions chargés positivement et négativement "sur l'épaisseur du film", qui sont, à l'exclusion des protons, les ions métallique M^{+z} , hydroxyle OH^- , et oxygène O^{2-} , et les impuretés anioniques issues de l'électrolyte. Le modèle compare le film passif à une membrane sélective vis-à-vis des anions ou cations selon qu'elle favorise le transport soit anionique soit cationique à travers le film, cette sélectivité ionique étant fonction de la nature des anions incorporés au film, c'est-à-dire de la composition et du pH de la solution utilisée (borate, phosphate)¹⁸. D'après cette terminologie, un film "anion sélectif" devrait favoriser l'amorçage de la piqûre, et un film "cation sélectif" le retarder.

En résumé, voici une liste non exhaustive des questions évoquées ci-dessus auxquelles il faut encore répondre à ce jour afin d'établir une corrélation entre les propriétés électroniques des films passifs et leur résistance à la corrosion en milieu aqueux :

- i) quelle est l'influence du degré d'ordre dans le film, à courte et/ou longue distance, sur sa stabilité en milieu corrosif ?
- ii) la largeur de la bande interdite varie-t-elle de façon significative au cours de l'histoire du film formé sur un alliage métallique ? pourrait-on observer un tel effet, en parallèle avec une évolution de la stabilité du film ?
- iii) la présence d'états dans le gap est-elle ou non défavorable, vis-à-vis de la résistance à la corrosion localisée ?
- iv) la répartition spatiale de ces niveaux pièges et leur nature (pièges à électrons, à trous) jouent-elles un rôle déterminant ?
- v) Bien qu'il soit en général admis que le champ électrique dans le film est constant, en accord avec les observations expérimentales disponibles, pourrait-on mettre en évidence une variation du champ électrique, et la corréler à une évolution de stabilité de l'électrode ?

Dans la suite, on commencera par introduire un modèle de structure électronique du film qui est celui admis pour les semi-conducteurs amorphes. Puis on le justifiera en se basant sur les principaux résultats d'expériences de transfert de charge électronique (ETR), après quelques rappels portant sur le principe de la méthode. Ils permettront de valider l'opinion couramment admise selon laquelle les principaux concepts de l'électrochimie des semiconducteurs peuvent être étendus, avec précaution, aux films passifs <7c,j>. Le modèle de structure électronique présenté est minimal. Les notions de potentiel de bandes plates et de variation de charge d'espace avec le potentiel d'électrode qui s'y rapporte seront seulement évoquées. Le problème de l'ancrage du niveau de Fermi sera développé à la fin du § VII. Enfin (§ VIII), on présentera l'une des méthodes d'analyse, la photoélectrochimie, qui a permis de faire progresser la compréhension des

¹⁸ ce qui permet de définir un point d'isoselectivité par l'égalité des nombres de transport, $t_{\text{anion}} = t_{\text{cation}}$ où $t = \sigma_i / \sigma$ et $\sigma = z_i q c_i \mu_i$. Ce modèle a été testé avec un certain succès sur les films passifs formés sur Fe en milieux borate et phosphate à différents pH (8.4 - 13), où l'on a mis en évidence une corrélation nette entre le temps d'incubation de la piqûre et la sélectivité ionique du film. Pour le fer, les ions phosphates sont plus performants pour retarder l'apparition de la piqûre.

propriétés physiques des films passifs. On terminera en rappelant quelques résultats importants acquis grâce à cette technique.

VI.2 Représentation en bandes d'énergie.

A ce jour, il n'existe pas de calcul de structure électronique des oxydes de métaux ou alliages de métaux de transition (Fe-Cr, Ni-Cr, Fe-Cr-Ni...), a fortiori des couches passives pour lesquelles il faudrait en plus prendre en compte une distribution de défauts ponctuels et de sites d'impuretés. Seule a progressé la modélisation de l'interface métal/solution, dans laquelle le métal apparaît non passivé <2a>, mais aucune comparaison n'est encore possible, à notre connaissance, entre les capacités différentielles d'interface mesurées et calculées, à fréquence nulle. A défaut, sachant que la représentation en bandes d'énergie (E vs k =vecteur d'onde) tolère un certain désordre¹⁹, on utilise le modèle de bandes présenté à la figure 12a (E vs x et non E vs k), ainsi que le schéma de densité d'états $N(E)$ vs E valable pour tout matériau (depuis les alliages métalliques jusqu'aux semi-conducteurs amorphes <2b>) qui permet de visualiser simplement l'effet du désordre :

- i) queues de bandes traduisant la présence d'états localisés (\rightarrow zones hachurées sur la figure 12b ne se recouvrant pas) (les couches passives étant transparentes dans l'infrarouge et le visible), d'où
- ii) l'existence d'un seuil et d'un gap de mobilité,
- iii) la présence éventuelle de bandes d'impuretés étroites en deçà du seuil.

Dans le cas des couches passives, on peut négliger les effets d'élargissement du seuil d'absorption dûs au champ électrique <8c> ou aux transitions excitoniques en présence de champ électrique <8d> observés sur les semi-conducteurs, par rapport à ceux dûs aux états localisés. On notera que les schémas généraux de la figure 12 ont été utilisés dans les premiers modèles de croissance des couches passives par Vetter <8e> et ont largement précédé toute étude structurale.

VI.3 Mise en évidence de bandes d'impuretés à $E < E_C$ sur les couches anodiques minces.

Bien qu'il ne s'agisse pas d'un film passif, on cite l'exemple des films anodiques minces de titane (formés en milieu H_2SO_4 1M à $V < 5V/SCE$, d'épaisseur voisine de $5 V \times 2.5 nmV^{-1}$), pour les raisons suivantes :

- i) la mise en évidence expérimentale aisée d'une bande d'impuretés étroite ($\sim 0.4eV$) située à $0.9 \pm 0.2 eV$ en dessous du seuil d'absorption optique à $\sim 3 eV$, grâce à diverses spectrométries, y compris la photoélectrochimie,
- ii) dont on peut faire varier la position dans la bande interdite ainsi que la largeur ($\sim 0.3eV$) en faisant varier le degré de cristallisation du film par bombardement ionique <8f> ou par recuit thermique,

¹⁹ Le concept de densité d'états se conserve lorsque l'on passe d'un matériau cristallin à un non-cristallin. En général, si la diffusion par les défauts (structuraux, impuretés) est faible, le libre parcours moyen électronique sera "élevé" ($kL \gg 1$), et les concepts établis pour les matériaux cristallins seront encore valables.

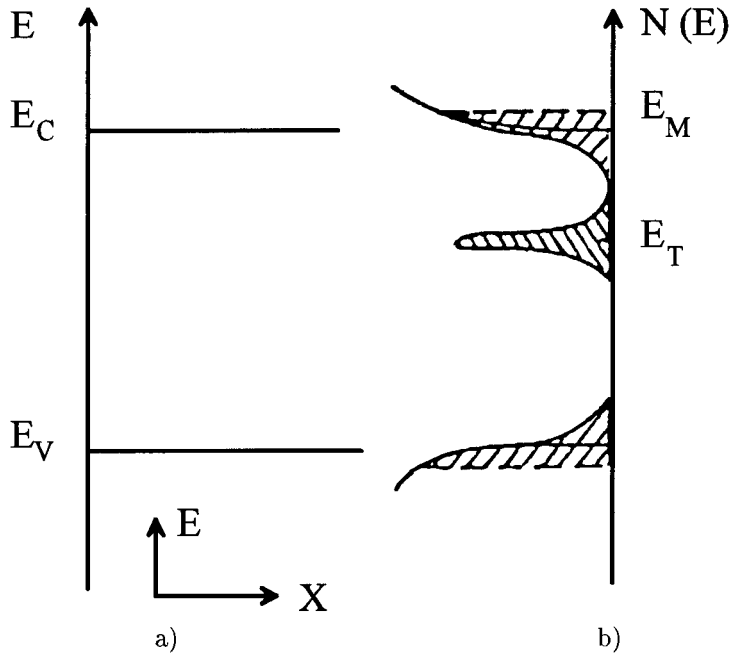


Figure 12 - Modèle de bandes (a) et densité d'états électronique en présence de défauts (b).

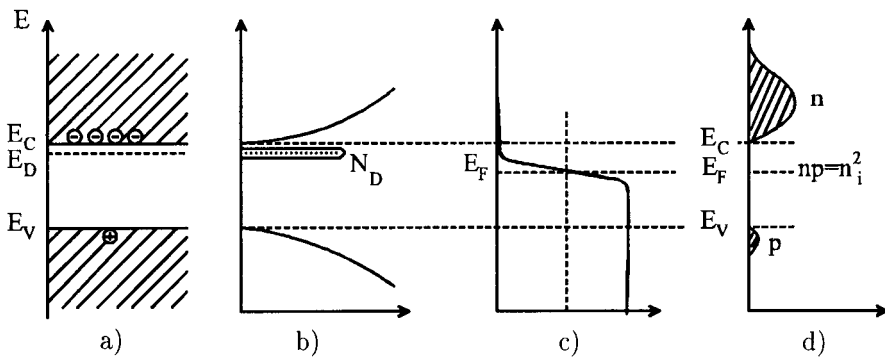


Figure 13 - De gauche à droite, on voit le diagramme de bande (a), la densité d'états (b), la fonction de Fermi (c) et la concentration en porteurs (d) en fonction de l'énergie pour un semi-conducteur de type n dont les niveaux donneurs, d'énergie E_D , sont ionisés ($E_D > E_F$).

iii) la tentative d'ajustement du spectre d'absorption optique fondée sur un calcul de structure électronique empirique²⁰ permettant de tenir compte d'une certaine densité de défauts ponctuels, introduits à *volonté* afin de reproduire les résultats expérimentaux $\langle 8g \rangle$. Cette tentative est intéressante, même si elle est contestable et ne concerne encore pour l'instant que les films anodiques, et ouvre peut-être la voie à une future interprétation moins qualitative des spectres d'absorption des couches passives.

VI.4 Densités de porteurs : en volume, en surface, et dans les états localisés.

On rappelle quelques résultats de physique des semi-conducteurs transposables aux films passifs, en se concentrant sur les semi-conducteurs de type n pour simplifier. La statistique de Fermi-Dirac et la forme de la densité d'états déterminent la population d'électrons et de trous des bandes de conduction et de valence respectivement à la température T (Kittel $\langle 8h \rangle$). La probabilité d'occupation d'un état d'énergie E est définie par $f(E) = (1 + \exp((E - E_F)/kT))^{-1}$ où E_F désigne le niveau de Fermi²¹. En se basant sur les deux hypothèses suivantes :

- i) E_F éloigné des bords de bandes, par exemple à quelques kT en dessous de E_C ($E_C - E_F \gg kT$) ce qui permet d'écrire $f(E) = \exp(-(E - E_F)/kT)$ à l'ambiante pour les électrons dans la bande de conduction,
- ii) les surfaces d'énergie $E = c^2$ sphériques dans l'espace k (masse effective isotrope), on peut calculer analytiquement le nombre total d'électrons dans la bande de conduction,

$$n = N_C \exp(-(E_C - E_F)/kT), \text{ avec } N_C = 2 \left(\frac{2\pi m k T_{amb}}{h^2} \frac{m_c}{m} \frac{T}{T_{amb}} \right)^{3/2}. \text{ De même, le}$$

nombre total de trous dans la bande de valence s'écrit $p = N_V \exp(-(E_F - E_V)/kT)$ (où $m_C \rightarrow m_V$), expressions dans lesquelles $E_C - E_F$ (resp. $E_F - E_V$) et N_C (resp. N_V) jouent respectivement le rôle d'une énergie d'ionisation et de la dégénérescence du niveau d'énergie E_C (resp. E_V)²².

Il est important de pouvoir déterminer la position du niveau de Fermi par rapport aux bandes de conduction et de valence. Sachant que dans un cristal pur (semi-conducteur exempt d'impuretés : intrinsèque) la neutralité électrique impose $n = p$, à l'aide de (2) et (4) on montre que la position de E_F varie peu avec T et qu'elle est déterminée par la structure de bandes du cristal, par l'intermédiaire du gap et des masses effectives respectives de l'électron et du trou :

²⁰ utilisant la méthode de l'équation du mouvement et l'approximation du potentiel cohérent.

²¹ On peut aussi définir E_F en utilisant une approche thermodynamique. A l'équilibre électronique, le potentiel électrochimique des électrons doit être égal dans tout le système (même s'ils ont des énergies différentes), soit $\mu_e = \mu_C = \mu_V$. De plus, on peut écrire μ_C (ou μ_V) comme somme d'un potentiel chimique "standard" et d'un terme d'entropie de mélange, soit $\mu_C = \mu_C^0 + kT \ln n/N_C$. Or d'après (1) on a aussi $E_F = E_C + kT \ln n/N_C$, ce qui montre bien que le niveau de Fermi représente aussi le potentiel électrochimique de l'électron.

²² On en déduit $np = N_C N_V \exp(-E_g/kT) = n_i^2$ (3), où n_i^2 joue le rôle de la constante de la loi d'action de masse pour la réaction $e^- + h^+ \rightarrow 0$. Pour un semi-conducteur intrinsèque, on a $n = p = n_i = p_i \propto \exp(-E_g/2kT)$ (4).

$$E_C - E_F = E_g/2 + 3/4kT \ln m_C/m_V.$$

Dans un semi-conducteur réel, contenant des impuretés, la position du niveau de Fermi est déterminée à la fois par la position de leurs niveaux d'énergie (E_D) par rapport à E_C et par la température. A basse température, les électrons sont dans les états de plus faible énergie et donc liés sur les centres donneurs et dans la bande de valence: $E_D < E_F < E_C$. A plus haute température, les donneurs s'ionisent progressivement. Il existe alors un domaine de température pour lequel la position de E_F dépend largement de la concentration en donneurs, l'ionisation intrinsèque étant négligeable. E_F passe alors au dessous de E_D (Fig. 13). On a ainsi $n = n_i + N_D \sim N_D$. En utilisant (2), il vient : $E_C - E_F = -kT \ln N_D/N_C$ (5)²³. Quand on élève la température, E_F s'éloigne de E_C : l'hypothèse de l'ionisation totale des donneurs reste correcte. Mais à partir d'une certaine température qui dépend de la concentration en donneurs, n_i n'est plus négligeable devant N_D et $n = p + N_D$.

Soit n_t la population d'un niveau localisé dont les électrons "s'équilibrent" avec ceux de la bande de conduction. Si l'on fait l'hypothèse que la statistique de Fermi-Dirac s'applique à une population d'électrons au niveau E_t , on trouve²⁴ :

$n_t = N_C \exp(-(E_C - E_t)/kT)$. Lorsqu'on polarise une jonction semi-conducteur/électrolyte (en inverse par exemple : $V > 0$), une fois établi l'équilibre électronique, le nombre d'électrons à l'interface SC/el se réduit à $n_s = n \exp(-qV/kT)$, alors que p augmente à raison de $p_s = p \exp(+qV/kT)$.

Lorsqu'on considère non plus un semi-conducteur dopé mais un film passif, dans la mesure où les hypothèses rappelées ci-dessus sont vérifiées (et elles ne sont pas toujours vérifiables), ces formules s'appliquent aux porteurs électroniques. Dans la pratique, il faut se montrer très prudent²⁵. Lorsque l'on étudie les couches passives, il est important de pouvoir combiner des modes d'investigation indépendants, par exemple des techniques électriques et électro-optiques, que l'on utilisera sur un système dont les conditions initiales et l'histoire électrochimique sont rigoureusement contrôlées. C'est en se basant sur un ensemble cohérent de résultats expérimentaux que l'on pourra valider un modèle électronique de film. Car pour ce type de système, il n'y a sans doute pas de modèle valable a priori, que le film soit ou non dans un état stationnaire. Ainsi, le modèle qui prévaudra pourra être, selon les cas, celui d'un semi-conducteur fortement dopé, celui d'un diélectrique (les porteurs libres étant concentrés aux deux interfaces métal/film

²³ Sachant que pour $m_C = m$ et $T = T_{amb}$, $N_C = 2.7 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, on voit alors que pour $N_D \sim 2.7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ la quantité $E_C - E_F \sim -25 \text{ meV}$ (-2.3×2) $\sim +0.1 \text{ eV}$.

²⁴ On utilise les définitions ci-dessus de n et de $f(E)$; on pose $a_n =$ coefficient de capture, $a'_n =$ coefficient d'émission, $N_t =$ nombre total de pièges. En égalant le taux de capture de l'électron par le piège ($a_n N_t n (1-f(E_t))$) et le taux d'émission ($a'_n N_t f(E_t)$), il vient $a_n n (1-f(E_t)) = a'_n f(E_t)$, soit encore $a'_n = n_t a_n$ avec $n_t = n (1-f(E_t))/f(E_t) = N_C \exp(-(E_C - E_t)/kT)$.

²⁵ par exemple, en ce qui concerne l'utilisation de la statistique de Fermi-Dirac pour définir le taux d'occupation des niveaux donneurs (ou accepteurs) dans les problèmes de transfert de charge électronique (ETR, voir plus loin) via des états localisés.

(m/f) et film/solution (f/s)), celui d'une membrane de perméabilité ionique variable...

On décrit brièvement dans la suite deux méthodes électriques (impédance électrique et réactions de transfert de charge électronique) et une méthode optique, toutes trois couramment utilisées.

VI.5 Courbes de Mott-Schottky.

Afin de mettre en évidence un aspect semiconducteur éventuel des couches passives, on peut étudier les variations de la capacité d'interface f/s en fonction du potentiel d'électrode, que l'on représentera sous la forme C^{-2} en fonction de V . Il s'agit d'un cas particulier de mesure d'impédance électrique, réalisée à fréquence fixe et potentiel variable et utilisée depuis fort longtemps en physique des semi-conducteurs pour obtenir le dopage et le potentiel de bande <9a,b>

Lorsqu'on s'intéresse aux couches passives, le problème consiste à choisir convenablement la fréquence et la plage de potentiel, afin d'assurer la meilleure reproductibilité des résultats :

i) Il faut s'assurer que dans la gamme de potentiel étudiée, aucune réaction électrochimique de corrosion de l'électrode ne se produit (ni dissolution anodique, ni reformation de film, ni réduction cathodique...). C'est la raison pour laquelle on "prépolarise" l'électrode dans le domaine passif, avant de commencer la mesure d'impédance en explorant la gamme de potentiel choisie par valeurs décroissantes puis croissantes ou inversement (par pas δV de qq mV) pour vérifier l'absence d'effet d'hystérésis.

ii) De même, il faut être sûr qu'à la fréquence choisie, la capacité mesurée est indépendante de la fréquence, c'est-à-dire largement supérieure aux constantes de temps des réactions d'adsorption / désorption des espèces redox présentes en solution. En pratique, on vérifie la reproductibilité des résultats dans une gamme de fréquence comprise entre quelques dizaines et quelques centaines de Hz.

On a rassemblé sur la Figure 14 quelques courbes typiques C^{-2} en fonction de V qui montrent le caractère semi-conducteur du film (en comparant Figs. 14a et 14b) et mettent en lumière certaines difficultés expérimentales (Figs. 14c et 14d). Le comportement de type Mott-Schottky d'une jonction métal/semi-conducteur (abrupte côté métal) est illustré par la figure 14a : dans ce cas "idéal" où toute la chute de potentiel est concentrée dans le semi-conducteur ($V = V_{SC}$) qui écrante la perturbation créée par l'interface en courbant (paraboliquement) les bandes sur la distance L_{SC} , les variations de capacité mesurées sont celles de la zone de charge d'espace du semi-conducteur dans la gamme de potentiel qui correspond au régime d'appauvrissement ($r_e = 0$, $r_i = N_D$). Dans ce cas on a (capacité par unité de surface):

$$C_{SC} = \frac{\partial Q_{SC}}{\partial V_{SC}} = \frac{\partial (qN_D L_{SC})}{\partial [(qN_D / 2\epsilon_{SC}) L_{SC}^2] L_{SC}} \epsilon_{SC} = \sqrt{\frac{q\epsilon_{SC} N_D}{2}} (qV_{SC} / kT - 1)^{-1/2} \quad (6)$$

d'où il résulte immédiatement que C_{SC}^{-2} varie linéairement avec V_{SC} ²⁶.

Lorsque le potentiel d'électrode atteint la valeur V_{fb} pour laquelle la charge d'espace s'annule ($Q_{SC} = 0$, $V_{SC} = V - V_{fb} = 0$, $L_{SC} = 0$), on peut montrer²⁷ que C_{SC} prend alors la valeur $C_{SC}^* = \epsilon_{SC} / \lambda_D$ où λ_D désigne la longueur de Debye (cf. § V et Sze <9a> p 369).

Dans le cas d'une jonction métal/SC, par exemple W/n-Si pour la figure 14a, (6) s'applique, prouvant ainsi (i) le caractère abrupt de la jonction côté métal, (ii) l'existence d'une courbure parabolique des bandes côté SC, (iii) qui s'annule pour V_{fb} (de même que le champ électrique : $F_{SC} = 0$). Par comparaison, on voit que sur le fer passivé en milieu borate (pH 8.4) <9c>, on observe bien un comportement de type Mott-Schottky (C^{-2} linéaire en V) mais sur une plage de potentiel réduite, de l'ordre de 500 mV : c'est une remarque générale valable pour tous les films passifs, dans les conditions expérimentales pour lesquelles des expériences semblables ont été effectuées. On peut alors conclure qu'au moins sur cette plage de potentiel, la réponse du film à la perturbation δV est purement électronique, le film réagissant en courbant ses bandes à f/s. Par ailleurs, il faut que le film atteigne une certaine épaisseur pour qu'un comportement de type Mott-Schottky soit observable ($L \sim 17 \text{ \AA}$ pour Fe dans les conditions de l'expérience rapportées par Stimming <9d>). Cette valeur ne constitue pas une limite inférieure; pour une autre électrode dans d'autres conditions expérimentales, elle pourrait être plus faible. En deçà, on observe des déviations (Fig. 14c). Le rôle de la chute de potentiel à l'interface externe (V_H) et à l'interface interne (V_m) ne peut plus être négligé. On observe également sur la figure 14d que la durée de vieillissement au potentiel de formation est un paramètre important de l'expérience : la pente de la partie linéaire du diagramme C^{-2} en fonction de V, proportionnelle au produit $\epsilon_{SC} N_D^{-1}$ varie avec la durée de polarisation <9d>. C'est bien le résultat attendu pour un film qui n'a pas encore atteint sa composition stationnaire. En effet la constante diélectrique ϵ_{SC} varie avec la composition du film (et non pas avec sa structure). Le dopage N_D n'est autre (au facteur z près) que la concentration en cations excédentaires par rapport à celle de l'oxyde stoechiométrique.

²⁶ il vient $C^{-2} = 2(\lambda_D/\epsilon)^2 (qV_{SC}/kT - 1)$, où l'on a posé $\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{SC} kT}{q^2 N_D}}$

²⁷ Dans ce cas, il faut non pas utiliser (1) mais revenir à l'équation de Poisson sous sa forme la plus générale : $\partial^2 V / \partial x^2 = -Q / \epsilon_{SC} = -q / \epsilon_{SC} (p - n + N_D - N_A)$, avec :

$N_D - N_A = n_i - p_i$ et $p - n = p_i \exp +qV/kT - n_i \exp -qV/kT$,
soit $\partial^2 V / \partial x^2 = -q / \epsilon_{SC} p_i (\exp -qV / kT - 1) - n_i (\exp qV / kT - 1)$, puis l'intégrer entre $F =$

0 (en volume) et $F = -\partial V_{SC} / \partial x$ en surface, ce qui donne

$$\int_0^F \frac{\partial V}{\partial x} d\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right) = F^2 / 2 = \left(\frac{2kT}{q}\right)^2 \left(\frac{qp_i}{2\epsilon_{SC} kT}\right) \left[(\exp -qV / kT + qV / kT - 1) + \frac{p_i}{n_i} (\exp +qV / kT - qV / kT + 1) \right]$$

et enfin utiliser la relation : $C_s = \partial Q / \partial V |_{s} = -\partial \epsilon_{SC} F / \partial V |_{s}$, alors seulement faire tendre V vers zéro.

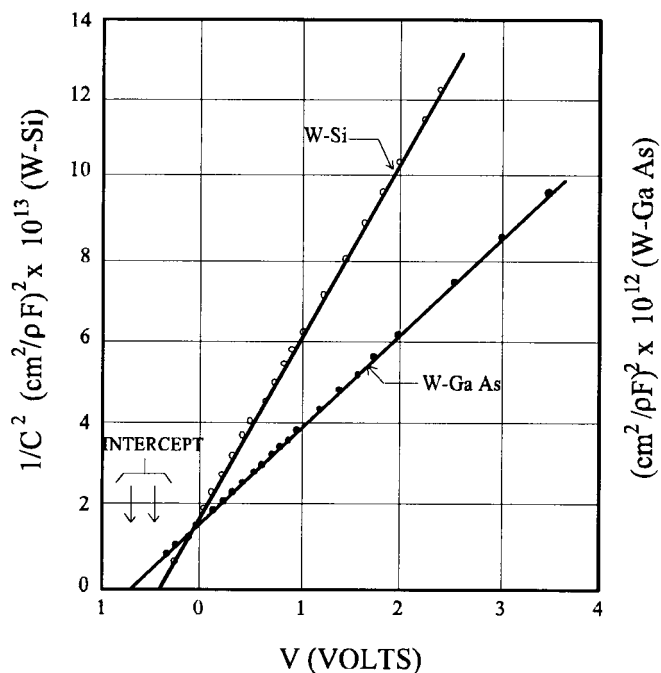


Figure 14a - Diagramme de Mott-Schottky obtenu sur une jonction métal/semi-conducteur "idéale" (W / n-Si) : abrupte côté métal, présentant une courbure de bandes parabolique côté semi-conducteur, d'après Sze p 286 <9a>.

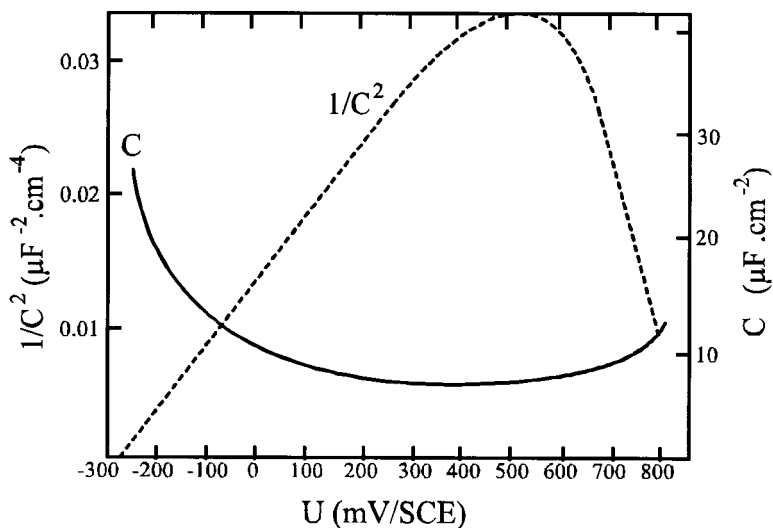


Figure 14b - Diagramme C^{-2} en fonction de V obtenu sur une électrode de fer passivée en milieu borate (pH 8.4) : une analyse de type Mott-Schottky est applicable dans la partie linéaire de la courbe, réduite à 500mV à comparer au cas de la jonction m/SC présenté sur la figure 14a, d'après Searson et coll <9c>.

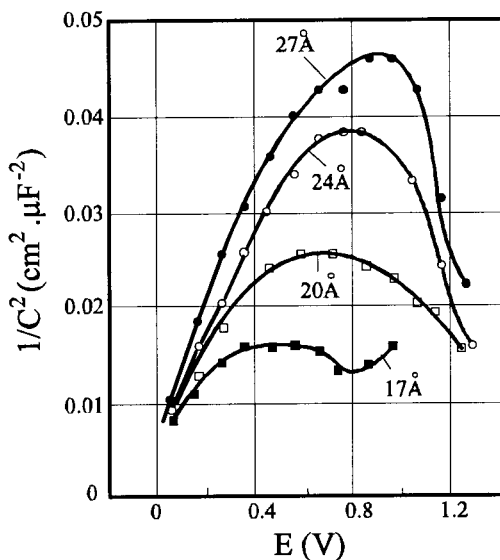


Figure 14c - rôle de l'épaisseur du film : une certaine épaisseur de film (ici $\sim 17 \text{ \AA}$) est nécessaire pour observer un comportement de type Mott-Schottky : une variation linéaire de C^{-2} avec V dans un domaine étendu de potentiel, d'après Stimming <9d>.

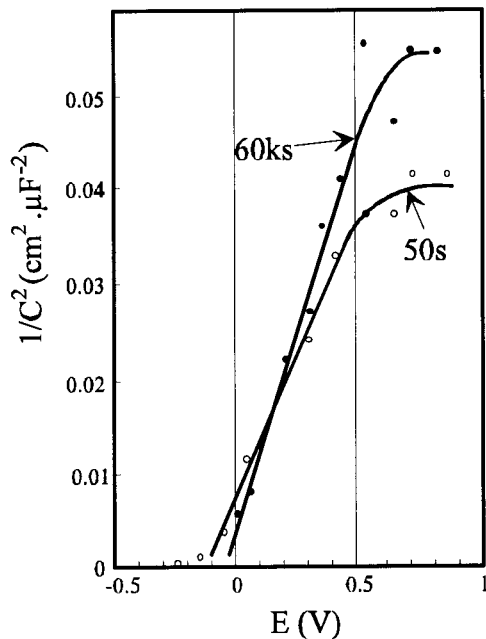


Figure 14d - rôle de la durée de polarisation, t_p , sur les courbes C^{-2} en fonction de V . Lorsque t_p augmente de 50s à 60Ks ($V_p = 1V/SHE$), la pente de la partie linéaire augmente, traduisant une modification possible du dopage du film se produisant au cours du vieillissement à V_p , d'après Stimming <9d>.

VI.6 Diagramme d'énergie de la jonction électrode passivée/solution.

Si l'on suppose que les diagrammes de Mott-Schottky peuvent en fournir une estimation correcte, la donnée de V_{fb} permet en principe de localiser les bords de bande ($E_{C,s}$, ou $E_{V,s}$) sur l'échelle des potentiels électrochimiques, puisqu'à cette valeur de potentiel (mesurée par rapport à une référence électrochimique) on a (Morrison <9e> p265): $E_{C,s} + \zeta = q(V_{fb} - V_H)$ (7), où $V_H = (p\xi_0 - pH) \times 60$ mV est indépendant du potentiel d'électrode.

On rappelle que des glissements de bandes (et donc de V_{fb}) sont attendus expérimentalement lorsque l'une des conditions suivantes est remplie : (i) variation du dopage ou accumulation de porteurs minoritaires à f/s (par exemple sous éclairage <3f>: $V_{fb} \rightarrow V_{fb} + q\delta p C_H^{-1}$), (ii) modification de l'équilibre d'adsorption des espèces redox déterminantes (autres que H^+ et OH^-), (iii) modification de la chimie de surface de la couche passive. Par ailleurs, supposant que la largeur de la bande interdite, E_g , est déterminée par une méthode optique, on peut aussi localiser $E_{V,s}$ sur le diagramme (même démarche en cas de semi-conductivité de type p).

On se place maintenant dans le cas où la densité d'états localisés est suffisamment faible pour que, sous polarisation V , le niveau de Fermi se déplace de E_F^0 à $E_F = E_F^0 - qV$ (par rapport aux bords de bandes, ici $E_{C,s}$)²⁸. A titre d'exemple, on montre sur la figure 15 un diagramme d'énergie, établi pour une interface fictive métal passivé/solution sous polarisation anodique, en respectant les ordres de grandeur possibles de ϕ , χ , N_D , $pH(pzc)$ et E_g .

Le contact m/f est supposé ohmique, la barrière de potentiel y est minimum (voir Sze p 306 <9a>). Les autres situations possibles (notamment les différents exemples de contact non ohmique (ou bloquant) en fonction de la hauteur de la barrière de potentiel à m/f) sont décrites dans un article de Gerischer <9i>. Il faut bien noter qu'en règle générale la barrière de potentiel à m/f ne peut à priori être négligée. Ainsi des résultats récents obtenus par photoélectrochimie sur des films anodiques minces d'aluminium ne peuvent s'interpréter que par un processus de photoémission des électrons au niveau de Fermi, côté métal <9j>.

Pour traiter simplement le côté solution du diagramme, on considère une solution aqueuse diluée, sans adjonction de redox, contenant des espèces chimiques (ions ou impuretés) ayant des énergies d'ionisation élevées. On peut ainsi assimiler la solution à de l'eau "pure" ne contenant que des ions H^+ et OH^- dissous. Du point de vue de ses propriétés électroniques, on fait ensuite l'hypothèse grossière que l'eau se comporte comme un isolant de gap ~ 7 eV, dont les niveaux H^+/H_2 , seuls représentés sur la figure 15, sont situés respectivement à 4.5 eV et 5.7 eV environ par rapport au vide <9k>.

Si la densité d'états localisés est suffisante, pourra se poser le problème de l'ancrage du niveau de Fermi, qui dépend de la concentration en états localisés, de

²⁸ En circuit ouvert (au potentiel d'abandon V_{ab}), on peut déduire E_F , noté E_F^0 à partir des relations établies plus haut pour les semi-conducteurs.

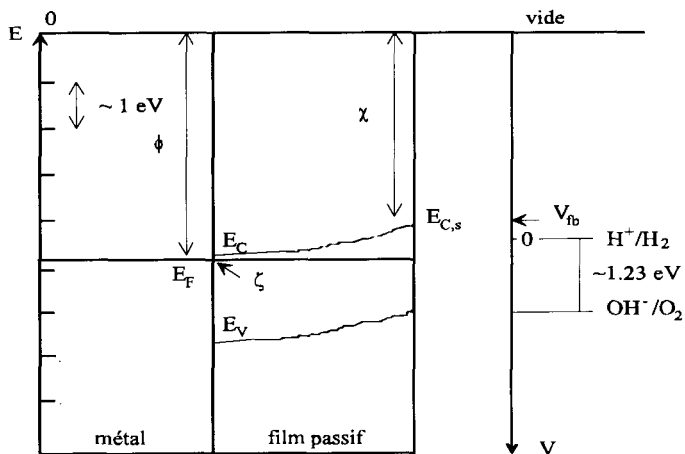


Figure 15 - Diagramme d'énergie de la jonction métal passivé/solution sous polarisation anodique, établi en utilisant les hypothèses suivantes: (i) métal : Fe ou alliage base fer de travail de sortie $\phi \sim 4.7$ eV, (ii) film passif formé dans une solution tampon de pH 9.2 : affinité électronique $\chi \sim 4$ eV, pH de Charge Nulle ~ 7.2 <9gh> d'où l'on déduit $V_H \sim 120$ mV, non représenté sur la figure, (iii) taux de dopage élevé, de sorte que E_F est proche de la bande de conduction : $\zeta = E_C - E_F \sim 100$ mV, d'où $E_{C,S} \sim qV_{fb}$ (/SHE). (iv) $E_g \sim 2$ eV, valeur proche de celles obtenues sur Fe passivé.

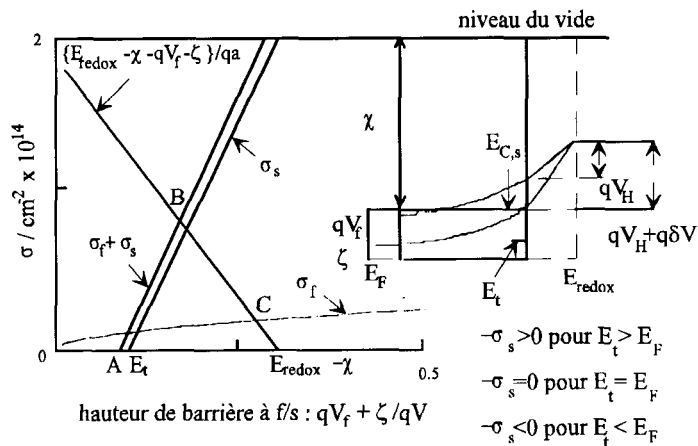


Figure 16 - Variation de la hauteur de barrière à l'interface f/s en fonction de la charge électrique dans le film (σ_f) et dans les états localisés (σ_s). Les valeurs des paramètres sont , pour σ_f : $N_D = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, $\epsilon_0 \epsilon_f = 10^{-10}$; ζ est déterminé par N_D , pour σ_s : la densité d'états pièges $n_t = 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ et leur position en énergie $E_t = 0.2 \text{ eV}/E_{C,S}$; pour la double couche : $E_{redox} - \chi = 0.3 \text{ eV}$; son épaisseur $a \sim \text{Å}$.

leur taux d'occupation et de leur répartition en énergie dans la bande interdite, comme on va le voir dans le paragraphe suivant.

VI.7 Ancrage du niveau de Fermi par les "états de surface".

Le concept d'ancrage du niveau de Fermi a été introduit pour la première fois en 1947 par Bardeen ²⁹ pour la jonction métal / semi-conducteur et adopté par la suite en électrochimie des jonctions semi-conducteur / électrolyte ²⁹. Dans ce paragraphe, on se concentre sur l'interface film/solution. Notons tout d'abord un ordre de grandeur : pour une capacité de double couche de quelques $10\mu\text{Fcm}^{-2}$, le nombre d'ions à échanger pour modifier V_H de 0.1V est de l'ordre de 10^{13}cm^{-2} .

Non seulement l'adsorption d'anions de la solution (cf. § III), mais aussi les états pièges au voisinage de la surface, dits "états de surface", vont contribuer à modifier la répartition des potentiels entre V_f et V_H . On dit qu'il y a ancrage du niveau de Fermi lorsqu'en faisant varier le potentiel d'électrode de δV , V_f reste constant (et de même la hauteur de barrière $\phi_B = qV_f + \zeta$, où $\zeta = E_C - E_F$) et que V_H "supporte" toute la variation de potentiel imposée ($V_H \rightarrow V_H + \delta V$), ou encore que les bords de bande ($E_{C,s}$, $E_{V,s}$) "glissent" de $q\delta V$ ³⁰.

On rappelle que l'interface film/solution comporte trois réservoirs de charge: la charge d'espace, la charge de surface, et la charge portée par les ions en solution. Grossièrement, on peut admettre que la position du niveau de Fermi est fixée par le réservoir qui contrôle le transfert de charge au potentiel d'électrode considéré. Soit une population d'électrons dans les états de surface pièges, mono-énergétique d'énergie E_t (ou formant une bande étroite). Il en résulte un ancrage du niveau de Fermi qui peut rester constant sur au plus environ 200 meV, lorsque en faisant varier la polarisation de l'électrode E_F atteint E_t , et y reste fixé tant que les pièges ne se sont pas vidés ou remplis (selon le sens de variation du potentiel, anodique ou cathodique) par transfert sur les espèces redox en solution ³¹. qV_H s'ajuste alors de façon à égaliser les courants anodiques et cathodiques, c'est-à-dire à annuler le courant total. La charge d'espace reste constante tant qu'il y a ancrage de E_F par les états de surface. Pour qu'il en soit ainsi, il faut au moins que la densité d'états pièges par unité de surface soit de l'ordre : $n_t \sim LN_D$, soit 10^{13}cm^{-2} pour $L=10\text{Å}$ et $N_D=10^{20}\text{cm}^{-3}$.

²⁹ où il s'agit d'un problème important, en particulier sous éclaircissement pour les jonctions semiconducteur /électrolyte, candidates à la conversion de l'énergie solaire <9m>.

³⁰ Dans le cas d'une jonction métal/semi-conducteur, on teste la hauteur de barrière à l'interface $\phi_B = \phi - \chi$, en changeant par exemple la nature du métal (c'est à dire la valeur du travail de sortie ϕ), ou encore le taux de couverture métallique sur le semiconducteur <9n>. Dans le cas de la jonction film passif/solution, il revient au même :
- de changer les espèces redox en solution déterminant E_F , soit E_{redox} , en circuit ouvert,
- ou de faire varier le potentiel d'électrode V sous polarisation.

³¹ on suppose qu'il y a en solution des niveaux donneurs ou accepteurs au voisinage de E_t .

Le diagramme présenté sur la figure 16 permet de préciser la variation de la hauteur de barrière ϕ_B ³² avec la charge d'électrode σ . On utilise les deux expressions suivantes du champ électrique à l'interface externe du film :

$$\text{d'une part,} \quad -F_{fS} = (\sigma_f + \sigma_s)/\epsilon = \sigma / \epsilon \quad (1)$$

$$\text{et d'autre part,} \quad -F_{fS} = (E_{\text{redox}} - \chi - qV_f - \zeta)/qa \quad (2)$$

qui se traduisent sur le diagramme s en fonction de f_B par une droite de pente $-\epsilon/qa$.

On suppose pour simplifier que σ_s varie comme $\sigma_s = qn_t \phi_B/E_t$, où E_t (mesuré vs $E_{C,s}$) désigne le niveau d'énergie de remplissage maximum des états de surface, de densité n_t de telle sorte que la charge de surface soit nulle ($E > E_t \rightarrow \sigma_s < 0$). Sur le diagramme σ vs ϕ_B , σ_s varie linéairement avec ϕ_B selon une droite de pente d'autant plus forte que la densité d'états de surface n_t est élevée.

On suppose ici que la charge d'espace dans la zone désertée du film passif s'écrit comme pour un semi-conducteur de type n pour lequel on suppose une courbure de

$$\text{bande parabolique}^{33} : \sigma_f = N_D L_{sc} = \sqrt{\frac{2eND}{q}} (\phi_B - \zeta/q).$$

Le triangle de sommets A, B et C sur la figure 16 permet de résumer les deux tendances suivies par f_B (ou V_f) en fonction de la valeur de σ_s :

1) ancrage total en B, solution de (1=2) pour $n_t \gg N_D L$ (par ex. $n_t \sim 10^{14} \text{ cm}^{-2}$), c'est-à-dire une hauteur de barrière indépendante de s_f et imposée par la distribution en énergie des états de surface (ici réduite à un seul niveau E_t pour simplifier), ce qui s'écrit $q\phi_B(B) \sim q\phi_B(A) \sim q\phi_B(E_t) = E_t$ car $\sigma_s = 0$ en E_t ,

2) "non-ancrage" en C, où $n_t \sim 0$, c'est-à-dire une hauteur de barrière qui "suit" les déplacements de E_{redox} sur l'axe des énergies, ce qui s'écrit aussi:

$$q\phi_B(C) \sim q\phi_B(E_{\text{redox}} - \chi) = E_{\text{redox}} - \chi$$

Expérimentalement, on peut rencontrer toutes les situations intermédiaires (dites d'ancrage partiel) suivant la densité d'états de surface et leur taux de remplissage à énergie (ou polarisation) donnée. On peut observer des effets d'ancrage du niveau de Fermi par exemple :

- sur des courbes de Tafel $\langle \eta_0 \rangle$ par l'égalisation des coefficients de transfert anodique et cathodique, β_a tendant vers $\beta_c = 0.5$ ³⁴ pour un choix particulier de redox,

- sur des courbes C^{-2} en fonction de V , par l'absence de variation de C^{-2} sur une plage de potentiel donnée, qui contraste avec la dépendance linéaire en V attendue

³² l'abaissement de la barrière par le potentiel image est considérée comme négligeable (voir Sze <9a> p271).

³³ $V(x) = (qN_D/2\epsilon)(x-L_{sc})^2$.

³⁴ La passivation ayant un effet redresseur sur la jonction métal passivé/solution, lorsque les porteurs majoritaires sont les électrons, on observera $I_e = I_0 (\exp-qV/kT - 1)$, soit $\beta_c = 1$ et $\beta_a = 0$. Sur les courbes de Tafel (voir paragraphes suivants), l'ancrage du niveau de Fermi se traduirait par: $\partial V/\partial \ln I = 2kT/zq$ pour les deux branches, soit par "une certaine métallisation" de l'électrode passivée. On rappelle en effet que dans le cas de l'interface métal non passivé/solution, la chute de potentiel est entièrement supportée par la double couche (un champ ne pouvant pénétrer à l'intérieur d'un conducteur).

lorsque la chute de potentiel est supportée par le film et la courbure des bandes parabolique (Morrison <7j> p168).

VII. Transfert de charge électronique.

Une preuve du caractère semi-conducteur des couches passives, par exemple formées sur le fer et ses alliages (mais aussi les métaux nobles : or, platine...), ou de certaines couches anodiques minces (condition sine qua non, sinon elles seront isolantes, comme le sont les couches anodiques de tantale, niobium, zirconium), a été apportée par l'étude des réactions de transfert de charge électronique (ETR) à l'interface fs. On les observe soit en utilisant les redox naturels des solutions aqueuses ($H^+/H_2 : 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$; $H_2O/O_2 : H_2O \rightarrow 1/2O_2 + 2H^+ + 2e^-$), soit par addition de redox en solution dont les potentiels standards, E_{redox} vs. SHE, s'échelonnent sur une plage de potentiels dans le domaine de passivité du matériau, de façon à sonder la densité d'états sur une largeur $\sim E_g/q$ si possible, au moins tant que la bande interdite ne dépasse pas 3 eV, ce qui est le cas pour les couches passives des métaux de transition ³⁵ : par exemple +0.52V pour $Fe(Cn)_6^{3-}/Fe(Cn)_6^{4-}$, +0.68V pour $Fe^{2+/3+}$, +1.46V pour $Ce^{3+/4+}$...

VII.1 Principe de la méthode.

On se base sur un modèle phénoménologique utilisé en électrochimie des semiconducteurs <10a>. Ainsi pour un film dont la structure électronique s'apparente à celle d'un semi-conducteur désordonné, le courant électronique, I_e , a quatre composantes, deux se rapportant aux réactions de transfert via la bande de conduction selon $Ox+e^- \rightarrow Red$, deux se rapportant aux réactions de transfert via la bande de valence selon $Ox \rightarrow Red+h^+$, ainsi que le montre la figure 17. Par un raisonnement de cinétique électrochimique, on écrit :

- le courant cathodique d'électrons via la bande de conduction:

$$I_{c,e} = q C_{Ox} n_s k_{c,e} \exp(-E_{c,e}/kT) \quad (1),$$

- le courant anodique de trous via la bande de valence:

$$I_{a,h} = q C_{Red} p_s k_{a,h} \exp(-E_{a,h}/kT),$$

expressions qui dépendent respectivement du potentiel par le biais de p_s et n_s , mais aussi de la constante de réaction k (voir plus loin), et dans lesquelles $E_{a,h}$ et $E_{c,e}$ jouent le rôle d'une énergie (libre) d'activation.

On obtient de même les deux autres composantes du courant I_e :

- le courant cathodique de trous via la bande de valence:

$$I_{c,h} = q C_{Ox} n_v k_{c,h} \exp(-E_{c,h}/kT),$$

- le courant anodique d'électrons via la bande de conduction:

$$I_{a,e} = q C_{Red} p_c k_{a,e} \exp(-E_{a,e}/kT).$$

Si l'on ignore k , elles sont grosso modo indépendantes du potentiel et constantes, car n_v , désignant la population d'électrons de la bande de valence, est constant : $n_v \sim N_v$. De même $p_c \sim N_c$.

³⁵ au delà, pour des couches d'oxyde anodique isolantes, on ne testera plus par ETR que le voisinage des bords de bande de conduction ou de valence.

Afin d'expliciter la dépendance de I_e en fonction de la distribution des niveaux d'énergie électroniques accessibles dans les deux phases (film-solution), sans autre hypothèse sur le mécanisme de transfert, on peut réécrire (1) sous la forme :

$$I_{c,e} = q C_{Ox} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} N(E) f(E) k(E, E') W(E') dE dE' \quad (1')$$

$W(E')$ désigne la probabilité d'occupation du niveau E' en solution. $k(E', E)$ est proportionnel à la probabilité de transition électronique entre E et E' . L'écriture (1') permet d'introduire le principe de Franck-Condon selon lequel le transfert électronique est le plus favorable lorsque $E=E'$, fondé sur l'argument que la fréquence caractéristique des électrons est grande ($\sim 10^{13}$ sec ou 0.02 eV) vis-à-vis de celle des ions et molécules du solvant. L'électron est donc découplé du reste du système pendant la durée du transfert, qui se produit à énergie électronique constante.

Des fluctuations de polarisation du solvant autour de l'ion qui va réagir permettent d'amener celui-ci de la configuration Ox à celle Red qu'il va acquérir par capture de l'électron au moment du transfert³⁶. On estime l'écart en énergie entre les niveaux Ox et Red, dite énergie de réorganisation E_R , en se basant sur la différence d'énergie de polarisation du solvant interagissant avec l'ion entre les configurations Red et Ox. On suppose la probabilité $W(E)$ gaussienne, centrée sur $E_{redox} \pm E_R$ selon que l'on considère les espèces oxydées ($E_{redox} + E_R$) ou réduites ($E_{redox} - E_R$) en solution. On pourrait aussi prendre une loi de Boltzmann, qui sera d'ailleurs utilisée plus loin. (1') devient :

$$I_{c,e} = \frac{q C_{Ox}}{(4\pi \cdot kT \cdot E_R)^{1/2}} \int_{E_{cs}}^{\infty} N(E) f(E) k(E) \exp \left[-\frac{(E - E_{redox} - E_R)^2}{4kT \cdot E_R} \right] \quad (1'')$$

où l'intervalle d'intégration se réduit à $[E_{C,s}, +\infty]$, pour un transfert cathodique via la bande de conduction. On obtiendrait de même $I_{a,h}$ en remplaçant $f(E)$ par $1 - f(E)$, C_{Ox} par C_{Red} et en intégrant sur la plage $[-\infty, E_{V,s}]$ ³⁷. La décroissance rapide de $f(E)$ au delà de $E_{C,s}$, combinée à une variation supposée lente de $N(E)$ et de $k(E)$ dans le même domaine, permet d'approximer (1'') par la valeur de l'intégrant à sa borne inférieure, soit

$$I_{c,e} = q C_{Ox} \left[\frac{kT}{4\pi E_R} \right]^{1/2} k(E_{C,s}) n_s \exp \left[-\frac{(E_{C,s} - E_{redox} - E_R)^2}{4kT \cdot E_R} \right] \quad (1''')$$

On suppose alors vérifiée l'inégalité $E_R \gg |E_{C,s}(V) - E_{redox}|$. En se référant aux paragraphes ci-dessus, on suppose également que toute variation de potentiel $V \rightarrow V + \delta V$ se répartit entre le film (δV_f) et la double couche (δV_H), ce qui implique un déplacement du bord de bande $E_{C,s}^0 \rightarrow E_{C,s}(V) = E_{C,s}^0 - qdV_H$. (1''') se réduit à :

³⁶ c'est-à-dire "d'activer le système ion+solvant/électrode", qui reste "figé" (du point de vue position et impulsion) pendant la durée du transfert.

³⁷ pour $I_{a,e}$ dans (1''), remplacer : C_{Ox} par C_{red} , $(E_{redox} + E_R)$ par $(E_{redox} - E_R)$, et intégrer sur $[E_{C,s}, +\infty]$. Pour $I_{c,h}$ dans (1''), remplacer : $f(E)$ par $1 - f(E)$, et intégrer sur $[-\infty, E_{V,s}]$

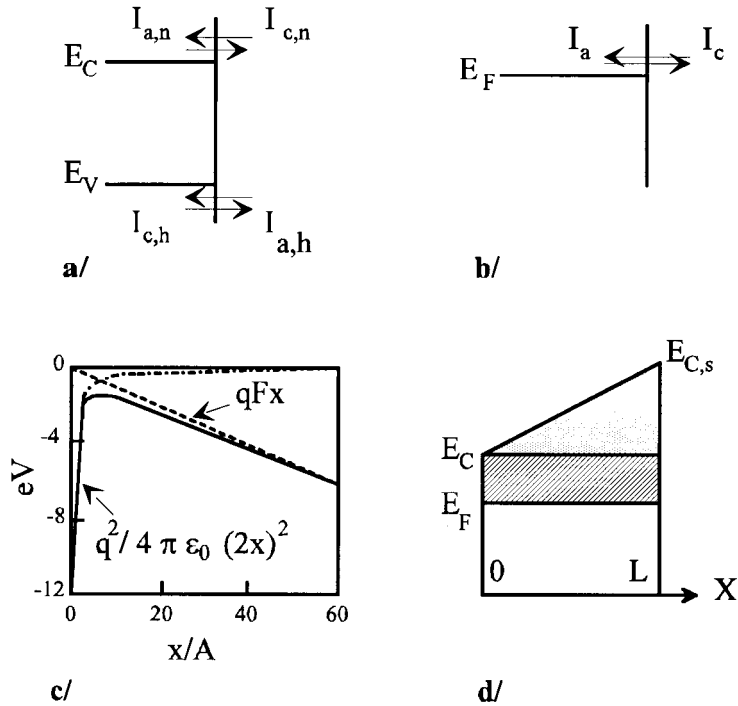


Figure 17 - Schémas montrant les courants d'électrons et de trous pour l'interface métal passivé/solution (a) et pour l'interface métal non passivé/solution (b); la barrière de potentiel à l'interface métal non passivé/solution (c) et celle correspondant à la charge d'espace du film d'épaisseur L sous polarisation anodique (d).

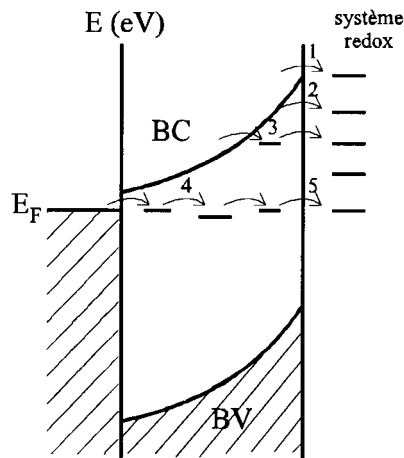


Figure 18 - Processus de transfert de charge électronique à travers un film semi-conducteur de type-n, par effet tunnel inélastique (i), ou résonant (ii).

$$I_{c,e} = I_{c,e}^0 \frac{n_s}{n_s^0} \cdot \exp -q\delta V_H/2kT. \text{ De même } I_{a,e} = I_{a,e}^0 \exp q\delta V_H/2kT.$$

Si de plus $C_{OX} = C_{Red}$, alors $I_{c,e}^0 = I_{a,e}^0 = I_e^0$ et le courant total transféré via la bande de conduction s'écrit ³⁸ :

$$I_e(\delta V) = I_{a,e} - I_{c,e} = I_e^0 \left(\exp q\delta V_H/2kT - \frac{n_s}{n_s^0} \exp -q\delta V_H/2kT \right). \text{ Par un calcul}$$

similaire, on obtient les deux composantes du courant de transfert via la bande de valence :

$$I_{a,h} = I_{a,h}^0 \frac{p_s}{p_s^0} \exp q\delta V_H/2kT, \text{ et } I_{c,h} = I_{c,h}^0 \exp -q\delta V_H/2kT. \text{ Il vient :}$$

$$I_h(\delta V) = I_{a,h} - I_{c,h} = I_h^0 \left(\frac{p_s}{p_s^0} \exp +q\delta V_H/2kT - \exp -q\delta V_H/2kT \right), \text{ qui satisfait}$$

également $I_h(0) = 0$.

Comme on l'a vu précédemment, $\frac{p_s}{p_s^0} = \exp(q\delta V_f/kT) = \exp q(\delta V - \delta V_H)/kT$.

On pose alors : $\delta V_H/2 = \beta_c \delta V$ et $\beta_a = 1 - \beta_c$, ce qui permet d'écrire immédiatement $I_h(\delta V)$ et $I_e(\delta V)$ sous la forme habituelle :

$$I_h(\delta V) = I_h^0 \left\{ \exp[q(1 - \beta_c)\delta V/kT] - \exp-(\beta_c \delta V/kT) \right\} \text{ via la bande de valence,}$$

$$I_e(\delta V) = I_e^0 \left\{ \exp(\beta_c \delta V/kT) - \exp-[q(1 - \beta_c)\delta V/kT] \right\} \text{ via la bande de conduction}$$

où l'on voit que le traitement approximatif ci-dessus, obtenu en découplant côté film et côté solution (en utilisant le produit des probabilités d'occupation dans les deux phases) et en utilisant une distribution gaussienne pour les états en solution conduit à une somme des coefficients de transfert égale à un : $\beta_a + \beta_c = 1$. Pratiquement, on utilise l'une ou l'autre expression en fonction du potentiel standard du redox utilisé.

La différence entre électrodes métallique et passivée tient à la distribution des états d'énergie électroniques qui contribuent au courant d'échange, répartis symétriquement de part et d'autre du niveau de Fermi, à raison de $kT D(E_F)$ pour une électrode métallique nue, s'étendant au delà de E_F jusqu'au bord de la bande de conduction pour une électrode passivée. Pour une électrode métallique non passivée³⁹, la chute de potentiel étant entièrement supportée par la double couche, on a nécessairement $\delta V_H = \delta V$, les coefficients de transfert anodiques et cathodiques valent donc tous les deux 1/2 : $\beta_a = \beta_c = 1/2$.

³⁸ et donc $I_e(0) = 0$, en accord avec le principe du bilan détaillé.

³⁹ Pour une électrode métallique non passivée, seuls les électrons dont les niveaux d'énergie sont au voisinage de E_F , à $\pm kT$, vont contribuer à I_e en nombre $2 \times 2kT N(E_F)$. Les 4 composantes du courant électronique que l'on obtiendrait sur l'électrode métallique passivée se réduisent ici à deux, $I_{c,e}$ et $I_{a,e}$ (voir figure 6.b). Pour les obtenir, il faut tout d'abord remplacer $E_{C,s}$ par E_F , n_s par $N(E_F)$ dans (1^m), puis utiliser C_{Red} et $E_{redox} - E_R$ pour $I_{a,e}$ et utiliser C_{OX} et $E_{redox} + E_R$ pour $I_{c,e}$.

On peut mettre en évidence la dépendance en potentiel de la constante de réaction k , en faisant l'hypothèse que le transfert électronique s'effectue principalement par effet tunnel élastique, à travers la barrière de potentiel due⁴⁰ :

(i) à la double couche, valable pour une électrode métallique passivée ou non, qui résulte de la somme des contributions de signes opposés du potentiel image ($-q/4x$ pour une charge ponctuelle q à la distance x de f/s) et de la chute de potentiel dans la double couche (qF_H/x , supposée varier linéairement avec la distance tant que $F_H = \text{cte}$, en l'absence d'espèces adsorbées à f/s). Elle prend la forme schématisée sur la figure 17c, que l'on peut décomposer en somme de rectangles pour se ramener à un problème résolu de mécanique quantique. (ii) au film passif que l'on peut représenter comme somme d'une barrière rectangulaire définie par la hauteur de barrière à m/f (ζ) et l'épaisseur du film (L) et d'une barrière trapézoïdale déterminée par la position des bords de bande de conduction à f/m et f/s (figure 17d).

Pour un film d'épaisseur L la probabilité de transfert par effet tunnel élastique <10b> s'écrit alors:

$$T(L, \Delta E) = \exp -4\pi/h \int_0^L dx \sqrt{2m\Delta E(x)} \sim \exp -4\pi/h L \left[\Phi_B + q(V - V_{eq}) / 2 \right],$$

où $\Delta E(x)/q = \phi_B + (V - V_{eq})x/L$. On peut alors poser $k(E) = T(L, \delta V_p)$

Schmickler et Ulstrup <10c> ont mis en évidence une transition continue d'un comportement métallique à un comportement semiconducteur, en faisant croître l'épaisseur (de la monocouche $\sim 4\text{\AA}$ à 40\AA) du film et la hauteur de barrière, en calculant la probabilité de transfert par effet tunnel élastique cohérent⁴¹. Il existe d'autres mécanismes de transfert de charge électronique, schématisés sur la figure 18, par effet tunnel : i) inélastique (assisté par les vibrations thermiques du réseau), ou ii) résonant, c'est-à-dire "par étapes" faisant intervenir des niveaux d'énergie localisés. Ils contribuent à modifier l'allure des courbes de Tafel, soit l'amplitude du courant d'échange soit la dépendance en potentiel. On en décrit un exemple simple ci-dessous.

⁴⁰ Cependant, on peut montrer que l'hypothèse consistant à décrire le processus de transfert électronique total se produisant à une électrode métallique passivée comme la résultante de deux réactions en série, à travers la double couche et le film, conduit à des valeurs de coefficient de transfert très éloignées de l'observation expérimentale, soit $I_c = I_{0,f} \exp(-\beta_{c,f} V_f)$, $I_c = I_{0,e} \exp(-\beta_{c,H} V_H)$ avec $V = V_f + V_H$.

Le coefficient de transfert cathodique apparent s'écrirait alors, $\beta_c = \partial \ln I_c / \partial V|_T = -\beta_{c,f} \beta_{c,H} / (\beta_{c,f} + \beta_{c,H})$ avec $\beta_{c,f} + \beta_{c,H} = 1$. Et de même pour β_a en utilisant $\beta_{a,f}$ et $\beta_{a,H}$, reliés par $\beta_{a,f} + \beta_{a,H} = 1$.

En supposant le transfert dans la double couche inchangé par rapport à l'électrode nue, soit $\beta_{c,H} = \beta_{a,H} = 0.5$, il vient $\beta_{c,f} = 0.5$, et $\beta_c = 0.25$, c'est-à-dire une valeur très en dessous de celles obtenues expérimentalement sur électrode passivée, quelle que soit la surtension appliquée. Aucune combinaison de valeurs ne peut reproduire les tendances observées expérimentalement.

⁴¹ (cohérent = en l'absence de couplage électron-phonon) en utilisant la théorie de la réponse linéaire et le formalisme de l'hamiltonien de transfert en seconde quantification.

VII.2 Principales observations.

Le caractère semiconducteur des films passifs est en partie fondé sur les observations expérimentales suivantes, effectuées sur Fe passivé en milieu tampon borate de pH 8.4 <10d>: (i) faible courant d'échange, I_0 , par comparaison avec une électrode de platine, (ii) asymétrie des coefficients de transfert anodique et cathodique. On a vu précédemment qu' idéalement $\beta_a = \beta_c \sim 0.5$ pour un métal.

Une analyse fine des courbes de Tafel met en évidence d'autres différences de comportement selon que l'électrode métallique est passivée ou non, dont ne peut rendre compte un modèle de transfert par effet tunnel élastique <10e>: (i) le non-recoupement des courbes anodique et cathodique à surtension nulle, soit une courbure vers le bas de la branche anodique à faible surtension, (ii) la somme des coefficients de transfert $\beta_c + \beta_a$ largement inférieure 1, (iii) une courbure vers le haut de la branche cathodique surtout aux surtensions élevées. Par exemple, $\beta_c=0.4$ et $\beta_a = 0.2$ à 0.3V/SHE pour un film de 17 Å d' épaisseur formé sur Fe passivé en milieu borate de pH 8.4.

VII.3 Influence de niveaux d'impuretés sur les courbes de Tafel.

Un calcul grossier permet de mettre en évidence la contribution des états d'énergie localisés à l'allure des courbes $\ln |I|$ vs. $\delta V = V - V_{eq}$. On considère un processus de transfert électronique, de l'électrolyte vers le métal substrat, par effet tunnel, en deux étapes utilisant un niveau piège situé au centre de la barrière de potentiel due au film^{10f}. La densité de courant cathodique s'écrit :

$$i_c(\delta V) = A \int d(\Delta E) T(\Delta E) [1 - f(\Delta E)] \exp[(q\delta V - \Delta E) / 2kT],$$

où le niveau d'énergie de l'électron, ΔE , est ramené au niveau de Fermi du métal (E_F), et $T(\Delta E)$ prend la forme simple $T(\Delta E) = L \delta(\Delta E - E_t)$. On a fait choix d'une valeur du coefficient de transfert de 0.5, par commodité. On a évité de considérer comme gaussienne la distribution des niveaux d'énergie en solution, ce qui introduirait une courbure sur les courbes de Tafel et masquerait l'effet de courbure imputable aux états localisés, sans rien ajouter à la démonstration.

En supposant que la chute de potentiel est entièrement supportée par le film, et qu'il y règne un champ électrique constant ($F=cte$), l'application d'une surtension dV se traduit par $E_F = E_F^0 - q\delta V$ pour le niveau de Fermi et $E_t = E_t^0 + q\delta V/2$ pour le niveau piège situé au centre de la barrière (Fig. 7.3). Il vient :

$$I_a(\delta V) = A \Lambda [1 - f(E_t^0 + q\delta V/2)] \exp[(q\delta V - 2E_t^0) / 4kT]$$

$$I_c(\delta V) = A \Lambda f(E_t^0 + q\delta V/2) \exp[(2E_t^0 - q\delta V) / 4kT]$$

d'où il résulte immédiatement que la présence d'un piège en E_t^0 se traduit par :

- une diminution de pente de l'une des courbes de Tafel en fonction du signe de E_t^0 , aux faibles surtensions, observable sur $\ln |I_a|$ si $E_t^0 < 0$, et $\ln |I_c|$ si $E_t^0 > 0$,
- l'ouverture d'une bande interdite de largeur E_t^0 / kT , à surtension nulle ($\delta V = 0$),

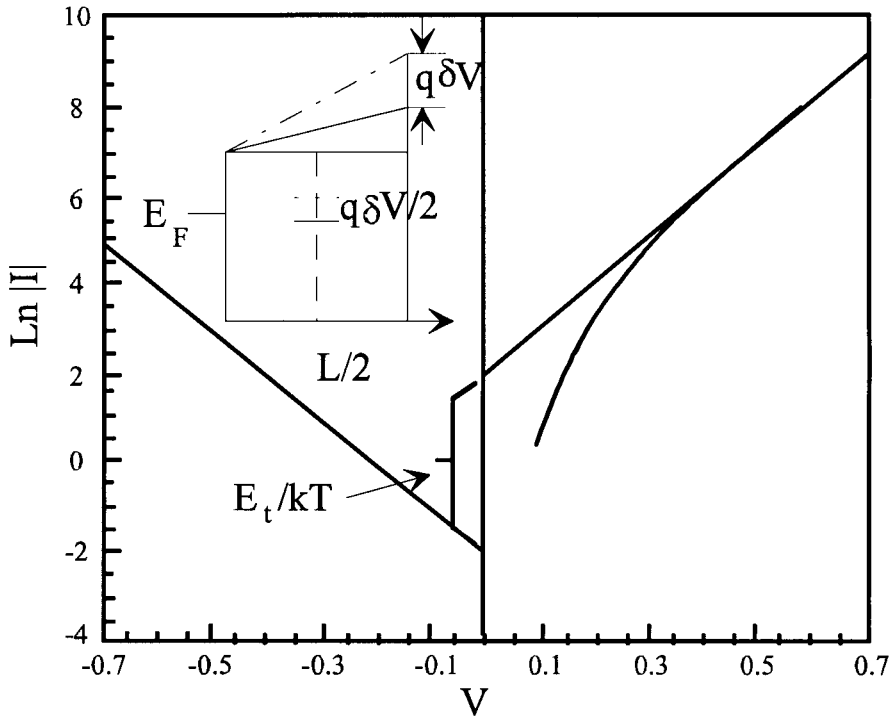


Figure 19 - Courbes de Tafel calculées en supposant un processus de transfert de charge électronique via un état localisé d'énergie E_t (rapportée à E_F) en $L/2$.

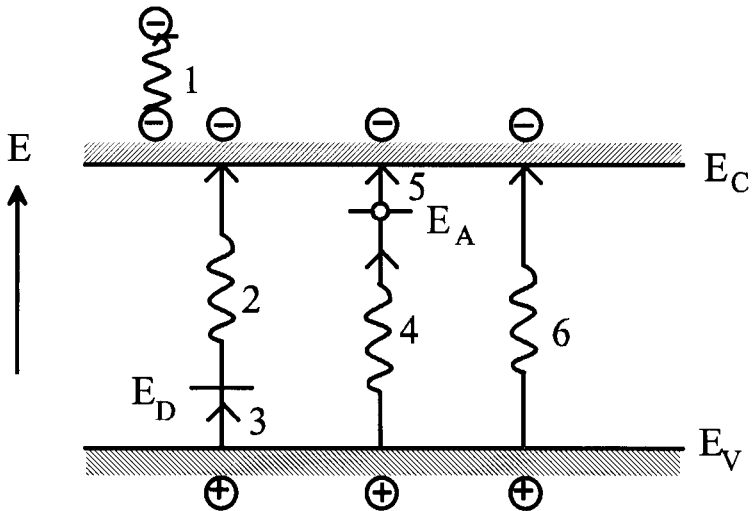


Figure 20 - Différents types de photo-transitions possibles dans un film semi-conducteur de type-n.

visibles sur le schéma de la figure 19, que ne peut prévoir un transfert par effet tunnel élastique, où l'on a choisi à titre d'exemple $E_t^0 = -0.1\text{eV}$.

VIII. Photoélectrochimie.

Historiquement, l'étude photoélectrochimique des films passifs est dérivée de l'étude des jonctions semi-conducteur / électrolyte sous illumination qui s'est développée dans la décennie 70-80 pour améliorer les performances des photoélectrodes adaptées pour la conversion de l'énergie solaire par voie électrochimique.

Cette technique parfois encore controversée s'avère à l'examen une bonne méthode d'étude des couches passives et la plus fructueuse et la moins coûteuse parmi celles disponibles à ce jour. Ses avantages sont les suivants :

- 1) elle donne accès aux propriétés optiques et électroniques du film au prix d'un travail d'interprétation utilisant "un modèle minimal de film" .
- 2) elle permet de travailler in-situ, et de sonder l'électrode métallique dans tout le domaine passif, à travers une "couche de solution macroscopique", puisque transparente dans le visible.
- 3) elle est également facile à mettre en oeuvre.

VIII.1 Principe de la méthode.

L'éclairement de la surface en lumière monochromatique produit une paire électron-trou selon un processus d'excitation et avec une durée de vie (t) qui dépendent tous deux de la nature du matériau :

- dans un conducteur, on excite les électrons à $E_F (\pm kT)$, mais la paire se recombine immédiatement.

- dans un semi-conducteur parfait, on observe des transitions électroniques directes, "bande à bande" ($E_V \rightarrow E_C$) pourvu que la longueur d'onde d'éclairement soit telle que $hc/\lambda > E_g^{\text{opt}}$, seuil d'absorption optique (<8b> p275), en principe abrupt, visible

sur les spectres de rendement $I_{ph}(hv)/q\phi_0(hv)$ vs hv . La création de paires électrons-trous se fait suivant la réaction $hv \rightarrow h^+ + e^-$, avec un taux de création en x égal à $\phi_0 \exp(-\alpha x)$, où ϕ_0 désigne spectre de la lampe. Le processus de recombinaison, également direct, bande à bande, permet de définir une durée de vie égale pour l'électron et le trou, $\tau = (c_r n_0)^{-1}$. En effet dans ce cas, autant d'électrons que de trous se recombinent, en nombre $c_r n p$ sous ($c_r n_0 p_0$ hors) éclairement où c_r est la probabilité de recombinaison élémentaire et $n = n_0 + \delta n$ ($p = p_0 + \delta p$). Le nombre de trous $h^+(\delta p)$ ou d'électrons $e^-(\delta n = \delta p)$ créés sous éclairement obéit à $\delta n / \tau = c_r n p - c_r n_0 p_0$ d'où $\tau = 1 / c_r (n_0 + p_0 + \delta n) \approx 1 / c_r n_0$ pour un semiconducteur de type n ($n \gg p, n \gg \delta n$).

- dans un semiconducteur désordonné de type n, dont la densité d'états présente des états localisés à E_t , les transitions sont soit directes ($E_V \rightarrow E_C$), soit indirectes avec la participation d'un niveau piège, selon les processus (1) transition ($E_t \rightarrow E_C$) par

absorption d'un photon $h\nu < E_g^{\text{opt}}$, suivie de la capture d'un électron par le piège par excitation thermique ($E_V \rightarrow E_T$), ou bien (2) transition ($E_V \rightarrow E_T$) par absorption d'un photon, puis ionisation thermique des électrons qui les fait passer des niveaux pièges à la bande de conduction ($E_T \rightarrow E_C$) $< 10a >$. On montre également sur la figure 20 une transition intra-bande, seul mécanisme possible sur les métaux non passivés, si l'on exclue le cas des porteurs piégés dans la couche d'adsorption à l'interface métal/solution. En se basant sur le processus de recombinaison le plus efficace, via les pièges, on peut montrer que la durée de vie de l'électron s'écrit, $\tau = (a_n N_T)^{-1}$ dans laquelle la densité de pièges remplace pour un semiconducteur désordonné celle des porteurs libres qui déterminait la durée de vie du photoporteur dans le matériau parfait.

Dans un film passif, qui s'apparente, pour ses propriétés électroniques, à un semiconducteur désordonné, transitions électroniques et durée de vie des photoporteurs sont donc celles énoncées ci-dessus. Comme pour un semiconducteur, la séparation de la paire $[e-h]$ et le transport des photoporteurs aux interfaces, m/f pour l'électron, f/s pour le trou, sont assurés par le champ électrique F qui règne dans le film. La concentration électronique instantanée en x obéit à:

$$\partial n / \partial t = \phi_0 \alpha \exp -\alpha x - (n - n_0) / \tau + D \left[\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} - qF / kT \cdot \frac{\partial n}{\partial x} \right]$$

et de même pour les trous. En supposant (i) que les termes de diffusion et de migration ne contribuent pas au photocourant en raison de la faible épaisseur du film, c'est-à-dire que le transport n'est pas l'étape limitante et (ii) que l'expulsion des porteurs à m/f ou f/s est trop rapide pour qu'ils puissent se recombinaison, on devrait alors mesurer un photocourant I_{ph} identique à celui initialement produit, soit

$$I_{ph} = q \int_0^L \frac{\partial n}{\partial t} = q \phi_0 (1 - R_g) (1 - \exp -\alpha L) (1 + R_{mf} \exp -\alpha L) \quad (1)$$

où l'on a tenu compte des coefficients de réflexion à f/s (R_{fs}) et m/f (R_{mf}). En les négligeant et à la limite $L \ll \alpha^{-1}$, (1) se réduit à: $I_{ph} = q \phi_0 \alpha L$ (2),

d'où le spectre d'adsorption $\alpha(\lambda)$. En cas de réflexion totale en m/f ($R_{mf}=1$), avec $R_g \neq 0$, la mesure du rendement de conversion permet de déduire l'épaisseur du film,

$$\text{connaissant le spectre d'adsorption, suivant: } L = - \frac{\text{Ln}(1 - I_{ph} / q \phi_0)}{2\alpha(\lambda)}.$$

Dans un film passif, l'étape limitante pour la détection d'un photocourant à potentiel imposé V est celle de l'évacuation des photoporteurs, et non du transport comme l'indique la formule (1) dans laquelle n'entrent ni le coefficient de diffusion ni la mobilité. La mesure d'un photocourant non nul suppose à la fois l'évacuation de l'électron dans le circuit extérieur grâce au contact que l'on suppose pour simplifier ohmique à m/f (c'est-à-dire que l'on néglige $V_{mf} < 10b >$), et l'absorption

du trou soit par une espèce réduite en solution (Red, notée R), soit par un ion hydroxyle OH^- selon $2\text{OH}^- + 2\text{h}^+ \rightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ en l'absence de redox produisant ainsi un dégagement d'oxygène.

VIII.2 Dépendance en temps du photocourant.

(1) et (2) supposent que la photoréponse "suit immédiatement" (sans déphasage) toute variation d'éclairement, et que le transfert du trou à f/s est rapide. Expérimentalement, on mesure des transitoires de photocourant, qui témoignent de la lenteur de la réaction de transfert électronique à f/s. En se basant sur les réactions d'oxydation suivantes faisant intervenir : (i) le radical OH^\bullet adsorbé à f/s : $\text{OH}^\bullet + \text{h}^+ \rightarrow \text{OH}^+$, (ii) un redox en solution : $\text{R} + \text{h}^+ \rightarrow \text{O}$, et sur les deux réactions de réduction d' OH^\bullet : soit indirecte (iii): $\text{R} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{O} + \text{OH}^-$, soit directe: (iv) $\text{OH}^\bullet + \text{e}^- \rightarrow \text{OH}^-$ par transfert des électrons à f/s depuis E_C (sans faire intervenir les états de surface), on peut montrer $\langle I_{ph} \rangle$ que le photocourant transitoire (=nombre d'espèces oxydées par les trous - nombre d'espèces réduites. par les électrons = $k_4[e][\text{OH}^\bullet]$)

$$\text{obéit à: } I_{ph}(t) = q\phi_0 \alpha L \left\{ 1 - \frac{k_4[e]\tau}{1 + k_2[\text{R}] / k_1[\text{OH}^-]} (1 - \exp - t / \tau) \right\} \quad (3)$$

et qu'il relaxe avec une constante de temps $\tau = 1/(k_3[\text{R}] + k_4[e])$ qui reflète la durée de vie des OH^\bullet et dépend de V via [e]. Le modèle ci-dessus montre que l'on peut faire la différence entre un processus de transfert direct et indirect en testant l'effet de l'addition d'espèces réduites sur l'amplitude du photocourant stationnaire et son temps de relaxation : si $|I_{ph}^{st}|$ augmente alors que τ ne varie pas, (2) est le processus dominant; en revanche si τ décroît, (3) l'emporte sur (2)... si $k_2 \neq k_3$ bien sûr. D'autres schémas réactionnels sont possibles, également fonctions des couplages entre espèces adsorbées à f/s, mais l'allure générale du transitoire reste la même.

L'adsorption d'anions à f/s (NO_3^- , Cl^- ...), ainsi qu'il a été montré pour $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, peut modifier l'amplitude et la dépendance en temps de la photoréponse, et non pas seulement le couple (OH^\bullet , Red). Cette sensibilité aux variations de la charge à l'extrême surface du film pourrait être exploitée davantage. Elle devrait prendre tout son intérêt dans les études de piqûration, dans les premiers stades du processus. Enfin il faut rappeler que seule la détection d'un photocourant stationnaire constitue une preuve de la nature semiconductrice du film. Cependant la faible amplitude du signal, parfois comprise entre 10^{-10}Acm^{-2} et 10^{-9}Acm^{-2} selon les systèmes étudiés, ne permet pas toujours de trancher. Lorsqu'on travaille en détection synchrone, et que l'on étudie des dépendances en fréquence, la discussion ci-dessus reste inchangée, mais on étudiera alors les variations non plus du temps de relaxation τ , mais de ω_{max} , la fréquence de modulation du faisceau lumineux pour laquelle on observe un photocourant maximum, en fonction des

paramètres du système (C_{sol} , pH, V...) et du vieillissement sous polarisation ou en circuit ouvert.

VIII.3 Dépendance spectrale de la photoréponse.

D'après (2), la PEC donne directement accès au spectre d'absorption $\alpha(\lambda)$.

- A notre connaissance, et ceci vaut quel que soit le type de film, tant pour les films anodiques épais plus ou moins cristallisés⁴², que pour tous les films passifs, qu'ils soient formés sur Fe, Cr, leurs alliages, les aciers ferritiques ou austénitiques, on a toujours observé un seuil d'absorption optique étendu, sur 0.5 eV typiquement, dit "en queue d'Urbach", que l'on peut donc ajuster, dans une gamme d'énergie de photons limitée, en utilisant : $\alpha = \alpha_0 \exp \left[\text{cte} (h\nu - E_g^{\text{opt}}) / kT \right]$ (3), obtenant ainsi une première évaluation du gap optique (Fig. 21a).

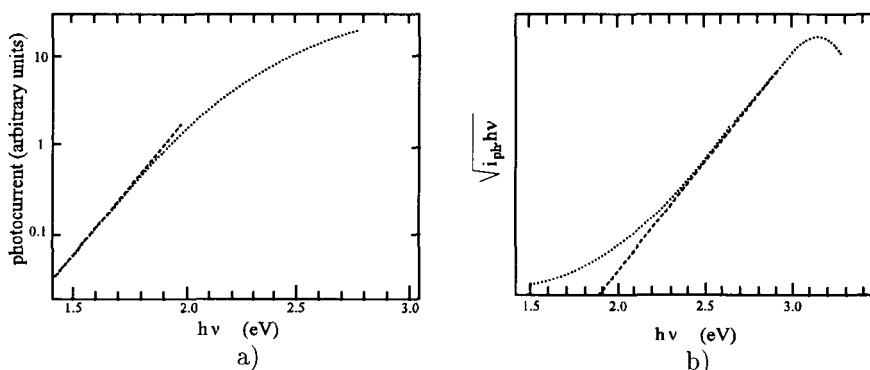


Figure 21a - Logarithme du photocourant (u.a.) en fonction de l'énergie de photon, pour Fe passivé en milieu borate, d'après Searson et coll. <11d> : vérifie (3) dans le domaine d'énergie 1.5 eV-2 eV.

Figure 21b - $\sqrt{i_{\text{ph}} h\nu}$ en fonction de l'énergie de photon, pour Fe passivé en milieu borate, d'après Searson et coll. <11d> : vérifie (4) dans le domaine d'énergie 2.2 eV-2.8 eV.

- Aux énergies de photon supérieures pour lesquelles (3) n'est plus vérifié (Fig. 21b), on observe fréquemment le comportement (4): $\alpha h\nu = \text{cte} [h\nu - E_g^{\text{opt}}]^2$,

⁴² Ceci est un résultat très général valable pour toutes les couches passivantes : le seuil d'absorption optique garde une certaine largeur, quel que soit le traitement que l'on fait subir au film. Mais on peut la modifier "à volonté" :

- l'élargir par implantation aux ions de gaz rare qui tend en général à désordonner le film,
- le rétrécir par un traitement thermique approprié (qui ne favorise pas trop l'élargissement du profil d'oxygène et de métal à m/f par diffusion).

Une telle étude a été effectuée récemment sur des films anodiques d'hafnium <11c>.

l'extrapolation de $\sqrt{\alpha h\nu}$ sur l'axe des énergies donnant une nouvelle estimation plus aisée mais pas forcément plus exacte de E_g^{opt} . L'expression (4), vérifiée par les semiconducteurs amorphes, est obtenue en supposant des bandes paraboliques ($N_{v,c}(E) \propto \sqrt{E - E_{v,c}}$) au voisinage des bords de bande et un coefficient d'absorption qui varie comme $\alpha(h\nu) = \int dE N_v(E) N_c(E + h\nu) / h\nu$.

On rapporte ci-dessous quelques valeurs de gap optique obtenues par spectro-photoélectrochimie sur le fer et quelques alliages, prises dans la littérature et classées en fonction du matériau substrat. La liste de valeurs indiquée, loin d'être exhaustive, appelle quelques commentaires. Tout d'abord on rappelle que dans les matériaux pour lesquels la structure électronique est fixée et la cohésion assurées par l'ordre chimique local, le gap ne doit pas trop varier du cristal à l'amorphe, et d'un film passif à un autre formé à partir du même matériau substrat, pourvu que l'environnement chimique local (c'est-à-dire le nombre d'anions et de cations 1^{er} et 2^{ème} voisins du cation métallique), en moyenne, ne change pas. Le degré d'ordre du film, de même que sa composition dépendent de ses conditions de formation et de vieillissement, c'est-à-dire de son histoire, mais aussi du mode d'investigation choisi, in- ou ex-situ, ce qui a longtemps alimenté la controverse au sujet de la nature amorphe ou cristalline des films passifs⁴³. Considérons un film passif formé sur un métal "pur" dans son environnement électrochimique, ainsi qu'il a déjà été évoqué dans la première partie de ce cours, différents facteurs interviennent dans l'organisation structurale du film, liés à la fois à l'électrolyte, aux conditions de formation et de vieillissement. Ce sont (i) l'hydratation du film que la présence d'eau dans le "réseau" tend à désordonner, (ii) l'incorporation d'anions issus de la solution : incontournable dans un processus de croissance par voie électrochimique, elle provoque des distorsions du "réseau" et favorise le désordre. Il s'agit d'un effet à la fois chimique et d'encombrement stérique, que l'on peut minimiser par un choix judicieux du milieu passivant. Si l'on considère un alliage de synthèse ou un acier industriel, il faut encore ajouter (iii) la ségrégation des éléments d'addition et des impuretés oxydables, dans la mesure où ils ségrègent dans la couche passive.

Sur le fer, E_g^{opt} restant constant grosso modo $\langle 10cde \rangle$ proche de celui de l'oxyde massif $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (~ 2.2 eV $\langle 10j \rangle$) quels que soient la composition de l'électrolyte et le potentiel de formation, on peut supposer que l'ordre local varie peu dans les conditions des expériences citées ci-dessus, hypothèse qui serait confirmée par des résultats d'EXAFS⁴⁴ récents $\langle 10k \rangle$. Le cas du chrome serait plus compliqué. Certains auteurs ont suggéré que des variations d'hydratation influent notablement sur la valeur du gap $\langle 10g \rangle$. On peut en effet noter une certaine dispersion dans les données reportées dans le tableau ci-dessus. En revanche concernant les films passifs formés sur les alliages, des variations de gap observées

⁴³ Ainsi, il est désormais admis que l'organisation structurale du film augmente lors du passage à l'air, alors qu'étudiées in-situ, dans leur milieu de formation, les couches passives très minces ne présenteraient qu'un ordre à "courte" distance.

⁴⁴ EXAFS : extended X-ray absorption fine structure, et XANES : rayons X utilisant le rayonnement synchrotron, qui ont fourni des résultats importants dans les années récentes. - ray absorption near-edge structure sont deux techniques expérimentales d'absorption X

en fonction du traitement de passivation (notamment potentiel et durée de polarisation) peuvent être reliées à des modifications de composition chimique et/ou structurales <10kl> induites par la ségrégation des éléments d'addition et des impuretés métalliques les plus oxydables dans la couche passive <10hi>. Mais il ne faut pas oublier que l'hydratation et l'incorporation d'anions peuvent aussi influencer sur la valeur du gap, sans compter que le prétraitement de l'électrode peut également jouer un rôle.

matériau	conditions. expérimentales (V vs SCE)	E_g^{opt} (± 0.05)	réf 10
Fe	pH 4.8, 9.2, 10.7, 13	1.95eV	c
Fe	pH 8.42 ; 0.1 \rightarrow 0.8V	2.05 \rightarrow 1.9 eV	d
Fe	1 M HClO ₄ , 1M NaOH	2 eV	e
Cr	1 M H ₂ SO ₄ ; 0.94V	2.5 eV	f
Cr	0.5 M H ₂ SO ₄ -0.7 \rightarrow 0.25V	2.9 \rightarrow 3.3 eV	g
Cr	0.5 M H ₂ SO ₄ -0.7 \rightarrow 0.25V	2.45 \rightarrow 2.95 eV	g
Cr	0.5 M Na ₂ SO ₄ -0.6V \rightarrow 1.V	2.95 eV	g
ferrites : 25Cr-4Ni-4Mo	3.5% NaCl pH 6.5 -0.2 \rightarrow 0.4V	2.8 \rightarrow 2 eV	h
ferrites : 25Cr-4Ni-4Mo	0.5V \rightarrow 0.9V	2.6 \rightarrow 2.2 eV	h
austénite : 20Cr-18Ni-6Mo	-0.1V \rightarrow 0.9V	2.6 \rightarrow 2.4eV (\sim 2.5 eV)	h
austénite : AISI 304	0.2V \rightarrow 0.9V	2.7 \rightarrow 2. eV	i

La possibilité de faire varier le gap optique avec la composition de la couche a été testée de façon systématique sur des oxydes de type Fe_xTi_{1-x}O_y afin d'abaisser le seuil d'absorption optique de 3 eV, valeur approximative du gap de TiO₂, à 2 eV par addition de l'élément Fe. Cette étude avait alors pour but l'amélioration du rendement des photoanodes envisagées pour la conversion de l'énergie solaire par voie électrochimique <10m>.

Concernant les films anodiques, des variations de la valeur du gap détectées en parallèle avec une modification structurale de la couche d'oxyde ont été mises en évidence par plusieurs auteurs. Ainsi sur des films anodiques de titane a-t-on pu montrer que le gap optique décroît "continuellement" à mesure de la cristallisation du film <10n>. En revanche, même si l'on suppose connue la composition du film, on ne peut prédire ni sa structure électronique, ni la valeur du gap. De faibles variations structurales peuvent induire dans certains cas des modifications importantes de la structure électronique de la couche de passivation et de la largeur de bande interdite. Par ailleurs, des variations de concentration en éléments

métalliques ou non métalliques oxydables mineurs dans le substrat (éventuellement inférieures au pour-cent) suffisent parfois à modifier largement la structure électronique du film. Le tableau ci-dessus souligne, sans qu'on puisse encore l'expliquer, l'influence de Ni et Mo sur les propriétés électroniques du film.

Références

<1> Données générales :

- a,b) BAROUX B., BERANGER G., LEMAITRE C., chap. 5 et BAROUX B., LEMAITRE C., DABOSI F. chap. 9 dans "Les aciers inoxydables" P.Lacombe, B.Baroux, G.Béranger Eds. (Les Editions de physique, Les Ulis, 1990).
 c) POURBAIX M., Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions (Pergamon Press, New-York)

<2> Rôle de l'eau dans la formation du film passif

- a) OKAMOTO G., *Corr. Sci.* **13** (1973) 471
 b) SAITO H., SHIBATA T., OKAMOTO G., *Corr. Sci.* **19** (1979) 693
 c) WORCH H., RANER D., SOMMER J., *Werkst. u. Korr.* **31** (1980) 593
 d) GORSE D., JOUD J.C., *Corr. Sci.* **33** (1991) 1455

<3> Chlorures et inhibiteurs

- a) BAROUX B., *Mem. Sci. Rev. Met.* **85**, no 12(1988) 683
 b) BAROUX B., *Corr. Sci.* **27** (1988) 969
 c) LEMAITRE C., BAROUX B., BERANGER G., *Werk. u. Korr.* **40** (1989) 229

<4> N. Sato et alias

- a) SATO N., COHEN M., *J.Electrochem. Soc.* **111**, no 5 (1964) 624
 b) SATO N., KUDO K., *Electrochem. Acta* **16** (1971) 447
 c) SATO N., KUDO K., *Electrochem. Acta* **16** (1971) 1909
 d) SATO N., NODA T., KUDO K., *Electrochem. Acta* **19** (1974) 471
 e) SATO N., *Corr. Sci.* **27** (1987) 421
 f) SATO N., *Corr. Sci.* **31** (1990) 1
 g) SATO N., *Electrochem. Acta* **16** (1971) 1683

<5> N.F. Mott et alias

- a) MOTT N.F., *J. Chim. Phys. Physicochim. Biol.* **44**, Aug./Sept (1947)
 b) FELHNER F.P., MOTT N.F., *Oxyd. Met.* **2**, n°1 (1970)
 c) CABRERA N., MOTT N.F., *Rep. Progr. Phys.* **12** (1948-1949) 163

<6> Lois électrocinétiques (autres que Mott ou Sato)

- a) VETTER K.J., *Electrochem. Acta* **16** (1971) 1923
 b) VETTER K.J. and GORN F., *Electrochem. Acta* **18** (1973) 321
 c) CHAO C.Y., LIN L.F., MAC DONALD D.D., *J. Electrochem. Soc.* **129** (9) (1982) 187

- d) KIRCHEIM R., *Electrochem. Acta* **32** (1987) 1619
- e) KIRCHEIM R., *Corr. Sci.* **29** (1989) 183
- f) BURSTEIN G.T. and DAVENPORT A.J., *J. Electrochem. Soc.* **136**, no 4 (1989) 936
- g) HURLEN T., SIMON C., WILHELMSSEN W., HORNKJOL S., GULBRANDSEN E., *Electrochem. Acta* **34** (1989) 519

<7> Structure électronique: position du problème

- a) KOFSTADT P., Nonstoichiometry, in "Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal oxides", (J. Wiley and Sons, Wiley-Interscience, 1972)
- b) GOODENOUGH J.B., Les Oxydes des Métaux de Transition (Gauthier-Villars, Paris, 1973)
- c) Passivity of Metals and Semiconductors, M. Froment Ed. (Elsevier, Amsterdam, 1983)
- d) CABRERA N., MOTT N.F., *Rep. Progr. Phys.* **12** (1948) 163
- e) CHIN Y.T., CAHAN B.D., in "Proceedings of the Symposium on Critical Factors in Localized Corrosion", G. Frankel, T.J. Watson, R.C. Newman Eds. (The Electrochemical Society, 1992) p. 200
- f) SCHMUKI P., BÖHNI H. in "Proceedings of the Symposium on Critical Factors in Localized Corrosion", G. Frankel, T.J. Watson, R.C. Newman Eds. (The Electrochemical Society, 1992) p.170
- g) DYER, LEACH, *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 1032;
ORTEGA C., SIEJKA J., *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1895
- h) SATO N., *J. Electrochem. Soc.* **129** (2) (1982) 255, 260
- i) NISHIMURA R., SATO N., *ISIJ Int.* **31** (1991) 177
- j) MORRISON S.R., Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes, (Plenum Press, New-York, 1980) Ch. 8

<8> Représentation en bandes d'énergie

- a) BADIALI J.P., *Electrochim. Acta* **31** (1986) 149, et *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **91** (1987) 270
- b) MOTT N.F., DAVIS E.A., in "Electronic Processes in Non-crystalline Materials", (Clarendon Press, second edition, Oxford, 1979)
- c) KELDYSH L.V., *Sov. Phys. JETP* **34** (1958) 788
- d) DOW J.D., REDFIELD D., *Phys. Rev. B* **8** (1970) 3358
- e) VETTER K.J., *Electrochim. Acta* **16** (1971) 1923 et références citées
- f) GORSE D., SAKOUT T., *Mater. Irrad.* (1993) 451
- g) HALLEY J.W., MICHALEWICZ M.T., TIT N., *Phys. Rev. B* **41** (1990) 10165
HALLEY J.W., SHORE H.B., *Phys. Rev. B* **36** (1987) 6640
HALLEY J.W., KOZLOWSKI M., MICHALEWICZ M., SMYRL W., TIT N., *Surf. Sci.* **256** (1991) 397
- h) KITTEL C., Introduction à la Physique de l'Etat Solide (Dunod éditeur, 1972)
- i) PLESKOV Y., GUREVICH Y., in "Semiconductor Photoelectrochemistry" (P. Bartlett, New-York, 1986)

<9> Diagrammes de Mott-Schottky

- a) SZE S.M., Physics of Semiconductor Devices (2nd Edition, Wiley, New-York, 1980)
- b) CHAZALVIEL J.N., *Electrochim. Acta* **35** (1990) 1545
- c) SEARSON P.C., LATANISION R.M., STIMMING U., *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 1358
- d) STIMMING U., SCHULTZE J.W., *Berichte der Bunsen-Gesellschaft* **80** (1976) 1297

Diagramme d'Energie de la jonction électrode métallique passivée/solution

- e) MORRISON S.R., *The Chemical Physics of Surfaces* (Plenum Press, New-York, 1977)
p. 265
- f) SALVADOR P., *Electrochim. Acta* **37** (1992) 957
- g) PARKS G.A., *Chem. Rev.* **65** (1965) 177
- h) BUTLER M.A., GINLEY D.S., *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 228
- i) GERISCHER H., *Corr. Sci.* **29** (1989) 257
- j) DI QUARTO F., GENTILE C., PIAZZA S., SUNSERI C., *J. Electrochem. Soc.* **138**
(1991) 1856
- k) CHAZALVIEL J.N., *L' Interface Semiconducteur Electrolyte* (Ecole d'Hiver, Aussois,
1984)

Ancrage du niveau de Fermi

- l) BARDEEN J., *Phys. Rev.* **71** (1947) 717
- m) ALLONGUE P., CACHET H., HOROWITZ G., *J. Electrochem. Soc.* **130** (1983) 2352
ALLONGUE P., CACHET H., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 45
ALLONGUE S., BLONKOWSKI S., SOUTEYRAND E., *Electrochim. Acta* **37** (1992)
781
- n) ZUR A., MCGILL T.C., SMITH D.L., *Phys. Rev. B* **28** (1983) 2060
FLORES F., DURAN J.C., MUNOZ, *Physica Scripta* **19** (1987) 102
- o) BOCKRIS J.O'M., KHAN S.U. M., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2648

<10> Transfert de charge électronique

- a) MORRISON S.R., *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*
(Plenum Press, New-York and London, 1980)
- b) BOCKRIS J.O'M., REDDY A.K.N., *Modern Electrochemistry. 2* (Plenum press, New-
York, 1970) chapitre 8, p. 950
- c) SCHMICKLER W., ULSTRUP J., *Chem. Phys.* **19** (1977) 217
- d) SCHULTZE J.W., STIMMING U., *Z. Phys. Chem. NF* **98** (1975) 285
SCHULTZE J.W., VETTER K.J., *Electrochim. Acta* **18** (1973) 889
- e) SCHMICKLER W., *J. Electroanal. Chem.* **82** (1977) 65
- f) SCHMICKLER W., *J. Electroanal. Chem.* **83** (1977) 387

<11> Photoélectrochimie

- a) GUREVICH Y.Y., PLESKOV Y.V., *Semiconductors Photoelectrochemistry*, Translation,
P.N. Bartlett Ed. (New-York, 1986)
- b) GERISCHER, *Corr. Sci.* **2/3** (1989) 257
- c) PETER L.M., *J. Electroanal. Chem.* **150** (1983) 593
- d) SEARSON P.C., LATANISION and STIMMING U., *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988)
1358
- e) STIMMING U., in "Passivity of Metals and Semiconductors", M. Froment Ed. (1983)
p. 477
- f) SEARSON P.C., LATANISION R.M. *Electrochim. Acta* **35** (1990) 445
- g) SUNSERI C., PIAZZA S., DI QUARTO F. *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 2411
- h) DI PAOLA A., DI QUARTO F., SUNSERI C., *Corr. Sci.* **26** (1986) 935
- i) DI PAOLA A., SHUKLA D., STIMMING U., *Electrochim. Acta* **36** (1991) 345

- j) KENNEDY J.H., FRESE K.W., *J. Electrochem. Soc.* **125** (1978) 709
 k) KERKAR M., ROBINSON J., FORTY A.J., *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **89** (1990) 31
 l) KRUGER J., LONG G.G., ZHANG Z., TANAKA D.K., *Corr. Sci.* **31** (1990) 111
 m) DANZFUSS B. and STIMMING U., *J. Electroanal. Chem.* **164** (1984) 89
 n) LEITNER K., SCHULTZE J.W., STIMMING U., *J. Electrochem. Soc.* **121** (1974) 1160

Notations (§ VI à VIII)

Si nécessaire, on utilise les notations ⁰ et ₀ pour distinguer les valeurs stationnaire et à potentiel imposé d'une même grandeur

V = potentiel d'électrode

N(E) = densité d'états électronique, à l'énergie E : nombre d'états compris entre E et E+dE

N_e = nombre total d'électrons. N_D = dopage

n₀ = densité d'électrons hors éclaircissement, "à l'équilibre", dans la bande de conduction

n = n₀ + dn, instantanée sous éclaircissement

p₀ = densité de trous hors éclaircissement, "à l'équilibre", dans la bande de valence

p = p₀ + dp, instantanée sous éclaircissement

p = densité de trous instantanée (n₀, n, p₀, p sont donnés par unité de volume)

n_t = densité d'électrons dans un niveau d'énergie localisé à E_t.

a_n = coefficient de capture par le piège

N_t = nombre total de pièges

C_{OX} = densité d'espèces oxydées en solution "confinées dans la couche de Helmholtz"

C_{Red} = densité d'espèces réduites en solution "confinées dans la couche de Helmholtz"

α(λ) = coefficient d'absorption en lumière monochromatique à la longueur d'onde λ

μ_e = mobilité électronique (par hypothèse, la mobilité du trou μ_h = 0)

D = coefficient de diffusion électronique. D(E) = densité d'états (en énergie)

f(E) = fonction de distribution de Fermi-Dirac

ε = constante diélectrique du film

F = champ électrique dans le film

F_{DL} = champ électrique dans la double couche

m = masse de l'électron. m_{c,v} = masse effective dans les bandes de conduction ou de valence

qφ_{bn} = qV_f + ζ = hauteur de la barrière de potentiel à l'interface mf

β_c = coefficient de transfert électronique cathodique

β_a = coefficient de transfert électronique anodique

V_{eq} = potentiel d'équilibre pour la réaction redox considérée, tel que i_c = - i_a

η = V - V_{eq} = η_f + η_H = surtension d'électrode

C_{OX} = concentration d'espèces oxydées en solution, au voisinage de la surface

C_{Red} = concentration d'espèces réduites en solution, au voisinage de la surface

I₀ = - courant d'échange électronique pour la réaction redox lorsque C_{OX} = C_{Red}

- facteur préexponentiel du courant ionique de formation/dissolution

i_a(η) et i_c(η) = densités de courant électronique anodique et cathodique

I_{ph} = photocourant

k = en général constante de Boltzman, mais vecteur d'onde en VII et constante de réaction en

VIII

- $V_f = q^{-1}(E_{C,s} - E_C)$ = chute de potentiel dans le film, à l'état stationnaire
 $\eta_f = V_f - V_f^{eq}$ = surtension d'électrode supportée par le film sous polarisation
 V_H = chute de potentiel dans la double couche
 $\eta_H = V_H - V_H^{eq}$ = surtension d'électrode supportée par la double couche sous polarisation
 ϕ = travail de sortie de l'électron
 E_F = niveau d'énergie de Fermi
 E_C = niveau d'énergie du bord de la bande de conduction
 E_V = niveau d'énergie du bord de la bande de valence
 E_g = largeur de la bande interdite (gap)
 χ = affinité électronique d'un semiconducteur
 $\zeta = E_C - E_F$
 $E_{V,s}$ et $E_{C,s}$ = énergies en bordure de bande de valence et de conduction, à la surface ($x=0$)

Corrosion localisée : paramètres physico-chimiques et hydrodynamiques liés au milieu

J.J. Rameau et M. Keddam

I. Introduction.

Les phénomènes de corrosion localisée sont régis essentiellement par les principes de la corrosion électrochimique, dans leurs aspects thermodynamiques et cinétiques. Le dommage produit sur le matériau métallique atteint préférentiellement une zone (zone anodique) plutôt que l'ensemble de la surface (corrosion uniforme ou généralisée).

Comme pour la corrosion généralisée, les caractéristiques physico-chimiques de l'interface métal-solution jouent un rôle déterminant surtout si les conditions locales laissent apparaître des différences de comportement (passivation-dépassivation).

La corrosion localisée en milieu aqueux est un phénomène complexe qui dépend de facteurs *métallurgiques* (composition et propriétés métallurgiques du métal ou de l'alliage), chimiques (composition du milieu), *physiques* (température et conductivité électrique de l'environnement), et *électrochimiques*, ainsi que de *l'absence ou de la présence de films superficiels* dont les caractéristiques (résistivité, épaisseur, défauts, adhérence) seront très influentes.

L'intensité des phénomènes mis en jeu fait que, très souvent, on constate une évolution des processus au cours du temps tendant à accentuer les conséquences néfastes de la corrosion. Ainsi, un système initialement homogène peut se déséquilibrer et évoluer vers un système hétérogène par suite de causes préexistantes liées à sa géométrie ou à sa structure ou par suite de l'action de facteurs évolutifs, liés plus particulièrement à la physico-chimie ou à l'hydrodynamique du milieu.

Les notions essentielles relatives à la corrosion électrochimique ont déjà été développées dans des Ecoles précédentes [1-2] ; elles ne feront l'objet que d'un rappel dans cet article. Par contre, les principes spécifiques de la corrosion localisée seront plus développés ; les phénomènes détaillés seront analysés dans d'autres chapitres en même temps que de nombreux exemples d'application.

II. Principe de la corrosion électrochimique.

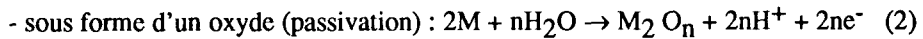
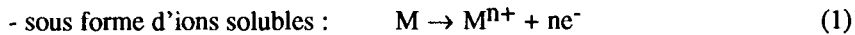
II.1 Causes de la corrosion.

Tous les matériaux métalliques usuels sont des matériaux artificiels obtenus à partir de matières naturelles dans lesquelles les éléments métalliques se trouvent à l'état

oxydé ; les matériaux métalliques sont donc dans un état *métastable*.

Les phénomènes de corrosion correspondent à l'action destructrice de l'environnement agressif sur les matériaux. Les réactions n'ont lieu qu'à l'interface matériau métallique/environnement agressif ; elles sont spécifiques de chaque couple matériau/environnement. Elles font obligatoirement intervenir un conducteur électronique (le matériau métallique) et un conducteur *ionique* (la solution représentative de l'environnement agressif). Il s'agit donc de réactions *électrochimiques*.

La réaction de corrosion correspond à une *oxydation anodique* (perte d'électrons) du métal :



- ou sous forme d'un composé insoluble (film superficiel) :



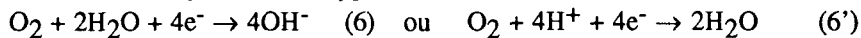
L'une des réactions (1) à (3) ne peut avoir lieu que si elle est couplée à une réaction de *réduction cathodique* (fixation d'électrons) du type :



Dans la plupart des cas il s'agit de l'action oxydante de l'eau :



ou de l'action oxydante de l'oxygène de l'air :



II.2 Aspects thermodynamiques.

Chacune des réactions précédentes est caractérisée par sa tension thermodynamique E_{th} [3] donnée par la loi de Nernst ; cette tension dépend de l'activité des espèces (H^+ , OH^- , agents complexants, etc...) présentes là où la réaction électrochimique a lieu ; dans le cas de la corrosion localisée, la valeur de ce facteur activité (assimilable à la concentration en première approximation) peut être très différente de la valeur du même paramètre au sein de la solution. Cette modification de la concentration peut être due en particulier au fait que le déroulement des réactions (5) à (6') entraîne une augmentation locale du pH. Par contre la réaction (2) de passivation entraîne une acidification locale de la solution électrolytique.

La condition thermodynamique d'existence ou d'absence (immunité) de la corrosion correspond à : $E_{(4)} > E_{(1)}$ et peut être mise en évidence par les diagrammes E-pH [4].

II.3 Aspects cinétiques.

La vitesse d'une réaction électrochimique se traduisant par l'apparition ou la disparition, pendant un temps donné, d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/solution, est directement mesurée par la *densité de courant* $i = I/S$, rapport de l'intensité du courant à la surface considérée. Elle est fonction du potentiel E des électrons dans le métal et plus particulièrement de l'écart de tension (*surtension* η) entre la tension réactionnelle E et la tension d'équilibre ou

thermodynamique E_{th} . La surtension η est positive lorsque $E > E_{th}$, c'est-à-dire lorsque la réaction a lieu dans le sens de l'oxydation (perte d'électrons) ; elle est négative lorsque la réaction a lieu dans le sens de la réduction (gain d'électrons).

Cette vitesse globale dépend de la cinétique de chacune des étapes de la réaction électrochimique, correspondant au transfert des électrons entre le conducteur électronique (métal ou alliage) et le conducteur ionique (électrolyte). Elle dépend également des conditions du transport de matière pour alimenter la surface en produits réactionnels.

II.3.1 Cinétique du transfert de charge.

En l'absence de tout effet de transport de matière, la vitesse d'une réaction électrochimique redox simple $A_1 + ze^- \rightarrow A_2$ (7)

est donnée par la loi de Butler-Volmer : $i = i_0 \exp[\alpha z F \eta / RT] - \exp[-(1-\alpha) z F \eta / RT]$ (8) où i_0 est la densité de courant d'échange (dans les conditions où $E = E_{th}$; i_0 dépend de la nature et de l'état de surface du métal), R , constante des gaz parfaits ($R = 8,32 \text{ J.K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$) ; T , température absolue (en Kelvin) ; F , constante de Faraday ($F = 96\,500 \text{ coulombs}$) ; z , nombre d'électrons échangés dans l'étape de transfert ; α , facteur de symétrie du transfert électronique dans le sens de l'oxydation.

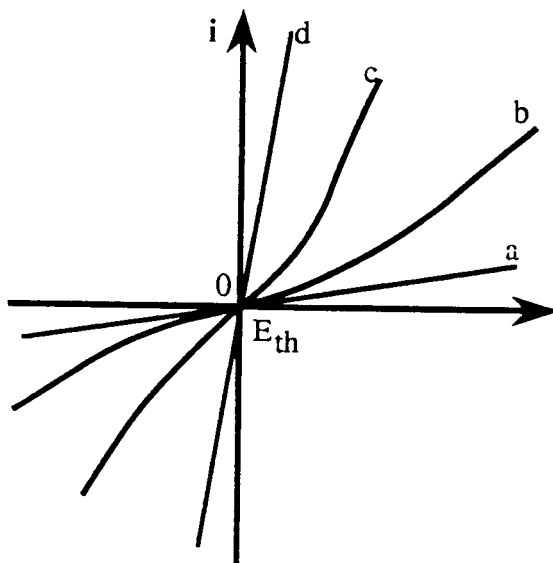


Figure 1. Allure des courbes de polarisation selon la valeur de i_0 (a) $i_0 \rightarrow 0$; (b) i_0 faible, système lent ; (c) i_0 élevé, système rapide ; (d) $i_0 \rightarrow \infty$

Selon la valeur de i_0 , la courbe de polarisation $i(E)$ prend une allure différente (Fig. 1).

II.3.2 Effet du transport de matière [5, 6].

Dans l'électrolyte ou dans le matériau d'électrode, les espèces chimiques peuvent se déplacer sous l'influence :

- d'un gradient de potentiel électrique lorsqu'elles sont chargées (effet de migration électrique)
- d'un gradient de potentiel chimique (gradient de concentration) qu'elles soient chargées ou non chargées (effet de diffusion chimique) ;
- d'une force de déplacement naturel ou forcé du milieu (effet de convection naturelle ou forcée).

Le flux moléculaire J_{Ai} ($\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de transport de chaque espèce X_i est égal à la somme des flux de migration $J_{Ai,m}$, de diffusion $J_{Ai,d}$ et de convection $J_{Ai,c}$:

$$J_{Ai} = J_{Ai,m} + J_{Ai,d} + J_{Ai,c} \quad (9)$$

Le flux de migration électrique $J_{Ai,m}$ a pour expression :

$$J_{Ai,m} = -z_i[A_i]\lambda_{Ai} \text{ grad } \Phi \quad (10)$$

avec Φ , le potentiel électrique. Pour les solutions peu concentrées la conductivité électrique χ est donnée par :

$$\chi = \sum z_i[A_i] \lambda_{Ai} \quad (11)$$

Le flux de diffusion $J_{Ai,d}$ a pour expression :

$$J_{Ai,d} = D_{Ai} \text{ grad } [A_i] \quad (12)$$

où D_{Ai} est le coefficient de diffusion ($\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$) de l'espèce A_i .

Le flux de convection $J_{Ai,c}$ a pour expression :

$$J_{Ai,c} = V.[A_i] \quad (13)$$

où V est le vecteur vitesse de déplacement du fluide en mouvement sous l'influence d'un gradient thermique ou mécanique.

Aux équations (9) à (13) il faut ajouter l'équation d'électroneutralité valable en tout point de la solution :

$$\sum z_i[A_i] = 0 \quad (14)$$

et l'équation d'évolution des concentrations volumiques :

$$\delta[A_i]/\delta t = -\text{div } J_{Ai} + R_{Ai} \quad (15)$$

où R_{Ai} est la vitesse d'apparition (ou de disparition) de A_i par une réaction dans le volume considéré.

Dans le cas où la surface électroactive est plane et uniformément accessible à l'espèce A_i et en l'absence de convection et de migration (forte concentration d'ions non électroactifs dans la solution), les équations (8), (11) et (14) deviennent :

$$J_{A_i}(x,t) = D_{A_i} \delta[A_i(x,t)]/\delta t \quad (16) \quad \text{et} \quad \delta[A_i(x,t)]/\delta t = D_{A_i} \delta^2[A_i(x,t)]/\delta x^2 \quad (17)$$

qui sont la première et la seconde loi de Fick appliquées à la diffusion de l'espèce A_i . La résolution de ces équations est possible si on leur ajoute des conditions initiales et aux limites qui dépendent des conditions expérimentales.

Lorsque la réaction électrochimique (7) : $A_1 + ze^- \rightarrow A_2$ a lieu à l'électrode, la concentration $[A_1(t)]_{eI}$ des espèces A_1 à l'électrode diminue et devient inférieure à $[A_1]_0$ au sein de la solution loin de l'interface. Simultanément $[A_2(t)]_{eI}$ augmente et devient supérieur à $[A_2]_0$. Des gradients de concentration apparaissent à l'interface. L'équation (8) de la vitesse de réaction électrochimique dépend du temps et devient :

$$i(t) = zF\{[A_2(t)]_{eI}/[A_2]_0 \exp[\alpha zF\eta/RT] - [A_1(t)]_{eI}/[A_1]_0 \exp[-(1-\alpha)zF\eta/RT]\} \quad (18)$$

Si on suppose (modèle de Nernst) qu'il existe, en régime stationnaire, une couche mince d'électrolyte, adjacente à l'interface réactionnelle, d'épaisseur constante δ_{A_i} , à l'intérieur de laquelle le transport de l'espèce A_i est assuré exclusivement par diffusion (Fig. 2) l'équation (17) devient :

$$d^2[A_i]/dx^2 = 0 \quad (19)$$

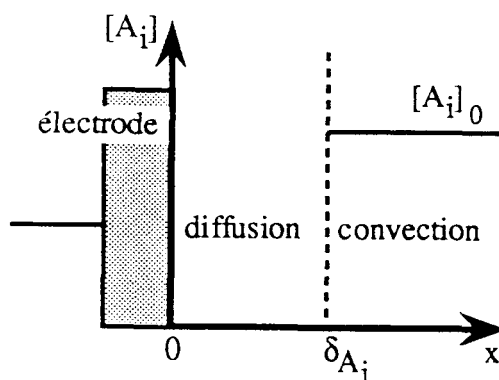


Figure 2. Schéma du modèle de Nernst.

L'intégration de (19) avec la condition aux limites $[A_i]_{x=\delta_i} = [A_i]_0$ donne :

$$[A_i] = [A_i]_{el} + ([A_i]_0 - [A_i]_{el})x / \delta_{A_i} \quad (20)$$

La concentration $[A_i]$ varie linéairement en fonction de la distance à l'électrode (Fig. 3).

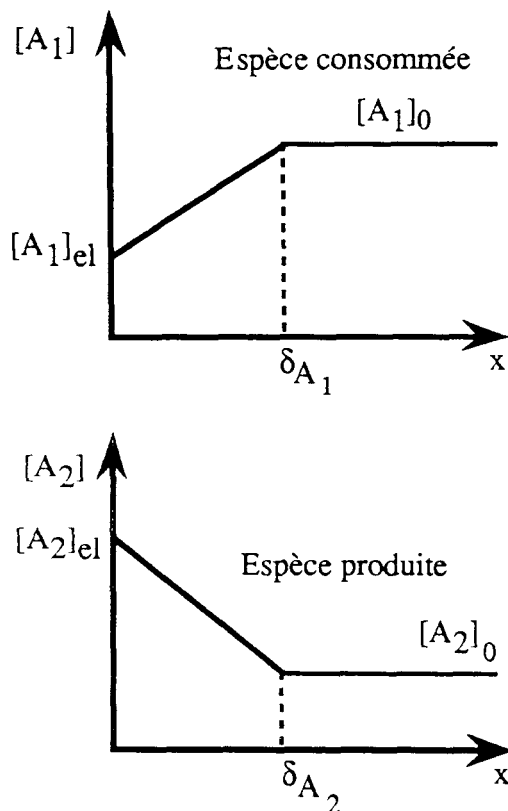


Figure 3. Profils de concentration des espèces électroactives pour un régime stationnaire de la $A_1 + ze^- \rightleftharpoons A_2$

L'oxydation de A_2 ne peut donner lieu à une densité de courant supérieure à :

$$i_{lim.a} = zF D_{A_2} [A_2]_0 / \delta_{A_2} \quad (21) \quad \text{obtenue pour } [A_1]_{el} = 0.$$

De même la réduction de A_1 ne peut donner lieu à une densité de courant inférieure à :

$$i_{lim.c} = -zF D_{A_1} [A_1]_0 / \delta_{A_1} \quad (22)$$

De (18), (20), (21) et (22) on déduit l'équation de la courbe de polarisation (Fig. 4) :

$$i = i_0 \{ (1 - i/i_{lim.a}) \exp[\alpha z F \eta / RT] - [1 - i/i_{lim.c}] \exp[-(1 - \alpha) z F \eta / RT] \} \quad (23)$$

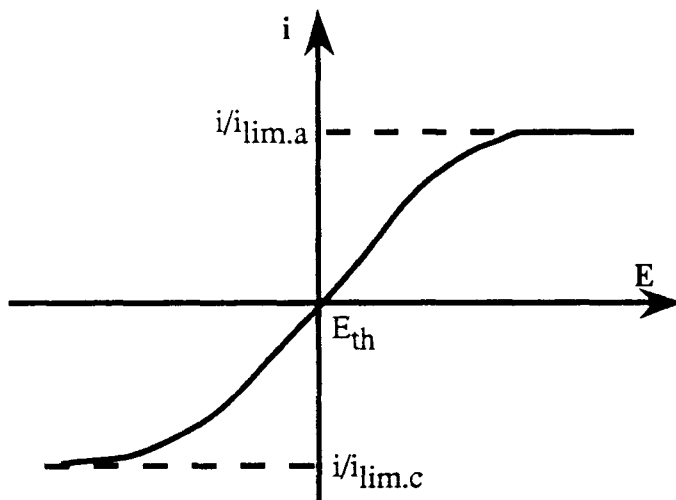


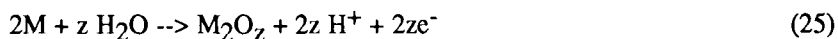
Figure 4 : Courbe de polarisation lorsque le transfert et la diffusion limitent la cinétique (système redox)

II.3.3 Passivation.

Pour certaines valeurs particulières du pH ou des concentrations des espèces dans la solution, la courbe de polarisation anodique des métaux et alliages métalliques a une forme caractéristique présentant un maximum pour $E = E_p$ et un domaine de tension pour lequel di/dE est négatif (Fig. 5).

Pour $E_{th} < E < E_p$ la courbe a les mêmes caractéristiques que celle correspondant à la dissolution du métal (équation 8) selon la réaction $M \rightarrow M^{z+} + ze^-$ (24)

Pour $E_p < E < E_{pp}$ la réaction électrochimique :



se produit simultanément avec la réaction (24) ; la formation de l'oxyde M_2O_z bloque progressivement les sites de dissolution du substrat ; la surface réelle disponible pour la réaction (24) diminuant, la densité de courant apparente diminue : $(di/dE) < 0$. Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$ (E_{tp} tension de transpassivation) la densité de courant reste sensiblement constante (i_r densité de courant résiduel) ; on atteint un

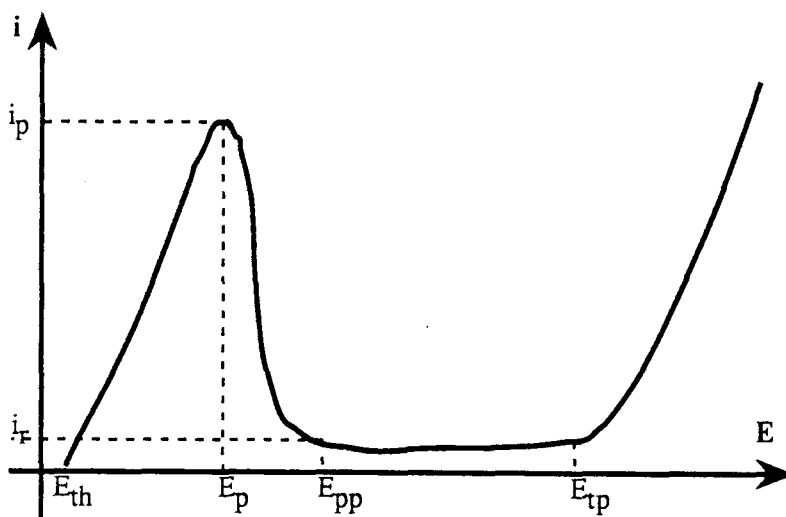


Figure 5 : Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.

état stationnaire correspondant aux réactions (24) et (25) se déroulant à l'interface métal/couche passive et à la réaction de dissolution de la couche passive à l'interface couche passive/solution selon :



Pour $E > E_{tp}$ la densité de courant augmente de nouveau, il se produit une nouvelle réaction électrochimique qui peut être l'oxydation de l'eau selon la réaction :



ou toute autre réaction d'oxydation. Cette réaction entraîne en général la destruction de la couche d'oxyde, soit dans sa totalité, soit localement.

Les tensions E_p , E_{pp} , E_{tp} et les densités de courant i_p , i_r dépendent des caractéristiques physiques (conductivité, constante diélectrique, etc...), de recouvrement et d'adhérence de la couche passive. Dans le cas des oxy-hydroxydes apparaissant sur les métaux ou alliages métalliques en contact avec une solution aqueuse ou une atmosphère humide, la formation de cette couche fait intervenir des étapes d'adsorption de molécules d'eau, de dissolution de cations et de déprotonation successives qui peuvent être plus ou moins complexes ; il n'existe pas pour le moment d'équation analytique satisfaisante de la courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.

III. Couplage des réactions électrochimiques en corrosion.

III.1 Principe.

Chaque réaction électrochimique (1) à (6') intervenant dans le processus global de corrosion a des caractéristiques cinétiques particulières. En général, ces réactions ont lieu sans intervention de courants électriques extérieurs ; elles intéressent un système isolé électriquement. Les réactions (1) à (3), d'une part, et (4), d'autre part, échangent le même nombre d'électrons dans une réaction globale que l'on peut écrire par exemple :



L'échange de nn' faradays (le faraday est la charge électrique correspondant à une mole d'électrons) entre la réaction (1) et la réaction (4) ayant lieu simultanément, les courants I_a pour la réaction (1) et I_c pour la réaction (4) sont égaux : $I_a = I_c$

(29)

Deux cas peuvent se présenter :

- soit les réactions (1) et (4) ont lieu sur la même surface, chaque site de la surface pouvant être au cours du temps soit un site anodique soit un site cathodique ; on a $S_a = S_c$.

L'expression (29) devient avec $i_a = + I_a/S_a$ et $i_c = -I_c/S_c$ $i_a + i_c = 0$ (30)

on a affaire à une corrosion de type généralisé ou uniforme ;

- soit les réactions (1) et (4) ont lieu sur des surfaces différentes. Seule l'expression (29) reste valable ; la corrosion est du type localisé.

Il faut noter que la différenciation entre corrosion uniforme et corrosion localisée est en partie arbitraire. En effet, dans les deux cas les réactions anodique et cathodique ont lieu sur des sites différents. C'est l'échelle de ces sites qui est différente : en corrosion uniforme l'aire des sites a des dimensions correspondant à l'échelle atomique alors qu'en corrosion localisée l'aire des sites a des dimensions macroscopiques.

III.2 Cas de la corrosion uniforme ; tension mixte.

La condition (30) de couplage des réactions (1) et (4) ne peut avoir lieu qu'à une tension particulière E_m (Fig. 6) appelée *tension mixte* ou tension de corrosion telle que :

$$E_{th} M/Mn+ < E_m < E_{th} Ox/red$$

Cette tension correspond à un état stationnaire dynamique qui dépend des conditions expérimentales, en particulier transport de matière (influence de la convection et de la diffusion des espèces, cf. § 3.3.). La courbe de polarisation globale (Fig. 5, courbe g) correspond, à toute tension, à la condition :

$$i_g = i_a + i_c \quad (31)$$

i_a densité de courant anodique (Fig. 6, courbe de polarisation partielle (a)) pour la

réaction (1) ; i_c densité de courant cathodique (Fig. 6 courbe de polarisation partielle (c)) pour la réaction (4).

La densité de courant de corrosion i_{CORR} varie peu au cours du temps en général. Il lui correspond une perte de masse ou une perte d'épaisseur par unité de temps qui permet de déterminer expérimentalement les dégâts causés par la corrosion uniforme.

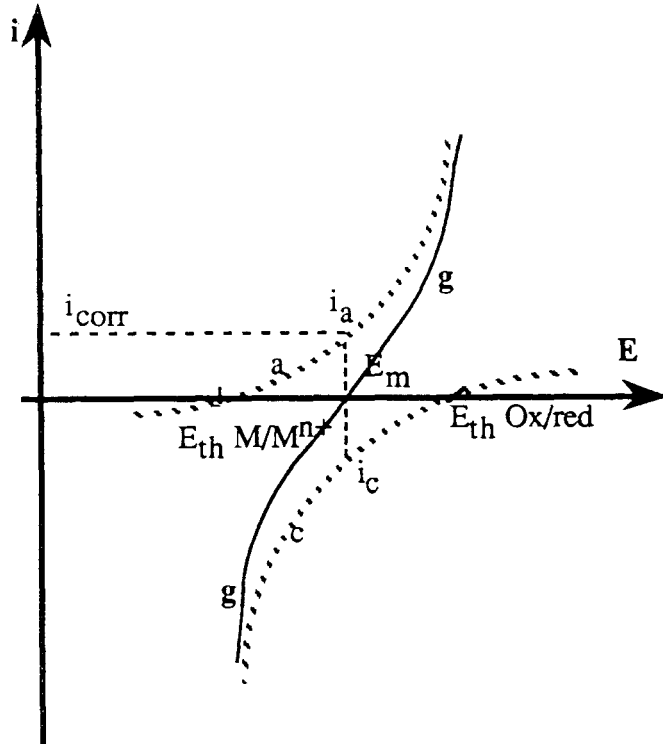


Figure 6 : Courbe de polarisation d'un métal subissant la corrosion - (a) courbe de polarisation partielle anodique ; (c) courbe de polarisation partielle cathodique ; (g) courbe de polarisation globale.

III.3 Cas des corrosions localisées.

III.3.1 Effet du rapport des surfaces anodique et cathodique.

Dans ce type de corrosion, les deux processus (1) à (3) et (4) à (6') ont lieu sur des surfaces différentes mises en court-circuit électronique mais séparées et géométriquement identifiables par leur aire S_a pour la réaction de corrosion, S_c pour la réaction de réduction. Si la conduction de la solution en contact avec les deux surfaces est très élevée, l'ensemble prend une tension $E_{\text{C-C}}$ de court-circuit telle que la relation (29) soit vérifiée. En tenant compte des surfaces, cette relation devient :

$$i_a S_a = |i_c| S_c \quad (32) \quad \text{soit} \quad i_{\text{corr}} = i_a = |i_c| S_c / S_a \quad (33)$$

La vitesse de corrosion est donc d'autant plus élevée que le rapport S_c/S_a est plus grand ; lorsque S_a est très petit par rapport à S_c , on peut avoir une vitesse de corrosion très élevée, même si la vitesse $|i_c|$ du processus cathodique est faible (formation de piqûres). Ainsi, la vitesse de dissolution en situation de corrosion localisée est fréquemment plus grande que celle associée à la corrosion uniforme et elle entraîne une destruction structurelle qui peut avoir lieu au bout d'un temps court. La détermination expérimentale de la perte de masse par unité de temps ne peut pas renseigner sur les dégâts causés par la corrosion localisée.

III.3.2 Effet de la conductivité du milieu électrolytique.

Si la solution électrolytique qui sépare la surface anodique de la surface cathodique n'a pas une conductivité très élevée, l'équation (29) doit être modifiée pour tenir compte de la chute ohmique dans la solution. On a alors :

$$E_c - E_a = R I'_{\text{corr}} \quad (34)$$

R étant la résistance de l'électrolyte qui sépare la surface anodique et la surface cathodique. La figure 7 montre la détermination de E_c , E_a et I_{corr} à partir des courbes de polarisation. Toutes choses égales par ailleurs, la vitesse de corrosion est d'autant plus faible que la résistivité de la solution corrosive est plus élevée. Les processus de corrosion localisée sont stabilisés par l'effet de la chute ohmique.

La corrosion localisée entraîne en général une modification au cours du temps de la géométrie de l'ensemble du système anode-cathode (creusement des piqûres, formation des crevasses, etc...). Il faudra donc considérer l'aspect tridimensionnel des distributions de courant et de potentiel. La formation de produits de corrosion dans (ou près) des sites anodiques modifiera localement la chute ohmique et éventuellement la cinétique des réactions électrochimiques (contrôle diffusionnel).

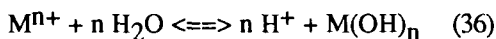
III.3.3 Effet du transport de matière.

Les équations générales du transport de matière (9) à (15) développées précédemment (§ II.3.2.) restent valables pour les phénomènes se développant en corrosion localisée. Il faut ajouter :

$$i = F \sum z_i J_{A_i} \quad (35)$$

équation exprimant que le courant électrique est le résultat des flux de toutes les espèces chargées.

En corrosion localisée le transport par migration joue presque toujours un rôle important suite à la présence d'anions non électroactifs (Cl^- par exemple) qui influencent la stabilité et la formation des films d'oxyde passifs. Il faut aussi tenir compte des équilibres chimiques entre les différentes espèces dans tout le volume, en particulier des réactions d'hydrolyse telles que :



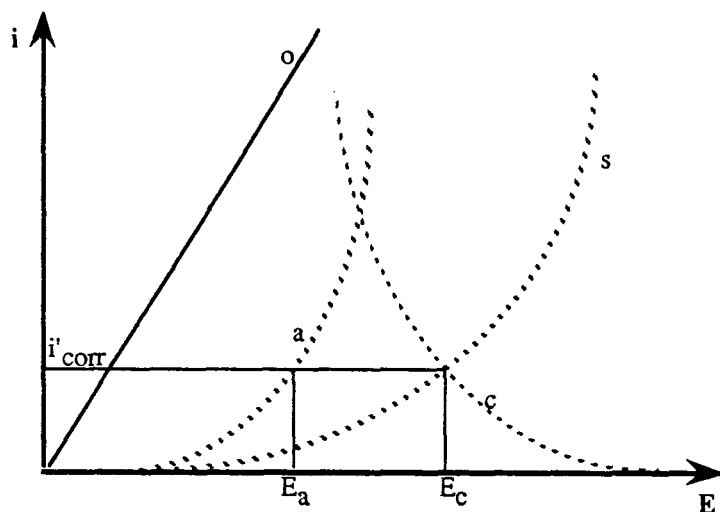


Figure 7 : Influence de la résistivité de la solution sur la vitesse de corrosion dans le cas du couplage galvanique de deux métaux ; (a) courbe de polarisation partielle anodique ; (c) courbe de polarisation partielle cathodique ; (o) chute ohmique dans la solution ; (s) courbe $E_a + RI = f(I)$.

III.3.4 Effet de la température.

Les réactions électrochimiques, comme les réactions chimiques, font intervenir des étapes activées thermiquement. Ainsi, le courant d'échange à l'équilibre augmente lorsque la température augmente (facteur 2 pour une augmentation de 20 à 30 degrés environ). De même, les coefficients de diffusion chimique des espèces en solution et la conductivité des solutions électrolytiques augmentent avec la température selon une loi du type Arrhénius. La solubilité des espèces chimiques (à l'exception de celle des gaz) augmentant en général avec la température, les caractéristiques cinétiques de la passivation i_p et i_r (Fig. 5) sont moins stables à température élevée qu'à température ambiante ; la corrosion de type localisée tendra progressivement vers une corrosion de type uniforme.

IV. Corrosion localisée des métaux passivables.

IV.1 Caractères spécifiques du phénomène.

Ce type de corrosion localisée constitue une classe très importante par ses implications industrielles et le nombre de travaux qu'elle suscite.[7-8] La corrosion

sous contrainte étant mise à part, la corrosion par piqure représente une majorité des cas rencontrés. S'y rattachent également la corrosion intergranulaire non fissurante, la corrosion par crevasse, les corrosions par abrasion et érosion, etc...

La corrosion localisée des matériaux passivables implique la rupture d'une situation initiale homogène conduisant à la coexistence à la surface du matériau de deux états physico-chimiques présentant une très forte discontinuité:

-un *état passif* apparemment non altéré et intéressant la quasi-totalité de l'échantillon.

-un *état de dissolution* active intense concentré sur des sites dénombrables et n'occupant qu'une très faible partie de la surface.

Ces caractéristiques évoquent très naturellement une phénoménologie répandue dans de nombreux problèmes physico-chimiques, en particulier dans les transitions de phase : une séquence *germination-croissance*. Toutefois, le caractère très irréversible des processus de corrosion a conduit ici à une description en termes plus cinétiques que thermodynamiques.

Le diagramme suivant (Fig.8) décrit les différentes interactions mises en jeu dans l'amorçage et la stabilisation de la corrosion localisée. Il fait abstraction des causes internes responsables de sites intrinsèques d'attaque tenant à la composition et à la structure de la phase métallique. *Nous insisterons ici sur le rôle des phénomènes liés au milieu*. On peut distinguer des effets électrochimiques (composition du milieu, potentiel interfacial) et des effets mécaniques (hydrodynamique, interactions solide-solide), ainsi que le double rôle joué par l'acidification du milieu et la concentration en anions dépassivants à la fois lors de la dépassivation initiale et lors de la stabilisation de la phase de croissance. On notera la conjonction des effets physico-chimiques et de la géométrie dans l'apparition de ces processus de confinement constituant une *boucle de rétro-action*. Cette dernière confère au processus global un caractère auto-catalytique expliquant de nombreux aspects de la corrosion localisée dans l'état passif [9].

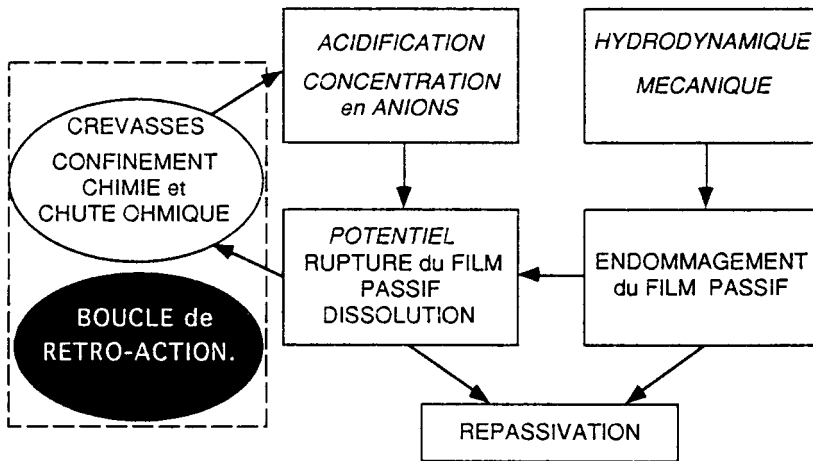


Figure 8. Diagramme des interactions intervenant dans la corrosion localisée des métaux passivables.

IV.2 Rupture de passivité.

On considère généralement que l'acte initial de l'amorçage de la corrosion des métaux passifs est la rupture du film. Il s'agit là d'une notion macroscopique qu'il convient de manipuler avec précaution. Faute d'une description précise de la structure du film et de son comportement dynamique, la nature microscopique de cette défaillance reste largement inconnue bien qu'ayant fait l'objet d'efforts considérables. De très nombreuses données portent sur l'influence de facteurs physico-chimiques du milieu corrosif et sur les caractéristiques chimiques et métallurgiques de la phase métallique.

Les principales difficultés rencontrées lors des études de rupture de passivité résident dans:

- le caractère aléatoire du phénomène de piqûration dans ses distributions spatiale et temporelle.

- l'absence de moyen de détection d'un germe à l'échelle submicroscopique.

La seule technique expérimentale reste basée sur l'enregistrement du courant de passivité et de ses variations attribuées à la rupture du film. Divers types de traitement, dans le *domaine temps* (statistique portant sur les distributions de l'amplitude ou des instants d'apparition des événements) ou le *domaine fréquence* (analyse spectrale du bruit électrochimique) ont amélioré, ces dernières années, l'exploitation de ces données [10].

Un calcul simple basé sur la loi de Faraday montre que la taille des événements ainsi détectables, à supposer qu'ils correspondent à la rupture du film, est très loin de l'échelle définie par l'épaisseur de ce dernier. Pour fixer les idées, l'oxydation anodique de 1mm^3 de fer consomme 25 nC, soit un transitoire de courant de 250 nA pendant 0,1 s, ordre de grandeur raisonnablement détectable sans instrumentation sophistiquée, compte tenu du bruit électronique des potentiostats et du bruit de fond du courant de passivité. Un événement analogue à l'échelle d'un film de 10 nm d'épaisseur, cube de 10 nm d'arête, serait 10^6 fois plus petit soit 25 fC ($1\text{ fC} = 10^{-15}\text{ C}$) et évidemment hors de portée des méthodes de mesures électrochimiques actuelles.

Les corrélations entre observations microscopiques et détection électrochimique se situent en effet à l'échelle du micron et le plus souvent au-delà. Des résultats récents comparant avec une résolution suffisante le courant de piqûration au flux de cations émis par une piqûre à ce stade de développement (détection par électrode disque-anneau) indiquent d'ailleurs que les événements révélés par le courant de piqûration sont tardifs et certainement peu corrélés avec les premières phases de la rupture du film [11]. On fonde actuellement de grands espoirs sur les microscopies à champ proche (effet tunnel, effet de force,...) pour obtenir des informations à une échelle plus fine sur la rupture de passivité.

IV.2.1 Causes internes.

Ces facteurs interviennent en modifiant localement les propriétés du film passif.

Corrosion intergranulaire: les modifications du film passif sont localisées à l'aplomb des joints de grains. La présence de ségrégations dans le plan du joint, combinée à une influence structurale, peut engendrer une attaque intergranulaire même sur des métaux ultra-purs. Pour les alliages, des variations de composition résultant de traitements thermiques sont souvent à l'origine d'attaques localisées au

voisinage des joints. L'exemple le plus connu est celui des aciers inoxydables austénitiques "sensibilisés" par appauvrissement local en chrome, précipité sous forme de carbures.

Corrosion par piqûre : la présence d'inclusions peut avoir un effet sur les propriétés du film passif. Le rôle dépassivant du soufre à l'état de sulfures est maintenant bien établi (sulfure de manganèse MnS, particulièrement). Ce rôle se combine souvent avec la constitution de micro-crevasses par défaut de cohésion au contact de la phase métallique.

Citons ici pour mémoire la corrosion sous contrainte.

IV.2.2 Causes externes.

Deux grandes classes de causes externes de dépassivation peuvent être distinguées. Dans les conditions industrielles, elles sont assez souvent associées: les facteurs physico-chimiques d'une part, les facteurs mécaniques de l'autre.

IV.2.2.1 Facteurs physico-chimiques.

La composition de la solution et le potentiel appliqué à l'interface sont les deux principaux.

Le pH de la solution et la concentration en ions agressifs (les halogénures, le plus souvent les chlorures, ou d'autres anions) sont les principaux paramètres du milieu. On considère généralement que le pH définit les propriétés intrinsèques du film alors que les anions seraient responsables de la rupture de passivité.

Le rôle du pH sur la constitution et la stabilité du film est connu de très longue date. Toute acidification déplace vers la gauche l'équilibre de la réaction de formation d'un film passif d'oxy-hydroxyde sur un métal Me (m+n)-valent :



A un potentiel d'électrode donné existe donc un *pH dit de dépassivation* (pHD) au-dessous duquel le film passif n'est plus stable.

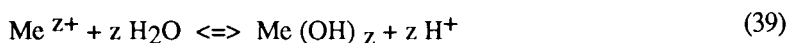
Pour un pH donné, la résistance du film passif à un anion tel que Cl⁻ décroît avec sa concentration et avec le potentiel. La plupart des études introduisent un *potentiel critique dit de piqûre* : (Ep) au-dessous duquel aucune rupture n'est décelée dans les conditions de l'expérience. Ep dépend bien entendu de ces conditions expérimentales ; il est désormais établi qu'il puisse être défini en termes de probabilités par des méthodes statistiques

D'un point de vue mécanistique, on ne dispose d'aucune certitude. Si la pénétration des anions agressifs dans le film est mise en évidence, au moins dans certains cas, les modes de transport et la nature exacte de la défaillance locale du film restent encore très hypothétiques. Migrations d'anions ou de lacunes sous l'effet du champ électrique dans le film, solubilisation par complexation de cations, substitution des hydroxyles du film par des anions, effet d'avalanche du type claquage diélectrique, électrostriction....sont invoqués. On pourra consulter à ce propos les comptes rendus des deux derniers symposia internationaux sur la passivité [7-8].

La dépassivation par acidification locale et surconcentration d'anions (corrosion

de type crevasse ou caverneuse) est généralement expliquée par des notions cinétiques macroscopiques. Cet effet est significatif quand la forme de l'interface limite la vitesse des échanges locaux avec le sein de la solution (zones anfractueuses). En l'absence d'électrolyte support, le maintien de l'électro-neutralité locale de l'électrolyte exige que : la diffusion vers la solution des cations métalliques issus de la dissolution anodique $Me \rightleftharpoons Me^{z+} + ze^-$ [38] d'une part, la migration des anions vers l'électrode, d'autre part, soient compensées par une accumulation de protons au voisinage de l'interface donc entraînant une acidification locale.

A ces effets dus au transport vient s'ajouter la contribution de réactions chimiques homogènes. L'hydrolyse de cations métalliques issus de la dissolution peut contribuer à l'acidification du milieu :



L'effet a été établi pour le chrome dans le cas des aciers inoxydables.

Toutes ces modifications du milieu, mises en jeu dans des phénomènes particuliers de rupture de la passivité, se retrouvent dans les mécanismes de stabilisation de la corrosion localisée quelqu'en soit la cause initiale.

IV.2.2.2 Facteurs mécaniques.

Leur influence est perçue à l'échelle macroscopique. La destruction du film passif par action mécanique directe d'un solide en est l'exemple le plus concret. Elle intervient dans tous les cas où la corrosion est due au frottement ou à des impacts de particules abrasives, associés à des facteurs physico-chimiques (corrosion mécano-chimique). Elle reste cependant la plus difficile à maîtriser expérimentalement. Pourtant elle a été à la base de méthodes destinées à tester l'aptitude d'un système matériau-milieu corrosif à donner lieu à repassivation en environnement agressif après destruction mécanique du film. L'expérience de référence [12] est encore citée régulièrement. La tendance actuelle est :

- de faire appel à des techniques de *dépassivation mécanique mieux dosées* telles que l'impact de faisceaux d'onde ultrasonore [13-14] ou de rayonnement laser impulsif [15].
- d'analyser plus finement et d'interpréter les *courants transitoires générés par ces perturbations* [15].

On peut espérer parvenir ainsi à recueillir de nouvelles informations sur les propriétés micro-mécaniques du film passif, certainement importantes pour la compréhension d'aspects essentiels de la corrosion localisée.

Le rôle des facteurs hydrodynamiques est encore mal compris. Ils interviennent dans la corrosion-érosion. On pense généralement que l'effet dominant est la cavitation. Des études récentes indiquent que la convection à l'interface pourrait avoir au moins deux types d'effets:

- contribuer à l'accélération des échanges par diffusion convective entre l'intérieur et l'extérieur d'un site de corrosion localisée. En s'opposant aux effets de confinement décrits ci-dessus, le mouvement de l'électrolyte pourrait donc entraver la *dépassivation* ou favoriser la *repassivation* [16].
- modifier la charge de surface du film passif par le mécanisme électrocinétique dû au recouvrement entre le profil de vitesse du fluide au voisinage de l'interface et la

partie diffuse de la double couche à l'interface métal-électrolyte. L'arrachement d'anions dépassivants adsorbés pourrait ainsi, soit accroître la résistance à la dépassivation, soit diminuer l'effet d'écrantage électrostatique et accélérer la rupture en augmentant le champ électrique à l'intérieur du film [17]. Le rôle des charges superficielles portées par les films passifs en relation avec leur caractère colloïdal fait l'objet d'un regain d'intérêt [18].

IV.3 Repassivation et stabilisation d'un site de corrosion localisée.

La présence d'un site de corrosion localisée d'une durée de vie significative au sein d'une surface passive implique la coexistence pour un même potentiel global de l'électrode de deux états électrochimiques stables : un état passif sur la majorité de la surface, d'une part ; un état actif dans le site de corrosion, d'autre part.

L'existence d'un couplage par cellule galvanique entre les deux parties de la surface ne suffit pas à rendre compte de la nature des processus responsables de la dissolution à un potentiel passif.

IV.3.1 Repassivation précoce.

Elle intervient à un stade initial du phénomène, immédiatement après la rupture du film. Ce thème fait surtout l'objet de recherches destinées à caractériser l'aptitude à la repassivation, considérée comme un critère de résistance à la corrosion sous contrainte en particulier. Ces dernières années, l'interprétation des transitoires de courant générés par un dommage local du film a été entièrement revue.

Il est maintenant bien établi que le couplage électrique avec le film passif environnant joue un rôle déterminant. Le *circuit électrique équivalent* (Fig. 9) permet de proposer une représentation assez satisfaisante. Le processus réel de repassivation se produit à des temps trop courts pour être accessibles à une mesure dans le circuit extérieur, par prélèvement de courant dans le film passif (réduction cathodique, décharge de la double couche électrochimique...). Le potentiostat restitue ensuite la charge consommée. Seule la quantité de courant peut être exploitée, la constante de temps n'étant porteuse d'aucune information cinétique [15,19].

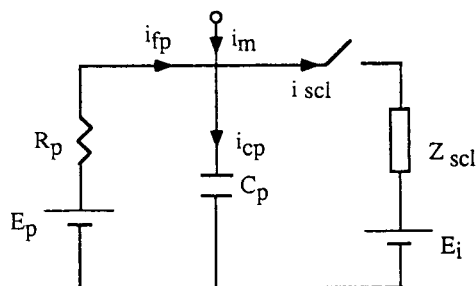


Figure 9. Circuit équivalent décrivant le couplage électrique entre un site de corrosion localisée (scl) et la surface passive environnante (p). La fermeture de l'interrupteur marque le début de la repassivation. Elle se fait aux temps courts grâce au courant fourni par la surface passive de capacité C_p et de contribution faradique (R_p , E_p). A des temps plus longs le courant i_m , mesuré dans le circuit extérieur, restitue la charge et achève la repassivation.

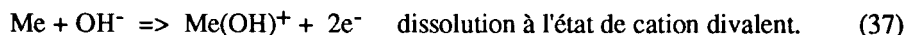
IV.3.2 Stabilisation du site de corrosion.

Les explications avancées sont de deux types :

- *existence dans le site d'un potentiel interfacial moins positif (moins anodique) que celui mesuré ou imposé extérieurement*, par suite de la chute ohmique entre l'intérieur et l'extérieur. En effet, le courant positif de cations sort du site de corrosion. Les métaux passivables possèdent très généralement une courbe courant-tension présentant une transition active-passive, on peut aisément prévoir une situation telle que celle illustrée sur la figure 10 ; un état actif coexiste avec l'état passif pour un même potentiel global d'électrode.

- *existence dans le site de conditions physico-chimiques permettant une dissolution active à un potentiel où la surface est normalement passive*. Cet aspect a déjà été évoqué à propos de l'amorçage de la corrosion cavernueuse (§ IV.2.2.1) sous forme d'une acidification du milieu. Les conditions chimiques régnant à l'intérieur d'un site occlus de corrosion sont assez mal connues, faute de résultats expérimentaux fiables et surtout de données thermodynamiques et chimiques sur les solutions très concentrées fortement hors d'équilibre. On dispose quand même d'un nombre suffisant d'indications pour que des modèles aient été développés. Ceux-ci prennent en compte le transport par diffusion-migration et prévoient en général une acidification associée à une augmentation de la concentration en anions [6]. Toutefois l'analyse de la totalité du problème passe par l'intégration des équations du transport avec, comme condition aux limites, la courbe de polarisation d'un système passivable.

Cette démarche se révèle fructueuse même avec des mécanismes de dissolution-passivation très schématiques, comme par exemple :



couplés à un transport par diffusion des ions OH^- de la solution vers l'interface. L'épuisement des OH^- sous l'influence de la dissolution, *étape 1* (37), déplace l'équilibre de passivation, *étape 2* (38), vers la gauche. Le calcul analytique [20] montre que trois états électrochimiques peuvent alors coexister à un même potentiel de passivité. Ce comportement tient à l'existence d'une espèce commune responsable du couplage entre les deux étapes et d'un ordre de réaction supérieur à 1 pour l'étape de passivation. La courbe de polarisation résultante présente alors une partie surplomb (courbe en "Z") comme le montre la figure 11.

Le même type de modèle explique également les instabilités et oscillations souvent observées au voisinage d'une transition brutale active-passive. Il se rattache à la théorie générale des systèmes fortement non-linéaires, générateurs de comportements très complexes. Le lien entre ces théories et la corrosion redevient d'actualité avec l'application des théories du chaos.

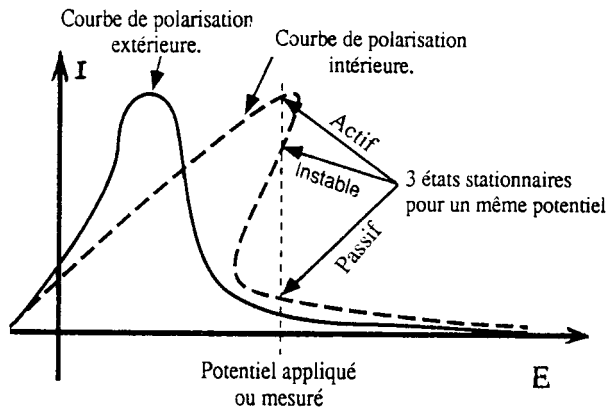


Figure 10. Stabilisation, par la chute ohmique, de la corrosion localisée d'un matériau passivable

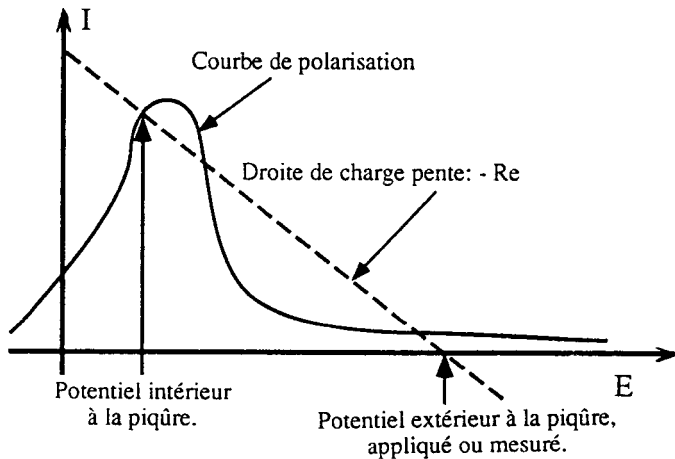


Figure 11. Stabilisation d'une piqûre par couplage entre dissolution-passivation et diffusion. Existence d'états stables passif et actif pur un même potentiel

V. Corrosion localisée des matériaux non passivables.

V.1 Généralités.

Toute hétérogénéité (précipité, inclusion, phase intermétallique, etc...) dans un matériau métallique peut entraîner l'amorce d'une corrosion localisée. En effet, si l'hétérogénéité est assimilable à un conducteur électronique ou à un semi-conducteur, elle a ses propres caractéristiques électrochimiques, en général différentes de celles de

la matrice. Si l'hétérogénéité est moins noble que le reste du matériau, elle se dissout préférentiellement et finit par disparaître ; au contraire, si elle est plus noble, c'est la matrice qui se dissout, essentiellement au voisinage de l'hétérogénéité entraînant un déchaussement de cette dernière.

V.2 Cas des matériaux bi-ou polyphasés.

Les matériaux polyphasés sont constitués par un assemblage de grains de deux ou plusieurs phases. Chaque phase a un comportement électrochimique spécifique. Le matériau prend un potentiel caractéristique du couplage galvanique entre les phases. On observe alors une dissolution préférentielle de l'une des phases par rapport aux autres. La distance entre les deux phases étant faible, l'effet de la conductivité de la solution électrolytique est en général peu significatif (§ III.3.2.) si le matériau est non passivé.

VI. Conclusions.

Etant donné le caractère très irréversible des processus de corrosion, les paramètres physicochimiques (pH, concentrations en ions, température, etc...) et hydrodynamiques du milieu jouent, dans la grande majorité des cas, un rôle essentiel dans l'amorçage, d'une part, et la croissance, d'autre part, des phénomènes de corrosion localisée. Ces paramètres interviennent non seulement par la valeur qu'ils ont dans un milieu agressif, mais également par leur valeur locale, là où la corrosion se déclenche ou progresse. L'interprétation des processus de corrosion localisée fera un grand progrès lorsque des techniques expérimentales permettront de déterminer ces valeurs locales.

Les prochains chapitres développeront des exemples d'application des principes généraux décrits dans ce chapitre.

Références.

- [1] RAMEAU J.J., Thermodynamique électrochimique, dans Corrosion et Protection des Métaux, Béranger G. et Dabosi F., Edts, Editions du C.N.R.S., Toulouse, (1982).
- [2] RAMEAU J.J., Electrochimie et corrosion, dans Corrosion sous contrainte, Desjardins D., Oltra R., Edts, Les Editions de Physique, Les Ulis, (1990).
- [3] BARD A.J., FAULKNER L.R., Electrochimie-Principes, méthodes et applications, Masson, Paris, (1983).
- [4] POURBAIX M., Diagrammes d'équilibres électrochimiques à 25°C, Masson, Paris, (1966).
- [5] DIARD J.P., LE GORREC B., MONTELLA C., Cinétique électrochimique - Principes et Applications, cours ENSEEG, Grenoble, (1992).

- [6] ACKIRE M.C., Effect of mass transfer on localized corrosion dans *Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks* Chap. III, Proc. of Conference 1984, Turnbull A., Ed., National Physical Laboratory, Teddington, HMSO Book, Londres (1984) p. 129.
- [7] M. FROMENT, Edt. Passivity of Metals and Semiconductors, Proc. of 5th Int. Symp. Passivity of metals and semiconductors (Bombannes, France, 1983) Elsevier. Publ., Amsterdam (1983).
- [8] Passivation of Metals and Semiconductors, Proc. of 6th Int. Symp. Passivity of metals and semiconductors (Sapporo, Japon, 1989) *Corros. Sci.* **31** (1990).
- [9] EPELBOIN I., GABRIELLI C., KEDDAM M., TAKENOUTI H., *Z. Phys. Chem. (Frankfurt)*, **78** (1975) 215.
- [10] GABRIELLI C., HUET F. , KEDDAM M., OLTRA R., *Corrosion* **46** (1990) 266.
- [11] HUET F., KEDDAM M., NOVOA X.R., TAKENOUTI H., *Materials Science Forum*, Trans. Tech. Pub. (1992) Sous presse.
- [12] PESSAL N., LIU C., *Electrochim. Acta* **16** (1971) 1987.
- [13] ALKIRE R. C., PERUSICH S., *Corros. Sci.* **23** (1983) 1121.
- [14] NAKAGAYAMA T., SASA S., *Corrosion* **32** (1976) 283.
- [15] OLTRA R., INDRIANJAFY G.M., KEDDAM M., TAKENOUTI H., *Materials Science Forum*, Trans. Tech. Pub. **44 & 45** (1989).
- [16] ALKIRE R.C., SANI L., *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 2795.
- [17] KRARTI M.A., Thèse, Univ. de Paris VI (1988).
- [18] NATISHAN P., McCAFFERTY E., HUBLER G.K., *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1061.
- [19] ISAACS H.S., DAVENPORT A.J., *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 2196.
- [20] GABRIELLI C., KEDDAM M., *J. Electroanal. Chem.* **45** (1973) 267.

DEUXIEME PARTIE

LES DIVERSES FORMES DE LA CORROSION LOCALISEE

Corrosion par piqûres

G. Mankowski, C. Lemaitre et H.H. Strehblow

I. Introduction.

La corrosion par piqûres (pitting) est une forme de corrosion localisée au cours de laquelle le métal se dissout très rapidement en certains sites discrets de la surface, le reste de cette surface n'étant sensiblement pas attaqué. Cela se traduit souvent par la formation de trous de faibles dimensions mais de profondeur importante. La conséquence d'une telle attaque peut être la destruction rapide et inattendue des structures sur lesquelles elle se manifeste. La corrosion par piqûres est d'autant plus insidieuse qu'elle se produit sur des matériaux passivables, présentant donc une excellente résistance à la corrosion généralisée. Il convient cependant de noter qu'elle concerne également des matériaux non passivables tels les alliages de cuivre pour lesquels les mécanismes sont différents et souvent particuliers.

La plupart des matériaux sont sensibles à la corrosion par piqûres mais la présence d'espèces agressives spécifiques est nécessaire. Ce sont le plus souvent les ions halogénures dont l'agressivité se manifeste vis-à-vis de la grande majorité des matériaux. Parmi ceux-ci, les chlorures revêtent une importance particulière en raison, d'une part, de leur grande distribution dans la nature et, d'autre part, de leur agressivité généralement plus élevée que celles des bromures et des iodures bien que le contraire ait été parfois observé comme, par exemple, pour le titane et le tantale [1,2] et les aciers inoxydables au molybdène [3].

D'autres espèces peuvent toutefois provoquer l'apparition de piqûres sur certains matériaux. C'est ainsi le cas des sulfates vis-à-vis du fer [4], des aciers à bas carbone [5], du nickel [6-7] et du cuivre [8]. D'autres espèces soufrées peuvent aussi être responsables de la piqûration : H_2S pour les aciers inoxydables [9] et les thiocyanates pour les alliages d'aluminium [7]. L'apparition de piqûres sur l'aluminium a également été constatée dans des solutions contenant des ions perchlorates [10] ou des ions nitrates à haut potentiel [10]. Remarquons que les ions nitrates sont réputés pour leurs propriétés inhibitrices de la corrosion par piqûres de nombreux matériaux : fer et aciers au carbone [11], aciers inoxydables [12], nickel [11], zirconium [13] et aussi aluminium [14].

La présence d'anions agressifs n'est pas une condition suffisante pour que la corrosion par piqûres se manifeste. En effet, pour tous les métaux, il existe une concentration limite en ions agressifs en dessous de laquelle la corrosion par piqûres

ne se développe pas. La valeur de cette concentration limite est fonction de la composition de l'électrolyte.

Si l'apparition de piqûres est généralement associée à la présence d'espèces agressives spécifiques, il existe cependant des cas où ce type d'attaque se manifeste en leur absence : c'est par exemple le cas d'aciers au carbone dans des eaux pures oxygénées à haute température ne contenant que quelques ppm d'impuretés [15].

II. Méthodes d'évaluation de la sensibilité à la corrosion par piqûres.

La sensibilité d'un métal ou d'un alliage à la corrosion par piqûres dans un milieu donné peut être estimée à l'aide de différents critères. Il s'agit notamment des potentiels caractéristiques de la piqûration, de la température critique de piqûration, du temps d'amorçage (ou temps d'induction) des piqûres, du nombre, de la taille et de la profondeur des piqûres et de la concentration limite en espèces agressives. La variation d'un paramètre (teneur d'un élément d'alliage par exemple) peut avoir un effet favorable vis-à-vis de certains de ces critères et, au contraire, néfaste vis-à-vis d'autres critères. Les critères d'évaluation de la sensibilité à la corrosion par piqûres doivent donc être choisis en fonction des propriétés du matériau qui doivent être préservées.

II.1 Potentiels de germination et de repassivation des piqûres.

L'une des principales caractéristiques de la corrosion par piqûres est l'existence d'une valeur critique du potentiel métal-solution en-dessous de laquelle ce type d'attaque ne se manifeste pas et au-dessus de laquelle des piqûres peuvent se former. Cette notion a été introduite pour la première fois par Brenner [16] en 1936. Plus tard, en 1963, Pourbaix [17] proposa de distinguer deux potentiels caractéristiques de la piqûration à savoir, le potentiel de germination des piqûres et le potentiel de protection (ou de repassivation). Par la suite, le problème s'est révélé plus complexe : la valeur exacte du potentiel pour lequel les piqûres peuvent germer, se développer ou se repasser est apparue dépendre de la méthode expérimentale employée et des conditions des essais. Ceci s'est traduit par une extension de la terminologie associée à ce phénomène.

Différentes méthodes électrochimiques peuvent être utilisées pour déterminer ces potentiels caractéristiques [18]. La *méthode potentiocinétique*, consistant à tracer les courbes intensité-potentiel par balayage du potentiel dans le sens anodique puis cathodique, est certainement la méthode la plus fréquemment utilisée. Le potentiel de germination des piqûres E_{gp} est obtenu lors du balayage du potentiel dans le sens croissant et correspond à l'augmentation brutale du courant anodique (Fig. 1). Après rebroussement du sens de balayage du potentiel, le courant peut continuer à croître dans un premier temps, puis se stabilise et enfin décroît rapidement par suite de la

repassivation des piqûres. Le point d'intersection de la courbe retour avec le palier de passivité correspond au potentiel de protection ou de repassivation des piqûres E_{rp} .

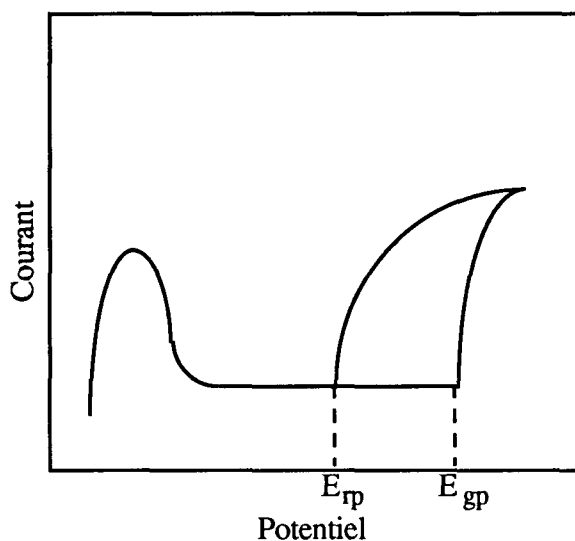


Figure 1. Courbe de polarisation anodique d'un matériau sensible à la corrosion par piqûres : méthode potentiocinétique

Deux variantes de la méthode potentiocinétique, dites stationnaire et quasi-stationnaire, peuvent également être employées. Elles consistent à tracer la courbe de polarisation point par point en effectuant des incréments de potentiel. Dans la méthode stationnaire, le courant n'est mesuré que lorsqu'il atteint une valeur constante ; la durée de maintien à chaque potentiel peut donc être variable. Dans la méthode quasi-stationnaire, les incréments de potentiel sont effectués à intervalles de temps réguliers même si la valeur du courant n'est pas constante.

Les potentiels de germination et de repassivation peuvent également être déterminés par la *méthode galvanostatique*. L'application d'un courant anodique croissant produit une augmentation du potentiel de l'électrode jusqu'à une valeur maximale correspondant au potentiel E_{gp} , puis une décroissance de ce potentiel jusqu'à une valeur stationnaire correspondant au potentiel E_{rp} (Fig. 2).

La *méthode potentiostatique* consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps à différents potentiels constants. Il existe deux variantes de cette méthode : l'une, pour laquelle les échantillons utilisés sont à l'état passif et l'autre, où une activation préalable à haut potentiel permet le développement de piqûres.

Dans la première variante, si le potentiel appliqué à l'échantillon est inférieur à E_{gp} , le courant décroît continuellement et la surface demeure passive. Par contre, si la valeur du potentiel appliqué est supérieure à E_{gp} , le courant, après avoir éventuellement décré dans un premier temps, augmente ensuite rapidement. Le potentiel E_{gp} peut être ainsi déterminé par encadrements successifs. Dans la seconde

variante, des observations analogues conduisent à la détermination du potentiel E_{rp} (Fig. 3).

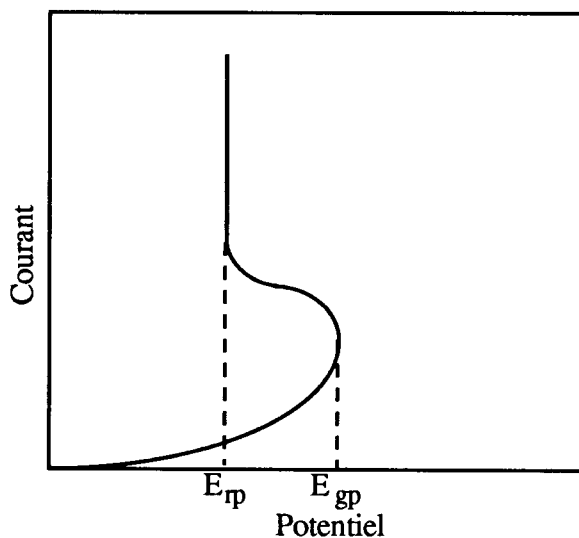


Figure 2. Courbe de polarisation anodique d'un matériau sensible à la corrosion par piqûres : méthode galvanostatique

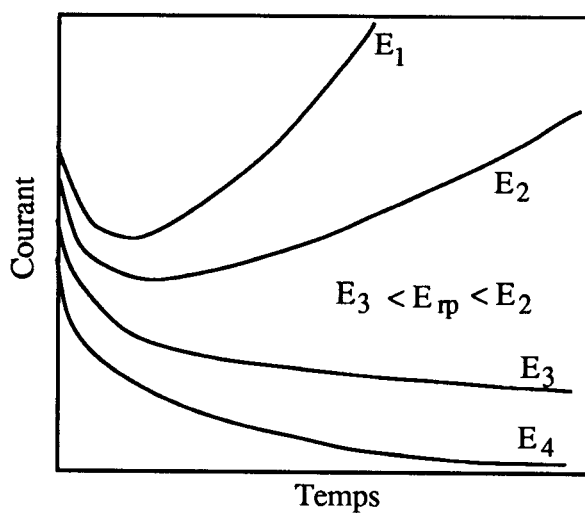


Figure 3. Détermination du potentiel de repassivation des piqûres par encadrements successifs à l'aide de la méthode potentiostatique, d'après [18]

Bien que l'interprétation de la nature physique de ces potentiels caractéristiques ait fait l'objet de nombreuses controverses, il semble que l'interprétation de Pourbaix [19] ait été la plus couramment admise. Selon cet auteur, le potentiel séparant le domaine de passivité stable du domaine de la corrosion par piqûres est le potentiel Erp et non Egp. Dans le domaine de potentiel s'étendant de Erp à Egp, des piqûres déjà existantes continuent à se développer mais de nouvelles piqûres ne peuvent pas apparaître, ceci ne pouvant se produire qu'à des potentiels supérieurs à Egp.

Cependant, pour Szklarska-Smialowska [20], le potentiel Egp réel correspond au potentiel Erp et l'obtention de valeurs de Egp supérieures à ce dernier résulte de la technique potentiocinétique. Les travaux de Broli et Holtan [21-22] concernant des alliages d'aluminium et ceux de Knittel et coll. [23] sur le zirconium abondent dans le même sens puisque ces auteurs ont montré que le potentiel Egp mesuré par la méthode potentiostatique correspond au potentiel Erp déterminé par la méthode potentiocinétique.

Dans la méthode potentiocinétique, l'influence de la vitesse de balayage du potentiel sur le potentiel Egp a souvent été examinée. Selon certains auteurs [24], l'augmentation de la vitesse de balayage produit un anoblissement du potentiel Egp alors que d'autres auteurs ont mis en évidence l'effet contraire [25]. Toutefois, dans les deux cas, des explications satisfaisantes ont été avancées. Ainsi, d'après Schwenk [26], l'augmentation du potentiel Egp, lorsque la vitesse de balayage augmente, doit être reliée au temps d'amorçage des piqûres. En effet, il a été fréquemment observé, dans les essais potentiocinétiques, que plus le potentiel appliqué est élevé plus le temps d'amorçage est faible [27-30]. En conséquence, lorsque la vitesse de balayage est élevée, l'accroissement rapide du courant anodique ne peut être observé qu'à des potentiels correspondant à des temps d'amorçage suffisamment courts. Ainsi, une valeur du potentiel Egp indépendante de la vitesse de balayage ne pourrait être obtenue qu'en utilisant des vitesses très faibles, de l'ordre de 10 mV/heure ou par la méthode stationnaire.

Par contre, Lizlovs et Bond [25] expliquent l'anoblissement du potentiel Egp pour les vitesses de balayage les plus faibles, par un développement plus important de la couche passive. D'après ces auteurs, la chute de potentiel dans le film serait plus importante pour les films les plus épais. Par suite, la différence de potentiel à l'interface film-solution serait plus faible. Cette différence de potentiel constituant la force motrice pour la pénétration des ions chlorures, la résistance du matériau vis-à-vis de la corrosion par piqûres serait alors plus importante.

Les travaux de Manning [31], concernant l'influence de la vitesse de balayage choisie dans une très large gamme de valeurs sur le potentiel Egp de divers aciers inoxydables et alliages de nickel, mettent en évidence deux types de comportement. Le premier type est une augmentation de Egp lorsque la vitesse de balayage augmente alors que le second type consiste en un anoblissement initial suivi d'une décroissance de Egp. L'interprétation de Lizlovs et Bond ne peut dans ce cas s'appliquer puisque l'anoblissement de Egp, lorsque la vitesse décroît, ne se produit que dans le domaine des vitesses élevées ou intermédiaires et non dans celui des faibles vitesses. D'autre part, Manning recommande les tests potentiocinétiques à faible vitesse de balayage, étant donné que les valeurs de Egp fournies par les tests à

vitesse élevée sont fortement influencées par les inévitables petites variations des conditions expérimentales.

Sur ce dernier point, les avis sont également partagés, puisque Szklarska-Smialowska et Janik-Czachor [18] rejettent les tests potentiocinétiques à vitesse de balayage élevée donnant des valeurs de Egp trop nobles en raison de l'existence des temps d'amorçage des piqûres et, également, les tests à faible vitesse conduisant à des potentiels Egp également trop élevés mais, dans ce cas, en raison du développement et de l'amélioration de la couche passive. D'autre part, dans les méthodes potentiocinétiques, les valeurs de Egp sont influencées par les conditions expérimentales. Ainsi, il a été fréquemment observé que les potentiels Egp obtenus par les méthodes potentiocinétiques stationnaire et quasi-stationnaire sont généralement plus actifs que ceux obtenus par la méthode potentiocinétique à vitesse de balayage constante.

Enfin, pour ces auteurs, la meilleure méthode serait la méthode potentiostatique dont les deux variantes permettent d'obtenir les valeurs exactes de Egp et Erp. Le seul reproche qui puisse être fait à cette méthode est qu'elle est parfois très longue, notamment dans le cas de la première variante : au voisinage de Egp, les temps d'amorçage des piqûres peuvent être extrêmement élevés.

En fait, actuellement, la signification qu'on donne à ces potentiels caractéristiques est sensiblement différente, notamment en ce qui concerne le potentiel Egp. En particulier, on ne considère plus que ces potentiels délimitent trois domaines de potentiel différents vis-à-vis de la sensibilité du matériau à la corrosion par piqûres.

Dans la *méthode de la rayure* proposée par Pessall et Liu [32], le matériau est maintenu à potentiel constant et le film protecteur est détruit localement en rayant la surface. Son aptitude à la repassivation ou non est alors déterminée par la mesure du temps de repassivation ou du temps d'amorçage des piqûres (Fig. 4). Cette méthode permet de déterminer un potentiel caractéristique E_c indépendant de l'état de surface du matériau et de la vitesse de balayage du potentiel. Ce potentiel E_c est généralement plus faible que Egp mais plus noble que Erp. Les auteurs estiment que ce potentiel E_c constitue un meilleur critère que Erp dans la mesure où il ne dépend pas de l'évolution de la solution à l'intérieur des piqûres et présente une plus faible dispersion que Erp.

D'autres potentiels caractéristiques de la piqûration ont également été proposés. Il s'agit notamment du potentiel de pré-piqûration E_z (potential of pit precursor) [33]. Des oscillations du courant sont parfois observées à des potentiels inférieurs à Egp et même, dans certains cas, inférieurs à Erp [34]. Ces oscillations résultent de la dissolution et de la repassivation sur des sites où le film protecteur a été détruit et correspondent donc à la formation de petites piqûres qui ne se propagent que sur une courte période avant de se repassiver spontanément. Apparemment, dans cette région de potentiel où ces pré-piqûres se forment, la vitesse de repassivation est supérieure à la vitesse de dissolution du métal.

D'autres auteurs [35] ont proposé l'utilisation du potentiel d'inhibition E_i lorsque des espèces inhibitrices de la corrosion par piqûres sont présentes dans le milieu agressif.

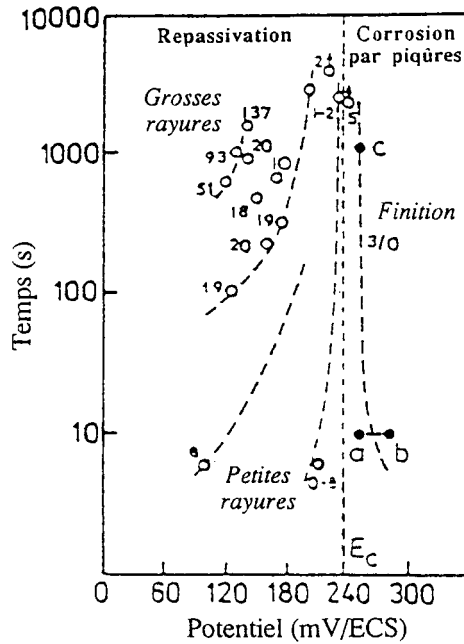


Figure 4. Exemple de détermination du potentiel critique de piqûration par la méthode de la rayure. Cas de l'alliage Fe-25Cr-2Mo (%at.) en eau de mer synthétique à 90°C, d'après [32].

II.2 Temps d'amorçage des piqûres.

Certains auteurs préfèrent aborder l'étude de la corrosion par piqûres par la mesure des temps d'amorçage des piqûres. Ainsi, Engell et Stolica [36] utilisèrent une méthode très simple pour l'étude de la corrosion par piqûres du fer. Leur technique fut d'ailleurs reprise par d'autres auteurs pour l'étude des aciers inoxydables [37] et des alliages d'aluminium [38-40]. La méthode consiste en un maintien potentiostatique préalable d'une électrode du métal étudié dans le domaine passif afin de développer un film protecteur, suivi d'une injection dans la solution d'une concentration connue en anion agressif. On caractérise alors le temps d'amorçage des piqûres, c'est-à-dire le temps nécessaire pour qu'une augmentation brutale du courant anodique se produise.

Une variante de cette méthode peut aussi être utilisée [41]. Elle consiste à pré-polariser l'électrode dans le milieu contenant déjà les ions agressifs à un potentiel suffisamment faible pour que la piqûration ne puisse pas se manifester mais qu'un film passif puisse se former. Le potentiel est ensuite brutalement porté à une valeur plus élevée dans le domaine où des piqûres peuvent se former. Le temps d'amorçage correspond alors à l'intervalle de temps entre le changement de potentiel et l'augmentation du courant résultant de l'apparition de la première piqûre sur l'échantillon.

Pour un matériau donné, on observe généralement une décroissance du temps d'amorçage τ des piqûres lorsque le potentiel appliqué ou la teneur en ions agressifs augmente. Le temps d'amorçage dépend également de la qualité du film protecteur.

En ce qui concerne l'influence du potentiel, différents types de loi ont été observés :

- d'après Heusler et Fischer [28] : $\text{Log}(\tau/\tau_0) = E_0/(E-E_{gp})$

- d'après Janik-Czachor [27] $\text{Log}(\tau/\tau_0) = E_0/(E-E_{rp})$

- d'après Broli et coll. [42] $1/\tau = k (E-E_0)$

- d'après MacDougall et Graham [30], Mankowski [41] et Pou et coll. [29]

$$\text{Log } \tau = -k (E-E_0)$$

- d'après d'Alkaine et coll. [43] $\tau = \alpha + \beta (E-E_{rp})^{1/2}$

Pour l'influence de la teneur en ions agressifs, les lois proposées sont moins nombreuses. On rencontre essentiellement deux types de loi :

$$1/\tau = k ([X^-] - [X^-]^*)$$

où $[X^-]^*$ représente la concentration limite en ions agressifs en dessous de laquelle la piqûration ne se produit pas,

et : $\text{Log}(1/\tau) = k + n \text{Log } [X^-]$

De nombreux auteurs [37-40] considèrent n comme l'ordre de la réaction mise en jeu dans le processus de germination des piqûres, correspondant au nombre d'anions nécessaires à l'amorçage d'une piqûre et en déduisent les espèces transitoires susceptibles de se former. Ainsi, par exemple, Foley et coll. [38,40] pensent que, dans le cas de la piqûration de l'aluminium, les espèces AlBr_4^- et AlCl_4^- seraient mises en jeu. Le pH conditionnant la stoechiométrie des complexes de l'aluminium affectera la valeur de n qui sera plus élevée dans les solutions acides que dans les solutions neutres où elle est proche de l'unité [44]. Ceci n'explique cependant pas la grande diversité des valeurs de n (de 0,1 à 11,1) observées par différents auteurs [45]. D'autres facteurs tels que le domaine de concentration exploré et les caractéristiques du film de passivité peuvent également avoir une influence sur la valeur de n .

On considère souvent que le temps d'amorçage correspond au temps nécessaire pour pénétrer ou détruire localement le film protecteur. Divers travaux ont montré l'existence d'une corrélation entre le temps d'amorçage et l'épaisseur du film passif. Ainsi, Nishimura et Kudo [46] observèrent une relation de proportionnalité entre ces deux paramètres dans le cas du fer, alors que d'autres auteurs ont mis en évidence une

relation linéaire entre l'épaisseur et le logarithme du temps d'amorçage dans le cas d'un alliage de zirconium [47]. Ceci pose le problème de la signification physique du temps d'amorçage.

Différentes interprétations ont été avancées [48] :

- le temps d'amorçage pourrait être le temps nécessaire à la piqûre pour croître jusqu'à une taille telle que le courant de piqûration excède le courant de passivité sur le reste de la surface métallique et puisse donc être détecté.
- le temps d'amorçage serait le temps nécessaire pour que les réactions locales à la base de défauts du film passif produisent une décroissance du pH jusqu'à une valeur suffisamment faible pour que la dissolution du métal se produise et se maintienne, permettant ainsi le développement des piqûres.
- le temps d'amorçage pourrait être le temps nécessaire à la formation locale d'un film salin bidimensionnel se substituant au film passif, soit aléatoirement sur la surface, soit sur des défauts du film protecteur.
- enfin, le temps d'amorçage pourrait être le temps nécessaire aux ions agressifs pour pénétrer dans le film passif, soit par un processus d'échange anionique, soit sous l'action du champ électrique.

Toutefois, d'après Szklarska-Smialowska [45], le fait que le temps d'amorçage soit une fonction de l'épaisseur du film passif supporte l'idée selon laquelle le mécanisme de germination des piqûres est une pénétration ou une détérioration graduelle du film passif et non une rupture brutale.

II.3 Approches statistiques de la germination des piqûres.

Lors des essais potentiocinétiques, un problème fréquemment rencontré est celui de la non-reproductibilité des potentiels Egp. Cette non-reproductibilité fut longtemps attribuée à une maîtrise insuffisante des conditions expérimentales. Mais cette dispersion persistait même lorsque les conditions de travail étaient très sévèrement contrôlées. La figure 5 illustre la dispersion des potentiels Egp dans le cas du zirconium en milieu chloruré [41]. Cette dispersion peut être encore plus importante comme c'est le cas pour l'alliage aluminium-lithium 8090 dans des solutions contenant des sulfates et des chlorures : le domaine de dispersion peut être supérieur à 1 volt [49]. Par ailleurs, cette dispersion ne concerne pas uniquement les potentiels Egp mais également les temps d'amorçage des piqûres en mode potentiostatique.

En 1976, Shibata et Takeyama [50-52] émirent alors l'hypothèse que cette dispersion des mesures expérimentales serait due à la nature intrinsèquement aléatoire de la germination des piqûres et donc que ces mesures devraient être analysées d'un point de vue statistique. Leur théorie suppose que le processus de germination des piqûres est un processus markovien, c'est-à-dire un processus sans post-action. L'absence de post-action signifie que la probabilité de germination de piqûres au cours de l'intervalle de temps $t, t+dt$ ne dépend pas du nombre de fois que cet événement s'est produit auparavant. En d'autres termes, cela exprime l'indépendance mutuelle des apparitions des piqûres sur les échantillons.

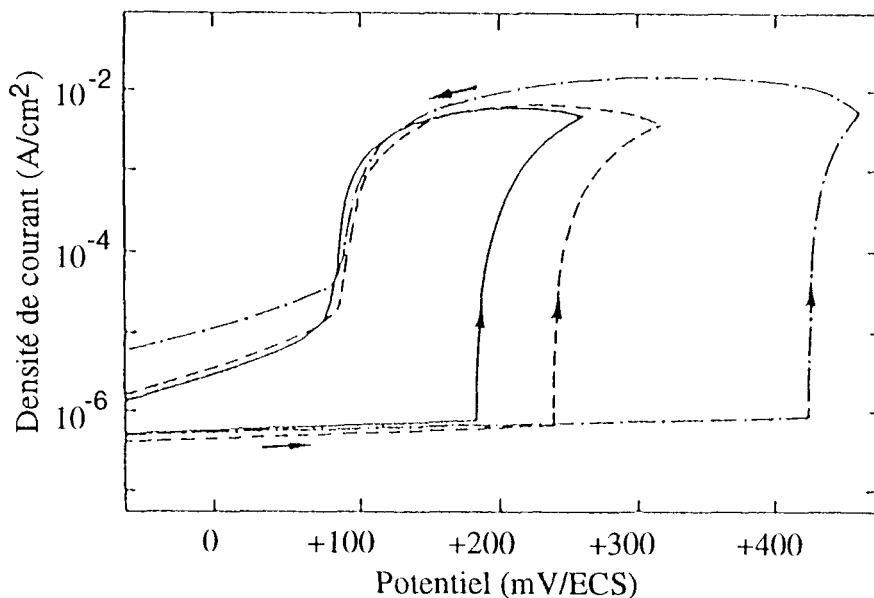


Figure 5. Exemple de dispersion des potentiels de germination des piqûres : courbes potentiocinétiques anodiques obtenues dans les mêmes conditions expérimentales pour l'alliage zircaloy-4 en milieu NaCl 5%, d'après [41]

Ainsi, si N est le nombre total d'échantillons testés et $n(t)$ le nombre d'échantillons piqués à l'instant t , alors le nombre dn d'échantillons non piqués à l'instant t et qui seront piqués entre les instants t et $t+dt$ est proportionnel au nombre $N-n(t)$ d'échantillons non piqués:

$$dn = \lambda(t) [N - n(t)] dt$$

où $\lambda(t)$ est la fréquence ou la vitesse de germination des piqûres et permet de quantifier la sensibilité à la piqûration des matériaux étudiés en fonction des conditions expérimentales. A partir des données expérimentales, on définit la probabilité de piqûration à l'instant t :

$$P(t) = n(t) / N$$

La combinaison de ces deux relations conduit à :

$$dP / dt = \lambda(t) [1 - P(t)]$$

et, par intégration :
$$-\text{Ln}[1 - P(t)] = \int_0^t \lambda(t) dt = \Lambda(t)$$

La probabilité de piqûration est donc une loi de type exponentiel de la forme :

$$P(t) = 1 - \exp [-\Lambda(t)]$$

La détermination de la loi de distribution $P(t)$ peut donc être ramenée à celle de la fonction $\Lambda(t)$ en portant sur un diagramme $-\text{Ln} [1-n(t)/N]$ en fonction du temps.

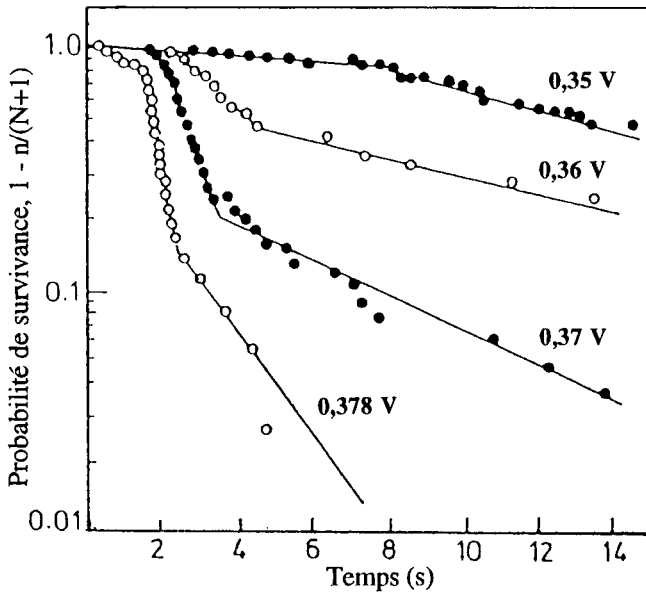


Figure 6. Exemples de distributions des temps d'amorçage des piqûres dans le cas d'un acier Z6CN18-9 (AISI 304) pour différents potentiels appliqués, d'après [51]

La figure 6 illustre les courbes ainsi obtenues par Shibata et Takeyama [51] dans le cas d'un acier Z6CN18-9 (AISI 304) pour différents potentiels appliqués. Ils décomposèrent les courbes en trois segments, ce qui leur permit d'affecter à la fonction $\lambda(t)$ trois valeurs successives λ_1 , λ_2 et λ_3 dépendantes du potentiel. Ceci les conduisit à émettre l'hypothèse selon laquelle la germination des piqûres n'est pas contrôlée par un seul processus mais par trois processus successifs. Cette décomposition de la fonction $\lambda(t)$ en trois segments nous semble quelque peu abusive et sans fondements vis-à-vis des mécanismes mis en jeu dans le processus de piqûration.

Dans le cas du cuivre, des courbes similaires ont été interprétées de manière différente [8-53]. Lorsque les temps d'amorçage sont courts, le film protecteur n'a pas le temps d'évoluer et la résistance à la piqûration est constante. La fonction $\lambda(t)$ qui mesure cette résistance se réduit alors à une constante λ_0 (Fig. 7). Par contre, lorsque les temps d'amorçage sont élevés, le film a le temps d'évoluer et devient plus protecteur. On observe alors une décroissance de la vitesse de germination des piqûres $\lambda(t)$ avec le temps (Fig. 8). Enfin, dans le domaine des temps très courts (Fig. 7), on observe une courbure de la distribution qui n'est pas en relation avec le processus de germination des piqûres. Cela provient du fait que, pratiquement, la détection des piqûres ne se produit pas au moment de l'augmentation du courant anodique mais lorsque ce courant atteint un certain seuil. Les temps mesurés englobent donc les temps de croissance des piqûres jusqu'à ce seuil et ce sont l'existence et la dispersion de ces temps de croissance qui sont responsables de la courbure observée.

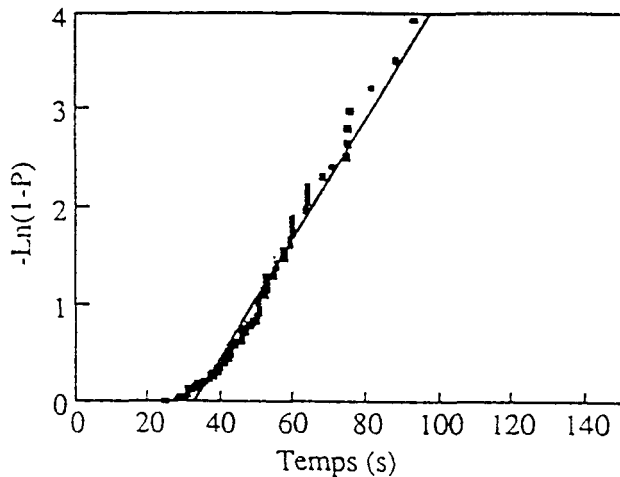


Figure 7. Exemple de distribution des temps d'amorçage des piqûres en solution tampon pH9 contenant 0,1M NaCl dans le cas du cuivre prépolarisé 30 min. à 550 mV/ECS : la vitesse de germination des piqûres (pente de la distribution) est constante au cours du temps. D'après [53]

L'épaississement du film de passivité au cours des essais peut modifier considérablement l'influence des paramètres étudiés. Ainsi, pour le zirconium en milieu chloruré, l'influence du potentiel imposé sur le temps d'amorçage moyen (correspondant à une probabilité de piqûration de 50%) apparaît relativement complexe à la vue des résultats expérimentaux bruts (Fig. 9) [47]. Recalculée pour une épaisseur constante des films de passivité, cette influence apparaît plus simple puisqu'elle se traduit alors par une décroissance linéaire du logarithme du temps d'amorçage moyen avec le potentiel.

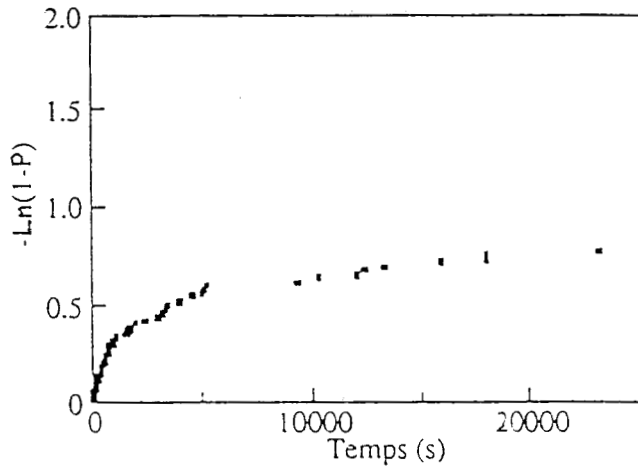


Figure 8. Exemple de distribution des temps d'amorçage des piqûres en solution tampon pH9 contenant 0,1M NaCl dans le cas du cuivre prépolarisé 30 min. à 250 mV/ECS : la vitesse de germination des piqûres décroît ici avec le temps en raison de l'évolution du film d'oxyde protecteur. D'après [53]

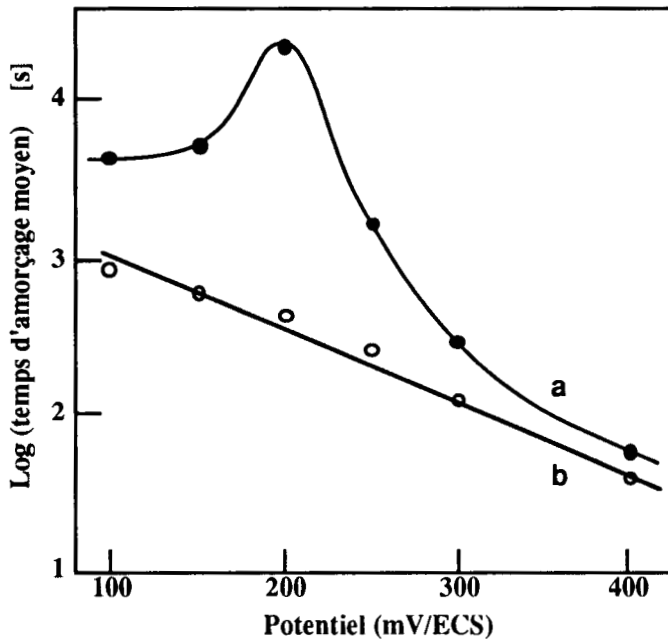


Figure 9. Influence du potentiel appliqué sur le temps d'amorçage moyen des piqûres pour l'alliage zircaloy-4 en milieu NaCl 5%, d'après [47]

(a) : résultats bruts correspondant à des épaisseurs du film passif variables selon le potentiel (b) : résultats corrigés pour une même épaisseur du film passif (3nm)

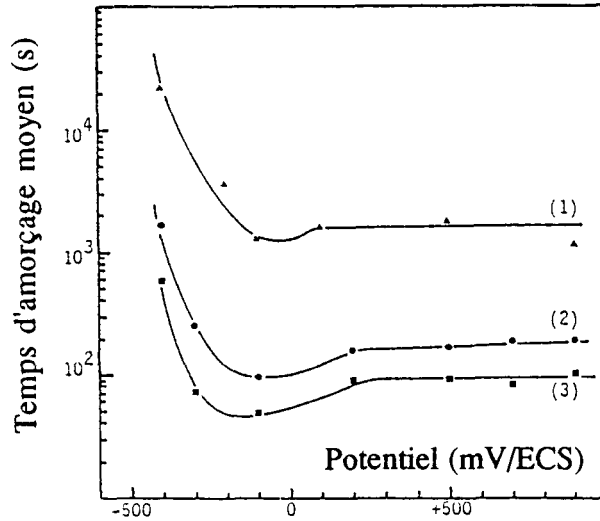


Figure 10. Influence du potentiel appliqué sur le temps d'amorçage moyen des piqûres pour l'alliage aluminium-lithium 8090 en milieu Na_2SO_4 0,1M + NaCl à diverses concentrations : (1) 0,004M - (2) 0,014M et (3) 0,030M. D'après [49]

Dans le cas de l'alliage aluminium-lithium 8090, on observe un temps d'amorçage moyen constant dans le domaine des potentiels les plus élevés (Fig. 10) [49]. Cette apparente non-influence du potentiel résulte en fait d'épaisseurs croissantes du film passif qui compensent l'effet du potentiel.

Heusler et coll. [54] décrivent la variation de la vitesse de germination des piqûres avec le temps, observée dans le cas du fer, par la relation :

$$\lambda(t) = [1 - \exp(-t/\tau_1)] [a + b \exp(-t/\tau_2)]$$

Baroux et coll. [55-57] présentent leurs résultats en termes de probabilité élémentaire de piqûration par unité de surface π . On peut considérer un échantillon de surface S comme composé de k petites surfaces élémentaires δS dont la probabilité de piqûration $P_{\delta S}$ est telle que :

$$(1 - P_S) = (1 - P_{\delta S})^k = (1 - P_{\delta S})^{S/\delta S}$$

Si, par ailleurs, on suppose que la probabilité $P_{\delta S}$ est proportionnelle à δS :

$$P_{\delta S} = \pi \delta S$$

il en résulte que :

$$\ln(1 - P_S) = (S/\delta S) \ln(1 - \pi \delta S)$$

Si δS tend vers zéro : $\text{Ln} (1 - \pi \delta S) = - \pi \delta S$

et donc : $\pi = - (1/S) \text{Ln} (1 - P_S)$

La probabilité élémentaire de piqûration π peut être considérée comme une densité surfacique de piqûration. Cette notion de probabilité élémentaire de piqûration π est intéressante, mais on peut regretter qu'elle résulte de la combinaison de deux relations, exprimant l'influence de la surface, incompatibles entre-elles. On peut en outre remarquer que cette probabilité π s'identifie à la fonction $\Lambda(t)$ précédemment définie.

A partir de cette probabilité élémentaire de piqûration, les auteurs définissent un pseudo potentiel de piqûration E_1 pour lequel $\pi = 1 \text{ cm}^{-2}$ et qui peut être déterminé avec plus de précision que le potentiel en dessous duquel aucune piqûre n'est observée.

La vitesse de germination des piqûres g est alors définie comme la dérivée $d\pi/dt$. En conditions potentiostatiques, cette vitesse g est déterminée par la pente de la courbe $\pi(t)$. En mode potentiocinétique, il est plus précis de tracer $\text{Ln} \pi = f(E)$ et de déterminer $\phi = dE/d\text{Ln} \pi$ avec :

$$g = v \, d\pi/dE = v\pi/\phi$$

où v est la vitesse de balayage du potentiel.

Depuis quelques années, on s'intéresse de plus en plus à la technique du bruit électrochimique consistant à analyser les fluctuations de courant ou de potentiel résultant de l'amorçage des piqûres. Ce sont les fluctuations de courant qui sont le plus fréquemment étudiées car le courant est une mesure directe de la vitesse des réactions. Celles du potentiel sont cependant tout aussi intéressantes dans la mesure où la plupart des réactions de corrosion se produisent dans des conditions de potentiel libre.

L'analyse spectrale des signaux peut être effectuée en déterminant la densité spectrale de puissance (D.S.P.) des fluctuations par transformée de Fourier rapide. L'exploitation de la courbe de la D.S.P. en fonction de la fréquence dépend du choix du modèle décrivant la fréquence des événements de piqûration et de repassivation et de la modélisation des transitoires observés aussi bien en ce qui concerne leur forme que leur durée de vie [58].

Williams et coll. [59] proposent, à partir de l'analyse des fluctuations du courant en fonction du temps (Fig. 11), un modèle stochastique global faisant intervenir une fréquence de germination λ ($\text{s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$) des piqûres stables et instables, une fréquence de mort de ces piqûres μ (s^{-1}) et un âge critique τ_c définissant la transition entre l'instabilité et la stabilité des piqûres. La fréquence de germination Λ des piqûres stables est alors :

$$\Lambda = a\lambda \exp(-\mu\tau_c)$$

où a représente la surface de l'échantillon.

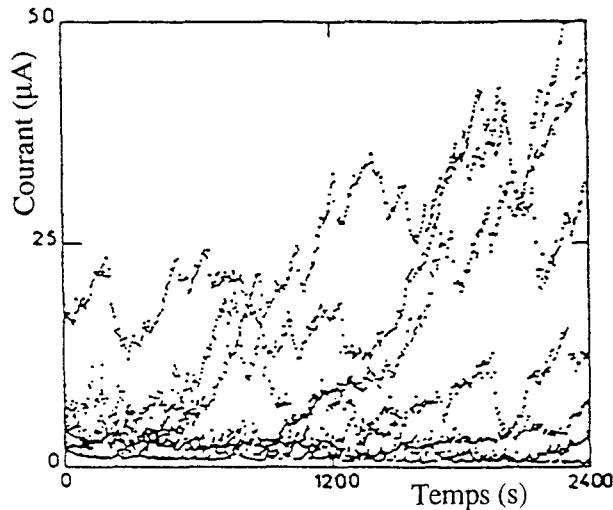


Figure 11. Fluctuations du courant au cours du temps lors de la corrosion par piqûres d'un acier 18Cr-13Ni-1Nb polarisé à 50 mV/ECS dans NaCl 0,028M, d'après [59]

Ces auteurs attribuent l'amorçage des piqûres à l'établissement et au maintien de gradients de pH et de potentiel à l'échelle de la rugosité de la surface du métal. Une piqûre devient stable quand elle dépasse une profondeur critique dépendant de cette rugosité.

Compte tenu de ces diverses observations, il apparaît que la corrosion par piqûres est la conjugaison de trois processus : la germination des piqûres, la dissolution du métal mis à nu et sa repassivation dont les vitesses dépendent du potentiel imposé (Fig. 12). L'intersection des courbes représentant la dissolution et la repassivation définit un potentiel critique E_C dépendant de la composition du milieu agressif. Pour des potentiels très inférieurs à E_C , bien que la germination des piqûres soit possible, la probabilité que cet événement se produise est très faible ; la vitesse de repassivation étant de plus nettement plus élevée que la vitesse de dissolution, une éventuelle piqûre se repassivera très rapidement et macroscopiquement on n'observera donc pas de piqûres. Pour des potentiels plus proches de E_C mais toujours inférieurs, on pourra observer des piqûres instables si la vitesse de germination est suffisamment élevée. Pour des potentiels supérieurs à E_C , les piqûres seront stables.

Lors d'essais potentiocinétiques, si la vitesse de germination des piqûres au potentiel E_C est suffisamment élevée ou si la surface de l'échantillon est grande, les temps d'amorçage seront très courts et on observera des potentiels de germination des piqûres relativement reproductibles et proches de E_C . Si, par contre, la vitesse de germination est faible au potentiel E_C , les temps d'amorçage seront plus élevés et dispersés : on n'observera alors des piqûres que pour des potentiels nettement supérieurs à E_C et ceci avec une certaine dispersion.

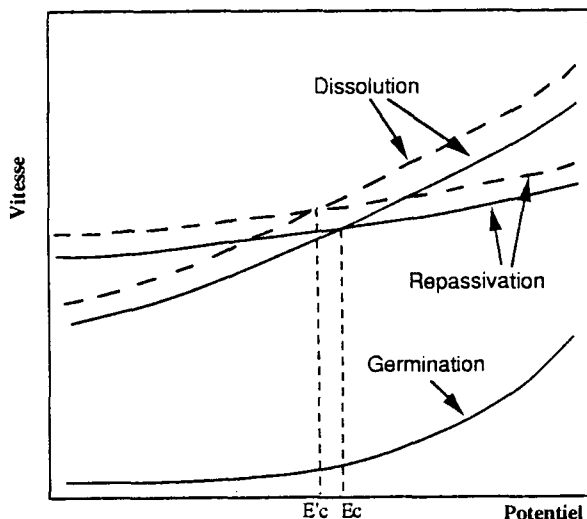


Figure 12. Influence du potentiel sur les différents processus intervenant dans la corrosion par piqûres. Les courbes en pointillés sont relatives au milieu régnant dans les piqûres

Lors du tracé de la courbe retour, on devrait observer la repassivation des piqûres au potentiel E_C mais, par suite de l'évolution de la solution à l'intérieur des piqûres (acidification), les courbes représentant la dissolution et la repassivation sont déplacées (courbes en pointillés de la figure 12) définissant un nouveau potentiel critique E'_C correspondant au potentiel E_{Rp} . L'évolution de la solution dans les piqûres pouvant varier suivant le degré de développement des piqûres, des variations de ce potentiel E'_C peuvent donc être observées.

L'hystérésis observée sur les courbes de polarisation potentiocinétique peut donc avoir deux composantes : l'une ($E_{gp} - E_C$) due à l'existence du temps d'amorçage et l'autre ($E_C - E'_C$) due à l'évolution du milieu corrosif dans les piqûres. Selon les systèmes métal-milieu, ces deux composantes pourront être présentes ou bien une seule, voire aucune.

Remarquons enfin que selon ce modèle, dans le cas d'essais potentiocinétiques, le temps d'amorçage des piqûres ne tend pas vers l'infini lorsque le potentiel appliqué se rapproche de E_{Rp} mais vers une valeur finie puisque la vitesse de germination des piqûres n'est pas nulle à ce potentiel.

II.4 Propagation de la corrosion par piqûres.

Pour comparer la sensibilité à la corrosion par piqûres, d'autres méthodes que celles basées sur la détermination des potentiels caractéristiques ou la cinétique de germination des piqûres peuvent être utilisées. Ce sont notamment celles s'intéressant à l'aspect propagation de la corrosion par piqûres.

L'examen métallographique de la surface du matériau permet de déterminer la taille (surface apparente des piqûres), la forme (étroite et profonde, hémisphérique, large et peu profonde, sans forme définie ou au contraire en relation avec la cristallographie du matériau) et la densité des piqûres [60].

Une information plus globale sur l'importance de la piqûration peut être obtenue par des mesures de pertes de poids. Mais il s'agit là d'une méthode délicate à mettre en oeuvre dans la mesure où les pertes de poids sont relativement faibles et peuvent être sous-estimées, par suite de la formation de produits de corrosion. Elle donne cependant une bonne indication dans le cas où la corrosion par piqûres est relativement sévère et la corrosion généralisée faible.

La mesure de la profondeur des piqûres est en général un meilleur indicateur que la perte de poids. Toutefois, plus que la profondeur moyenne des piqûres, il est intéressant de connaître le degré de pénétration du métal, c'est-à-dire la profondeur maximale des piqûres ou la moyenne des dix piqûres les plus profondes. Il est en effet essentiel, dans le cas de canalisations ou de réservoirs, de pouvoir prévoir le moment de la première perforation.

L'analyse statistique des profondeurs maximales des piqûres utilise la fonction de distribution des valeurs extrêmes de Gumbel [61-65] :

$$F(Y) = \exp [-e^{-Y}]$$

avec

$$Y = \frac{\pi\sqrt{6}}{\sigma} [H_{\max} - H_0]$$

où H_{\max} est la profondeur maximale, H_0 la profondeur la plus probable (mode) et σ la déviation standard de la distribution. La variation de la profondeur des piqûres au cours du temps peut être exprimée par une fonction aléatoire. Elle peut être une fonction du logarithme du temps ou de la forme at^b où b est communément pris égal à 0,5. La profondeur maximale des piqûres H_{\max} est également une fonction de la surface exposée S [61] :

$$H_{\max} = b S^a$$

où a et b sont des constantes positives. Cette relation exprime le fait que la chance d'observer la piqûre la plus profonde augmente lorsque la surface examinée augmente. Ce type d'analyse permet donc, à partir de l'examen de petites portions d'une surface, de prévoir le moment de la première perforation de cette surface.

III. Influence du matériau.

Comme pour toute forme de corrosion localisée, la corrosion par piqûres se caractérise par un rapport très faible des superficies attaquées et non attaquées. La formation de ces piqûres se produit notamment lorsqu'on est en présence d'un film

protecteur se plaçant à l'interface métal-milieu, et qui se rompt localement [66]. Cette rupture peut avoir des causes diverses (métallurgiques, physico-chimiques, mécaniques, électriques...), mais conduit toujours à concentrer les lignes de courant sur une petite surface (Fig. 13) [67], donc à obtenir des vitesses locales de dissolution très élevées. Les propriétés de ces films conditionnent donc largement l'apparition de piqûres. C'est pourquoi nous commencerons cette partie par la description des différents types de films susceptibles d'être rencontrés selon les matériaux considérés ou les traitements utilisés. Nous verrons ensuite l'influence de la structure du matériau sur le comportement de ces films, puis nous mettrons en évidence les différents sites possibles, favorables au déclenchement de ces piqûres.

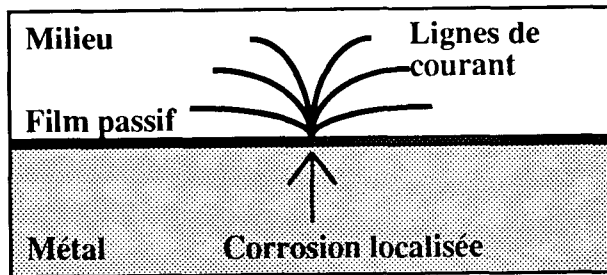


Figure 13. Lignes de courant à travers un défaut dans le film superficiel, d'après [67]

III.1 Rôle d'un film superficiel protecteur.

Les films protecteurs peuvent se former spontanément (cas de l'autopassivation) ou être créés intentionnellement par un traitement superficiel (anodisation, revêtement, peinture...). Mais tous les films ne sont pas protecteurs, comme par exemple la rouille du fer ; quelques-uns sont même capables d'accélérer certaines formes de corrosion, en particulier Cu_2O ou les films métaboliques de certaines bactéries, appelés biofilms [68,69]. Dans ces derniers cas, ces mauvaises propriétés sont liées à des problèmes de composition, d'homogénéité, d'adhérence ou de porosité du film obtenu. Suivant la nature des couples matériau-milieu ou des traitements de surface, on peut distinguer trois types de films : les oxydes cristallisés et les films passifs amorphes qui se forment tous deux spontanément [70,71], et les films de revêtement, beaucoup plus épais [72,73]. Avant de détailler ces trois catégories, nous examinerons ci-dessous leur caractérisation.

III.1.1 Caractérisation, Paramètres d'influence.

Les films superficiels peuvent être considérés en fonction de leur composition, de leur épaisseur, de leur adhérence, de leur porosité ou de leur conductivité. Ces

paramètres ont une influence sur les propriétés de corrosion localisée à l'interface externe.

III.1.1.1 Composition et épaisseur.

La composition des films de surface peut être déterminée par des techniques physiques et chimiques qui permettent d'analyser de petites profondeurs [74,75]. On peut parfois faire varier ces dernières pendant l'analyse grâce à des techniques d'abrasion. On obtient, dans ces cas, des variations de composition avec la profondeur abrasée qui permettent d'en déduire les épaisseurs des films (Fig. 14). C'est par exemple le cas avec l'usage de la SDL (Spectroscopie à Décharge Luminescente) ou de l'ESCA-XPS (Spectroscopie de photoélectrons). Des techniques optiques, comme l'ellipsométrie [76], permettent aussi de mesurer des épaisseurs de films très faibles, tels les films passifs. Grâce à ces techniques, on a pu montrer par exemple que l'épaisseur des films passifs formés sur du nickel était peu affectée par la présence ou non d'ions chlorures dans le milieu, mais que celle des films passifs formés sur du fer diminuait lorsque ces mêmes ions étaient présents [77]. Les épaisseurs de couches varient aussi en fonction de la composition de l'alliage sous-jacent puisque, par exemple, une addition de molybdène à des alliages fer-chrome semble conduire à une augmentation de cette épaisseur [78]. Il apparaît dans de nombreux travaux que le temps d'amorçage avant l'apparition des piqûres croît corrélativement à l'augmentation de l'épaisseur du film (Fig. 15), à condition que celui-ci soit régulièrement réparti et ne possède pas une grande porosité [39]. On voit donc l'importance que peut revêtir la caractérisation de ces paramètres.

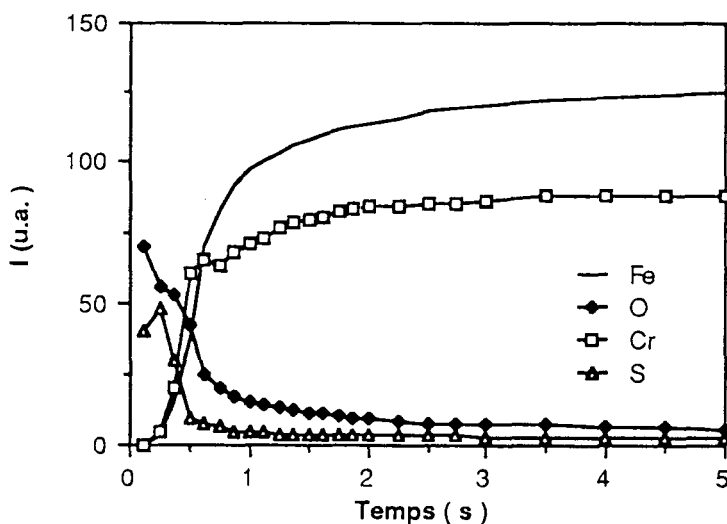


Figure 14. Spectre SDL d'un acier Z2CN18-10 (AISI 304L) ayant été immergé en milieu NaCl 0,01 mol/l, d'après [79]

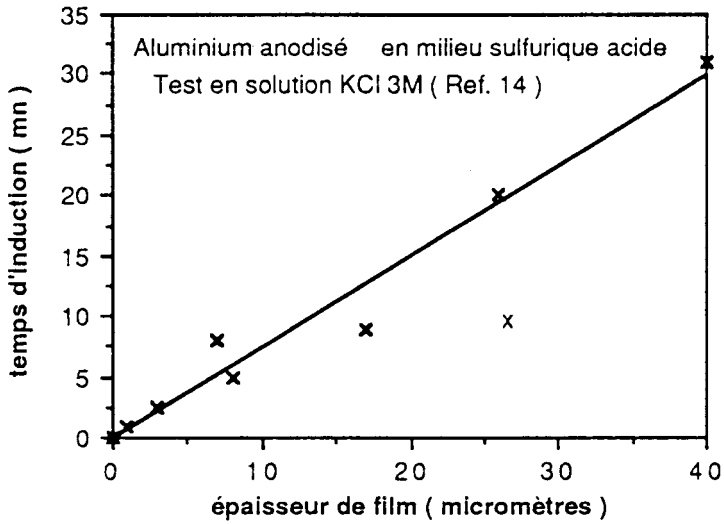


Figure 15. Evolution du temps d'amorçage des piqûres avec l'épaisseur d'un film d'oxyde obtenu par anodisation de l'aluminium, d'après [39]

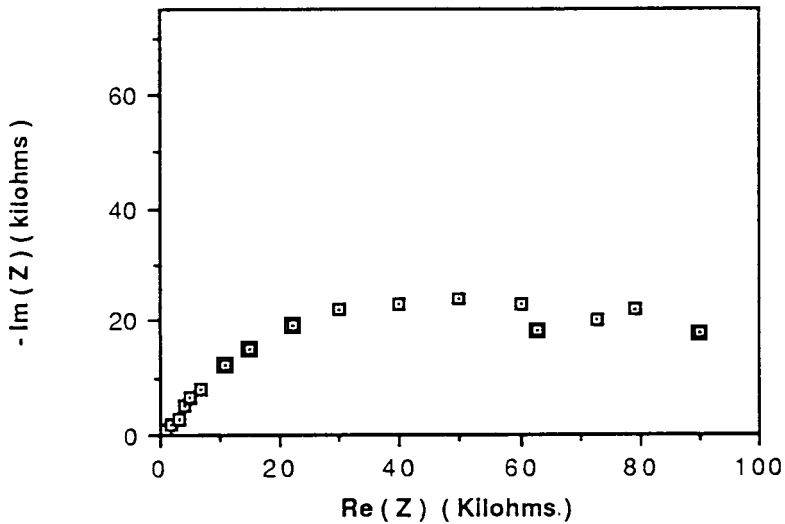


Figure 16. Diagramme d'impédance selon Nyquist obtenu sur un acier Z2CN18-10 (AISI 304L) dans un milieu NaCl 0,02 mol/l et à 50 mV/ECS (domaine passif stable), d'après [79]

III.1.1.2 Adhérence et porosité.

Ces deux grandeurs sont utilisées pour tous les types de films, et surtout pour ceux obtenus par revêtements ou traitements de surface. Ils peuvent aussi être étudiés dans les cas de films minces d'oxydes ou de films passifs amorphes, par l'usage de techniques électrochimiques, en particulier les diagrammes d'impédance. Cette technique a mis en évidence, par exemple, l'existence de microporosités (Fig. 16) qui apparaissent dans le film passif des aciers inoxydables en présence d'ions chlorures dans le milieu [79]. Elle est très efficace pour caractériser aussi l'étanchéité des films de peinture [80]. Les défauts qui peuvent être ainsi étudiés sont ceux qui augmentent les risques de corrosion sous dépôts, problèmes qui seront abordés plus loin.

III.1.1.3 Conductivité.

La corrosion étant un processus de nature électrochimique, elle peut être freinée par un ralentissement des transferts soit de matière, soit de charges électriques. Un film situé à l'interface matériau-milieu sera d'autant plus protecteur vis-à-vis de la corrosion qu'il se comportera comme un isolant électrique. En fait, les films d'oxyde ou les films passifs obtenus sont des semi-conducteurs de type p ou n, dont la conductivité va conditionner la tenue à la corrosion de l'alliage [81]. Les films présents à l'interface doivent absorber la différence de potentiel existant entre le métal et le milieu, ce qui provoque à l'intérieur de ceux-ci l'apparition d'un champ électrique d'autant plus fort que le film est plus mince (Fig. 17). Ce champ favorise des migrations de charges. Des relations ont pu être établies [82] entre la sensibilité à la piqûre et les coefficients de transfert de charge. En effet, ces transferts sont simultanément compensés par des diffusions ioniques sous le champ électrique présent dans le film; ces déplacements sont à l'origine de la corrosion par piqûres, par suite d'une coalescence de lacunes [83].

III.1.2. Films d'oxyde.

Le tantale et le niobium sont des métaux qui résistent bien à la corrosion et qui semblent s'avérer insensibles à la corrosion par piqûres dans la plupart des milieux usuels. En effet, il se crée entre le matériau et le milieu un film d'oxyde de type M_2O_5 très stable, adhérent et sans porosité [84,85] : celui-ci est donc peu perméable aux échanges de matière, ce qui confère donc au métal une bonne tenue à la corrosion.

L'aluminium et les alliages légers s'oxydent aussi spontanément, mais la présence de molécules d'eau conduit à la formation d'un oxyde hydraté, la bayerite [86], selon la réaction chimique :



Cette bayerite étant déstabilisée par la présence d'espèces telles que les ions chlorures ou sulfates, on trouvera dans ces conditions des risques de corrosion par piqûres.

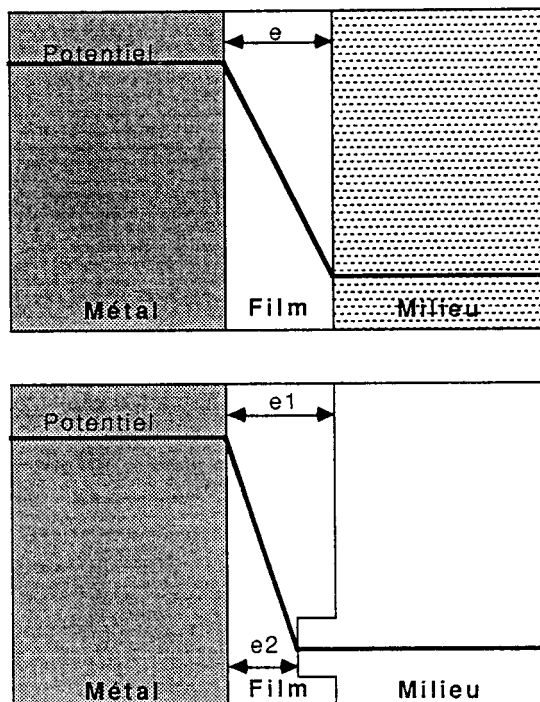
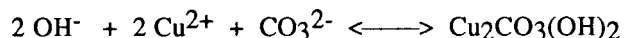


Figure 17. Représentation schématique des potentiels autour d'un film superficiel. Influence d'un défaut dans le film, d'après [81]

Le cuivre doit la plupart de ses caractéristiques chimiques usuelles à l'existence de ses divers composés oxydés qui ont tendance à former des couches plus ou moins protectrices pour le métal sous-jacent. Dans les eaux de distribution, le rôle des ions carbonates est important [87] ; il se forme un film d'hydrocarbonate peu soluble et protecteur, dont l'équilibre dépend de la dureté de l'eau, selon :



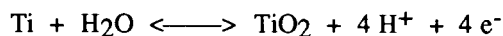
Ce sont les irrégularités de ce film qui vont alors rapidement provoquer l'apparition de l'oxyde Cu_2O , perméable aux migrations d'oxygène et de charges, et amener l'amorçage puis la propagation de piqûres (voir § IV.2.2). La quantité de carbone présente à l'interface métal-milieu est un paramètre déterminant qui conditionne fortement la formation de piqûres sur le cuivre.

III.1.3. Films passifs.

Nous appellerons films passifs des couches très fines, dont l'épaisseur correspond à celle de quelques mailles du réseau métallique, mais qui, contrairement aux oxydes,

possèdent une structure très désordonnée, assimilable à une structure amorphe. Ces films contiennent des espèces métalliques provenant de l'alliage, des ions oxydes et hydroxyles, parfois des molécules d'"eau liée" [88]. La structure est proche de celle d'un oxyde du côté du métal et d'un hydroxyde du côté du milieu. Il n'est pas toujours nécessaire de plonger le matériau en solution aqueuse pour l'obtention de ces films : l'humidité ambiante est souvent suffisante. L'équilibre de ces couches est dynamique et une modification du milieu peut modifier fortement le comportement du film [89]. Ces films se rencontrent notamment sur des alliages de titane, de nickel, de zirconium, de chrome et sur les aciers inoxydables.

Le titane et ses alliages ont tendance à former un oxyde du type TiO_2 , parfois hydroxylé, mais qui résiste beaucoup mieux que celui des alliages légers dans la plupart des milieux d'usage courant [90]. Ce film se forme spontanément en présence d'humidité selon la réaction :



Les épaisseurs obtenues ne dépassent pas couramment 10 nm et, en milieu aqueux, le champ électrique supporté par le film est important (200 MV/m). Il est possible d'observer de la corrosion par piqûres par rupture locale du film, soit à cause d'une élévation importante du potentiel (Fig. 18), soit à cause de la forte agressivité du milieu. Pour le titane non allié, on a pu relever ce type de dégradation dans de l'alcool saturé en iode à température ambiante et dans des solutions concentrées de chlorure de zinc à 200°C [91].

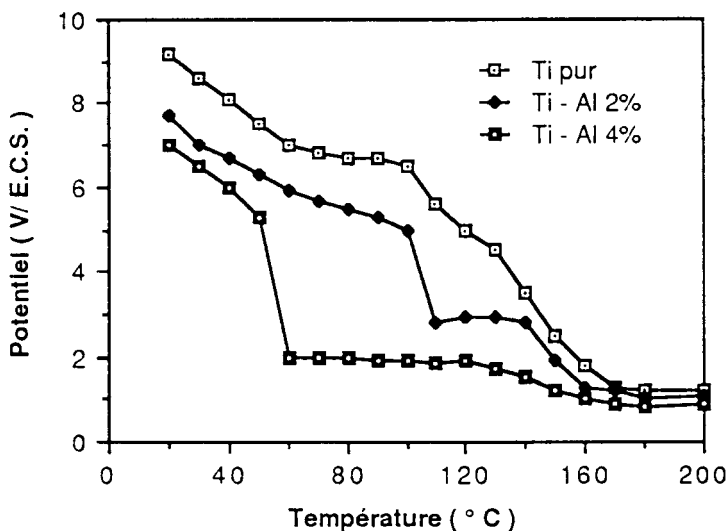
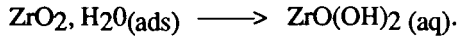


Figure 18. Potentiels de piqûres pour trois alliages de titane ; évolution avec la température, d'après [126]

Le nickel et ses alliages forment aussi un film passif à leur surface. Celui-ci est une combinaison d'oxydes et d'hydroxydes ayant une stabilité chimique qui dépend de la composition de l'alliage [92,93].

Le zirconium est autopassivable, avec un film ayant un caractère isolant, d'épaisseur comprise entre 4 et 6 nm. Sous polarisation, ce film est susceptible de croître à l'interface interne par migration des ions oxygène jusqu'à l'interface métal-film [94]. Sa dissolution en milieu aqueux dépend de la vitesse de la réaction suivante :



La présence d'ions halogénures en milieu très oxydant peut le déstabiliser localement, conduisant à la corrosion par piqûres, tandis que celle d'ions nitrates peut faire croître sa vitesse de dissolution, conduisant à une corrosion généralisée. Contrairement, ces mêmes ions nitrates sont des inhibiteurs de la corrosion localisée, qui peuvent combattre le rôle néfaste des halogénures.

Le chrome et les aciers inoxydables sont eux aussi auto passivables. Les films formés ont des caractéristiques très similaires à celles des films formés sur le zirconium. Le schéma le plus couramment adopté pour les représenter [95] est celui de la figure 19, où M est un ion métallique (Cr^{3+} ou Fe^{3+}). Les halogénures, et surtout les chlorures, sont susceptibles d'entraîner la rupture locale [96,97] du film, provoquant l'amorçage de piqûres. En milieu acide, on peut provoquer sa dissolution si le pH est inférieur à une valeur appelée pH de dépassivation et qui dépend de la composition de l'alliage [98].

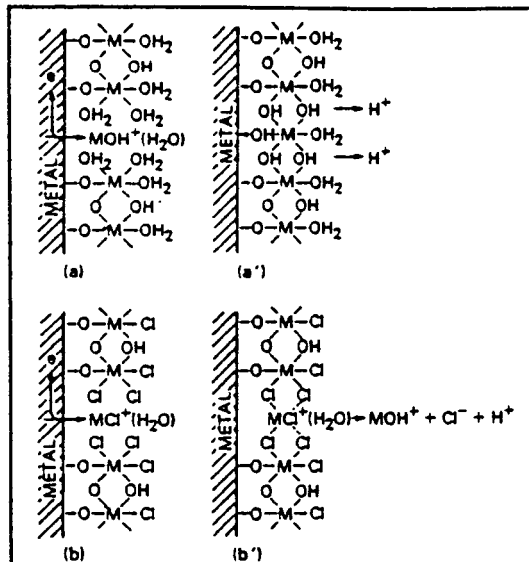


Figure 19. Film passif des aciers inoxydables selon Okamoto et Shibata [95]
a, a' : sans chlorure et b, b' : avec chlorure.

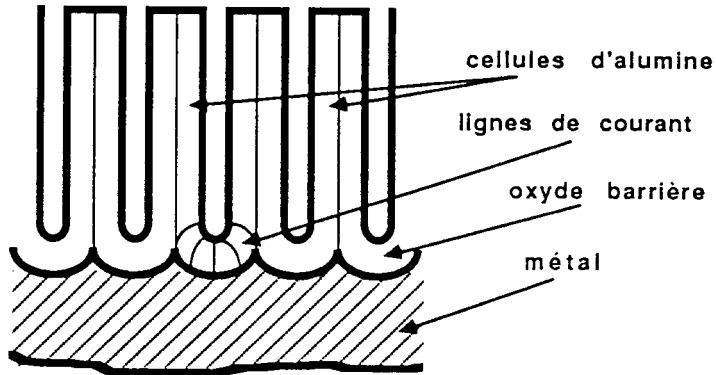


Figure 20. Formation d'un film d'oxyde par anodisation de l'aluminium : existence de porosités importantes, d'après [73]

III.1.4 Films de dépôt.

L'anodisation est une opération qui consiste à fabriquer par un processus électrolytique un oxyde superficiel. Les épaisseurs obtenues sont de l'ordre de quelques micromètres et donc beaucoup plus grandes que celles des films précédents. Cependant, on peut obtenir des structures colonnaires avec de très grandes porosités au fond desquelles la corrosion localisée peut se développer (Fig. 20). Pour éviter cela, on est amené à ajouter dans les bains d'anodisation des espèces "dopantes" destinées à colmater ces porosités. C'est le cas pour la plupart des alliages d'aluminium [73]. Cette méthode est aussi pratiquée pour certains alliages de titane.

Les peintures forment aussi des films protecteurs. Là aussi cependant, leur perméabilité à l'eau n'est pas nulle ; celle-ci peut se retrouver sous la peinture et former des cloques tendant à la décoller localement (Fig. 21). Si l'oxygène diffuse à travers la couche, la corrosion localisée peut se déclencher par un processus d'aération différentielle [80].

Les revêtements peuvent provoquer aussi des corrosions très localisées s'ils présentent des microdéfauts ou des porosités. Un revêtement anodique par rapport au substrat sera attaqué plus facilement (galvanisation des aciers), mais les produits de corrosion formés, s'ils sont peu solubles, auront alors tendance à colmater les pores. Un revêtement cathodique sera plus difficilement dégradé (nickelage des aciers), mais un défaut de celui-ci conduira à une attaque directe du substrat.

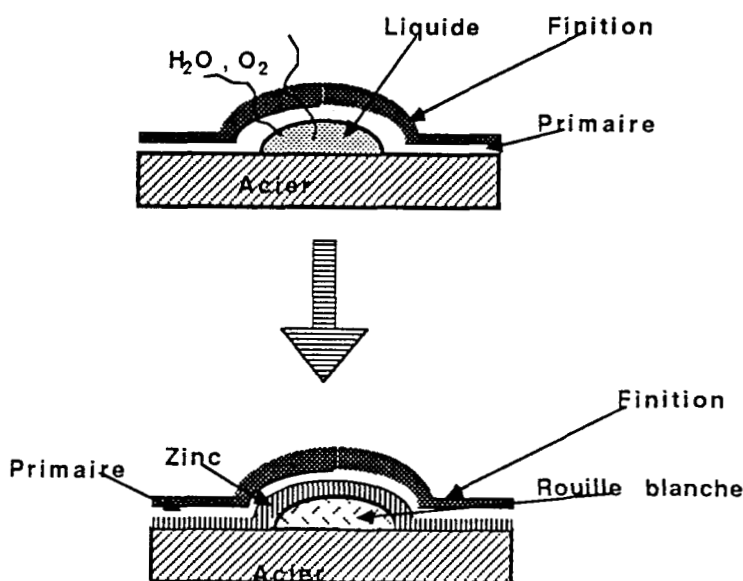


Figure 21. Formation de cloques sur des surfaces métalliques galvanisées et peintes, d'après [80]

3.2 Facteurs métallurgiques et structuraux.

3.2.1 Composition chimique des aciers.

La présence de chrome est un facteur déterminant pour la résistance à la corrosion des aciers. En effet, les alliages fer-chrome voient leur réactivité diminuer lorsque la teneur en chrome dans le matériau augmente, pour atteindre un minimum lorsque la concentration dépasse une valeur comprise entre 11% et 12% en masse [99]. Si localement la teneur n'atteint pas ce seuil, l'alliage devient sensible à la corrosion localisée. Ce seuil correspond à la quantité de chrome nécessaire pour que s'établisse en surface le film passif que l'on rencontre sur les aciers inoxydables [98].

En dehors de cet élément, nous mentionnerons l'influence bénéfique du molybdène sur la résistance des aciers inoxydables à la formation de piqûres en milieux de pH neutre et en présence d'ions chlorures. Des mesures statistiques de potentiels de piqûres pratiquées sur deux nuances voisines dans ces conditions, l'une sans et l'autre avec du molybdène (Fig. 22) mettent en évidence l'anoblissement de ce potentiel apporté par cet élément. Signalons toutefois que ce rôle bénéfique n'a pu être rencontré que lorsque le film passif existe : le molybdène agit donc en renforçant ce film, mais non par génération d'une espèce passivante à l'interface. Hormis ce point,

le rôle du molybdène dans ce renforcement est mal connu et fait actuellement l'objet de nombreuses études [99,100].

L'azote a un rôle plus controversé, dépendant vraisemblablement des autres éléments constitutifs de l'alliage ; mais des implantations ioniques d'azote pratiquées sur des surfaces d'aciers inoxydables ont mis en évidence des améliorations vis-à-vis de la corrosion par piqûres [101].

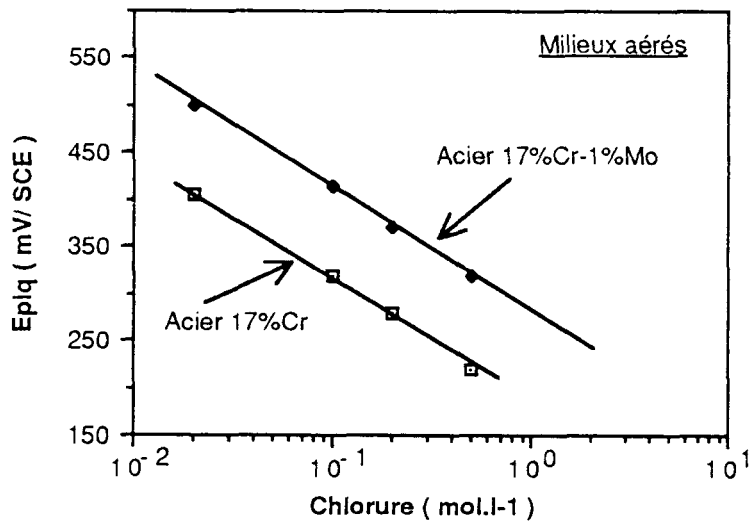


Figure 22. Variation des potentiels de germination des piqûres en fonction des concentrations en ions chlorure. Influence de la présence de molybdène dans l'alliage, d'après [99]

III.2.2 Cas des autres métaux et alliages.

Les alliages d'aluminium ont une résistance à la corrosion par piqûres qui dépend beaucoup de la composition du matériau. Il apparaît notamment que la concentration en cuivre [86] joue un rôle non négligeable en élevant les valeurs des potentiels de piqûres. Peu d'autres éléments interviennent. On peut citer l'influence favorable d'une implantation de molybdène et défavorable d'une addition avec le zinc ou l'étain [102]. Pour ce dernier élément, cet effet a été attribué à des acidifications locales.

La résistance à la rupture locale du film passif des alliages de titane dépend aussi de la composition de l'alliage : la présence d'aluminium provoque un abaissement du potentiel de rupture en solution saline, celle de molybdène semblant l'augmenter [103]. Les éléments ajoutés modifient la conduction électronique du film de passivité [91,104], et ont donc une influence sur la résistance à la formation de piqûres. Le présence de fer dans l'alliage conduit à abaisser notablement le potentiel de piqûres [105].

Les alliages de zirconium semblent peu se différencier vis-à-vis de la corrosion par piqûres. On peut toutefois noter qu'en milieu nitrique, le métal non allié est

légèrement sensible à la corrosion généralisée. Cette sensibilité est accrue en présence de fluor, mais la présence de titane ou de niobium stabilise le film passif [106].

III.2.3 Influence des traitements thermiques.

Sensibilisation des aciers : Dans le cas de ces alliages, du carbone est présent, avec une possibilité de formation, par des traitements de revenu, de carbures de chrome : à ce stade, la microstructure du matériau peut avoir une influence, car l'existence de ces carbures peut provoquer des " déchromisations " locales. En fait, ce phénomène est surtout connu pour déclencher une fissuration intergranulaire, mais il n'empêche qu'une faible teneur en carbone est un facteur favorable quant à la tenue à la corrosion par piqûres des aciers inoxydables. La sensibilisation peut être combattue par des additions de titane ou de niobium : ces éléments sont plus avides de carbone que le chrome, et les déchromisations locales peuvent alors être évitées.

Alliages légers : Pour les alliages Al-Cu, il convient de remarquer que des traitements thermiques susceptibles de faire précipiter des phases intermétalliques comme Al_2Cu font varier la concentration locale en cuivre et font donc apparaître l'existence de zones à potentiels différents. Ceci peut ainsi provoquer une corrosion localisée due à des couplages galvaniques. Cette corrosion prend très souvent la forme d'une corrosion intergranulaire, souvent apparentée à la sensibilisation des aciers inoxydables.

III.2.4 Effet des états de surface ou des soudures.

Les états initiaux de surface sont bien connus pour être des paramètres importants qui affectent beaucoup l'amorçage des piqûres. Si une surface possède une forte rugosité, le film passif risque d'être moins épais à l'aplomb d'un pic : le champ électrique local y est plus intense et les lignes de courant y seront concentrées. La rupture du film y est alors plus aisée, et donc des piqûres ont plus de chance d'y apparaître. Ce phénomène a été étudié surtout sur des aciers inoxydables [51,107].

Les soudures, en créant une zone affectée thermiquement (ZAT), sont susceptibles d'engendrer des différences dans les états de surface qui peuvent donc favoriser l'existence d'une corrosion par piqûres [108]. Mais il faut tenir compte aussi de l'existence possible de couplages galvaniques, voire de différences structurales, si le métal d'apport est différent du métal de base. Des piqûres peuvent alors apparaître à l'interface entre la soudure et le métal de base (Fig. 23). La présence de soudures provoque souvent un abaissement des potentiels de piqûres, phénomène qui peut être partiellement contrebalancé par l'emploi d'éléments d'alliage. Dans le cas des aciers inoxydables, il est possible d'utiliser du molybdène ou de l'azote [109].

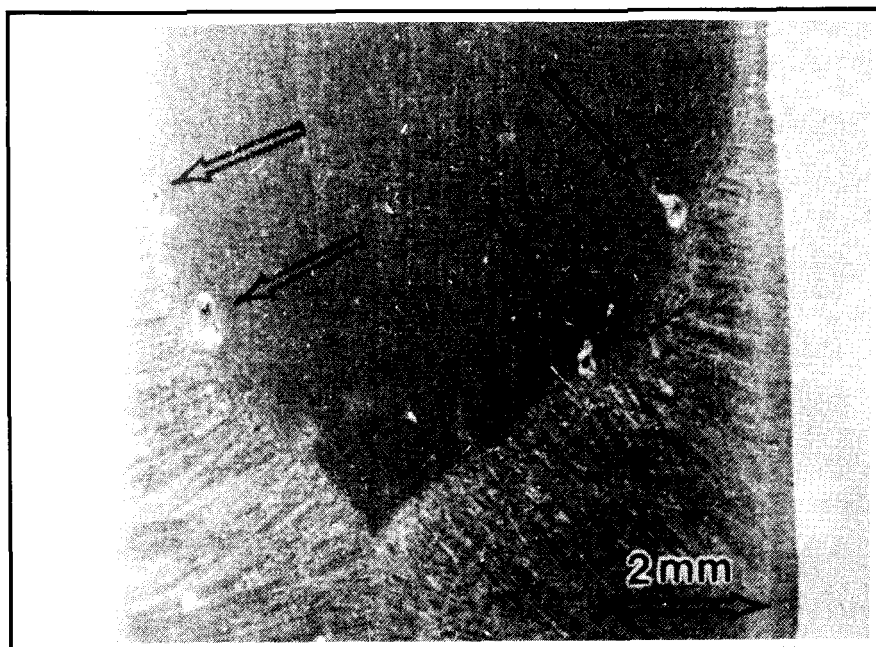


Figure 23. Amorçage de piqûres sous les joints de soudure. Coupe sur un acier Z2CND22.05Az (Uranus 45N) après immersion dans une solution de FeCl_3 , d'après [70]

III.3 Sites d'amorçage des piqûres.

III.3.1 Défauts cristallins, hétérogénéités, ségrégations.

Le rôle des défauts cristallins dans l'amorçage des piqûres est très diversifié selon le type de défaut considéré. Par exemple, la présence de dislocations n'est à mentionner que dans le cas de monocristaux, tandis que le rôle des défauts ponctuels est primordial pour la formation, la croissance et la rupture du film passif : en effet, l'existence de lacunes est un facteur favorisant la diffusion et leur coalescence peut être le premier stade de la germination de piqûres [83]. Cet aspect sera développé plus loin (§ V.2.1).

De même, le rôle des joints de grain est très diversement apprécié : il peut être considéré simplement comme un court-circuit de diffusion qui accélère les échanges, mais ce type de défaut est surtout important lorsqu'il est le siège de ségrégations [110], et dans ce cas, c'est l'influence du traitement thermique qu'il convient de considérer (§ III.2.3).

Tout type de ségrégation, qu'il soit d'origine purement chimique ou lié à un traitement thermique ou thermomécanique (précipités), est susceptible de provoquer une sensibilité locale à la corrosion conduisant à la formation de piqûres. C'est alors la zone la plus anodique qui est la plus sensible. Ce phénomène, déjà mentionné, se rencontre souvent pour les alliages d'aluminium. Il est surtout possible de rencontrer

des piqûres à l'interface entre les différentes phases en présence (Ti_3Al_2 dans les alliages de titane, Mg_2Al_3 ou Mg_2Si dans les alliages légers) [111].

III.3.2 Inclusions non métalliques.

L'amorçage de piqûres sur des inclusions non métalliques se rencontre essentiellement sur les aciers, surtout les nuances inoxydables qui sont autopassivables dans un grand nombre de milieux. La propreté inclusionnaire des aciers produits industriellement conditionne largement leur résistance à la corrosion par piqûres. Deux autres paramètres régissent la réactivité du matériau vis-à-vis de ce type de dégradation : le rapport des coefficients de dilatation de la matrice et des inclusions d'une part, et la stabilité thermodynamique de ces inclusions, d'autre part.

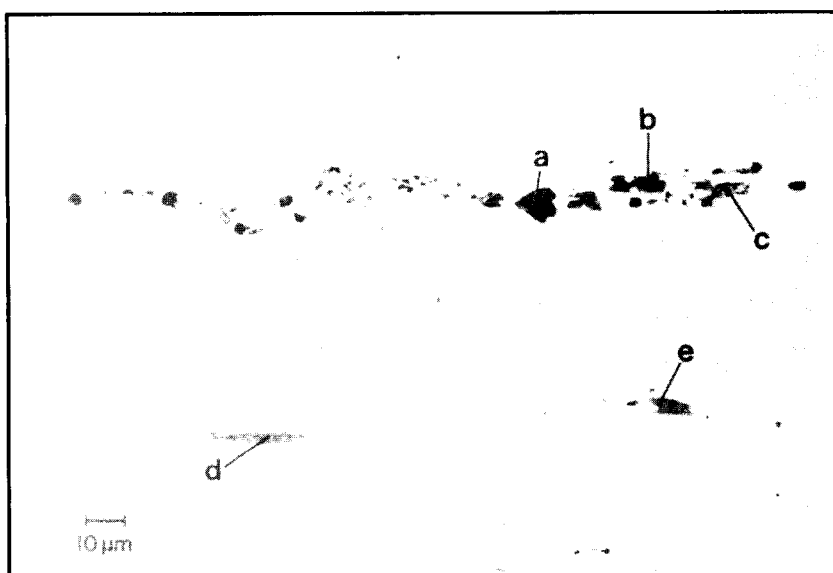


Figure 24. Quelques types d'inclusion dans un acier au carbone (0,4%C), d'après [134] - a = Al_2O_3 ; b = Al_2O_3/MnS ; c = Fe/MnS ; d ou e = FeS/MnS

Si un type d'inclusion possède un coefficient de dilatation inférieur à celui du métal, le refroidissement à l'élaboration mettra l'alliage environnant sous contrainte de compression, par exemple pour SiO_2 ou Al_2O_3 , et la probabilité d'obtenir des piqûres est faible ; mais dans le cas inverse, par exemple pour MnS, le refroidissement provoque un retrait de l'inclusion (Fig. 24) qui peut favoriser l'amorçage de piqûres à l'interface [112].

La stabilité thermodynamique conditionne la solubilité ou non de l'inclusion dans le milieu, ainsi que le caractère anodique ou cathodique de celle-ci par rapport à l'alliage. Si l'inclusion est anodique et soluble, elle passera dans le milieu en

amorçant une piqûre ; si elle est cathodique, elle peut provoquer une dissolution locale de l'alliage environnant, se déchausser et générer un dégât similaire [113].

Les sulfures [114, 115] sont considérés comme étant les inclusions les plus nocives. La plupart des sulfures sont en effet peu solubles dans le métal de base et ont tendance à précipiter au cours de l'élaboration. Les sulfures de manganèse sont les plus courants. A la surface des aciers inoxydables, ils sont localement dépassivants, avec formation d'un dépôt de chlorures aux dépens du film passif [116], et ils possèdent, de plus, une grande solubilité dans l'eau. Cette dissolution est susceptible de démarrer à un potentiel inférieur à celui de rupture du film passif "propre" et se manifeste par des oscillations sur les courbes de polarisation (dissolution puis repassivation), avant d'atteindre le potentiel de germination de piqûre (Fig. 25). On peut contrarier le phénomène en utilisant dans l'alliage des éléments plus avides de soufre que le manganèse qui forment des sulfures moins voire peu solubles : c'est le cas du sulfure de titane TiS_2 par exemple. On a ainsi pu constater que la présence de titane dans l'alliage provoquait une élévation des potentiels de piqûre (Fig. 26) des aciers inoxydables en milieu de chlorures à des pH neutres [117]. Le niobium, le tantale, le zirconium peuvent jouer des rôles similaires dans des milieux parfois plus acides.

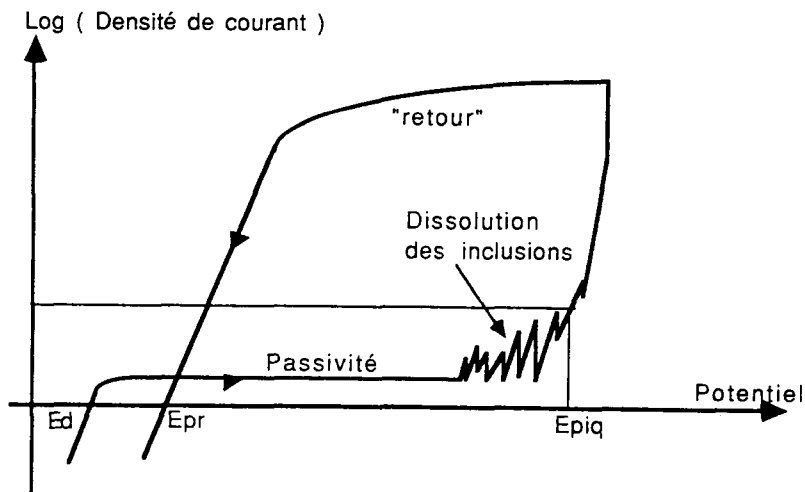


Figure 25. Schéma classique d'une courbe potentiocinétique dans les deux sens de balayage du potentiel pour un acier inoxydable. Le potentiel de piqûre est ici défini pour une valeur préalablement fixée du courant

Les oxydes sont généralement moins solubles que les sulfures, mais possèdent souvent un potentiel cathodique qui conduit à favoriser la dissolution de leur voisinage [115]. Ce sont le plus souvent des oxydes d'aluminium ou de magnésium, ces deux éléments étant ajoutés au cours de l'élaboration comme anti-oxydant. Une des formes les plus nocives d'inclusion non métallique est constituée d'un mélange

de sulfure soluble et d'oxyde peu soluble [118]. La dissolution du sulfure entraîne la formation d'une micro-caverne où le confinement conduit rapidement à obtenir localement des conditions de pH et de potentiel telles que des piqûres peuvent être générées.

La forme des inclusions est susceptible aussi d'influencer les conditions d'apparition des piqûres [119], notamment lorsque des traitements de laminage ont été conduits ; des décohésions peuvent être le siège de conditions plus favorables d'amorçage.

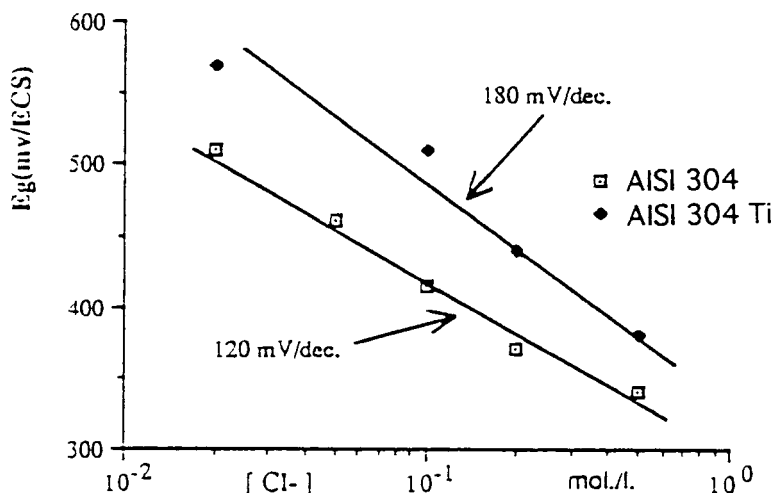


Figure 26. Influence de la présence de titane dans les aciers inoxydables : comparaison des potentiels de piqûre d'aciers du type 18/10 avec ou sans titane

IV. Influence du milieu.

Tout phénomène de corrosion met en jeu l'interface entre le matériau et le milieu dans lequel il est plongé. Ce dernier est à prendre en considération au même titre que le matériau. Nous allons examiner ci-dessous les paramètres importants du milieu qui vont conditionner la corrosion du couple existant, puis nous détaillerons les conditions locales liées à l'existence d'un milieu confiné dans et autour des piqûres.

IV.1 Paramètres d'influence.

IV.1.1 Nature du milieu.

La composition et l'acidité du milieu sont des paramètres qui conditionnent tous les suivants. La nature électrolytique ou non de celui-ci est fondamentale. L'eau étant le

principal milieu, nous n'aborderons dans ce cadre que les solutions de nature aqueuse. Les ions de ce solvant polaire sont l'hydronium H_3O^+ et l'hydroxyle OH^- , ayant une incidence directe sur l'acidité, mais qui peuvent en tant que tels intervenir dans les processus de corrosion. Ainsi, comme nous l'avons déjà mentionné (§ III.1.3), OH^- est un des constituants des films passifs des aciers, du titane ou du zirconium, et peut donc être considéré comme passivant, tandis que les ions hydronium, en neutralisant les précédents, seront plutôt dépassivants. Une diminution du pH tend à favoriser une dissolution du film passif, qui se produit en dessous d'un seuil : le pH de dépassivation [98].

La présence d'oxygène dissous affecte aussi les potentiels de germination de piqûres par un anoblissement de ceux-ci. Mais d'autres espèces sont susceptibles de déstabiliser localement les films passifs. Les ions halogénures - le plus répandu et un des plus nocifs étant l'ion chlorure - auront tendance à se substituer aux ions hydroxyles, en créant des défauts de passivité en des sites particuliers du film qui deviennent ainsi actifs [96]. On peut considérer alors que le film est plus mince à l'endroit de ces sites, que le champ électrique y est donc plus élevé, et qu'il peut être localement rompu par électrostriction : la corrosion par piqûres est en route. Le potentiel de rupture du film passif diminue avec une augmentation de la teneur en chlorure selon une relation du type $E_{piq} = a - b \log [Cl^-]$. Pour la plupart des aciers inoxydables, la pente b correspond à 120 mV par décade (Fig. 22), mais des réponses similaires ont pu être observées sur des alliages d'aluminium, de titane ou de zirconium.

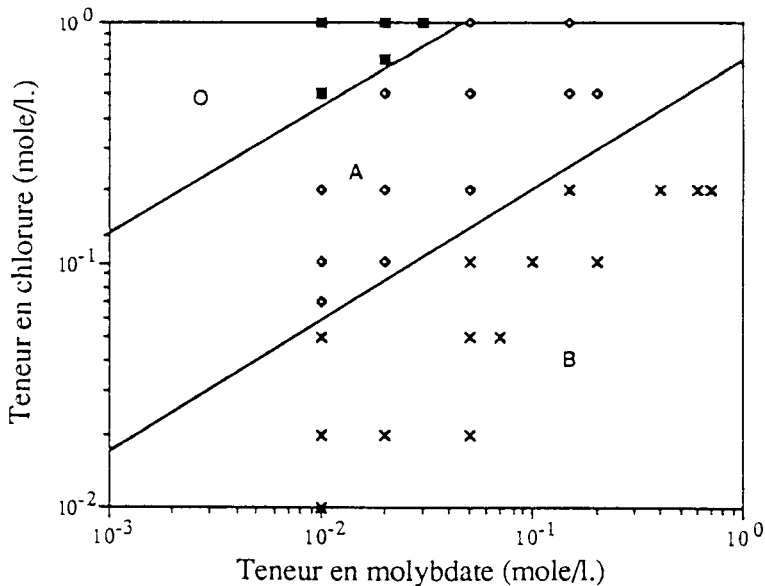


Figure 27. Variations avec la teneur en ions chlorures de la concentration critique en ions molybdates pour obtenir l'inhibition [99] ; acier Z2C17 ; le domaine O correspond à l'absence de celle-ci, le domaine A à une inhibition moyenne (<99%) et le domaine B à une inhibition quasi totale (>99%)

On peut combattre l'effet des chlorures par l'usage *d'inhibiteurs de la corrosion* et l'effet de certains oxyanions (comme les ions nitrates, chromates, molybdates, sulfates) sur la tenue des films passifs a pu être en partie expliqué par leur rôle passivant [120]. Sur les aciers inoxydables en milieu neutre contenant des chlorures, ces oxyanions entrent en compétition avec les espèces agressives pour recouvrir par adsorption les sites de faiblesse du film [121]. Pour que la corrosion par piqûre puisse alors se produire, la diffusion à travers un film moins "poreux" doit se mettre en place. Pour jouer ce rôle, un inhibiteur doit être en quantité suffisante dans la solution pour avoir une influence bénéfique [122] : cette quantité dépend de la teneur en espèce agressive comme le montre la figure 27. Dans ce cas, on constate un net anoblissement des potentiels de germination de piqûre [123] par rapport au milieu avec la même agressivité, mais sans inhibiteur (Fig. 28).

Nous mentionnerons aussi l'effet des *espèces soufrées* en solution : les ions sulfates peuvent dans un premier temps produire (pour les aciers peu alliés) ou renforcer (pour le nickel) la passivité. Une élévation de potentiel peut alors permettre la rupture locale du film, et générer une corrosion par piqûres. Il faut remarquer que les processus d'oxydo-réduction mis en place peuvent conduire à la formation de sulfures. Si ceux-ci se placent aux joints de grains, une corrosion intergranulaire a lieu [124]. Pour les aciers inoxydables, une addition de sulfures dans un milieu réactionnel chloruré de pH libre mais non acide provoque un abaissement des potentiels de rupture du film passif [125]. Il faut toutefois tenir compte que ces espèces interviennent au niveau du pH par l'équilibre chimique avec l'acide sulfhydrique faible H_2S .

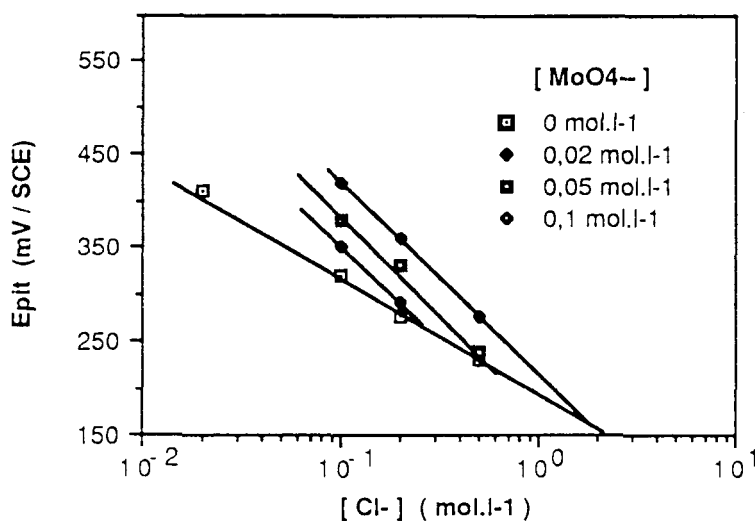


Figure 28. Influence des concentrations en ions chlorures et molybdates sur les potentiels de piqûres en milieu neutre d'un acier Z2C17 (AISI 430), d'après [99]

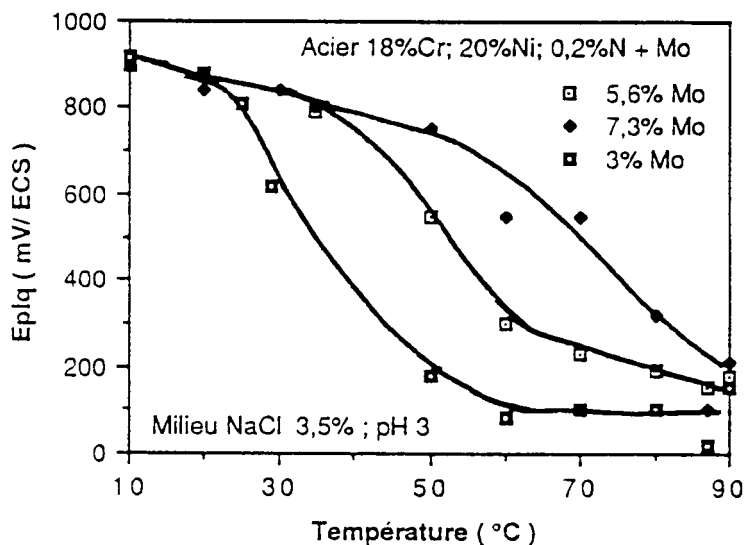


Figure 29. Variation du potentiel de piqûre en fonction de la température pour un acier réfractaire 18% Cr et 20% Ni ; influence du molybdène allié. D'après [127]

IV.1.2 Température.

Les potentiels de rupture des films passifs sont abaissés par une augmentation de la température [126] ; cela a été observé aussi bien sur les aciers inoxydables que sur les alliages de nickel ou de titane. Une température critique a pu être définie [127] correspondant pour un couple matériau-milieu donné, à une brusque chute du potentiel de piqûre (Fig. 29). Ce paramètre est alors utilisé pour caractériser dans certains cas la résistance à l'amorçage des piqûres. Mais la température a aussi un effet sur la propagation des piqûres, comme l'ont montré des mesures dimensionnelles effectuées sur des aciers inoxydables. Les temps d'amorçage sont eux aussi affectés : ils diminuent quand la température croît, et il est possible de déterminer l'énergie d'activation correspondante.

Une augmentation de la température tend à la fois à accélérer les processus élémentaires d'adsorption et de désorption aux différentes interfaces, mais aussi à augmenter les vitesses de diffusion des différentes espèces chimiques (ou lacunes ioniques) dans les films passifs. Les interprétations sont donc complexes et parfois hasardeuses. Il n'en reste pas moins que ce paramètre possède une forte influence sur la tenue à la corrosion par piqûres.

IV.1.3 Bactéries.

Les bactéries sont susceptibles d'intervenir de deux façons principales dans les mécanismes de la corrosion par piqûres : en modifiant les conditions locales

d'aération ou en créant des produits de métabolisme ayant un caractère agressif. Les mécanismes fondamentaux ne sont pas changés [68], mais le milieu est localement modifié. Si l'on prend l'exemple de bactéries sulfato-réductrices anaérobies "Desulfovibrio vulgaris" [69,108], celles-ci se nourrissent de lactates pour les transformer en polysaccharides qui sont de longues chaînes organiques. Sous ce "biofilm", le milieu est confiné et désaéré, et des acidifications locales sont possibles. De plus, ces bactéries tirent leur énergie de la transformation des sulfates en sulfures qui peuvent agir comme indiqué plus haut (§ IV.1.1). Ceci explique le rôle dépassivant de ces espèces en milieu désaéré pour les aciers inoxydables. Au développement d'une colonie de ces bactéries correspond l'existence de piqûres sous-jacentes. Ces effets ne sont pas immédiatement perceptibles : l'établissement d'un biofilm et le développement de colonies demandent plusieurs semaines pendant lesquelles le potentiel de germination de piqûre a apparemment tendance à augmenter [128] à cause du rôle des OH^- de l'eau et de la présence d'un film supplémentaire de polysaccharides (Fig. 30).

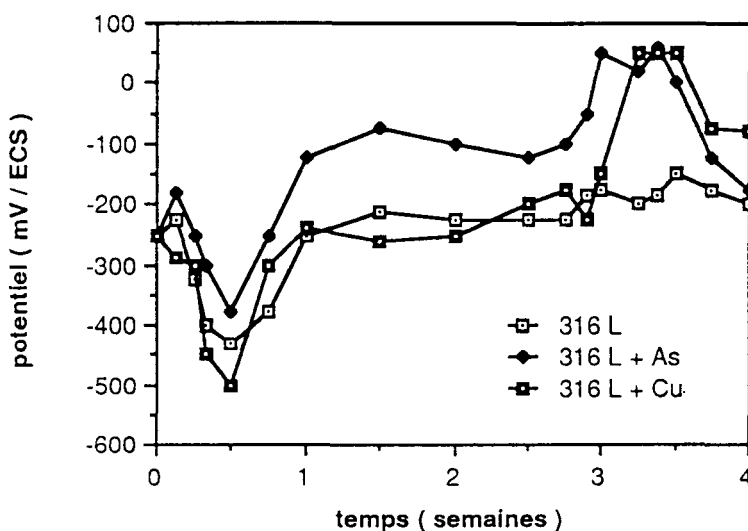


Figure 30. Evolution dans le temps du potentiel d'abandon en eau de mer naturelle de trois nuances d'acier AISI316L dont deux ont été modifiées par de petites additions d'arsenic ou de cuivre afin de tenter de contrecarrer la formation du biofilm, d'après [68]

IV.2 Chimie dans les piqûres.

Si des paramètres tels le potentiel de piqûre, le temps d'amorçage ou la température critique permettent de rendre compte de l'amorçage des piqûres, le développement ultérieur de celles-ci est conditionné par les évolutions chimiques locales provoquées par cet amorçage. En effet, le début de la corrosion localisée engendre des produits de corrosion qui vont donc modifier le milieu d'autant plus fortement que la piqûre

constitue un défaut de petit volume, avec un confinement de la solution. Nous distinguerons deux cas très différents : celui des matériaux passivables "classiques" comme les aciers inoxydables, les alliages de titane, de zirconium ou de nickel, et celui du cuivre qui ne correspond pas du tout aux matériaux précédents.

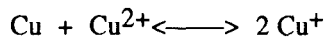
IV.2.1 Matériaux passivables.

Lorsque la rupture locale du film passif provoque la mise en contact d'une surface extrêmement réactive avec le milieu, la corrosion démarre : les ions métalliques passent dans le milieu et leur hydrolyse conduit à la formation des produits de corrosion. En solution aqueuse, ces derniers sont des hydroxydes qui peuvent précipiter hors de la piqûre, en acidifiant donc la zone confinée dans le volume de cette piqûre. Le pH local diminue donc. Si le milieu contient des ions chlorures, on pourra vite considérer que le milieu confiné contient de l'acide chlorhydrique, et la situation devient similaire à celle obtenue dans une caverne [129]. Parallèlement, la zone confinée devient anodique.

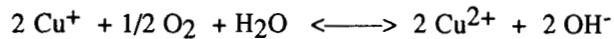
Dans le cas du fer en présence d'ions chlorures à pH 8 (au niveau global), il a été montré que le pH et le potentiel local correspondaient, pour le fond de la piqûre, à des conditions d'activité [130]. Dans ce dernier cas, le fond de la piqûre amorcée ne réagit pas comme le reste du matériau. C'est ainsi que si l'on cherche à obtenir la courbe de polarisation dans les deux sens de balayage en potentiel, la courbe-retour (après piqûre) n'est pas superposée à la courbe-aller : on met en évidence le courant passant dans la piqûre. Cette dernière semble se repassiver à un potentiel plus faible que le potentiel de piqûre, appelé *potentiel de protection* (Fig. 25). En fait, le fond de la piqûre passe alors du domaine d'activité au domaine d'immunité [130]. Ce potentiel de protection est important : c'est celui en dessous duquel une piqûre, même si elle est déjà amorcée, a peu de chances de croître.

IV.2.2 Cas du cuivre.

Le problème le plus important de la corrosion par piqûres du cuivre est dû à la composition des eaux de distribution pour lesquelles il est utilisé, mais aussi à un comportement électrochimique particulier à ce métal : l'ion Cu^+ en solution est dismuté, en équilibre avec les espèces Cu et Cu^{2+} , selon :



Il existe quatre types de piqûres, dont le plus courant (le type I) est expliqué à l'aide d'un mécanisme appelé pile à membrane (Fig. 31). Les carbonates contenus dans l'eau se déposent (§ 3.1.2) en formant la malachite (dépôt vert) et une cellule fermée se met en place. Sous ce dépôt, une fine pellicule d'oxyde cuivreux (rouge) est présente. Dans la piqûre, un chlorure de cuivre CuCl (blanc) s'est formé [131]. La pellicule d'oxyde est indispensable aux transferts de charges [87,132] et permet de transformer les ions cuivreux (dans la piqûre) en ions cuivriques (à l'extérieur), selon :



Tout se passe donc globalement comme si le métal passait par l'intermédiaire du chlorure cuivreux à l'état d'ions cuivriques, avec croissance de la piqûre.

Le type II de piqûres est beaucoup plus rare : celles-ci sont formées dans des milieux aérés, souvent au delà de 50°C, et pour des pH acides ou neutres, en présence d'ions sulfates. On y trouve de l'oxyde cuivreux Cu_2O cristallisé et des sulfates acides de cuivre.

Les types III et IV sont encore plus rares et peuvent s'apparenter à des cas limites de la formation des piqûres selon le type I [87,131,132].

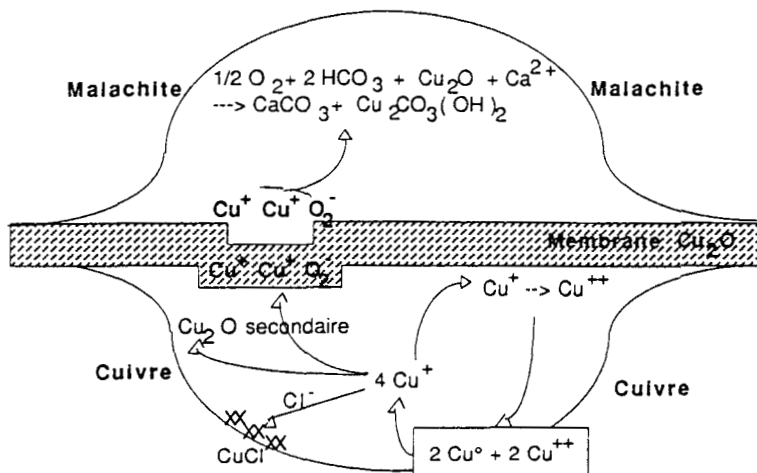


Figure 31. Représentation schématique d'une piqûre de type I sur le cuivre, d'après [87]

V. Mécanismes de la corrosion par piqûres.

V.1 Introduction.

La corrosion par piqûres est un processus complexe se produisant en plusieurs étapes sur les surfaces métalliques passivées. Il est nécessaire d'étudier le mécanisme de chacune des étapes de formation d'une piqûre afin de comprendre le processus dans sa totalité. Pour une discussion détaillée du mécanisme, on distingue habituellement les étapes suivantes :

- i. rupture de la passivité
- ii. croissance initiale des piqûres

iii. développement des piqûres

iv. repassivation

Le mécanisme dépend aussi bien du métal ou de la composition de l'alliage que de l'électrolyte et des caractéristiques de l'environnement. Les inclusions métalliques ou non métalliques jouent souvent un rôle décisif dans l'amorçage d'une piqûre. Dans la plupart des cas, la présence d'anions agressifs est une condition nécessaire à la rupture de la passivité et à la croissance d'une piqûre stable. L'effet de ces anions est expliqué, dans la discussion, par leur tendance à former des complexes avec les ions métalliques. Cet exposé concerne surtout le comportement de quelques métaux purs tels que le fer et le nickel dans des solutions électrolytiques simples. Nous nous intéresserons surtout à quelques concepts de base bien que, dans les applications techniques des différents matériaux, le mécanisme de la corrosion par piqûres puisse être rendu plus compliqué par l'intervention de divers facteurs. Nous décrirons les aspects mécanistiques principaux plutôt que les effets particuliers de ces facteurs.

V.2. Rupture de la passivité.

Trois mécanismes principaux sont avancés par la plupart des auteurs pour expliquer les processus conduisant à la rupture de la passivité ; ce sont les mécanismes de pénétration, de rupture du film et d'adsorption [135]. Les figures 32a à 32c illustrent ces différents mécanismes.

Le mécanisme de pénétration (Fig. 32a), proposé par Hoar et coll. [136], met en jeu le transfert d'anions à travers le film d'oxyde jusqu'à la surface du métal où débute leur action spécifique.

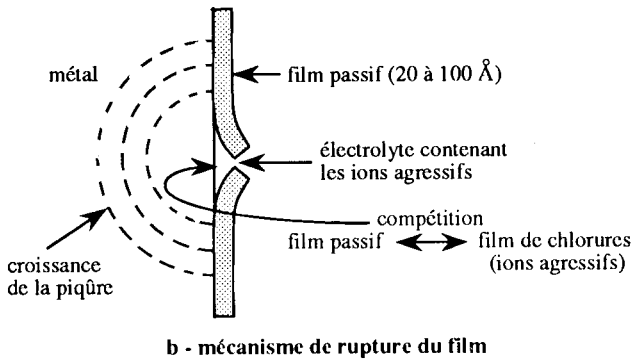
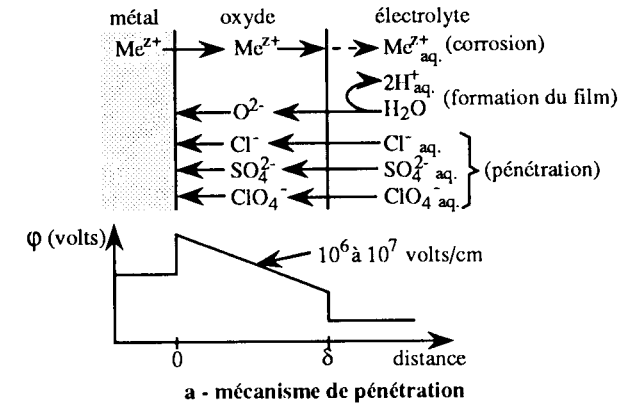
Le mécanisme de rupture du film (Fig. 32b), avancé par Vetter et Strehlow [137] et Sato et coll. [81,138], nécessite des ruptures dans le film qui permettent l'accès direct des anions à la surface métallique non protégée.

Le mécanisme d'adsorption de Kolotyrkin [139] et Hoar et coll. [37] débute avec l'adsorption des anions agressifs sur la surface de l'oxyde, ce qui augmente catalytiquement le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte (Fig. 32c). Ceci conduit à l'amincissement du film passif, éventuellement à sa disparition finale totale, et au démarrage d'une intense dissolution locale.

Une stricte différenciation de ces mécanismes ne peut pas toujours être faite. Ainsi, la pénétration des anions à travers des défauts du film passif n'est pas nécessairement très différente de l'apparition de fissures dans le film, permettant un accès facile des anions agressifs directement sur la surface du métal. Les mécanismes de pénétration et de rupture du film peuvent donc avoir un démarrage similaire.

V.2.1 Mécanisme de pénétration.

Le mécanisme de pénétration (Fig. 32a) nécessite le transfert des anions agressifs à travers le film passif jusqu'à l'interface métal-oxyde où se produit alors leur action spécifique. Le champ électrique élevé et une concentration élevée en défauts dans une couche d'oxyde passivante de structure certainement très fortement désordonnée peuvent expliquer ce transfert. Certains auteurs postulent même l'existence d'une



$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{V_m}{zF} (i_i - i_c)$$

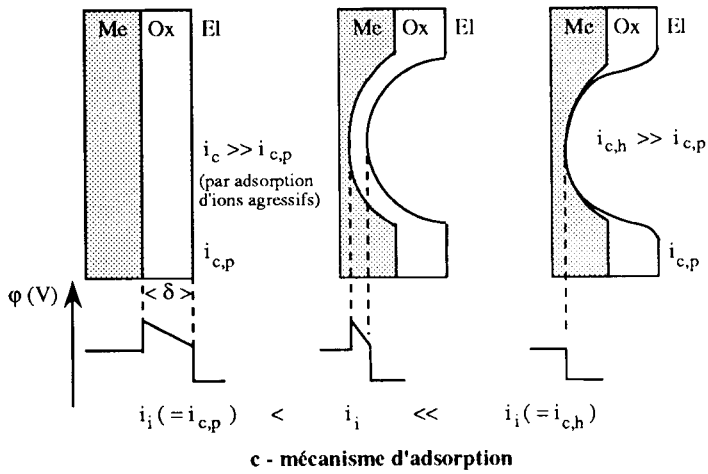


Figure 32. Représentations schématiques des principaux mécanismes de la corrosion par piqûres

structure amorphe pour cette couche d'oxyde [140]. Ceci a notamment été mis en évidence par des mesures EXAFS [141]. Les études systématiques par cette méthode sont cependant difficiles et peu nombreuses. Par ailleurs, on ne sait pas clairement pourquoi la rupture se produirait localement pour une structure fortement désordonnée. A partir de ces idées, Macdonald [142] a développé un modèle de passivité et de sa rupture mettant en jeu la diffusion les lacunes dans le film passif. Certains résultats contredisent cependant le mécanisme de pénétration et il semble contestable qu'il puisse s'appliquer dans diverses conditions expérimentales.

Les méthodes d'analyse de surface ne donnent malheureusement pas de réponse claire sur la pénétration des anions agressifs. Quelques auteurs ont mis en évidence la présence de chlore dans le film par XPS, spectroscopie d'électrons Auger [143,144] et SIMS [145] ; d'autres auteurs, par contre, n'observent pas la présence de cet élément dans le film [146-150]. Ces résultats contradictoires peuvent être expliqués par la préparation des échantillons et la sensibilité des méthodes. Si la pénétration se produit seulement localement, les ions agressifs seront présents dans le film en très faibles quantités. Même si la pénétration est détectée, on ne sait pas encore si cette observation est une condition nécessaire à la rupture du film ou s'il s'agit d'un effet secondaire. L'accumulation d'anions agressifs à la surface d'une couche passive peut être aisément expliquée par l'adsorption de ces espèces sur sa partie extérieure. Ces films ont une structure multicouche : la partie extérieure est habituellement un hydroxyde tandis que la partie principale intérieure est constituée d'oxyde [151]. La structure hydroxyde peut très bien jouer le rôle d'échangeur d'ions ou peut au moins adsorber des anions. Cet effet a fréquemment été observé. Quoique l'accès d'anions agressifs provoque des changements de la couche passive détectables par ellipsométrie [77] et spectrométrie de réflexion [152], il est encore difficile de tirer une conclusion précise de ces observations. Si la pénétration d'anions agressifs produit des sites faibles où la dissolution peut débiter, on ne comprend pas pourquoi le film ne peut pas se former spécifiquement sur ces sites et pourquoi ces défauts ne se repassivent pas. Ce mécanisme auto-réparateur du film passif est essentiel pour qu'il constitue une excellente protection. Le rôle spécifique des anions agressifs n'est pas expliqué dans ce mécanisme. Aucune explication n'utilise les propriétés chimiques caractéristiques de ces anions, notamment les halogénures.

Des essais réalisés avec des échantillons bien prépassivés ont montré que la formation d'une piqûre peut être un processus extrêmement rapide, d'une durée inférieure à 1 seconde et parfois même à une milliseconde [135,153]. A titre d'exemple, la formation de piqûres sur un échantillon, prépassivé 1 seconde avant que le potentiel soit amené à un potentiel supérieur au potentiel critique de piqûration, conduit parfois à une augmentation de la densité de courant en moins d'une milliseconde (Fig. 33). Le temps de germination s'avère donc très court et ceci en contradiction avec les faibles valeurs des densités du courant stationnaire de passivité, de l'ordre du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. En effet, si les anions migrent vers l'intérieur avec un mécanisme similaire à celui des cations migrant vers l'extérieur au cours de la dissolution stationnaire, ces temps de germination très faibles ne peuvent pas être expliqués. En outre, il est difficilement admissible que de gros anions tels que SO_4^{2-} et ClO_4^- , qui peuvent aussi provoquer la piqûration, puissent migrer

suffisamment vite dans le champ électrique dans le film passif pour produire la germination de piqûres en des temps inférieurs à 1 seconde [137,154].

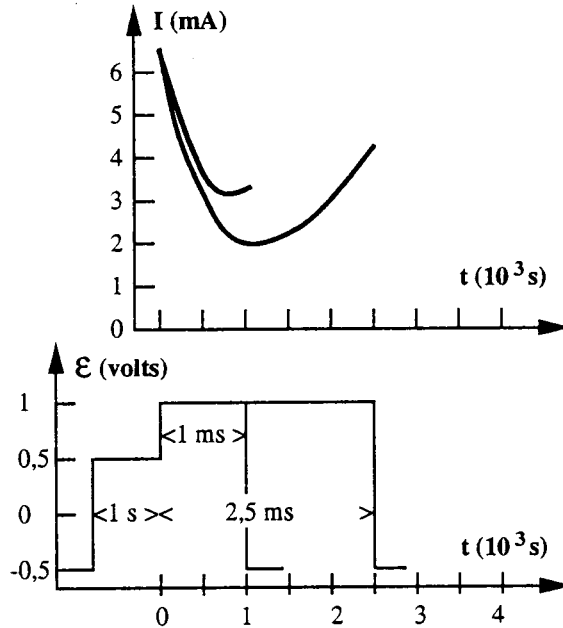


Figure 33. Germination de piqûres sur le nickel ($A = 0,02\text{ cm}^2$) polarisé à 1,30 V/ENH dans une solution tampon de phthalate pH 5,0 + 0,1M KCl après prépassivation d'une seconde à 0,5V, d'après [156]

De ce point de vue, une expérience réalisée avec des électrodes de fer bien passivées est remarquable [137]. Si la pénétration des anions agressifs dans la couche passive est l'étape limitant la vitesse, un champ électrique élevé devrait favoriser leur migration et accélérer la germination des piqûres. Dans des conditions non stationnaires, le contraire a été observé dans le cas du fer passif (Fig. 34). Après passivation à 1,18 V/ENH pendant 1 heure dans une solution tampon de phthalate pH 5.0 + 0,1M K_2SO_4 , la vitesse de germination est fortement augmentée quand le potentiel est amené à 0,78V, juste avant l'addition de Cl^- à une teneur de 0,01M. Ce prétraitement conduit à un accroissement plus rapide de la densité de courant avec le temps et une pente de 3 en coordonnées log-log est observée. Ceci indique une augmentation de la constante de la vitesse de germination avec le temps. Ces observations ont été confirmées par l'examen microscopique direct de la surface des échantillons. Si le potentiel est plus bas avant l'addition de chlorures, la germination est à nouveau ralentie avec un changement dans la variation de courant, la pente évoluant de 3 à 2, indiquant un nombre constant de piqûres, c'est-à-dire sans

germination de nouvelles piqûres. Apparemment, la germination est fortement favorisée dans des conditions non stationnaires et ralentie lorsqu'un nouvel état stationnaire est atteint. Expliquer cet effet à l'aide du mécanisme de pénétration conduit à des contradictions. Quand le potentiel est abaissé, le champ électrique est plus faible et l'on s'attend à une réduction (et non pas une augmentation) de la migration des anions agressifs dans le film passif. Rester à bas potentiel avant l'addition de Cl^- devrait diminuer l'épaisseur du film passif en raison d'une dissolution du film plus importante que sa formation. Au cours du temps, l'approche du nouvel état stationnaire à bas potentiel devrait rétablir le champ électrique initial avec une augmentation de la pénétration. Là encore, l'effet opposé est observé [137].

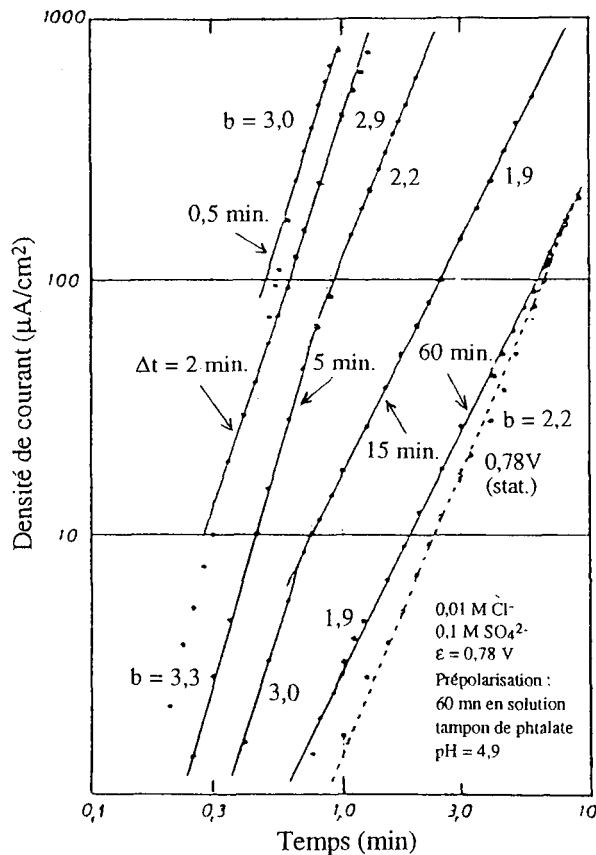


Figure 34. Augmentation de la densité de courant avec le temps au cours de la piqûration du fer poli électrolytiquement ; prépassivation pendant 1 h. à 1,18V suivi d'un saut de potentiel à 0,78 V (courbe continue) ; Δt = temps entre le saut de potentiel et l'addition de chlorure ; prépassivation pendant 1 h. à 0,78V (courbe pointillée). D'après [156]

V.2.2 Mécanisme de rupture du film.

La présence de fissures dans le film passif peut expliquer les observations précédentes. Le changement soudain du potentiel, même dans le sens négatif, provoque des contraintes dans le film. Des changements chimiques, ou l'électrostriction, sont des explications raisonnables [81,138]. Des changements chimiques, c'est à dire la réduction du Fe(III) en Fe(II), sont détectés par XPS lorsque des potentiels négatifs sont appliqués à des électrodes passivées à des potentiels positifs du domaine passif [155]. Des preuves directes de rupture du film dans des conditions non stationnaires ont également été obtenues à l'aide d'une électrode tournante disque (Fe) - anneau (Pt) [156]. Même en l'absence d'anions agressifs, un abaissement soudain du potentiel de 1,3V à 0,7V produit en quelques secondes une libération d'ions Fe^{2+} dans l'électrolyte, détectée par un pic temporaire du courant de l'anneau (Fig. 35). Ceci est une conséquence de ruptures dans le film et de leur réparation. Une fissure dans la couche passive permet le contact direct avec l'électrolyte et, par suite, une dissolution du fer en ions Fe^{2+} avec des densités de courant correspondant à des potentiels relativement élevés sur des sites non protégés. Le mécanisme auto-réparateur du film passif ne permet qu'une formation temporaire de Fe^{2+} , d'une durée de quelques secondes. En présence d'anions agressifs, leur accès direct à la surface du métal empêche la repassivation et une piqûre peut se former.

Comme cela a été déjà mentionné, la germination d'une piqûre est un processus très rapide. Pour des échantillons de fer bien passivés, le temps d'apparition d'une première piqûre est inférieur à une seconde comme cela a été déterminé par l'augmentation de la densité de courant après addition de chlorure et par l'observation microscopique directe à l'aide d'une caméra [135]. La majorité du temps est utilisée pour amener les anions agressifs à la surface par convection. Si les ions chlorures sont déjà présents dans l'électrolyte, une courte passivation en dessous du potentiel de piqûration, pendant approximativement 1 seconde, suivie d'une augmentation du potentiel, provoque la formation de piqûres en moins d'une milliseconde [135]. L'utilisation de ces techniques électrochimiques transitoires montre que les conditions non stationnaires du film passif favorisent le mécanisme de rupture du film. La pénétration d'anions agressifs nécessiterait des temps beaucoup plus longs que ceux observés pendant ces essais transitoires.

Les passivations de longue durée montrent également que la rupture du film passif est une bonne explication de la germination des piqûres. L'augmentation de courant due à la corrosion par piqûres est souvent de plus en plus faible lorsque la durée de passivation augmente jusqu'à plus de 10 heures [137,154]. Le film passif est formé pendant les toutes premières secondes de la passivation et ensuite ne croît pratiquement plus. Ceci est une conséquence directe du caractère barrière de ces films qui ont une loi de croissance avec le temps de type logarithmique ou logarithmique inverse. La décroissance de la densité du courant de passivité et, en particulier, de la germination des piqûres après plusieurs heures, s'explique facilement par des ruptures continues du film et leur réparation. Les contraintes dans le film diminuent avec le temps de passivation, ce qui fait que ces événements deviennent de plus en plus rares. La figure 36 montre la diminution de la corrosion par piqûres avec une

augmentation de courant de plus en plus faible lorsque la durée de passivation augmente. La mesure du bruit électrochimique a, du moins partiellement, pour but de corrélérer cet effet à ces événements de ruptures et de réparations du film et éventuellement à la corrosion par piqûres.

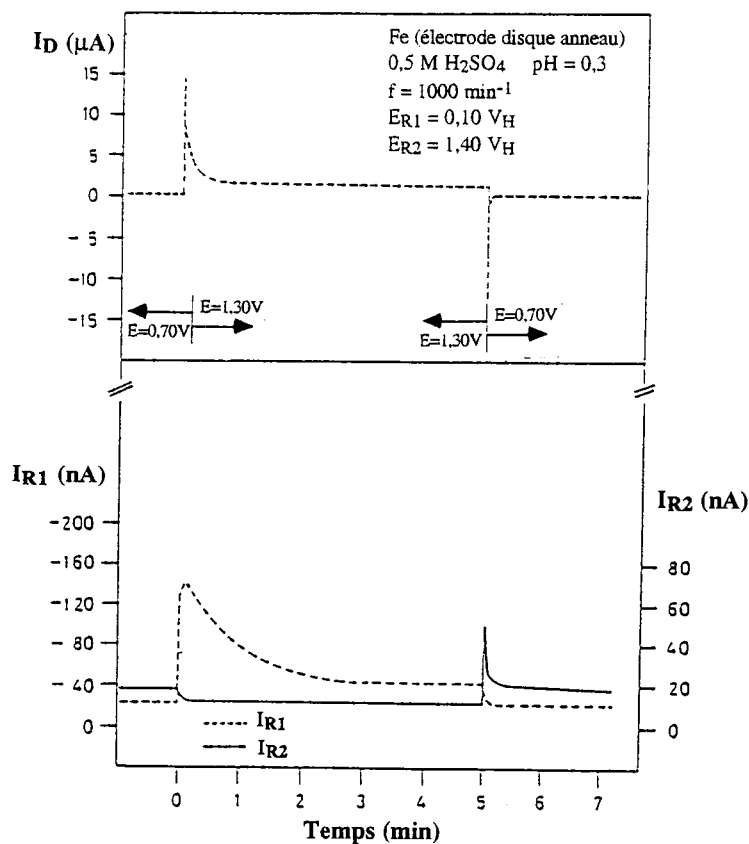


Figure 35. Courant du disque I_D et courants de l'anneau I_{R1} pour l'analyse de Fe^{3+} et I_{R2} pour celle de Fe^{2+} ; variation du potentiel de $E_D = 0,7V$ à $1,30V$ et retour ; $E_{R1} = 0,10V$; $E_{R2} = 1,40V$; H₂SO₄ 0,5M ; pH 0,3 ; f = 1000 min⁻¹ ; surface du disque = 0,09 cm² ; d'après [156]

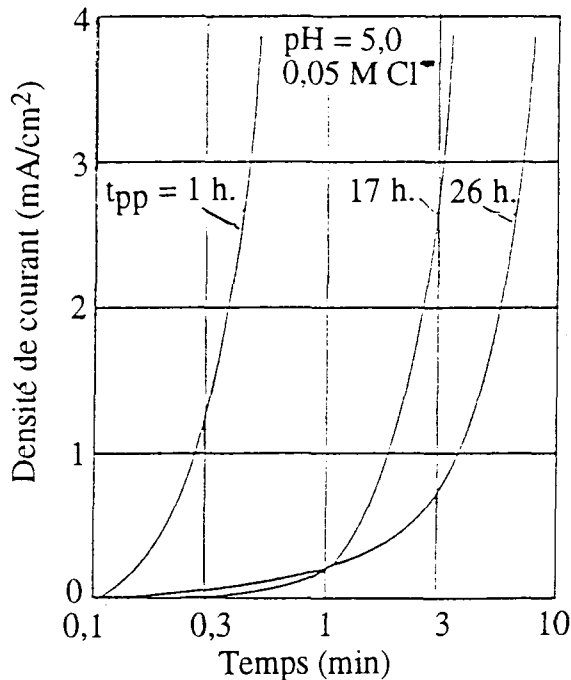


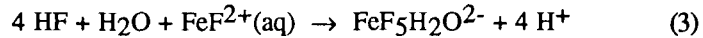
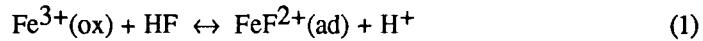
Figure 36. Augmentation de la densité de courant au cours de la piqûration du fer passif dans une solution tampon de phtalate pH 5,0 et 0,05 M Cl⁻ à E = 1,38V pour différentes durées de prépassivation t_{pp} ; d'après [154]

V.2.3 Mécanisme d'adsorption.

La densité du courant de passivité est influencée par la présence des anions agressifs même dans des conditions où la corrosion par piqûres ne se produit pas. Le fer passif dans H₂SO₄ 0,5M présente une densité de courant stationnaire (7 μA/cm²) qui est plus élevée d'environ un ordre de grandeur que celle observée dans HClO₄ 1M (<1 μA/cm²) [157]. Ceci s'explique par l'effet catalytique de ces anions vis-à-vis du transfert de Fe³⁺ de l'oxyde vers l'électrolyte. Ce transfert de cations est l'étape limitante de la vitesse de la réaction de corrosion dans l'état passif. Il est bien établi que les métaux qui sont passifs dans les électrolytes fortement acides sont loin de l'équilibre de dissolution de leurs oxydes. Dans ces conditions, le caractère barrière de ces films passifs nécessite une faible vitesse de dissolution à l'interface oxyde-électrolyte.

Le mécanisme d'adsorption pour la germination des piqûres commence avec la formation en surface de complexes qui sont transférés dans l'électrolyte plus rapidement que les ions Fe³⁺ non complexés (Fig. 32c). Ceci a été étudié pour le fer dans des solutions contenant Cl⁻ et F⁻ [28,149,158] et pour le nickel en présence de

F⁻ [150,158-160]. Le fer est un excellent métal pour analyser les processus de passivation, en raison des changements caractéristiques de la valence des ions qui peut être mesurée par la technique RRD (électrode tournante disque anneau = Rotating Ring Disc). Les ions Fe³⁺ se dissolvent si la surface métallique est totalement recouverte d'oxyde Fe(III), alors que Fe(II) est détecté lorsque du métal nu est en contact avec l'électrolyte au niveau d'une piqûre ou d'un site défectueux, avec une dissolution comme dans l'état actif. La libération d'ions Fe³⁺, dès que les ions Cl⁻ sont au contact d'une électrode de fer prépassivée, est une mesure de la dissolution localement augmentée. Ceci conduit à un amincissement local du film passif et, finalement, à sa destruction totale et à la formation d'une piqûre. Dans le cas des ions F⁻, l'attaque est plus généralisée. La densité de courant de passivité est alors augmentée de plusieurs ordres de grandeur (Fig. 37) [149,160]. Malheureusement, le complexe fort FeF₅H₂O²⁻ qui se forme finalement en solution empêche la détection de Fe³⁺ par réduction en Fe²⁺ sur l'anneau de l'électrode tournante. Le courant augmente pendant le stade intermédiaire de l'attaque avec un ordre 1 par rapport à la concentration en HF et donc, le mécanisme avancé devrait présenter une réaction électrochimique avec un tel ordre. La série de réactions suivantes a été proposée pour rendre compte des processus d'amincissement du film passif et de dissolution passive accrue [149,159] :



L'adsorption (1) est supposée être rapide et en quasi-équilibre. La réaction (2) est l'étape limitante et la réaction (3) est rapide. Ces hypothèses conduisent à un ordre 1 par rapport à HF, conformément aux équations suivantes :

L'équation de Butler Volmer pour l'étape déterminante (2) est :

$$i_{\text{CS}} = 3k\text{F} (\text{FeF}_{\text{ad}}^{2+}) \exp(2\alpha\text{FE}_{2,3,\text{s}}/(\text{RT})) \quad (4)$$

où α est le coefficient de transfert de charge, $E_{2,3,\text{s}}$ la chute de potentiel à l'interface oxyde-électrolyte en conditions stationnaires et $E_{2,3,\text{s}}^0$ la chute de potentiel à pH 0. En introduisant la constante K de l'équilibre (1) :

$$(\text{FeF}_{\text{ad}}^{2+}) = \Theta (\text{Fe}_{\text{ox}}^{3+}) = K (\text{HF}_{\text{aq}}) (\text{Fe}_{\text{ox}}^{3+})/(\text{H}^+) \quad (5)$$

on obtient :

$$i_{\text{CS}} = i_{\text{CS}}^0 (\text{HF}_{\text{aq}}) \exp(2.303 \text{ pH } 2 \alpha) \quad (6)$$

avec :

$$i_{\text{CS}}^0 = 3k\text{F} (\text{Fe}^{3+}) K \exp((2\alpha+1)\text{F} E_{2,3,\text{s}}^0/(\text{RT})) \quad (7)$$

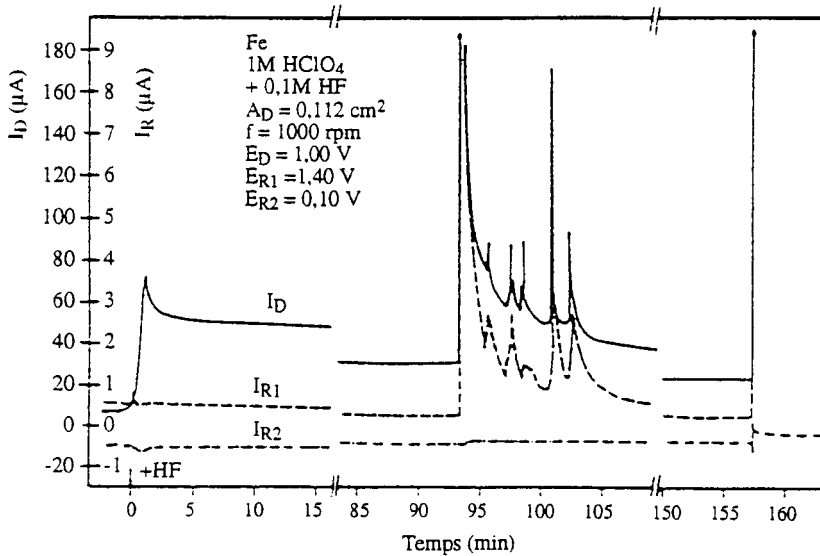


Figure 37. Courbes courant-temps pour une électrode tournante disque (Fe) - anneau (Pt) dans HClO_4 1M après addition de 0,1M HF ; Prépassivation de 2 h. à 0,1V dans HClO_4 1M ; détection de Fe^{2+} sur l'anneau 1 ; d'après [149]

L'effet de HF est un bon exemple vis-à-vis de la corrosion par piqûres, dans la mesure où il intéresse toute la surface passive, ce qui fait que les effets mesurés sont beaucoup plus prononcés et correspondent à une surface de taille connue. Les derniers stades de l'attaque du film passif donnent des pics de courant en accord avec la formation de Fe^{2+} (Fig. 37). Finalement, on observe une destruction générale du film passif, avec une augmentation rapide de la densité du courant de dissolution et de la formation de Fe^{2+} [149,160]. Apparemment, il est possible d'observer directement les différentes étapes de rupture de la passivité par les fluorures, alors que cela est plus difficile pour les événements locaux se produisant en présence des autres halogénures. La différence d'attaque des fluorures et des chlorures peut être expliquée par la comparaison des constantes de stabilité de leurs complexes avec le fer [153] (Tab. I). Ces données peuvent se rapporter à la situation de l'oxyde à la surface. Les complexes du fluor sont très stables et se forment en grandes quantités sur tous les sites de la surface. Leur transfert plus rapide vers l'électrolyte conduit à une plus forte dissolution généralisée tandis que l'attaque des chlorures est réduite localement et beaucoup moins prononcée.

Les résultats d'études par XPS d'électrodes de fer et de nickel exposées aux anions agressifs, mais non piquées, abondent dans le sens de ce mécanisme. L'analyse quantitative des données montre clairement une diminution de l'épaisseur de l'oxyde avec le temps d'exposition [150,161]. Non seulement les fluorures, mais également les autres halogénures, peuvent être la cause de cet amincissement du film passif (Fig. 38) [161]. Le transfert des cations de l'oxyde vers l'électrolyte augmente

catalytiquement et conduit à un nouvel état stationnaire du film passif. Sa plus faible épaisseur entraîne, pour le même potentiel appliqué, un champ électrique plus élevé ce qui, en retour, provoque une migration plus rapide des cations dans le film afin de compenser la réaction de corrosion plus importante. Des variations locales aléatoires de ce processus de dissolution conduisent finalement à une rupture de la couche passive et à l'exposition du métal nu à l'électrolyte. Pour les ions fluorures, ceci se produit sur toute la surface après des événements intermédiaires de rupture et de réparation du film. Pour les autres halogénures, les effets locaux et la formation de piqûres correspondent à leurs tendances complexantes moins prononcées.

Tableau I: Constantes de stabilité des complexes de Fe^{3+} avec Cl^- et F^-

Equilibres	F^- [Mol.l^{-1}]	Cl^- [Mol.l^{-1}]
$\text{Fe}^{3+} + \text{X}^- \leftrightarrow \text{FeX}^{2+}$	10^5	30
$\text{FeX}^{2+} + \text{X}^- \leftrightarrow \text{FeX}_2^+$	10^4	5
$\text{FeX}_2^+ + \text{X}^- \leftrightarrow \text{FeX}_3$	10^3	0.1

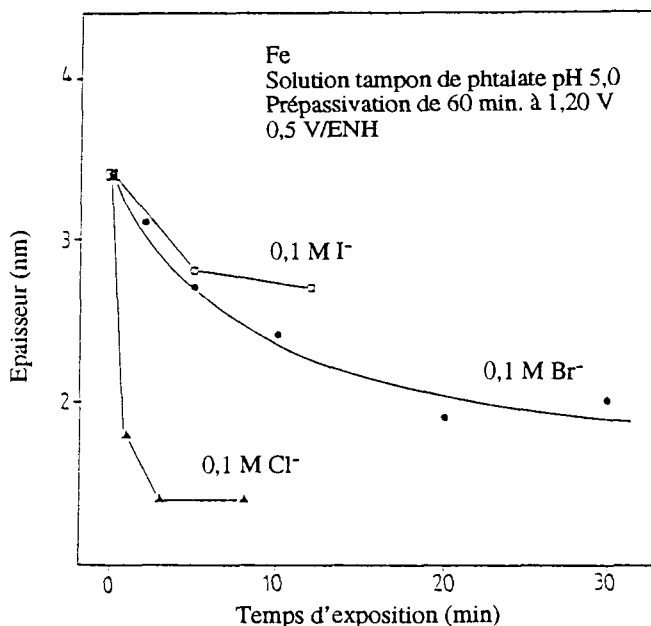


Figure 38. Détermination par XPS de la diminution de l'épaisseur du film d'oxyde avec le temps d'exposition pour différents halogénures à 0,5V après prépassivation de 60 mn à 1,20V, d'après [161]

V.2.4 Comparaison des différents mécanismes de germination.

La discussion des différents mécanismes de germination, sur la base des résultats expérimentaux, conduit à la conclusion que les mécanismes de rupture du film et d'adsorption sont les mécanismes principaux. Comme habituellement en cinétique, la réaction dominante est la plus rapide. Ceci dépend toutefois des conditions expérimentales et de l'environnement. Si le film passif est dans un état stationnaire, le mécanisme d'adsorption semble être celui qui sera mis en jeu comme dans le cas du fer dans des solutions faiblement acides. La rupture du film sera le mécanisme le plus probable dans des conditions non stationnaires obtenues par un changement brusque du potentiel. Bien entendu, d'autres mécanismes peuvent être également mis en jeu dans la germination, comme par exemple l'endommagement mécanique de la surface et la dissolution d'inclusions. Ces processus supplémentaires ont aussi été le sujet d'études. Cet exposé a pour but de discuter ces effets dans le cas de métaux purs ou tout du moins monophasés. Dans le milieu industriel, ces effets peuvent jouer un rôle décisif.

V.3 Croissance des piqûres.

Pour la croissance des piqûres, différents stades doivent être distingués, en relation étroite avec le problème de la stabilité de la corrosion localisée. Une piqûre passera par ces différents stades qui possèdent, chacun, leurs propres conditions caractéristiques de stabilité. Dès qu'une piqûre a germé, sa densité de courant locale dépend du potentiel appliqué. Pour des potentiels très positifs dans le domaine passif, des densités de courant de dissolution extrêmement élevées, de plusieurs dizaines d'A/cm² jusqu'à plus de 100 A/cm², ont été déduites de la vitesse de croissance des piqûres en utilisant la loi de Faraday et en tenant compte de la taille et de la forme des piqûres [162,163]. Des densités de courant du même ordre de grandeur ont été mesurées directement sur de petites électrodes, de diamètre inférieur à 1 mm, lorsque toute la surface de l'électrode est dans un état actif, sans film d'oxyde, et que la passivation est empêchée par une forte teneur en chlorure (>1M) (Fig. 39) [162,164]. Ces densités de courant élevées conduisent à une accumulation de produits de corrosion ainsi que de chlorures. Comme cela a été mentionné auparavant pour le mécanisme d'adsorption, les halogénures produisent catalytiquement une augmentation de la dissolution de l'oxyde. Toute tentative de repassivation par formation d'oxyde à la surface nue d'une piqûre échouera en présence de ces hautes teneurs en anions agressifs, avec un comportement similaire à celui d'un échantillon préactivé.

V.3.1 Précipitation de films salins.

Après un temps suffisamment long, l'accumulation de produits de corrosion entraîne la précipitation d'un film salin (Fig. 40). Pour une électrode se dissolvant uniformément, dans le cas d'une diffusion linéaire, on peut appliquer l'équation de Sand :

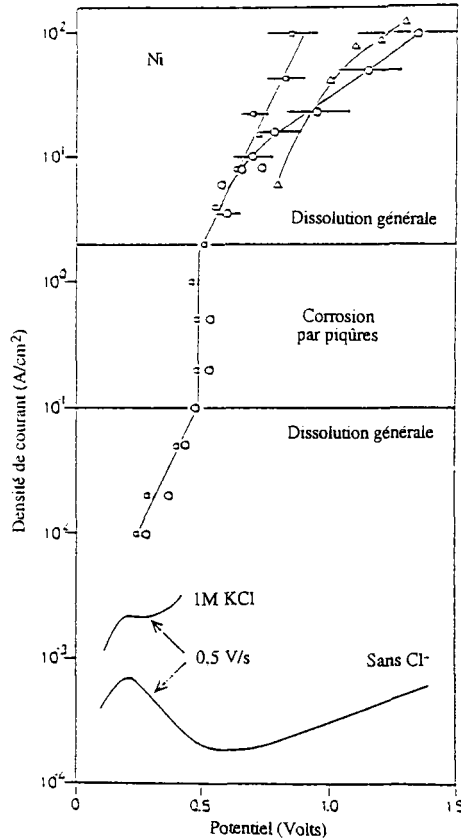


Figure 39. Densités locales de courant sur le nickel, dans des solutions tampons de phtalate pH5, déterminées par des essais galvanostatiques transitoires avec KCl 1M(O) et KCl 4M (■) ; densité de courant des piqûres i_{CP} avec KCl 0,1M (Δ) et courbes de polarisation potentiocinétique avec et sans chlorure. D'après [162]

$$i \sqrt{t} = (1/2) z_m F \sqrt{\pi D} (c_m - c_{m,b}) \quad (8)$$

où t est le temps d'amorçage, i la densité de courant de dissolution, D le coefficient de diffusion, z_m la valence des cations métalliques, c_m et $c_{m,b}$ les concentrations à la surface et au sein de la solution respectivement [153,164]. En l'absence d'électrolyte indifférent, c'est-à-dire dans une solution contenant le sel du métal qui se dissout, à la place de D on doit utiliser la constante de diffusion $D' = D (1 + z_m/z_a)/t_a$ qui tient compte de la contribution de la migration au transport. z_m et z_a sont respectivement les valences des ions métalliques et des anions et t_a le nombre de transport des anions. Le terme $1/t_a$ permet de tenir compte des situations non stationnaires. La formation du film salin a été examinée à l'aide de méthodes galvanostatiques transitoires et les résultats obtenus concordent avec le modèle d'un film composé d'une couche externe poreuse et spongieuse et d'une couche interne de

type barrière [164]. Outre les examens expérimentaux [164], des calculs numériques [165] ont aussi montré que l'équation (8) peut également être utilisée pour des électrolytes concentrés.

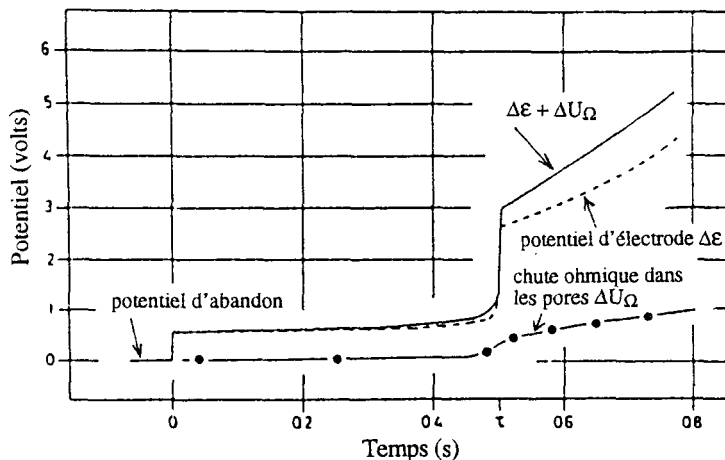


Figure 40. Essais galvanostatiques sur Ni en solution saturée en NiCl_2 avec $i = 1,5 \text{ A/cm}^2$; $\Delta E + \Delta U_\Omega$: chute de potentiel dans tout le film salin et ΔU_Ω : chute ohmique dans le film poreux, d'après [164]

Pour une piqûre hémisphérique dont le rayon croît avec une vitesse constante, on obtient comme relation entre le temps de transition pour la précipitation du film salin à fond de piqûre et la densité de courant locale $i_{c,p}$:

$$(i_{c,p} \sqrt{t})^2 = \Delta c z_m^2 F^2 D_{\text{eff}} / (V_m a) \quad (9)$$

où V_m est le volume molaire du métal qui se dissout. Cette équation comporte une constante a qui prend en compte le passage de la piqûre d'une géométrie convexe à concave. Pour une piqûre convexe, on prendra $a=1$. Dans le cas d'une piqûre hémisphérique concave, la valeur de a a été estimée à 3 [137,154]. Des calculs numériques par ordinateur ont donné un résultat très proche de cette valeur pour le fond de la piqûre [166]. Des résultats similaires ont été obtenus pour des conditions non stationnaires. Des déviations sont observées uniquement pour des valeurs de $i\sqrt{t} > 12 \text{ Acm}^{-2}\text{s}^{1/2}$ [153].

La précipitation d'un film salin est étroitement liée à un changement dans la croissance des piqûres. Dès que le film salin est formé, la vitesse de croissance diminue et la morphologie de la piqûre change d'une structure polygonale à une structure hémisphérique. Ce changement qui débute à fond de piqûre où la précipitation est attendue, est souvent associé à un effet d'électropolissage [163].

V.3.2 Chute du potentiel.

Il existe des études détaillées sur la chute du potentiel ΔU , la composition de la solution dans les piqûres et les variations du pH. Tous ces facteurs ont été utilisés pour expliquer la stabilité des piqûres. La chute du potentiel dans la solution pour une piqûre hémisphérique ouverte peut être estimée par la relation :

$$\Delta U = a i_{c,p} r / \kappa \quad (10)$$

où κ est la conductivité spécifique, $i_{c,p}$ la densité de courant locale, r le rayon de la piqûre et a un facteur géométrique ($a=3$) [137]. Dans cette situation spécifique, ΔU peut être suffisamment élevé pour déplacer le potentiel en dessous du potentiel de Flade, c'est à dire dans le domaine actif de la courbe de polarisation (Fig. 41). Pour une solution H_2SO_4 0,5M avec $\kappa = 0,22 \text{ cm}^{-1}$ et $i_{c,p} = 0,3 \text{ A/cm}^2$ (qui est une valeur raisonnable de la densité de courant modérément élevée pour le fer), on obtient $\Delta U_{\Omega} > 1V$ pour $r > 2,4\text{mm}$ et seulement $\Delta U_{\Omega} = 0,41 \text{ mV}$ pour $r = 1 \mu\text{m}$. Ce petit calcul montre qu'il est absolument nécessaire de bien définir quel stade de la croissance est pris en compte. Les chutes ohmiques peuvent stabiliser la corrosion localisée pour de grosses piqûres mais jamais dans leur stade initial. La conductivité de l'électrolyte est, bien entendu, un facteur qui doit être pris en compte. L'accumulation d'ions dans les piqûres peut augmenter κ et donc réduire ΔU par rapport au résultat obtenu avec la conductivité de la solution extérieure à la piqûre.

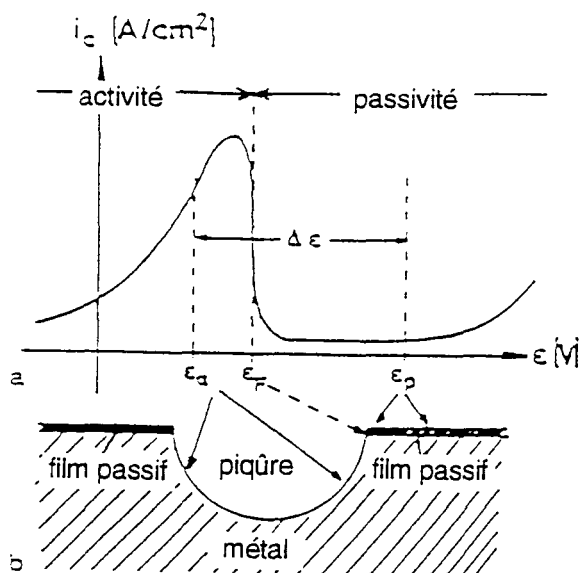


Figure 41. (a) Courbe potentiel - densité de courant typique d'un métal passif - (b) potentiels E_a à l'intérieur et E_p à l'extérieur d'une piqûre hémisphérique selon une théorie fréquemment utilisée pour les petites piqûres, d'après [154]

V.3.3 Composition de la solution dans les piqûres.

L'accumulation d'espèces électrochimiquement non actives est étroitement reliée à la chute de potentiel ΔU selon la relation de Boltzmann entre les concentrations c_j de ces espèces et l'énergie électrique $\Delta U z_j F$. Avec l'équation d'électroneutralité, on obtient alors une relation entre la concentration c_m des ions métalliques et ΔU . Si $c_{j,b}$ et $c_{m,b}$ sont les valeurs correspondantes au sein de la solution, on peut alors écrire :

$$c_j = c_{j,b} \exp(-\Delta U z_j F/RT), \quad (11)$$

$$\Delta c = c_m - c_{m,b} = c_m = - (1/z_M) \sum c_{j,b} z_j \exp(-\Delta U z_j F/RT) \quad (12)$$

pour des très faibles valeurs de $c_{m,b}$. L'équation (12) nécessite qu'un seul processus électrochimique se produise, sans autres réactions dans la solution. Les concentrations c_j à la surface de la piqûre des espèces participant au processus ont été calculées à l'aide de l'équation (11), pour quelques solutions fréquemment utilisées dans les études de corrosion par piqûres (Fig. 42). La concentration c_m en ions métalliques augmente jusqu'à la saturation de quelques moles par litre quand la chute de potentiel augmente de quelques dizaines de mV, ce qui est généralement le cas pour un rayon de piqûre de quelques μm . L'équation (12) est utilisée pour le calcul des concentrations c_m à la surface des piqûres (Fig. 43).

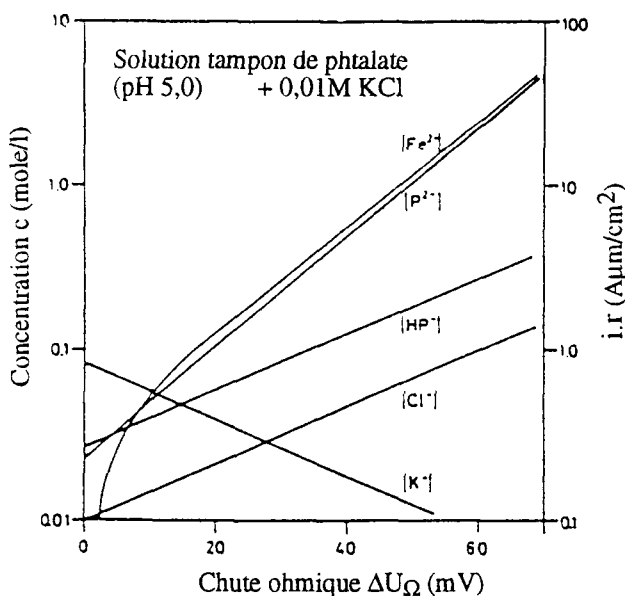


Figure 42. Concentration ionique à la surface du métal en fonction de la chute ohmique ΔU_{Ω} dans l'électrolyte selon les équations (11) et (12), d'après [153]

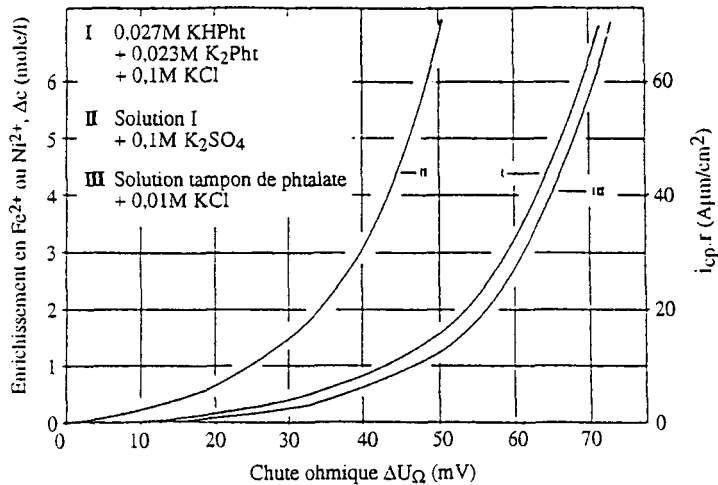


Figure 43. Concentration des ions métalliques à la surface du métal qui se dissout en fonction de la chute ohmique ΔU_{Ω} et le paramètre $i_{cp,r}$ selon l'équation (12), d'après [153]

Les variations du pH ont souvent servi à expliquer la stabilité des piqûres. L'équation (11) permet le calcul pour des solutions tampons quand le pH n'est pas affecté par l'hydrolyse des produits de corrosion [153]. L'accumulation des ions métalliques provoque une diminution de la teneur des autres cations et, par conséquent, une variation positive du pH selon l'équation :

$$\text{pH} - \text{pH}_b = \Delta U / 0.059 \quad (13)$$

Dans des solutions non tamponnées, l'hydrolyse des ions métalliques conduit à une acidification, selon l'équation :



et avec $[\text{MeOH}^{(z-1)+}] = [\text{H}^+]$ pour des solutions non tamponnées, on obtient :

$$[\text{H}^+] = (K_h [\text{M}^{z+}])^{1/2} \quad (14)$$

Avec des constantes d'hydrolyse K_h de 10^{-10}M et 10^{-7}M , on obtient, pour des concentrations à saturation de 4,8M et 4,2M, des valeurs de pH de 4,3 et 2,8 pour respectivement NiCl_2 et FeCl_2 saturés. Ces calculs montrent que la précipitation d'hydroxyde dans les piqûres peut, pour ces métaux, être empêchée par acidification. Cependant, comme cela a été discuté précédemment, une passivation est néanmoins possible. Pour le fer, le nickel et d'autres métaux, surtout en milieu acide, la passivité ne peut pas être expliquée à partir d'équilibres thermodynamiques et de

diagrammes de Pourbaix. Dans ces cas-là, la passivité est un phénomène cinétique. Autrement dit, ces métaux ne présentent pas de passivité dans les milieux fortement acides et d'autres explications sont nécessaires pour justifier la stabilité des piqûres.

Le déplacement du potentiel de Flade dû au pH ne peut pas constituer une explication, non plus. Ce déplacement est beaucoup trop faible pour amener le potentiel de Flade au-dessus du potentiel appliqué dans le domaine passif de façon que la surface du métal se trouve dans le domaine actif de la courbe de polarisation.

Des tentatives ont aussi été faites pour essayer d'expliquer la nécessité d'une concentration minimale en anions agressifs pour maintenir une croissance stable des piqûres [153,154]. L'hypothèse qu'un film salin d'épaisseur δ doit être maintenu à la surface de la piqûre conduit à la relation :

$$c_{\min} = a V_m i_{c,p} \delta / D F V_s = 0.5 i_{c,p} \delta \quad (15)$$

Avec cette hypothèse, la valeur expérimentale de c_{\min} de $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ a pu être confirmée pour une densité de courant locale $i_{c,p}$ de 1 A/cm^2 , une épaisseur de film salin δ de 5 nm , un facteur géométrique a de 3 , des volumes molaires V_m de $3,55 \text{ cm}^3/\text{val}$ pour le fer et V_s de $21,25 \text{ cm}^3/\text{val}$ pour FeCl_2 et une constante de diffusion D de $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ pour les ions chlorures.

V.3.4 Repassivation des piqûres.

La cinétique de repassivation des petites piqûres, dans leur tout premier stade de développement, semble être reliée au transport hors de la piqûre des anions agressifs tels que les chlorures accumulés localement pendant l'intense processus de dissolution [135,153]. Si ce transport est l'étape limitante de la vitesse, on peut s'attendre à ce que la durée de repassivation croisse avec la profondeur des piqûres. Si on utilise simplement la relation de Nernst-Einstein pour le temps de transport t_r hors d'une piqûre de rayon r (équation 16), et si ce rayon r dépend de la densité de courant locale $i_{c,p}$ et de l'âge de la piqûre t_p selon l'équation (17), on obtient alors l'équation (18) pour le temps de repassivation t_r :

$$t_r = r^2 / 2D \quad (16)$$

$$r = i_{c,p} t_p V_m / zF = i_{c,p} t_p / f \quad (17)$$

$$t_r = i_{c,p}^2 t_p^2 / 2 D f^2 = k t_p^2 \quad (18)$$

Le temps t_r augmente avec le carré de l'âge t_p de la piqûre. La constante k a été estimée, pour le fer et le nickel, à partir de $D = 5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ et $f = 2,72 \cdot 10^4 \text{ As/cm}^3$ pour le fer et $2,93 \cdot 10^4 \text{ As/cm}^3$ pour le nickel :

$$k_{\text{Fe}} = 1,35 \cdot 10^{-4} i_{c,p}^2 \quad \text{et} \quad k_{\text{Ni}} = 1,16 \cdot 10^{-4} i_{c,p}^2$$

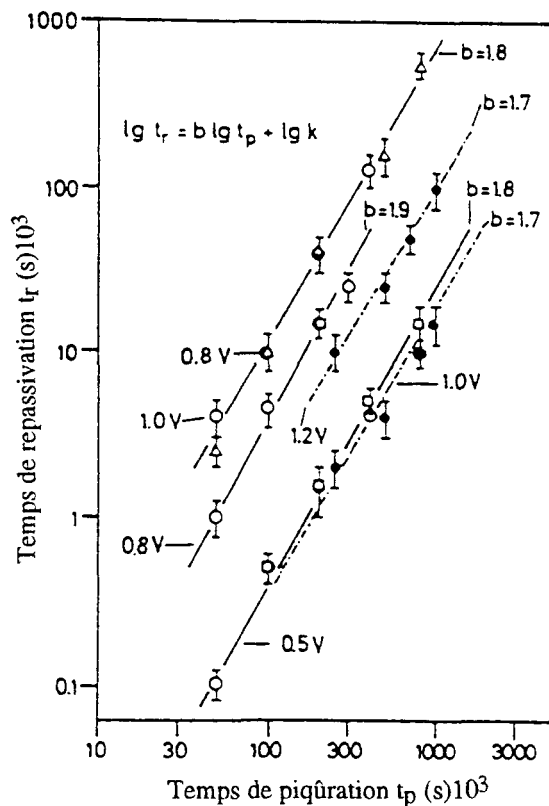


Figure 44. Temps de repassivation t_r en fonction du temps de piqûration t_p pour Fe ($A = 0,13 \text{ cm}^2$) et Ni ($A = 0,2 \text{ cm}^2$) à différents potentiels dans des solutions tampons de phtalate pH 5,0, d'après [135] ; (O) et (Δ) Fe - 0,01M Cl^- ; (\bullet) Ni - 0,1M Cl^- ; (\square) Fe - 0,03M Cl^-

Pour vérifier la validité de l'équation (18), des mesures potentiocinétiques transitoires ont été réalisées. Le potentiel est tout d'abord amené au dessus du potentiel de piqûration E_p pendant une durée comprise entre 10ms et 1s, puis ramené à $E < E_p$ pendant des durées variables Δt . Quand le potentiel est finalement ramené dans le domaine de piqûration, si Δt est suffisamment faible, la densité de courant continue à croître à partir du niveau atteint à la fin de la période de piqûration précédente. Si Δt est trop long, quelques piqûres se repassivent et la période de piqûration suivante doit démarrer de nouveau avec la germination de nouvelles piqûres et une valeur plus faible de la densité de courant moyenne de l'électrode. Le temps Δt , correspondant à la première déviation par rapport à une augmentation continue de la densité de courant pour une série d'essais transitoires, est considéré comme étant le temps de repassivation t_r . En coordonnées logarithmiques pour t_r et t_p , on obtient une pente

voisine de 2, conformément à l'équation (18). Le temps t_r varie également de manière proportionnelle à $i_{c,p}^2$. Les valeurs estimées sont donc bien en accord avec les résultats expérimentaux de la figure 44.

On peut donc conclure que l'étape limitante de la vitesse de repassivation est le transport hors des petites piqûres des anions agressifs accumulés. Ce résultat concorde bien avec l'explication selon laquelle la corrosion localisée est stabilisée à son stade initial par l'accumulation d'anions agressifs qui empêchent la formation d'un film passif sur la surface active de la piqûre.

V.3.5 Facteurs stabilisant la croissance des piqûres.

Ces facteurs dépendent du stade de développement des piqûres. Les chutes ohmiques ne peuvent pas servir d'explication pour les petites piqûres de dimensions de l'ordre du μm . Les chutes ohmiques sont inférieures à 50 mV pour les solutions fortement acides bien conductrices comme H_2SO_4 0,5M et pour un rayon de piqûre de 1 μm . Ceci est beaucoup trop faible pour déplacer le potentiel de sa valeur fixée potentiostatiquement au dessous du potentiel de Flade sur plus de 1V (Fig. 41). Cependant, pour des piqûres dans un stade avancé avec un rayon de quelques mm, la chute ohmique peut être suffisamment élevée pour satisfaire cette condition. Les densités de courant locales extrêmement élevées sont une preuve supplémentaire de l'absence de chutes ohmiques élevées. Le potentiel local à la surface des piqûres est voisin du potentiel appliqué, de manière à permettre ces courants de dissolution élevés. Les chutes ohmiques ont été corrigées sur la figure 39 présentant ces fortes densités de courant pour le nickel.

Les variations du pH ne peuvent pas non plus expliquer la stabilité des piqûres pour des métaux tels que le fer, le nickel, les aciers, etc... qui sont aussi passifs dans des solutions fortement acides. Pour ces systèmes, la passivité est un phénomène cinétique en désaccord avec les diagrammes de Pourbaix. Il y a cependant des métaux, comme par exemple l'aluminium et le cuivre, avec des potentiels de passivation en parfait accord avec leurs diagrammes de Pourbaix, formant des couches d'oxyde passivantes qui se dissolvent rapidement dans les milieux fortement acides. Pour ces systèmes, une déstabilisation locale de la passivité peut se produire par acidification, avec donc piqûration dans des solutions neutres ou faiblement acides. L'effet du pH sur le potentiel de Flade avec une pente de $-0,059\text{V/pH}$ ne peut pas constituer un facteur stabilisant. La variation nécessaire pour obtenir des conditions d'activité à la surface de la piqûre est beaucoup trop importante pour être possible.

La nécessité d'anions agressifs et leur influence sur la cinétique de repassivation montre que leur accumulation stabilise la corrosion par piqûres dans son tout premier stade. La dissolution autocatalysée de la couche passive par ces anions empêche toute repassivation dès qu'une piqûre a été formée. On doit remarquer que le chrome pur est l'un des rares métaux qui ne subisse pas de piqûration par les chlorures. Les sels de Cr(III) se dissolvent très lentement dans l'eau, en accord avec l'observation précédente. Le transfert rapide d'ions complexés vers l'électrolyte est une condition nécessaire pour l'attaque du film passif, ce qui est une bonne explication de la résistance à la corrosion par piqûres de ce métal.

Pour des potentiels suffisamment élevés, l'intense processus de dissolution conduit à une forte accumulation de produits de corrosion et finalement, après un temps d'amorçage, à la formation d'un film salin qui est un facteur supplémentaire de stabilisation des piqûres. De plus, ces explications trouvent un support dans la dépendance logarithmique du potentiel critique et du potentiel d'inhibition vis-à-vis de la concentration en ions agressifs ou inhibiteurs, selon les équations (19) et (20) :

$$E_p = a - b \log [A] \quad (19)$$

$$E_i = a + b \log ([A]/[B]) \quad (20)$$

Des équations avec des valeurs élevées de b ont été obtenues expérimentalement pour Fe et Ni avec différents anions agressifs ou inhibiteurs [11,35]. Elles ont été obtenues à partir d'une théorie thermodynamique de l'adsorption de ces anions sur la surface nue d'une piqûre, en compétition les uns avec les autres et avec la formation du film passif [11,157]. Cette explication est en bon accord avec le concept de la repassivation empêchée par l'accumulation d'anions agressifs.

Les piqûres peuvent aussi être stabilisées par d'autres facteurs. Dans certains cas, la piqûre est recouverte de produits de corrosion précipités, comme par exemple des hydroxydes, ou même de métal lorsque la dissolution se produit irrégulièrement. Dans ces situations, une chute ohmique peut amener un déplacement du potentiel de la surface de la piqûre dans le domaine passif. Le même phénomène peut se produire pour les grosses piqûres et spécialement pour les piqûres étroites et très profondes. La corrosion par crevasses peut être considérée comme un cas particulier de corrosion localisée. Dans ces cas, les chutes ohmiques agissent comme des facteurs stabilisant la corrosion par piqûres.

VI. Conclusion.

La discussion des divers résultats expérimentaux a montré que différents effets peuvent servir de facteurs stabilisants de la corrosion localisée. Selon l'environnement et le stade de développement d'une piqûre, l'un de ces facteurs sera prédominant. Il est donc nécessaire de bien définir les situations en cause. Les controverses résultent du fait que les situations examinées et discutées par les auteurs sont différentes. Le but de ce chapitre était de dégager les différents facteurs et de décrire les conditions dans lesquelles ils sont actifs. De ce point de vue, la corrosion localisée apparaît comme un processus très complexe avec la participation de divers facteurs.

La même affirmation peut être faite pour la germination des piqûres. Trois mécanismes principaux ont été discutés. Là encore, selon les conditions expérimentales et l'environnement, l'un de ces mécanismes sera prédominant lors de l'étape de germination.

Bien qu'il existe de nombreuses caractéristiques communes pour la corrosion par piqûres des divers systèmes, il est nécessaire de tenir compte de la chimie spécifique du système étudié. De ce point de vue, la tendance complexante des halogénures vis-à-vis des ions métalliques est très importante et semble être la clé de la stabilisation d'une piqûre par prévention de la repassivation. L'augmentation du transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte par les halogénures et, en particulier, par les fluorures fortement complexants, se produit pour de nombreux métaux. Le cas particulier du chrome qui résiste à la corrosion par piqûres s'explique par la faible vitesse de dissolution des sels du Cr(III). On doit aussi prendre en considération les différents mécanismes de passivation. Des métaux tels que l'aluminium et le cuivre ne sont pas passifs dans les solutions fortement acides. Dans ces cas, l'acidification locale par hydrolyse des produits de corrosion peut être un facteur stabilisant de la corrosion par piqûres. D'autres métaux tels que le fer, le nickel, les aciers, etc... sont passifs même dans des solutions fortement acides, contrairement aux prédictions des diagrammes de Pourbaix. L'acidification locale ne peut pas être un facteur stabilisant dans ces cas-là. En résumé, toute explication sur la stabilité de la croissance des piqûres doit comporter des arguments chimiques expliquant pourquoi les halogénures sont essentiels dans la corrosion par piqûres. Leurs propriétés complexantes et catalytiques pour la dissolution des couches passives ne doivent pas être oubliées.

Outre toutes les différences possibles et l'influence particulière des propriétés chimiques des différents systèmes, il y a beaucoup de points communs pour la corrosion par piqûres. La combinaison de méthodes électrochimiques et d'analyse de surface pour l'étude des couches passives et de leur rupture a été utilisée avec beaucoup de succès et a permis de mieux comprendre les mécanismes effectifs. Des études supplémentaires avec ces méthodes et leur extension à d'autres métaux élargiront les connaissances sur ce sujet et permettront une meilleure compréhension de ce phénomène technologiquement très important.

Références

- [1] RAETZER-SCHEIBE H.J., *Corrosion*, **34**, 12 (1978) 437
- [2] ABD RABBOH M.F. et BODEN P.J., Localized Corrosion NACE-3, Staehle R., Brown B., Kruger J., Agrawal A. Edts, NACE, Houston, Texas (1974) p.653
- [3] GUO R. et IVES M.B., *Corrosion*, **46**, 2 (1990) 125
- [4] SZKLARSKA-SMIALOWSKA Z., *Corros. Sci.*, **18**, 1 (1978) 97
- [5] HERBSLEB G. et SCHWENK W., *Corros. Sci.*, **7** (1967) 719
- [6] MAC DOUGALL B., *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 919
- [7] GALVELE J.R., DE MICHELI S.M., MULLER I.L., DE WEXTER S.B. et ALANIS I.L., Ref [2], p.580
- [8] QAFSAOUI W., MANKOWSKI G. et DABOSI F., Int. Symp. on Control of Copper and Copper Alloys Oxidation, Rouen, (6-8/7/1992)
- [9] IJZERMANS A.B. et VAN DER KROGT A.J., *Corros. Sci.*, **8** (1968) 679

- [10] GALVELE J.R. et DE MICHELI S.M., *Corros. Sci.*, **10** (1970) 795
- [11] STREHLOW H.H. et TITZE B., *Corros. Sci.*, **17** (1977) 461
- [12] MAN H.C. et GABE D.R., *Corros. Sci.*, **21** (1981) 713
- [13] MARAGHINI M., ADAMS G.B.Jr. et VAN RYSELBERGHE, J. *Electrochem. Soc.*, **101** (1954) 400
- [14] BOHNI H. et UHLIG H.H., *J. Electrochem. Soc.*, **116** (1969) 906
- [15] CHOI H., BECK F.H., SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. et MACDONALD D.D., *Corrosion*, **38**, 3 (1982) 136
- [16] BRENNERT S., *J. Iron Steel Inst.*, **135** (1936) 101
- [17] POURBAIX M., KLIMZACK-MATHIEU L., MARTENS C., MEUNIER J., VANLENGENHAGHE C., DE MUNCH L., LAUREYS J., NELLMANS L. et WARZEE M., *Corros. Sci.*, **3** (1963) 239
- [18] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. et JANIK-CZACHOR M., *Corros. Sci.*, **11** (1971) 901
- [19] POURBAIX M., *Corrosion*, **26** (1970) 431
- [20] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., *Corrosion*, **27**, 6 (1971) 223
- [21] BROLI A. et HOLTAN H., *Corros. Sci.*, **13** (1973) 237
- [22] BROLI A. et HOLTAN H., *Corros. Sci.*, **17** (1977) 59
- [23] KNITTEL D.R., MAGUIRE M.A., BRONSON A. et CHEN J.S., *Corrosion*, **38** (1982) 266
- [24] LECKIE P., *J. Electrochem. Soc.*, **117** (1970) 1152
- [25] LIZLOVS E.A. et BOND A.P., *J. Electrochem. Soc.*, **115** (1968) 1130
- [26] SCHWENK W., *Corros. Sci.*, **5** (1965) 245
- [27] JANIK-CZACHOR M., *Werkst. Korros.* **30** (1979) 255
- [28] HEUSLER K.E. et FISCHER L., *Werkst. Korros.*, **27** (1976) 551
- [29] POU T.E., MURPHY O.J., YOUNG V., BOCKRIS J.O'M. et TONGSON L.L., *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 1243
- [30] MACDOUGALL B. et GRAHAM M.J., *J. Electrochem. Soc.*, **131** (1984) 727
- [31] MANNING P.E., *Corrosion*, **36**, 9 (1980) 468
- [32] PESSALL N. et LIU C., *Electrochim. Acta*, **16** (1971) 1987
- [33] HISAMATSU Y., YOSHII T. et MATSUMURA Y., Ref. [2], p.427
- [34] STEWART J., Pit initiation on austenitic stainless steels, Thèse de l'Université de Southampton (1990)
- [35] VETTER K.J. et STREHLOW H.H., *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.*, **74** (1970) 449
- [36] ENGELL H.J. et STOLICA N.D., *Z. Phys. Chem. N.F.*, **20** (1959) 113
- [37] HOAR T.P. et JACOB W.R., *Nature*, 216 (1967) 1299
- [38] BOGAR F.D. et FOLEY R.T., *J. Electrochem. Soc.*, **119** (1972) 462
- [39] FOROULIS Z.A. et THUBRIKAR M.J., *J. Electrochem. Soc.*, **122** (1975) 1246
- [40] DALLEK S. et FOLEY R.T., *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1775
- [41] MANKOWSKI G., Doctorat d'Etat, n°137, Institut National Polytechnique de Toulouse (1987)

- [42] BROLI A., HOLTAN H. et SIGURDSSON H., *Werkst. Korros.* **26** (1975) 629
- [43] D'ALKAINE C.V., CARLOS I.A. et NART F.C., Equilibrium Diagrams -Localized Corrosion, Frankenthal R.P. et Kruger J. Edts, The Electrochemical Society, Pennington (1984) p. 511
- [44] STIRRUP B.N., HAMPSON N.A. et MIDGLEY I.S., *J. Appl. Electrochem.*, **5** (1975) 229
- [45] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Pitting Corrosion of Metals, NACE, Houston, Texas (1986) 103
- [46] NISHIMURA R. et KUDO K., Proc. 8th ICMC, Mainz, DECHEMA, Frankfurt, **1** (1981) 6
- [47] MANKOWSKI G., ROQUES Y. et DABOSI F., Electrochemical Methods in Corrosion Research, Elsener B. Ed., Materials Science Forum, Trans. Tech. Publications Ltd., Zurich, **44 & 45** (1989) p. 279
- [48] JANIK-CZACHOR M., WOOD G.C. et THOMPSON G.E., *Br. Corros. J.*, **15**, 4 (1980) 154
- [49] SCHNURIGER S., MANKOWSKI G., ROQUES Y., CHATAINIER G. et DABOSI F., dans Proc. 10th ICMC, Madras, Inde (1987) p. 3183
- [50] SHIBATA T. et TAKEYAMA T., *Nature*, **260** (1976) 313
- [51] SHIBATA T. et TAKEYAMA T., *Corrosion*, **33**, 7 (1977) 243
- [52] SHIBATA T. et TAKEYAMA T., Ref. [46], p.146
- [53] QAFSAOUI W., MANKOWSKI G. et DABOSI F., *Corros. Sci.*, **34** (1993) 1
- [54] DOELLING R. et HEUSLER K.E., dans Proc. 9th ICMC, Toronto, CNRC Edt. Ottawa, Canada, **2** (1984) p. 129
- [55] BAROUX B., SALA B., JOSSIC T. et PINARD J., *Mat. et Techn.* **4/5** (1985) 211
- [56] BAROUX B., *Mem. Et. Sci. Rev. Met.*, **12** (1988) 683
- [57] BAROUX B., *Corros. Sci.*, **28**, 10 (1988) 969
- [58] GABRIELLI C., KEDDAM M., KRARTI M. et PALLOTA C., dans Computer aided acquisition and analysis od corrosion data, Kendig M.W., Bertocci U. et Strutt J.E. Eds., The Electrochemical Society, **85-3**, (1985) p. 210
- [59] WILLIAMS D.E., WESTCOTT C. et FLEISCHMAN M., *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1796
WILLIAMS D.E., WESTCOTT C. et FLEISCHMAN M., *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 1804
- [60] Standard Recommended Practice for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, G46, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials
- [61] DENISON I.A., The Corrosion Handbook, Uhlig H.H. Ed., John Wiley & Sons (1948) p. 1048
- [62] GODARD H.P., *Can. J. Chem. Eng.*, **38** (1960) 1671
- [63] AZIZ P.M., *Corrosion*, **12** (1956) 495t
- [64] SHEIKH A.K., BOAH J.K. et HANSEN D.A., *Corrosion*, **46**, 3 (1990) 190

- [65] LAYCOCK P.J., COTTIS R.A. et SCARF P.A., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 1 (1990) 64
- [66] ZAHIA P. et IVES M. B., Ref. [54], vol.2, p.135
- [67] OLTRA R., dans *Corrosion sous contrainte, Phénoménologie et mécanismes*, Desjardins D. et Oltra R. Eds., Editions de Physique, Les Ulis (1991) p.50
- [68] LEMAITRE C., HERNANDEZ G., BERANGER G. et GUEZENNEC J., *Mat.Techn.*, (décembre 1990) 25
- [69] FERRANTE V., Thèse de Doctorat n°D390, Univ. de Compiègne, (1990) 120 p.
- [70] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Ref. [45], Chap. 2, p.7
- [71] TOUSEK J., *Theoretical aspects of the localized corrosion of metals*, Trans Tech Publications, Suisse (1985) 168
- [72] CHATTERJI D., DeVRIES R.C. et ROMEO G., dans *Advances in corrosion science and technology*, Fontana and Staehle Eds., Ed. Plenum, New York, 6 Chap. 1, (1976) p.1
- [73] LEFEVRE J. et GUEGUEN Th., dans *Traitements de Surface et Protection contre la Corrosion*, Audisio, Caillet, Galerie et Mazille Eds., Editions de Physique, Les Ulis, Chap. 6 (1987), p.229
- [74] DAVID D. et CAPLAIN R., *Méthodes usuelles de caractérisation des surfaces*, Eyrolles Ed., Paris (1988) 392
- [75] DAVID D., *Méthodes avancées de caractérisation des surfaces*, Eyrolles Ed., Paris (1992) 296
- [76] ORANOWSKA H. et SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., *Corros. Sci.* **16** (1976) 363
- [77] Mc BEE C.L. et KRUGER J., Ref. [2], p.252
- [78] SUGIMOTO K. et SAWADA Y., *Corros. Sci.*, **17** (1977) 545
- [79] LEMAITRE C., Doctorat d'Etat n° E 88, Univ. de Compiègne (1990) p. 45
- [80] KHIREDDINE M. H., Doctorat d'Etat, Univ. de Compiègne (1991) 120
- [81] SATO N., *Electrochim. Acta*, **16** (1971) 1683
- [82] BIANCHI G., CERQUETTI A., MAZZA F. et TORCHIO S., *Corros. Sci.*, **10** (1970) 19
- [83] Mc DONALD M.N. et Mc DONALD D.D., *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1 (1987) 41
- [84] CRAIG B.D., *Handbook of Corrosion Data*, ASM International Ed., Metals Park Ohio, USA (1990) p. 66
- [85] CRAIG B.D., Ref. [84], p.71
- [86] BINGER W.W., HOLLINGSWORTH E.H. et SPROWLS D.O., dans *Aluminium : properties and physical metallurgy*, Hatch J.E. Ed., ASM International Ed., Metals Park Ohio, USA (1990) p.252
- [87] BILLAU M., GREGOIRE G., LABBE J.P. et LEDION J., dans *La corrosion du cuivre par les eaux de distribution*, Publication Scientifique et Technique du Cefracor, Paris, n°28 (1985) 75 p.
- [88] GUIRALDENQ P., dans *Corrosion et protection des métaux*, Béranger G. et Dabosi F. Eds., Editions du CNRS, Toulouse, Chap. 2 (1982) p.15

- [89] NEWMAN R.C. et ISAAC H.S., dans Proc. of Int. Cong. on Passivity of metals and semi conductors, Froment M. Ed., Elsevier Publ. B.V., Amsterdam (1983) p.217
- [90] BOMBERGER H.B., Titanium for the chemical engineer, DMIC Memorandum 234, (April 1 1968) 29 ; cité dans *Titanium source book*; ASM International Ed., Metals Park Ohio, USA (1982) p.161
- [91] MAUSLI P.A., STEINEMAN S.G. et SIMPSON J.P., dans Proc. of the 6th World Conf. on Titanium, Lacombe, Tricot et Béranger Edts, Editions de Physique, Les Ulis, 4 (1988) p. 1759
- [92] FRIEND W.Z., Corrosion of Nickel and Nickel base alloys, A Wiley Interscience publication, New York (1980) 450
- [93] CRAIG B.D., Ref. [84], p.50
- [94] PINARD LEGRY G., dans Le zirconium, nouveau matériau pour les industries chimiques, Béranger G., Lacombe P. et Tricot R Edts., Editions de Physique Les Ulis (1992) p. 35
- [95] OKAMOTO G. et SHIBATA T., dans Passivity of metals, Frankenthal R.P. et Kruger J. Edts, Electrochem. Soc. Peddington, NJ-USA (1978) p.646
- [96] STREHBLOW H.H., Ref.[54], 2 (1984) p.99
- [97] BERANGER G. et LEMAITRE C., *Mem. Sci. Rev. Met.*, 12 (1988) 675
- [98] BAROUX B., BERANGER G. et LEMAITRE C., dans Les aciers inoxydables, Lacombe P., Baroux B. et Béranger G. Eds, Les Editions de Physique, Les Ulis, Chap. 5 (1990) p. 163
- [99] ABDEL MONEIM A. Thèse de Doctorat, n° D321, Univ. de Compiègne (1991) 130 p.
- [100] SUGIMOTO K. et SAWADA Y., *Corrosion*, 32, 9 (1976) 347
- [101] *G.S Corrosion* (CNRS) (1988-1992)
- [102] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Ref. [45], Chap. 8 (1986) 161
- [103] BECK T.R., Ref [2], p.644
- [104] SIMPSON J. P., dans Biological and biomechanical performances of biomaterials, Christel, Meunier et Lee Edts, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1986) p.63
- [105] SHIDA Y. et KITAMAYA S., Ref. [91], 4 (1988) 1729
- [106] KNITTEL D.R. et BRONSON A., *Corrosion*, 40 (1984) 9
- [107] MANNING P.E., DUQUETTE D.J. et SAVAGE W.F., *Corrosion*, 35, 4 (1979) 151
- [108] DEDRUNE METZGER A.M., Thèse de Doctorat, Univ. de Compiègne (1991), 160 p.
- [109] GARNER A., *Corrosion*, 35, 3 (1979) 108
- [110] SCHATT W. et WORCH H., *Corros. Sci.*, 11 (1971) 623
- [111] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Ref. [45], Chap. 4 (1986) p.93
- [112] BROOKSBANK D. et ANDREWS K.W., *J. Iron Steel Inst.*, 206 (1968) 595
- [113] BERANGER G. et LEMAITRE C., *Mem. Sci. Rev. Met.*, 12 (1988) 675
- [114] EKLUND G.S., *J. Electrochem. Soc.*, 121, 4 (1974) 467
- [115] SEDRIKS A.J., *Int. Metals Reviews*, 28, 5 (1983) 295

- [116] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S. et LUNARSKA E., *Werkst. Korros.* **32** (1981) 478
- [117] DJOUDJOU R., LEMAITRE C., BERANGER G. et BAROUX B., dans *Advances in Corrosion and Protection*, UMIST, Manchester, UK, 1992 ; à paraître dans *Corros. Sci.* (1992)
- [118] BLOM K.J., dans *Proc. Nace Conf. " Corrosion 82 "*, NACE Ed., Houston, Tx, USA, Paper 87
- [119] POYET P., DESESTRET A , CORIOU H. et GRALL L., *Mem. Sci. Rev. Met.*, **72** (1975) 133
- [120] UHLIG H.H. et GILMAN J.R., *Corrosion*, **20** (1964) 289t
- [121] STREHLOW H.H. et TITZE B., *Corros. Sci.*, **17** (1979) 461
- [122] LEMAITRE C., BAROUX B. et BERANGER G., *Werkst. Korros.* **40** (1989) 229
- [123] LEMAITRE C., BAROUX B., ABDEL MONEIM A. et BERANGER G., *Corros. Sci.*, **31** (1990) 585
- [124] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., CHAO C.Y., CHAUNG N.E. et STAEHLE R.W., *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 2038
- [125] NEWMAN R.C., ISAACS H.S. et ALMAN B., *Corrosion*, **38**, 5 (1980) 261
- [126] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Ref. [45], Chap. 9 (1986) p.223
- [127] BRIGHAM R.J. et TOZER E.W., *Corrosion*, **29**, 1 (1973) 33
- [128] HERNANDEZ DUQUE G., Thèse de Doctorat, Univ. de Compiègne, n° D 199 (1989) 187 p.
- [129] BAROUX B., LEMAITRE C. et DABOSI F., Ref. [98], Chap. 9, p.305
- [130] POURBAIX M., *Leçons en corrosion électrochimique*, CEBELCOR Ed., Bruxelles (1975) p.262
- [131] POURBAIX M., Ref. [130], p.328
- [132] QAFSAOUI W., Thèse de Doctorat, Inst. Nat. Polytech. de Toulouse (1992)
- [133] KARLSSON L. et PAK S., dans *Duplex Stainless Steels*, Charles et Bernhardsson Edts, Editions de Physique, Paris, vol. 1 (1991) p.413
- [134] SHEHATA M.T., MOORE V., PARSONS D.E. et BOYD J.D., dans *Corrosion, Microstructure and Metallography*, Northwood, White et Vandervoort Edts, ASM, Metals Park, Ohio, USA (1985) 329
- [135] STREHLOW H.H., *Werkst. Korros.* **27** (1976) 792
- [136] HOAR T.P., MEARS D.C. et ROTHWELL G.P., *Corros. Sci.*, **5** (1965) 279
- [137] VETTER K.J. et STREHLOW H.H., *Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem.* **74** (1970) 1024
- [138] SATO N., KUDO K. et NODA T., *Electrochim. Acta*, **16** (1971) 1909
- [139] KOLOTYRKIN Ya.J., *Corrosion*, **19** (1964) 261 t
- [140] REVEZ A.G. et KRUGER J., Ref. [95], p.137
- [141] KRUGER J., LONG G.G., KURIYAMA M. et GOLDMAN A.J., Ref. [89], p.163
- [142] CHAO C.Y., LIN L.F. et MACDONALD D.D., *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 1194

- [143] AUGUSTYNSKI J., Ref. [95], p.285
- [144] MEITRA S. et VERINK E.D., Ref. [95], p.309
- [145] POU T.E., MURPHY O.J., BOCKRIS J.O.M., TONGSON L.L. et MONKOWSKI M., Ref. [54], 2, p.141
- [146] WOOD G.C., RICHARDSON J.A., ABD RABBO M.F., MAPA L.P. et SUTTON W.H., Ref. [95], p.973
- [147] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., VIEFHAUS H. et JANIK-CZACHOR M., *Corros. Sci.*, 16 (1976) 644
- [148] JANIK-CZACHOR M. et KASZCZYSZYN K., *Werkst. Korros.* 33 (1982) 500
- [149] LÖCHEL B.P. et STREHBLOW H.H., *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 565
- [150] LÖCHEL B.P. et STREHBLOW H.H., *J. Electrochem. Soc.* 131 (1984) 713
- [151] STREHBLOW H.H., dans Proc. Corrosion 91, NACE, Houston, USA (1991) 76/1
- [152] PAATSCH W., *Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem.*, 77 (1973) 895
- [153] STREHBLOW H.H., *Werkst. Korros.* 35 (1984) 437
- [154] VETTER K.J. et STREHBLOW H.H., Ref. [2], p.240
- [155] HAUPT S. et STREHBLOW H.H., *Langmuir* 3 (1987) 873
- [156] LÖCHEL B.P. et STREHBLOW H.H., *Werkst. Korros.* 31 (1980) 353
- [157] STREHBLOW H.H., Dissertation, Freie Universität Berlin (1971)
- [158] LÖCHEL B.P. et STREHBLOW H.H., *J. Electrochem. Soc.*, 131 (1984) 522
- [159] STREHBLOW H.H. et LÖCHEL B.P., Ref. [2], p.379
- [160] STREHBLOW H.H., TITZE B. et LÖCHEL B.P., *Corros. Sci.*, 19 (1979) 1047
- [161] KHALIL W., HAUPT S. et STREHBLOW H.H., *Werkst. Korros.*, 36 (1985) 16
- [162] STREHBLOW H.H. et WENNERS J., *Z. Physik. Chem. NF*, 98 (1975) 199
- [163] STREHBLOW H.H. et IVES M.B., *Corros. Sci.*, 16 (1976) 317
- [164] STREHBLOW H.H. et WENNERS J., *Electrochim. Acta*, 22 (1977) 421
- [165] ENGELHARDT G.R., DAVYDOV A.D. et ZHUKOVA T.B., *Soviet Electrochemistry*, 26 (1990) 888
- [166] NEWMAN J., HANSEN D.N. et VETTER K.J., *Electrochim. Acta*, 22 (1974) 829

La corrosion caverneuse des alliages passivables

P. Combrade

I. Généralités.

I.1 Définition.

La corrosion caverneuse est un phénomène de corrosion localisée qui se développe dans des interstices, des zones de recoin où un matériau métallique se trouve localement en contact avec un milieu corrosif confiné, alors que la majorité de la surface du matériau est au contact de la masse du liquide.

En pratique la présence de zones confinées provient de différentes origines :

- la conception des appareillages (Fig. 1)
- la formation de dépôts, soit en service, soit même pendant la fabrication :
 - dépôts minéraux ou organiques dans des zones de relative stagnation
 - produits de corrosion
 - développements biologiques.

I.2 Cas de corrosion caverneuse.

La corrosion caverneuse n'est pas un phénomène unique. Les cas les plus fréquents concernent les matériaux passivables (aciers inoxydables, alliages d'aluminium, parfois alliages de titane) et se produisent principalement dans des milieux aérés contenant des halogénures (généralement des chlorures). Les cas les plus connus concernent les aciers inoxydables en eau de mer naturelle (tout au moins lorsque leurs teneurs en chrome, molybdène et azote ne sont pas suffisantes). Les alliages de titane, souvent très résistants à ce type de corrosion, peuvent néanmoins subir la corrosion caverneuse dans des milieux chlorurés chauds (> 100-150° C) et (souvent) acides.

D'autres cas de corrosion caverneuse sont signalés dans la littérature : ils concernent les alliages de titane en milieux sulfuriques chauds, les aciers non alliés en situation d'aération différentielle, les aciers non alliés en milieux inhibés ou en milieu nitrique, certains alliages cuivreux en milieux chlorurés, ...

I.3 Mécanismes de la corrosion caverneuse.

De façon très générale, la corrosion caverneuse est due à une **modification locale du milieu**, ce qui entraîne un **changement des conditions électrochimiques** dans la caverne [1-6]. Il s'ensuit l'apparition de **piles de concentration** et d'un **couplage galvanique** entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne (Fig. 2). En conséquence,

les vitesses de corrosion deviennent différentes et des **migrations électrolytiques** se produisent entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne. Cet ensemble de processus est très souvent auto-accélééré, les différences de vitesses de corrosion et les migrations électrolytiques aggravant les différences de conditions électrochimiques entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne.

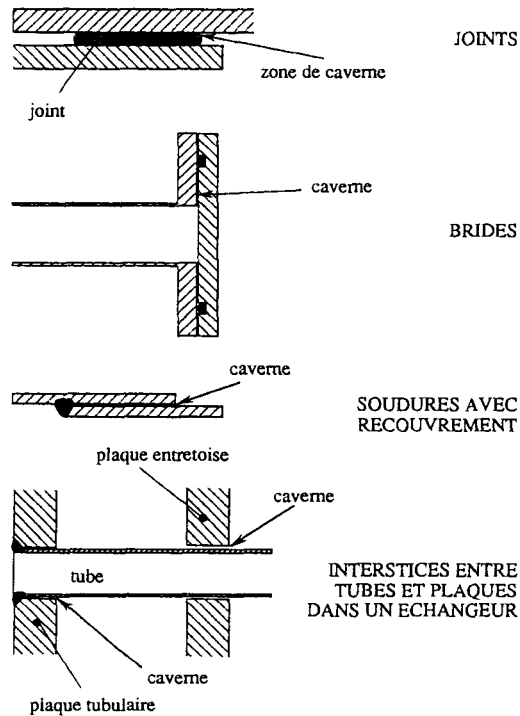


Figure 1. Exemples de cavernes liées à la conception des appareillages.

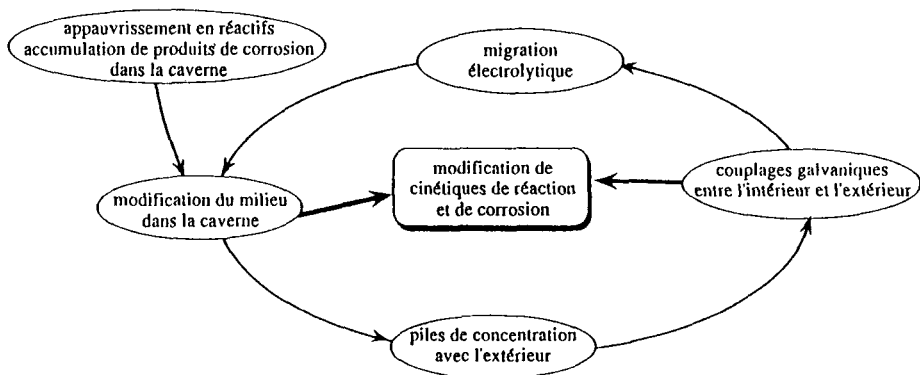


Figure 2. Mécanisme de la corrosion : modification des conditions électrochimiques et des vitesses de corrosion dans les cavernes.

Le plus souvent, les conditions électrochimiques deviennent plus sévères dans la caverne et la corrosion y devient plus rapide. C'est le cas des phénomènes de caverne sur les matériaux passifs, les aciers non alliés en milieux inhibés,...

Cependant, il arrive parfois que la corrosion accélérée se produise à l'extérieur, mais au voisinage immédiat de la caverne. C'est, semble-t-il, le cas de certains alliages cuivreux en milieux chlorurés.

1.4 Caractéristiques d'une caverne à l'origine de l'évolution locale du milieu.

Elles sont résumées dans la figure 3.

1.4.1 Echanges diffusionnels réduits entre la caverne et le milieu extérieur.

Cette limitation des échanges est la cause première de la modification du milieu dans la caverne (Fig. 3) par :

- l'épuisement, au moins relatif, des espèces consommées par les réactions se produisant à l'intérieur de la caverne et qui ne peuvent être renouvelées suffisamment vite : c'est en particulier le cas de l'oxygène dissous ou des inhibiteurs,
- l'accumulation des produits de réactions, en particulier les produits de corrosion des matériaux métalliques (cations métalliques éventuellement complexés), les produits de l'hydrolyse des cations métalliques, et dans certains cas, les produits relâchés par des matériaux tels que polymères, graphite, lorsqu'ils sont également au contact du milieu dans la caverne. Ce dernier cas est souvent rencontré sous des joints.

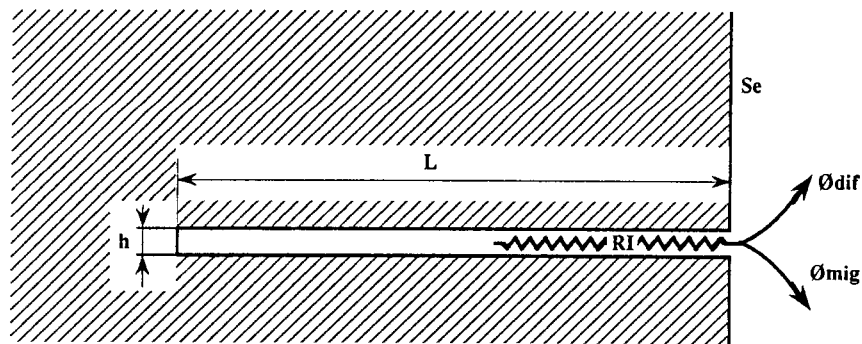


Figure 3. Caractéristiques d'une caverne à l'origine de l'évolution locale du milieu : • échanges diffusionnels réduits avec l'extérieur : ϕ_{dif} faible ; • petit volume de solution et grande surface métallique : L/h grand ; • caverne en contact avec une grande surface extérieure Se : Se/L grand ; • forte résistance de la solution entre l'intérieur et l'extérieur : RI

1.4.2 Grande surface métallique au contact d'un faible volume de solution dans la caverne.

En conséquence, des cinétiques de réaction faibles peuvent occasionner des modifications significatives du milieu dans la caverne en des durées relativement

courtes. Ainsi en est-il des courants anodiques de passivité souvent très inférieurs au $\mu\text{A}/\text{cm}^2$.

1.4.3 Grande surface métallique au contact de la solution hors de la caverne.

La modification de la composition du milieu dans la caverne (absence d'oxygène, concentration de cations métalliques et souvent concentration accrue d'ions hydrogène) y altère les conditions électrochimiques. Il se crée un **couplage galvanique entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne**, ce qui peut accélérer certaines réactions électrochimiques (en particulier de dissolution) et crée un flux de migration électrolytique entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne. Ce couplage et ce flux sont d'autant plus importants que la surface extérieure au contact de la solution est grande

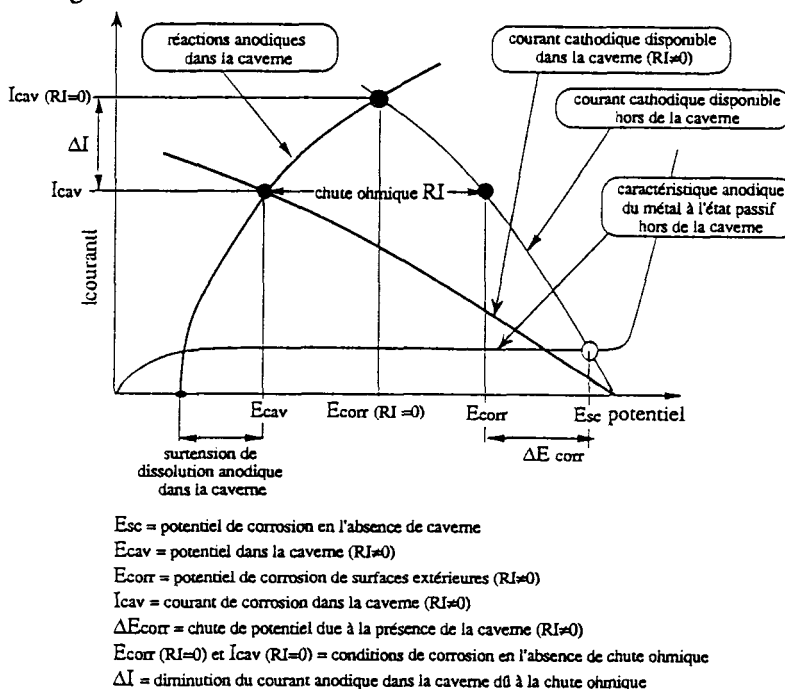


Figure 4. Chute ohmique entre l'intérieur et l'extérieur d'une caverne. Représentation schématisée supposant un potentiel homogène sur les surfaces extérieures et un potentiel homogène à l'intérieur de la caverne. En réalité, les gradients de potentiel doivent être calculés à partir de la loi de Poisson.

1.4.4 Résistance ohmique souvent importante dans la solution entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne.

L'apparition d'un couplage galvanique et la migration électrolytique qui en résulte entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne sont à l'origine d'une différence de potentiel qui s'établit du fait de la résistance de la solution dans laquelle sont transportés les ions. Le diagramme d'Evans de la figure 4 illustre le phénomène de

chute ohmique : on y a supposé, comme c'est souvent le cas, que la caverne est seulement le siège de réactions anodiques et que toutes les réactions cathodiques et des réactions anodiques plus lentes (passivité) se produisent sur les surfaces extérieures. Ce diagramme montre bien comment la chute ohmique limite la densité de courant cathodique disponible dans la caverne pour un potentiel donné. Elle montre aussi comment l'excès de courant cathodique sur les surfaces extérieures produit une chute ΔE du potentiel de corrosion, d'autant plus forte que les courants de dissolution anodique dans la caverne sont élevés. On notera bien que, comme dans tout couplage galvanique et en l'absence de résistivité significative du métal, la différence de potentiel anode-cathode ne peut résulter que du passage du courant de migration électrolytique dans le milieu ; cette différence de potentiel constitue un frein à la corrosion et non un moteur comme cela semble parfois ressortir de certains exposés sur le couplage galvanique.

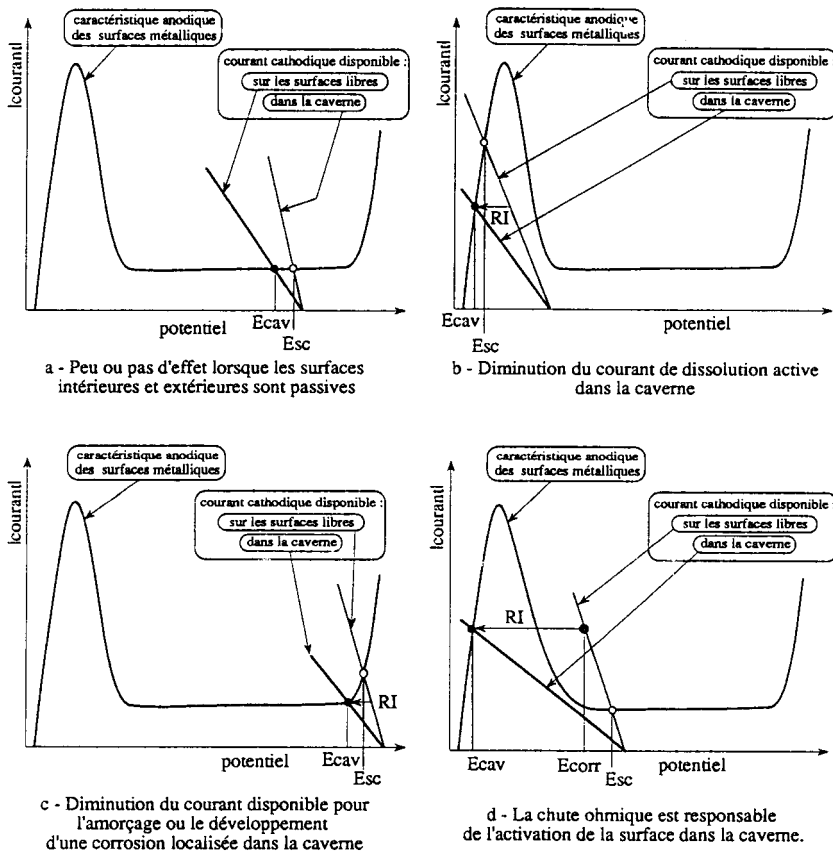


Figure 5. Effet de la chute ohmique sur le comportement du matériau dans une caverne. Cas où la caractéristique de dissolution du matériau n'est pas modifiée dans la caverne.

Selon les cas, cette chute ohmique peut avoir des conséquences très différentes, illustrées sur les diagrammes d'Evans des figures 5 et 6 où l'on a fait les mêmes hypothèses et utilisé les mêmes notations que sur la figure 4. Les schémas de la

figure 5 correspondent au cas où le comportement du matériau, caractérisé par la courbe de polarisation, est identique dans la caverne et hors de la caverne ; cela montre bien que, dans certains cas, la chute ohmique peut suffire à déclencher des corrosions actives, en l'absence de tout autre facteur. Les schémas de la figure 6 permettent de voir les conséquences, analogues ou amplifiées, de la chute ohmique dans le cas où le milieu est devenu plus agressif dans la caverne :

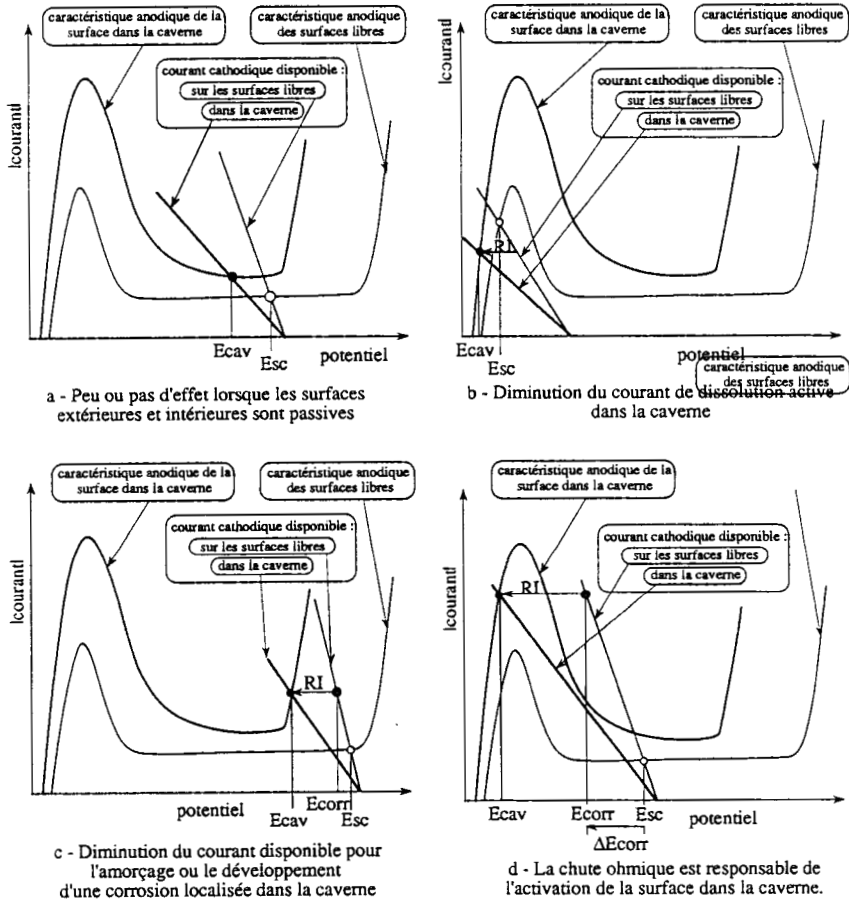


Figure 6. Effet de la chute ohmique sur le comportement du matériau dans une caverne. Cas où le milieu est devenu plus agressif dans la caverne.

- la chute ohmique a peu ou pas d'effet si les surfaces sont passives à la fois à l'intérieur et à l'extérieur de la caverne (Figs. 5-a et 6-a),
- elle peut contribuer à limiter les cinétiques de réaction dans la caverne. Ceci est observé si les surfaces extérieures et intérieures sont toutes deux actives (Figs. 5-b et 6-b). Elle peut aussi diminuer le courant disponible pour l'amorçage ou la propagation d'une corrosion localisée (Figs. 5-c et 6-c),
- *a contrario*, elle peut conduire à l'activation de la surface dans la caverne alors que la passivité pourrait être maintenue si la chute ohmique était plus faible (Figs. 5-

d et 6-d). C'est le cas de la corrosion par aération différentielle des aciers non alliés qui correspond au schéma de la figure 5-d : la chute ohmique est la seule cause de la dépassivation de l'acier dans les zones désaérées. Ce peut aussi être le cas de phénomènes de corrosion caverneuse dans des milieux contenant des inhibiteurs oxydants ou, comme nous le verrons plus en détail, celui d'alliages passivables en milieux chlorurés aérés.

II. Corrosion caverneuse des matériaux passivables.

Les phénomènes de corrosion caverneuse recensés dans la bibliographie affectent essentiellement les aciers inoxydables, les alliages de titane et les alliages d'aluminium. En raison de leur importance particulière, nous limiterons notre analyse au cas des milieux chlorurés qui représentent l'immense majorité des cas de corrosion caverneuse rencontrés en pratique. Ce qui suit est néanmoins largement extrapolable aux autres milieux halogénés (bromure, iodure).

II.1 Phénoménologie de la corrosion caverneuse des matériaux passivables en milieux chlorurés.

Avant tout développement il faut préciser que *la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés ne se produit que si de l'oxygène ou un oxydant est présent dans le milieu*. Il n'y a pas de risque de corrosion caverneuse en milieux chlorurés non oxydants, en particulier dans des solutions de chlorures désaérées. Ainsi, des installations de dessalement d'eau de mer en acier inoxydable Z3 CND 17-12 fonctionnent-elles sans problème car le processus de dessalement y désaère totalement le milieu. Mais les mêmes installations peuvent subir de graves corrosions caverneuses pendant les périodes d'arrêt si des précautions ne sont pas prises pour éviter les entrées d'air.

La corrosion caverneuse des matériaux passivables en milieux chlorurés présente 3 phases nettement distinctes :

- *une période d'incubation* durant laquelle aucun dommage apparent n'est observable, ni à l'intérieur, ni à l'extérieur de la caverne. Cette période dont la durée peut varier de quelques heures à plusieurs mois, voire des années, débouche sur l'amorçage de la corrosion
- *l'amorçage* d'une corrosion rapide à l'intérieur de la zone confinée,
- *une période de propagation* qui cause la ruine du matériau. La corrosion se développe à l'intérieur, parfois près de l'entrée, de la caverne. Le stade de propagation s'accompagne d'une baisse du potentiel de corrosion (Fig. 7).

L'absence de dommages pendant la période d'incubation et le déclenchement soudain d'une corrosion rapide font de la corrosion caverneuse un phénomène particulièrement dangereux car très difficile à prévenir sur la base d'examens périodiques des structures. En fait, le suivi du potentiel est sans doute le moyen le plus précoce et le plus efficace de détection : une chute importante de potentiel indique le développement de la corrosion rapide ; des chutes transitoires et limitées du potentiel sont parfois des signes précurseurs de l'amorçage ou témoignent au moins d'une passivité peu stable.

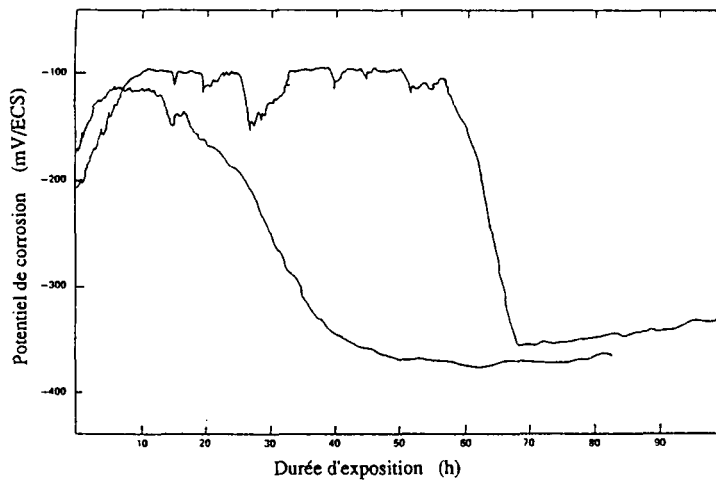


Figure 7. Chute du potentiel de corrosion consécutive à l'amorçage d'une corrosion caverneuse sur un acier Z8 CND 17-12 dans une solution à 1 M NaCl, pH 6, à température ambiante [d'après 7].

II.2 Evolution de la solution dans une caverne en milieux chlorurés aérés.

Les grandes lignes des mécanismes de la corrosion caverneuse des alliages passivables semblent assez bien comprises même s'il est difficile, voire impossible, actuellement de construire des modèles quantitativement fiables capables de prédire la durée d'incubation et, a fortiori, la cinétique de propagation.

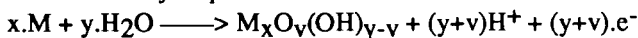
Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec concentration en chlorures et en cations métalliques plus ou moins hydrolysés et complexés [3, 4, 8]. Quand les conditions locales de milieu sont devenues trop agressives, la passivité ne peut se maintenir dans la caverne et une corrosion rapide s'amorce.

II.2.1 Réactions superficielles en l'absence de caverne.

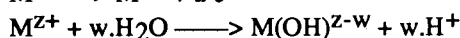
Hors de toute caverne, une surface métallique est le siège de réactions anodiques et cathodiques uniformément réparties sur toute la surface, au moins à l'échelle de la structure du matériau.

Les réactions anodiques correspondent à la croissance du film passif et au passage en solution de cations métalliques. Elles peuvent en général s'écrire de façon globale sous la forme suivante qui montre que ces réactions libèrent des électrons dans le métal et des ions H^+ dans la solution :

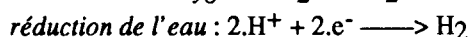
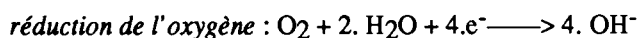
croissance du film protecteur



dissolution anodique et hydrolyse des cations



La (ou les) réactions cathodique(s) consomme(nt) les électrons libérés par les réactions anodiques par réduction des oxydants (notamment de l'oxygène) dissous dans le milieu. Les deux réactions les plus courantes sont la réduction de l'oxygène et celle de l'eau :



Les cinétiques des réactions anodiques et cathodiques s'équilibrent sur toute surface élémentaire du métal exposé en sorte que soit maintenue la neutralité électrique du matériau, tous les électrons libérés par les réactions anodiques étant consommés par les réactions cathodiques. Le pH est également pratiquement très peu modifié car, dès que l'hydrolyse des cations se produit, les ions H^{+} produits par les réactions anodiques sont consommés ou neutralisés par les réactions cathodiques. *En réalité, le pH augmente très légèrement car la solubilité des cations n'est pas nulle et les réactions d'hydrolyse des cations ne sont pas totales : ainsi le pH d'une solution neutre non tamponnée et désaérée augmente légèrement (de 7 vers 8) lorsque l'on y expose une surface suffisante d'acier non allié.*

II.2.2 Mécanisme de l'évolution de la solution dans une caverne en milieu chloruré aéré.

Stade I : Epuisement local de l'oxydant insuffisamment renouvelé par la diffusion de l'extérieur vers l'intérieur de la caverne. Ceci vaut pour des oxydants tels que l'oxygène de l'air, l'acide nitrique, les chromates, ... En soi, cette disparition locale de l'oxydant ne suffit pas à causer de corrosion localisée mais elle constitue l'étape initiale nécessaire à l'évolution du milieu par suppression locale de la réaction cathodique.

Au passage, on doit remarquer qu'en milieux chlorurés non oxydants, la réaction cathodique est la réduction de l'eau et qu'elle reste toujours possible dans la caverne. Ainsi, il ne peut y avoir de moteur initial à la corrosion caverneuse, car la cause première de l'acidification n'existe pas.

Stade II : acidification et concentration en chlorures (Figs. 8 et 9)

Après épuisement en oxydant, l'ensemble des processus anodiques se poursuit dans la caverne et conduit à la formation de cations métalliques et d'ions H^{+} .

La réaction cathodique nécessaire pour consommer les électrons libérés par les processus anodiques ne peut se produire que sur les surfaces extérieures à la caverne. Elle ne peut donc neutraliser localement les ions H^{+} produits par les processus anodiques.

La neutralité électrique des solutions est maintenue par l'établissement d'une *migration électrolytique* : cations de l'intérieur vers l'extérieur de la caverne, ce qui évacue une partie des cations métalliques et des ions H^{+} produits par les processus

anodiques, et anions de l'extérieur vers l'intérieur de la caverne, ce qui y introduit un surplus de chlorures.

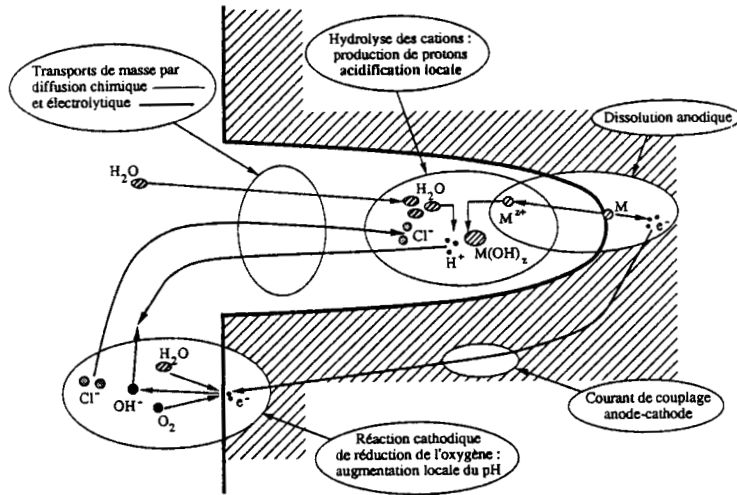


Figure 8. Alliages passivables en milieux chlorurés aérés : principaux processus à l'origine de l'acidification dans une caverne.

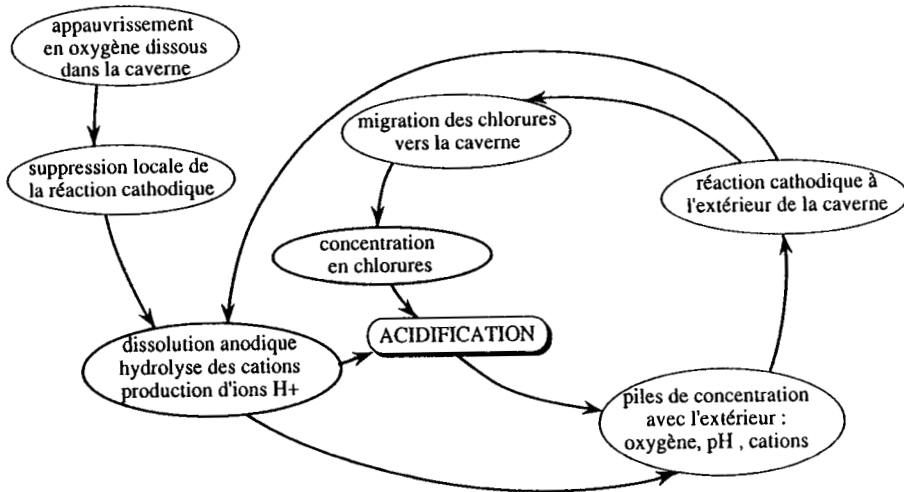


Figure 9. Alliages passivables en milieux chlorurés aérés : mécanismes de l'acidification du milieu dans une caverne.

La migration électrolytique des ions à travers une solution dont la résistance est non négligeable, notamment du fait de la géométrie des cavernes, conduit à l'apparition de *gradients de potentiel électrochimique* non seulement entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne mais aussi à l'intérieur de la caverne.

En résumé, le milieu dans la caverne se concentre progressivement en cations métalliques plus ou moins hydrolysés, en chlorures, et en ions H^+ et devient donc de plus en plus acide. Corrélativement, les flux migratoires augmentent entre l'extérieur et l'intérieur de la caverne et la différence de potentiel augmente également. Il faut aussi noter que le pH augmente légèrement autour de la caverne, sur l'ensemble de la zone sur laquelle est distribué l'excès de réaction cathodique. L'étendue de cette zone dépend de la résistivité du milieu chloruré et de la cinétique des réactions dans la caverne. Quand la caverne est le siège d'une corrosion active, cette zone cathodique est souvent le siège d'une précipitation d'hydroxydes, ce qui crée une sorte d'auréole autour des cavernes (ou des piqûres) actives. Cet ensemble d'évolutions est schématisé sur la figure 10.

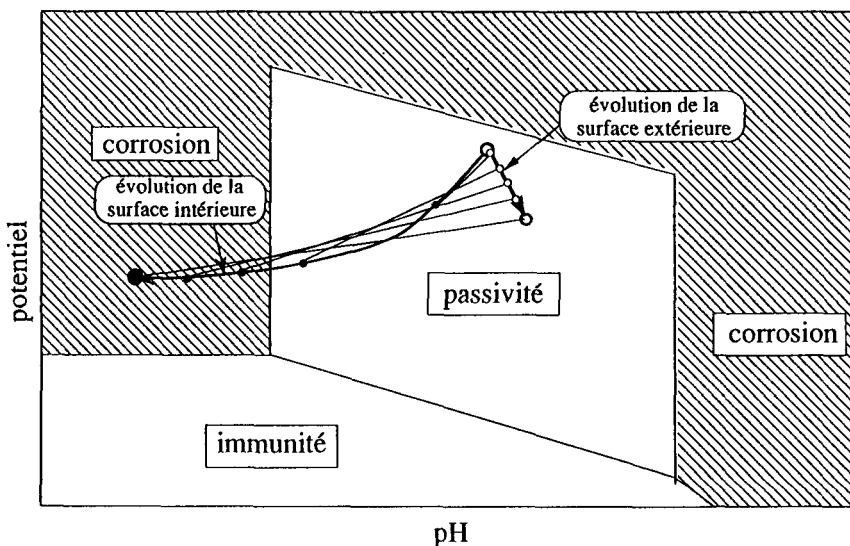


Figure 10. Matériaux passivables en milieux chlorurés aérés : évolution du potentiel et du pH à l'intérieur et à l'extérieur d'une caverne.

II.2.3 Les réactions d'hydrolyse et de complexation des cations métalliques.

Nous avons vu que les réactions d'hydrolyse constituent la source d'ions H^+ . Le tableau I contient les principales réactions d'hydrolyse habituellement considérées pour les aciers inoxydables [7, 9-11], et l'aluminium [12, 45], ainsi que le pH correspondant à des solutions molaires en cations métalliques.

En fait, les cavernes sont le siège de réactions plus complexes entre les cations métalliques et les ions chlorures. Ceci a été assez largement étudié dans le cas des aciers inoxydables et le tableau II dresse la liste de quelques réactions de complexation entre cations métalliques et chlorures qui sont supposées se produire dans le cas des aciers inoxydables [9, 11].

Tableau I : Principales réactions d'hydrolyse des cations métalliques supposées se produire dans les cavernes

Réaction d'hydrolyse	pK (25° C)	pH pour [M ^{Z+}] = 1
$\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})^{2+} + \text{H}^+$	3,9	≈ 2
$\text{Cr}^{3+} + 2.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_2^+ + 2.\text{H}^+$	10,7	≈ 3,7
$3.\text{Cr}^{3+} + 4.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+} + 4.\text{H}^+$	8,2	≈ 2,6
$\text{Cr}^{3+} + 3.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3^{(*)} + 3.\text{H}^+$	4,6	≈ 1,5
$\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{FeOH}^+ + \text{H}^+$	8,3	≈ 4,2
$\text{Fe}^{2+} + 2.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2^{(*)} + 2.\text{H}^+$	15	≈ 7,5
$\text{Ni}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NiOH}^+ + \text{H}^+$	9,86	≈ 4,5
$\text{Ni}^{2+} + 2.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2^{(*)} + 2.\text{H}^+$	12,2	≈ 6
$\text{Al}^{3+} + n.\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}(\text{OH})^{(3-n)+} + \text{H}^+$	4,97 pour n=2	≈ 2,5 pour n=2

(*)solide

Tableau II : Réactions entre cations métalliques et chlorures supposées se produire dans les cavernes d'acier inoxydable

Réactions de complexation	pK (25° C)
$\text{Cr}^{3+} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{CrCl}^{2+}$	0,7
$\text{Cr}^{3+} + 2.\text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cr}_2\text{Cl}^+$	1,7
$\text{Cr}^{3+} + 3.\text{Cl}^- \longrightarrow \text{CrCl}_3^{(*)}$	12,2
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^- \longrightarrow \text{FeCl}^+$	- 0,78
$\text{Fe}^{2+} + 2.\text{Cl}^- \longrightarrow \text{FeCl}_2^{(*)}$	6,88

De nombreux auteurs [14-21] ont aussi mesuré expérimentalement l'évolution du pH et de la teneur en chlorure dans des cavernes naturelles ou artificielles et certains [14] ont montré que des pH inférieurs à 1, voire voisins de 0, et des teneurs en chlorure pouvant atteindre 12M y étaient possibles. Les figures 11 et 12 rassemblent un certain nombre de résultats montrant que, dans des cavernes artificielles, les relations expérimentales entre le pH et la teneur en chrome des solutions ou entre le pH et la quantité de courant anodique varient de façon considérable selon les conditions utilisées. La figure 13 montre, de surcroît, une divergence systématique entre les pH mesurés dans des cavernes naturelles ou artificielles et les pH de solutions synthétiques de même composition, obtenues par dissolution de chlorures métalliques. L'étude des solutions synthétiques montre également qu'elles évoluent dans le temps vers des pH de plus en plus acides et que les plus concentrées d'entre elles tendent à devenir presque aussi acides que les solutions de caverne: ceci est attribué à l'évolution dans le temps des complexes entre cations métalliques et chlorures. Les espèces présentes en réalité dans les cavernes sont donc plus complexes que celles qui sont prises en compte dans les modèles ; elles sont sans doute de la forme $[\text{Cr}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m(\text{Cl}^-)_p]^{3-n-p}$ ou $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6-n(\text{Cl}^-)_n]^{3-n}$ avec

des degrés de complexation des chlorures dépendant du mécanisme de dissolution, de la concentration en chlorure de la solution et du temps [19, 25, 26]. La complexité et la variabilité de ces espèces est sans doute une des raisons principales de la difficulté de modéliser de façon fiable l'évolution des pH dans les cavernes, au moins dans le cas des aciers inoxydables.

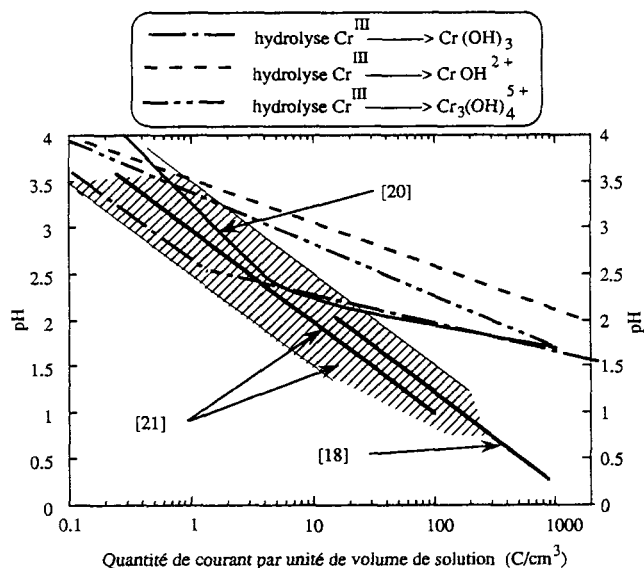


Figure 11. Corrélations expérimentales entre la quantité de courant de dissolution anodique et le pH des solutions dans des cavernes artificielles : comparaison avec les prédictions des réactions d'hydrolyse utilisées dans les modèles.

Des mesures effectuées sur des alliages d'aluminium [27, 45] mettent en évidence une acidification plus limitée ($\text{pH} \approx 3$ à 4), en accord avec le caractère moins acide de l'hydrolyse des cations Al^{3+} . Sur des alliages de titane [13, 45], des pH de l'ordre de 1 ont été mesurés dans des cavernes actives en milieu chloruré chaud (150°C) et de l'ordre de 4 à 5 en cas de non-amorçage de la corrosion.

Le pH atteint dans les cavernes dépend donc des équilibres d'hydrolyse des cations métalliques. A cet égard, le chrome figure parmi les éléments qui donnent lieu aux acidifications les plus fortes. Toutefois, le problème de la sévérité des pH atteints dans les cavernes est un problème relatif car l'évolution du milieu est précisément due à la dissolution du matériau. Les pH limites thermodynamiquement possibles du fait des hydrolyses sont donc nécessairement agressifs vis-à-vis du matériau qui les a générés, puisqu'ils sont le résultat de la mise en solution d'une quantité déjà significative de cations. On ne peut donc pas conclure que les matériaux dont l'hydrolyse est moins acide seront nécessairement moins sensibles à la corrosion caverneuse. Ainsi, les pH minimaux possibles seront-ils beaucoup plus bas au contact d'aciers inoxydables qu'au contact d'alliages d'aluminium, mais les aciers inoxydables sont également résistants à des pH beaucoup plus bas que les alliages d'aluminium. En fait, ceci provient de ce que l'évolution du pH dans les cavernes et la stabilité des films passifs en milieux acides sont toutes deux déterminées par la solubilité d'espèces oxydées, même si les espèces mises en cause

dans la passivité et dans les phénomènes d'hydrolyse en milieu confiné différent, notamment par leur degré d'hydratation et de complexation.

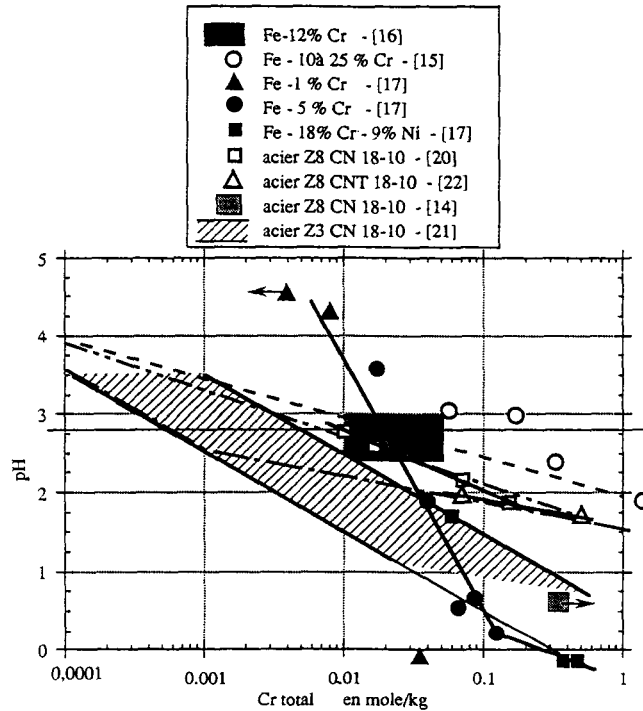


Figure 12. Corrélations expérimentales entre la teneur en chrome dissous et le pH des solutions dans des cavernes artificielles. Comparaison avec les prédictions des réactions d'hydrolyse utilisées dans les modèles (mêmes notations que la figure 13).

II.2.4 Facteurs électrochimiques.

a - Chute ohmique et conditions de potentiel dans la caverne.

Nous avons vu comment la migration électrolytique entre la caverne et les surfaces extérieures génère des gradients de potentiel dus à la chute ohmique dans les solutions au sein desquelles migrent les ions. En conséquence, une différence de potentiel apparaît entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne comme cela est représenté sur les figures 6 et 10 et le potentiel de corrosion des surfaces extérieures baisse quand les réactions anodiques sont devenues rapides dans la caverne.

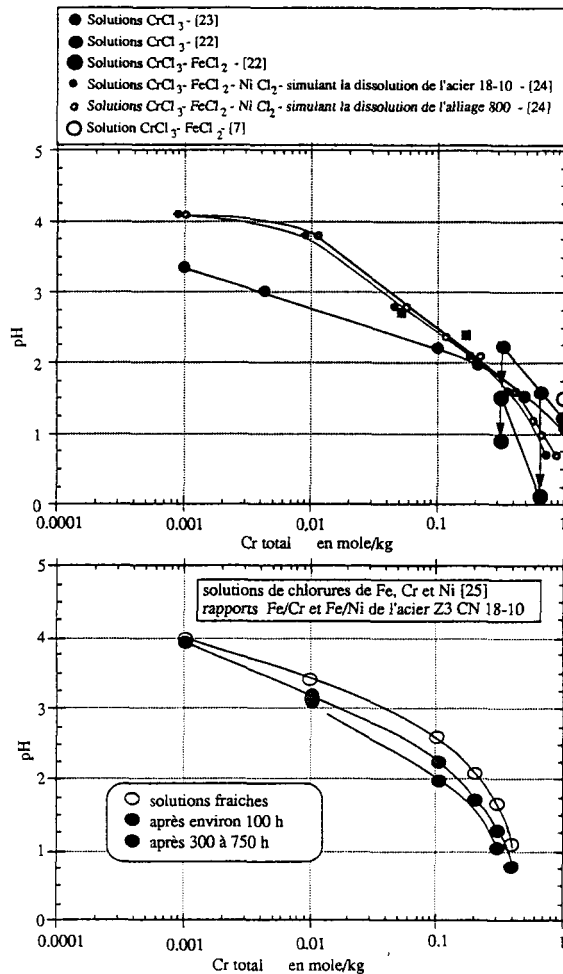


Figure 13. Relations expérimentales entre la teneur en chrome et le pH de solutions synthétiques de même composition que des solutions de cavernes mais obtenues par dissolution de chlorures métalliques. A comparer avec la figure 12.

b - Réduction de l'eau dans la caverne.

Une des limitations de l'évolution du milieu dans les cavernes provient du fait qu'un pH suffisamment acide et/ou une chute ohmique suffisamment forte peut rendre possible la réaction cathodique de réduction de l'eau, au moins dans certaines parties de la caverne. Dans ce cas, le moteur de l'acidification est au moins partiellement supprimé puisque la réaction cathodique locale peut consommer au moins une partie des ions H⁺ produits par les processus anodiques.

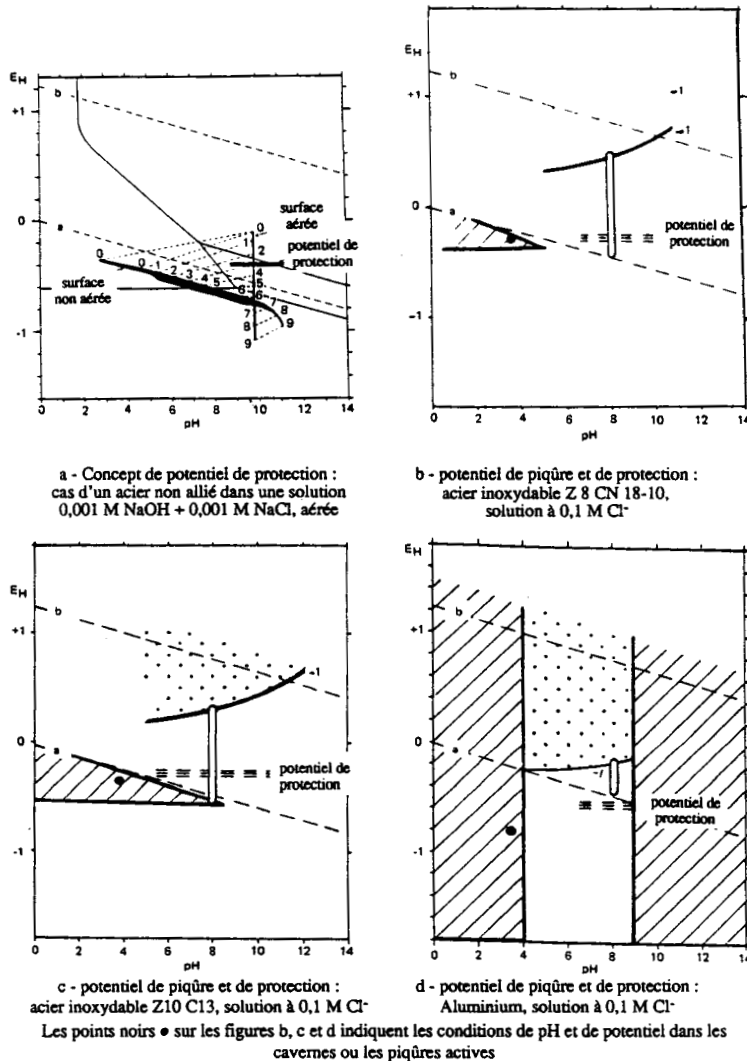


Figure 14. Potentiel de protection [28].

c - Influence du potentiel de corrosion des surfaces extérieures à la caverne.

Le potentiel des surfaces extérieures influe sur les processus d'acidification dans une caverne principalement par le biais du gradient de potentiel qui est à l'origine des flux de migration électrolytique entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne.

Un gradient élevé augmente le courant cathodique disponible pour équilibrer les processus anodiques à l'intérieur de la caverne ; il permet d'atteindre des pH plus bas avant que la réduction de l'eau ne devienne possible dans la caverne et il contribue aussi à contrebalancer plus efficacement les flux de diffusion qui, pour être faibles, ne sont pas toujours négligeables et tendent à limiter les concentrations

dans les cavernes. Il est bien connu dans le cas des aciers inoxydables que l'augmentation du potentiel de corrosion des surfaces extérieures à la caverne diminue le temps d'amorçage. Nous verrons que le potentiel peut aussi influencer les processus d'amorçage de la corrosion caverneuse.

A contrario, en abaissant le potentiel des surfaces extérieures, on peut diminuer l'évolution possible du milieu dans la caverne, voire éliminer les risques de corrosion caverneuse. Ceci a notamment été montré expérimentalement par Pourbaix [28] dans le cas de l'acier au carbone en milieu chloruré (Fig. 14-a). Pourbaix a défini et mesuré pour différents matériaux (Figs. 14-b à d) un potentiel, dit *potentiel de protection*, en dessous duquel la corrosion caverneuse ne peut ni s'amorcer, ni se poursuivre. Ce potentiel peut être considéré comme un potentiel en dessous duquel le milieu qui peut être obtenu ou maintenu dans la caverne n'est plus suffisamment agressif pour permettre une corrosion active. Il paraît peu vraisemblable que ce potentiel soit une caractéristique intrinsèque du matériau mais plus probable qu'il dépende de la géométrie de la caverne et de son degré d'évolution.

II.2.5 Facteurs géométriques.

La géométrie des cavernes est d'abord importante par le fait qu'un petit volume de solution est en contact avec une grande surface métallique. En principe on doit donc s'attendre à ce que les cavernes les plus étroites soient les plus dangereuses. C'est souvent le cas mais les quelques études effectuées dans ce domaine montrent que les cavernes trop étroites peuvent parfois perdre leur efficacité (Fig. 15), peut-être du fait d'effets de tension superficielle.

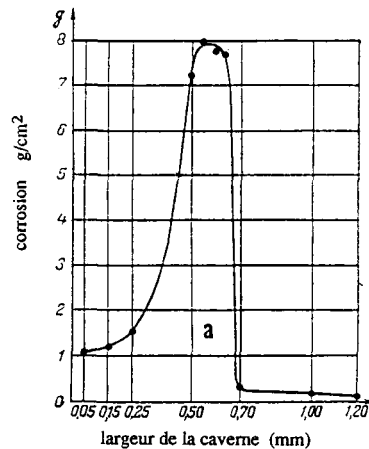


Figure 15. Influence de la largeur de la caverne sur la vitesse de corrosion. Cas d'un acier non allié en milieu nitrique 8,6 N [1].

Les facteurs géométriques jouent aussi un rôle fondamental dans les processus de corrosion caverneuse du fait des phénomènes de transport qui limitent les échanges par diffusion chimique et, comme nous venons de le voir ci-dessus, les migrations électrolytiques (chute ohmique). Un paramètre dimensionnel qui semble rendre

compte des effets géométriques liés aux transports de matière est de la forme $\frac{L^2}{h}$, où h est l'épaisseur de la cavité et L sa profondeur [29].

En réalité, les cavernes sont le siège de gradients de potentiel et de composition caractéristiques de chaque cas de figure, qui peuvent être déterminants pour l'amorçage de la corrosion. Avec la chimie complexe et mal connue des milieux locaux et la méconnaissance des courants de passivité, les facteurs géométriques sont sans doute l'un des obstacles majeurs à la mise au point de modèles fiables de corrosion cavernueuse.

II. 2.6 Généralisation.

Dans des milieux autres que les milieux chlorurés aérés, différents types d'évolution du milieu sont possibles, comme par exemple la raréfaction d'un inhibiteur. L'acidification est un cas particulier important mais elle n'est pas systématique. En fait, elle n'est rendue possible que par la *conjonction de 3 facteurs* :

- la présence d'un oxydant autre que l'eau : il n'y a pas d'acidification en milieux désaérés non oxydants,
- la présence d'un anion d'acide fort dans le milieu : ainsi des sulfates peuvent donner lieu à des acidifications importantes quoique moins dangereuses que celles dues aux chlorures en raison de leur caractère moins agressif. Par contre des ions d'acides faibles comme les borates ne donneront lieu qu'à des réductions de pH limitées,
- la présence de cations métalliques à hydrolyse acide. Mais les risques de corrosion cavernueuse ne se mesurent pas nécessairement à la valeur absolue des pH obtenus.

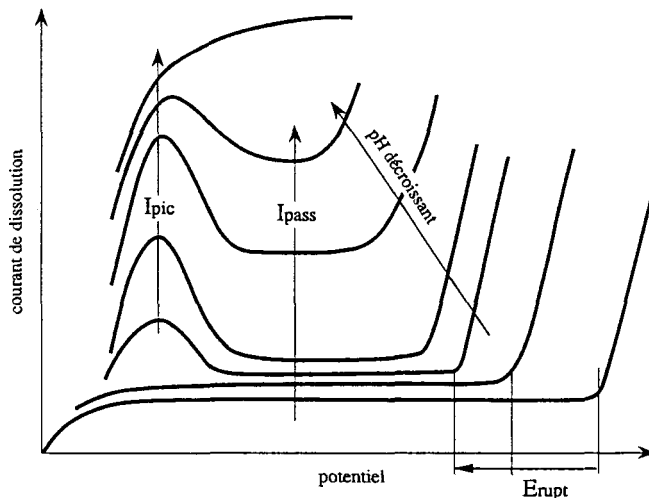


Figure 16. Evolution possible de la résistance à la corrosion d'un matériau du fait de l'acidification dans une caverne.

II.3 Amorçage de la corrosion caverneuse en milieux chlorurés aérés.

II.3.1 Incubation .

La période d'incubation qui précède l'amorçage d'une corrosion rapide dans la caverne recouvre le stade I de raréfaction de l'oxydant et une partie du stade II d'acidification locale.

Pendant cette période, l'évolution continue du milieu dans la caverne a pour conséquence une modification progressive de la résistance à la corrosion du métal dans la caverne qui peut se traduire (Fig. 16) par un ou plusieurs des aspects suivants :

- baisse du potentiel de rupture du film passif,
- dégradation progressive de la passivité ,
- apparition d'un domaine d'activité,
- disparition de la passivité.

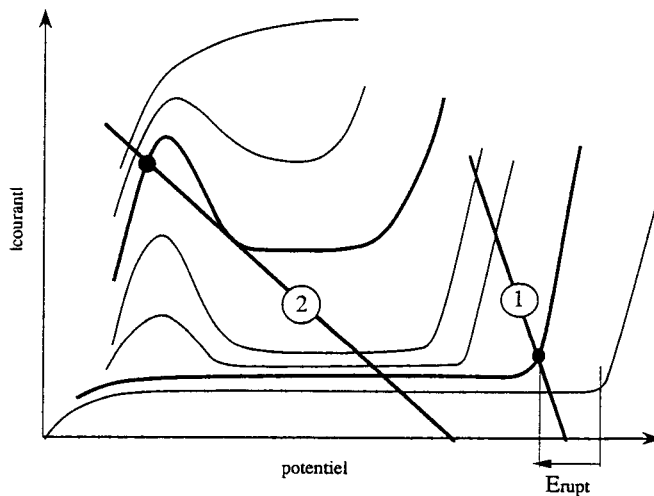


Figure 17. Mécanismes possibles d'amorçage de la corrosion caverneuse. 1- amorçage de piqûres en milieu acidifié ; 2 - transition active-passive.

II.3.2 Amorçage de la corrosion caverneuse.

L'amorçage d'une corrosion rapide dans la caverne se produit :

- par *déclenchement d'une corrosion localisée (piqûre) dans la caverne* : c'est, semble-t-il, le cas de certains alliages d'aluminium et des aciers inoxydables relativement peu alliés [7, 30-33],
- par *transition passive-active*, ce qui entraîne une dépassivation généralisée des surfaces : c'est sans doute le cas des alliages de titane et de certains aciers inoxydables très alliés en chrome, molybdène et azote et très résistants à la corrosion par piqûre.

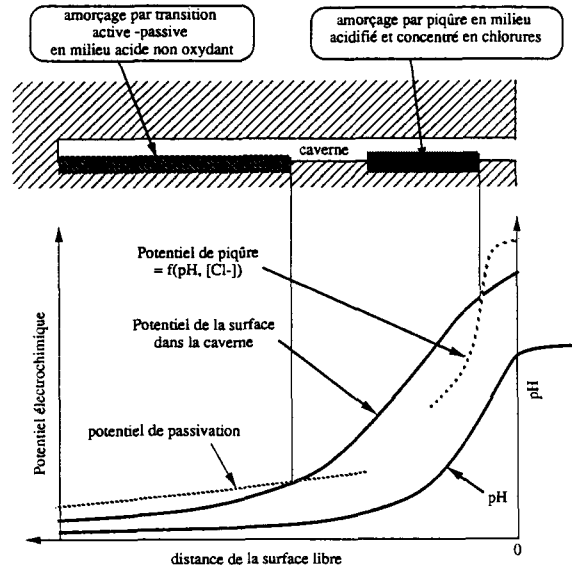


Figure 18. Mécanismes et localisation possible de l'amorçage de la corrosion caverneuse.

Les figures 17 et 18 montrent schématiquement comment et où les 2 types d'amorçage sont possibles et soulignent le rôle déterminant de la chute ohmique dans les mécanismes d'amorçage:

- la corrosion localisée est un phénomène qui s'amorce lorsque le potentiel est supérieur à une valeur critique, le potentiel de piqûre. Avec les aciers inoxydables en particulier, le potentiel de piqûre diminue souvent lorsque le pH devient acide. Dans une caverne, l'amorçage d'une corrosion par piqûre en milieu acidifié est donc possible si la chute ohmique reste limitée, ce qui est le plus souvent le cas au voisinage de l'ouverture de la caverne,
- la transition active-passive n'est possible que si la passivité est très fortement dégradée et si le potentiel local est suffisamment bas, c'est-à-dire si la chute ohmique est forte. Ce type d'amorçage est donc en principe plus probable loin de l'embouchure de la caverne (des inversions locales de pH sont cependant possibles si la chute ohmique est trop forte et si un dégagement d'hydrogène se produit en fond de caverne).

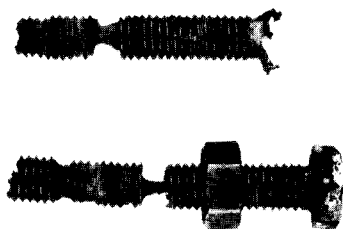
II.3.3 Propagation de la corrosion caverneuse.

Après le déclenchement d'une corrosion active dans une caverne, les processus de modification du milieu restent pratiquement les mêmes mais :

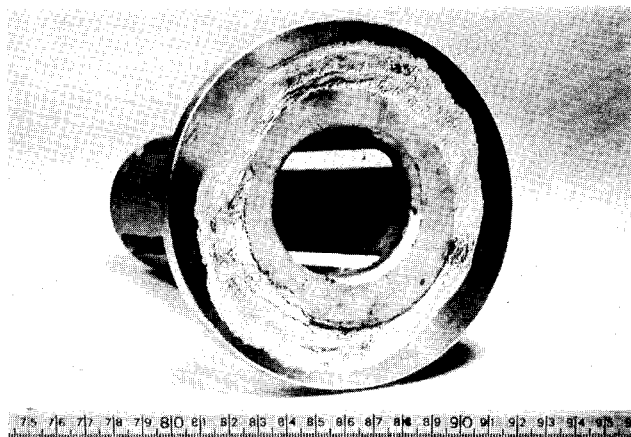
- les courants anodiques étant beaucoup plus élevés, ces processus sont accélérés,
- les facteurs limitant la cinétique peuvent changer : les chutes ohmiques deviennent plus importantes, les flux de diffusion aussi, la corrosion peut modifier les facteurs géométriques, ... Il est en particulier clair, dans le cas de la corrosion caverneuse des aciers inoxydables en milieux chlorurés aérés, que la corrosion est souvent sous contrôle cathodique et que l'aire de surface libre disponible hors de la caverne et la

conductivité de la solution jouent un rôle important dans la cinétique de propagation de la corrosion.

De façon générale, la propagation reste auto-entretenu au moins aussi longtemps que le caractère occlus du milieu survit aux dommages de corrosion.



a - Ensemble vis-écrou en acier Z8 CN 18-10
exposé accidentellement en eau de mer stagnante



b - corrosion caverneuse sous joint dans une bride [34]
acier Z 6 CND 17-12 dans un condenseur d'eau de refroidissement

Figure 19. Exemples de corrosion caverneuse sur des aciers inoxydables.

III. Corrosion caverneuse des aciers inoxydables en milieux chlorurés.

III.1 Phénoménologie.

La figure 19 contient deux exemples de corrosion caverneuse d'aciers inoxydables. La figure 20 montre l'évolution du potentiel de corrosion de différents aciers

inoxydables exposés en eau de mer naturelle en situation de caverne et met en évidence les 3 types de comportement couramment observés :

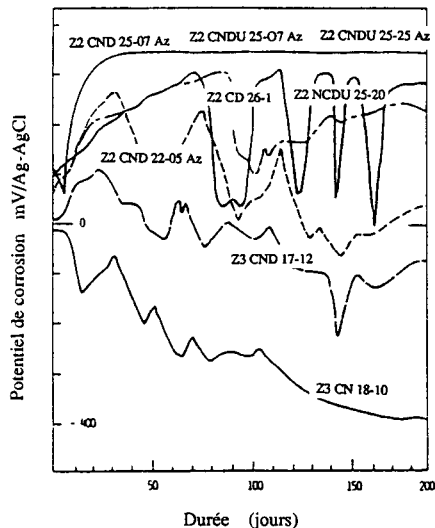


Figure 20. Evolution du potentiel de corrosion de différents aciers inoxydables en eau de mer naturelle [35].

- les aciers les plus résistants, qui ne subissent aucune corrosion (Z2 CND 22-05 Az, Z2 CNDU 25-07 Az, Z2 CNDU 25-25 Az), ont des potentiels de corrosion élevés et stables,
- les nuances qui subissent une forte corrosion caverneuse (Z3 CN18-10, Z3 CND 17-12) voient leur potentiel chuter à de valeurs d'autant plus basses que la corrosion est rapide,
- enfin, des nuances intermédiaires (Z2 NCDU 25-20, Z2 CD26-1), qui ne subissent que des dommages limités, voient leur potentiel évoluer de façon irrégulière entre des valeurs élevées et des valeurs temporairement basses, traduisant des phénomènes de corrosion très limités suivis de repassivation.

Comme nous l'avons dit précédemment, le suivi du potentiel de corrosion fournit l'indicateur le plus sensible de l'état d'un matériau exposé à un milieu chloruré. Ceci vaut pour la corrosion caverneuse et la corrosion par piqûre, ainsi que, dans une moindre mesure, pour la fissuration sous contrainte.

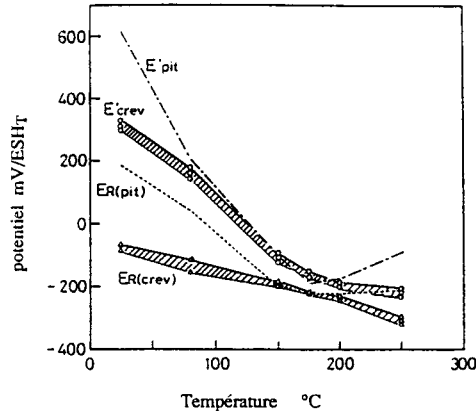
Les principaux paramètres qui influent sur la résistance à la caverne des aciers inoxydables sont le milieu corrosif, la composition de l'acier et sa structure, et son état de surface.

III.1.1 Milieu corrosif.

Teneur en chlorure. Le risque de corrosion caverneuse augmente avec la teneur en chlorure et l'acidité du milieu. Toutefois, ces effets n'ont pas été quantifiés de façon aussi nette que pour le cas de la corrosion par piqûre. Dans la pratique industrielle,

l'eau de mer est ainsi un milieu très difficile pour les aciers inoxydables, malgré son pH relativement favorable.

Température. C'est un facteur aggravant et accélérateur de la corrosion caverneuse ainsi que cela apparaît par exemple sur la figure 21. La figure 22 montre comment les courants de corrosion d'un acier inoxydable augmentent avec la température dans des milieux acidifiés supposés représentatifs des milieux se développant dans les cavernes.



E'_{pit} et E'_{crev} = potentiels critiques de piqûre et de caverne
 ER_{pit} et ER_{crev} = potentiels de repassivation de piqûres et de cavernes actives

Figure 21. Influence de la température sur la résistance à la piqûre et à la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable de type Z 8 CN 18-10 dans une solution à 0,5 N NaCl [36].

Potentiel de corrosion. L'amorçage de la corrosion caverneuse ne se produit que si le potentiel de l'acier excède le potentiel de protection et l'amorçage est d'autant plus rapide que le potentiel est élevé. Le caractère oxydant du milieu est donc un facteur très important et nous avons vu que la présence d'un oxydant est une condition nécessaire à l'acidification locale. Le risque de corrosion caverneuse (et de corrosion par piqûre) augmente donc avec l'addition d'oxydants dans un milieu chloruré : c'est le cas de l'utilisation d'agents biocides, le plus souvent à base d'hypochlorite de sodium ou de bioxyde de chlore, utilisés comme agents de nettoyage dans l'industrie alimentaire ou pour éviter les développements biologiques dans les circuits d'eau de mer. Des teneurs limites en biocide, le plus souvent exprimées en chlore résiduel, doivent être définies et respectées pour que soit garantie la santé des installations en acier inoxydable utilisant des biocides oxydants en milieux chlorurés.

III.1.2 Effet de la composition des aciers inoxydables.

La résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables augmente avec les teneurs en *chrome* et *molybdène*. Le molybdène est très favorable, surtout lorsque sa teneur excède une valeur critique qui dépend de l'agressivité du milieu d'utilisation mais qui est de l'ordre de 3% pour des milieux très agressifs comme l'eau de mer ou des milieux chlorurés acidifiés (Fig. 23). C'est pourquoi les nuances modernes

destinées à résister à des milieux très sévères ont des teneurs en molybdène sans cesse croissantes qui, compte tenu des progrès des méthodes d'élaboration et de transformation, peuvent maintenant atteindre 6 à 7 %.

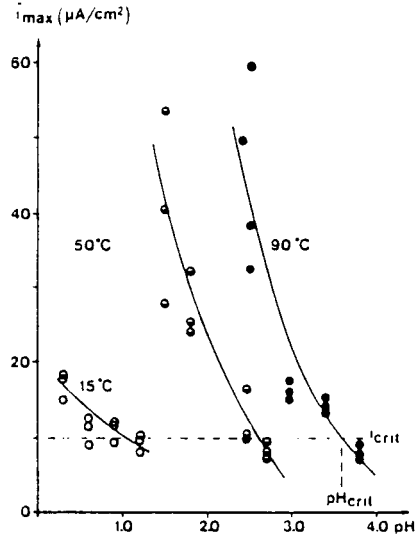


Figure 22. Influence de la température sur les courants de dissolution active d'un alliage Fe-Ni-Cr-Mo expérimental en milieux chlorurés acidifiés [37].

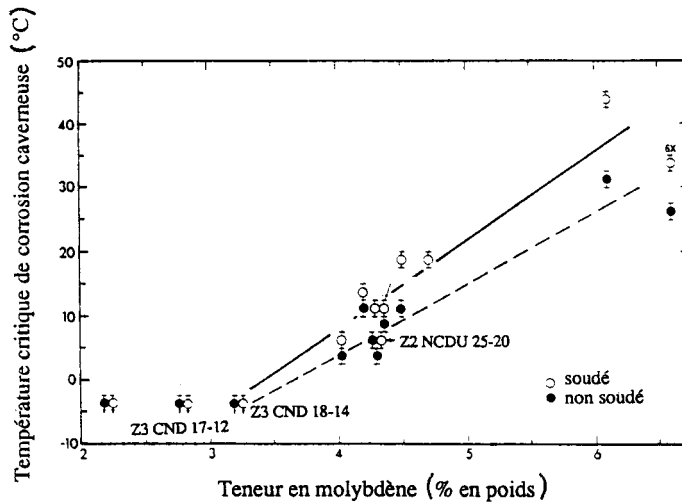


Figure 23. Influence de la teneur en molybdène sur la résistance des aciers inoxydables à la corrosion caverneuse en milieu standard FeCl_3 [38].

L'azote, à des niveaux de l'ordre de 0,1 à 0,4 % et en association avec le molybdène est aussi considéré comme favorable à la résistance à la corrosion localisée, au moins pour les nuances très alliées. Il est toutefois difficile de trouver des références donnant des preuves expérimentales nettes de cet effet dont le mécanisme n'est pas clairement établi.

L'effet des trois éléments ci-dessus est souvent pris en compte sous forme d'un indice de résistance à la corrosion localisée, PRE_N (*pitting resistance equivalent*) qui s'applique à la fois à la corrosion par piqûre et à la corrosion caverneuse et qui est de la forme :

$$PRE_N = Cr + 3,3.Mo + k.N$$

où k est compris entre 10 et 30 selon les auteurs, avec souvent une valeur de 16.

La figure 24 montre un exemple de corrélation expérimentale entre les valeurs de PRE_N de différents aciers inoxydables spéciaux et leur résistance à la corrosion localisée caractérisée par des tests standards (voir ci-après). Les aciers inoxydables spéciaux les plus récents ont des valeurs d'indice PRE_N qui dépassent parfois assez largement 40, valeur apparemment minimale pour assurer une résistance totale à la corrosion caverneuse en eau de mer naturelle à température ambiante.

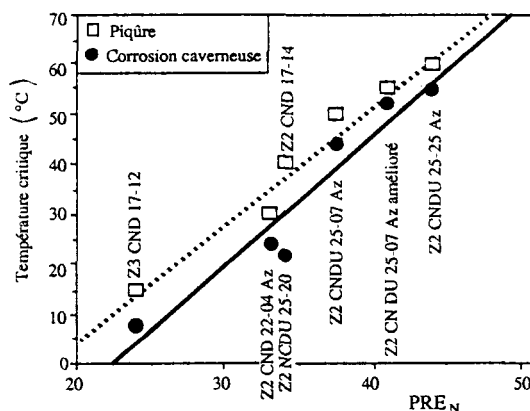


Figure 24. Corrélation entre la valeur de l'indice PRE_N et la résistance à la corrosion localisée de divers aciers inoxydables en milieu $FeCl_3$ standard [39].

Les teneurs en **éléments résiduels** et particulièrement en *soufre* ont aussi un rôle important vis-à-vis de la résistance à la corrosion caverneuse et de façon plus générale à la corrosion localisée, notamment parce qu'ils sont à l'origine d'inclusions susceptibles de constituer des sites préférentiels d'amorçage de la corrosion. Le *soufre* est particulièrement dangereux car, sauf en présence de titane, il est principalement contenu dans des inclusions de *sulfures réactifs*, notamment des sulfures de manganèse ou parfois de calcium, seuls ou en association avec des oxydes. Ces sulfures de manganèse et de calcium peuvent se dissoudre ou s'oxyder en milieu chloruré et conduisent à des conditions favorables à l'amorçage précoce de piqûres. Leur présence est susceptible de diminuer très fortement, voire d'annuler, l'effet favorable d'additions d'éléments d'alliage comme le chrome ou le molybdène. Dans les aciers modernes, on réussit à éliminer les sulfures réactifs en maintenant les teneurs en soufre à des niveaux très bas (quelques dizaines de ppm

dans les meilleurs cas) et en évitant la présence de calcium. De façon générale, la propreté des aciers est aussi un élément favorable à leur résistance aux phénomènes de corrosion localisée et l'on a tout intérêt à diminuer le nombre d'inclusions qui, même si elles ne sont pas réactives, peuvent être des sites d'amorçage par effet de micro-caverne.

III.1.3 Effets de structure des aciers inoxydables.

La structure de l'acier (ferritique ou austénitique) ne semble pas être en soi un paramètre significatif pour la résistance des aciers inoxydables à la corrosion localisée mais certains autres effets structuraux peuvent être importants. Il s'agit en particulier :

- des "déchromisations" liées à des précipitations de carbures ou de nitrures de chrome. Cette précipitation peut appauvrir la matrice et diminuer localement la valeur du PRE_N de l'acier : c'est le cas de la "sensibilisation intergranulaire" qui est un facteur de mieux en mieux contrôlé, compte tenu des teneurs en carbone très basses des aciers spéciaux modernes, mais c'est sans doute aussi le cas des précipitations de nitrures dans la phase ferritique d'aciers duplex lors du refroidissement après soudure ou après traitement à température excessive,
- de la présence de phases intermétalliques, soit qu'elles soient attaquables en milieu acidifié, soit qu'elles aient généré à leur périphérie des zones appauvries en chrome ou en molybdène. L'addition d'azote, indépendamment d'un éventuel effet direct sur la résistance à la corrosion caverneuse est un élément qui favorise la stabilité des structures austénitiques et diminue les risques de précipitation de phases intermétalliques dommageables,
- des ségrégations dans les zones soudées ou sur des matériaux moulés,
- sur des aciers austéno-ferritiques (duplex), des effets de couplage entre phases de composition différente doivent être pris en compte dans l'analyse des processus d'amorçage.

Les opérations de soudage sont à l'origine de la plupart des problèmes de résistance à la corrosion caverneuse liés à des effets de structure, soit dans les cordons de soudure, soit dans les zones affectées thermiquement. La résistance à la corrosion localisée en service des aciers inoxydables spéciaux modernes est d'ailleurs le plus souvent conditionnée par la maîtrise des opérations de soudage : c'est en particulier le cas des aciers austéno-ferritiques dont le développement récent a été rendu possible en grande partie par l'optimisation des conditions de soudage.

III.1.4 Rôle de l'état de surface.

Ce point mérite un commentaire séparé car il est souvent négligé et il est du ressort de ceux qui mettent en œuvre les aciers ou utilisent les appareils et non pas seulement de celui du fournisseur d'acier inoxydable. L'état de surface de l'acier inoxydable peut intervenir dans la résistance à la corrosion localisée pour :

- des aspects physiques : une rugosité excessive est susceptible de créer des micro-cavernes ou d'aggraver des effets de caverne. Ainsi, on connaît des problèmes de corrosion sous joints qui ont pu être résolus en éliminant l'effet de caverne par un polissage des portées métalliques,

- des aspects physico-chimiques, avec notamment tous les problèmes de pollution superficielle et d'incrustation de matériaux étrangers, notamment des incrustations de particules d'acier non allié provenant d'outils de transformation ou de mise en œuvre. Des traitements thermiques dans des atmosphères mal contrôlées ou des opérations de meulage et de polissage excessivement brutales peuvent aussi conduire à une "déchromisation" ou à une "démolybdénisation" superficielle qui peut être dommageable vis à vis de la résistance à la corrosion localisée. Tous ces problèmes peuvent en général être assez facilement résolus par le soin apporté à la mise en œuvre et surtout par des opérations de décapage et de passivation réalisées avant la mise en service des appareils.

III.2 Mécanismes et modèles.

III.2.1 Les mécanismes de corrosion caverneuse explicités ci-dessus s'appliquent naturellement au cas des aciers inoxydables, notamment, l'influence de l'acidification locale sur la résistance à la corrosion de l'acier (Fig. 16) et les conséquences sur l'amorçage de la corrosion (Figs. 17 et 18). La baisse du potentiel de piqûre quand le milieu s'acidifie est tout particulièrement sensible sur les aciers contenant des inclusions de sulfure de manganèse. Il en résulte un amorçage par piqûre sur la plupart des nuances peu résistantes à la corrosion localisée, comme les aciers ferritiques à 17% Cr, les aciers austénitiques du type Z3 CN18-10 ou Z3 CND 17-12-Mo.

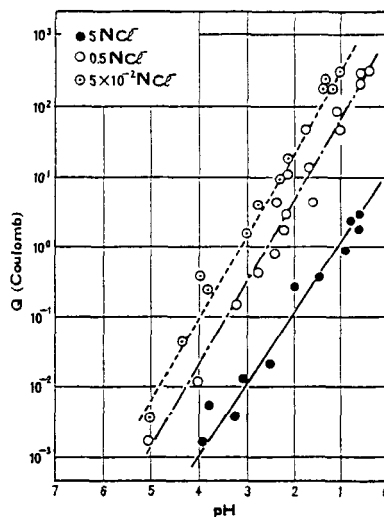


Figure 25. Mesure de pH dans une cavité artificielle montrant que l'acidification augmente avec la teneur en chlorure du milieu extérieur [19].

III.2.2 Les milieux locaux qui se développent dans les cavernes avec les aciers inoxydables ont déjà été évoqués précédemment, en particulier le caractère complexe des réactions d'hydrolyse et la variabilité des pH mesurés (Figs. 11 à 13), probablement assez dépendants des conditions de dissolution. Turnbull [45] a

réalisé une revue assez complète des résultats expérimentaux disponibles dans ce domaine. On notera que :

- à quantité égale de métal dissous, les milieux locaux sont d'autant plus acides que la teneur en chlorure de la solution est élevée (Fig. 25), ce qui est cohérent avec la diminution observée de résistance de l'acier,
- les pH atteints dans une caverne active sont d'autant plus bas que le métal contient des teneurs élevées en chrome et molybdène (Tabl. III), ce qui est cohérent avec le rôle de ces éléments dans les phénomènes d'hydrolyse et montre bien que l'acidification du milieu et la résistance à la corrosion sont bien gouvernées par les mêmes éléments d'alliage.

Tableau III : pH et composition de milieux locaux obtenus dans des cavernes artificielles actives pour différents aciers inoxydables classés par ordre croissant de résistance à la corrosion localisée.

acier	pH	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Mo ³⁺	Cl ⁻
Z8 CN 18-10	0,6/0,8	1,06	2,31	0,34	--	3,87
Z8 CND 17-12	0,06/0,17	1,5	4,3	0,68	0,14	6,47
Z5 CND 18-16-5	- 0,13/-0,08	1,79	3,26	0,95	0,31	6,20

Compte tenu de l'effet majeur de la dissolution et de l'hydrolyse des cations métalliques, on oublie généralement que des éléments très minoritaires de l'acier se trouvent aussi dissous dans les cavernes. C'est le cas des inclusions de sulfure de manganèse dont on pense qu'elles produisent des ions thiosulfates. Or, on sait que quelques dizaines de ppm de thiosulfates dans un milieu chloruré peuvent diminuer de façon très importante la résistance à la piqûre d'un acier inoxydable, surtout en milieu acide (pH ≤ 4). Or, l'aspect dimensionnel de cavernes fait que la teneur en thiosulfate dissous peut y devenir non négligeable, surtout si le sulfure de manganèse est réparti autour d'inclusions de forte taille.

III.2.3 Critères de résistance La résistance à la corrosion cavernreuse des aciers inoxydables requiert à la fois une résistance à la dépassivation en milieux très acides non oxydants et une résistance à la piqûre en milieux acides. La résistance à la dépassivation en milieu acide est d'autant meilleure que le pic d'activité apparaît pour un pH bas et que le courant critique de passivation reste faible à très bas pH. Nous verrons comment ces différents critères sont utilisés dans les tests de caractérisation (§ III.3.3).

III.2.4 Modèles.

De nombreux auteurs ont tenté de mettre au point des modèles de corrosion cavernreuse prenant en compte les mécanismes d'acidification exposés ci-dessus. Ces modèles sont tous bâtis autour d'un calcul de l'évolution du milieu dans les cavernes. Certains, dont l'ambition est de prévoir un temps d'amorçage de la corrosion, prennent en compte un critère de rupture de la passivité, généralement en termes de pH critique d'amorçage de la corrosion active.

Un des premiers modèles de corrosion caverneuse qui ait été développé avait pour objectif d'évaluer l'évolution du pH et de la teneur en chlorures dans les cavernes et prenait en compte sous une forme très simplifiée :

- l'hydrolyse du chrome sous la forme : $\text{Cr}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$
- la migration électrolytique, en supposant que le flux de protons est égal et opposé à celui des chlorures : $J_{\text{H}^+} = - J_{\text{Cl}^-}$.

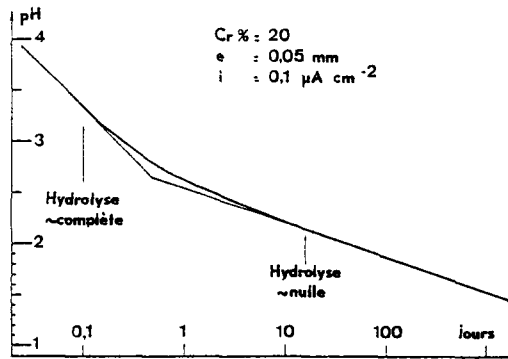


Figure 26. Calcul de l'évolution du pH dans une caverne selon le modèle de Crolet et Defranoux [9].

La figure 26 montre le type d'évolution du pH obtenu. Quoique très simplificateur, ce modèle a eu le mérite de mettre en évidence un certain nombre d'effets paramétriques et de produire des ordres de grandeur réalistes concernant les concentrations, les pH et les cinétiques d'évolution dans les cavernes.

Une série de modèles numériques a ensuite vu le jour [7, 10, 11, 29, ...] :

- Tous ont d'abord tenté d'améliorer la description des réactions d'hydrolyse et de prendre en compte les interactions entre les cations et les chlorures. Les tableaux I et II contiennent les principales réactions prises en compte. Ces approches souffrent de deux limitations sérieuses : (1) les espèces réellement formées dans les cavernes sont plus complexes que celles qui sont considérées par les modèles, particulièrement lorsque les milieux deviennent concentrés ; (2) les calculs thermodynamiques sont fondés sur des modèles de solution à dilution infinie, même si des tentatives sont faites [11] pour prendre en compte des facteurs d'activité adaptés à des solutions moyennement concentrées (activités de Davies tronquées pour des concentrations $\geq 0,3 \text{ M}$). Il ne semble pas exister à l'heure actuelle de modèle utilisant des représentations de solutions concentrées.

- Ces modèles ont aussi pris en compte les phénomènes de diffusion chimique et de migration électrolytique. Cette dernière a été traitée soit sous l'aspect simplificateur du maintien de la neutralité électrique, soit par la prise en compte des gradients de potentiel calculés par la loi de Poisson. L'introduction de ces processus dans les modèles permet théoriquement de traiter des géométries spécifiques de caverne.

- Le moteur de l'acidification est la réaction anodique de dissolution du métal passif dans la caverne et la cinétique d'évolution du milieu est à peu près proportionnelle au courant anodique dans la caverne : une faiblesse importante de tous les modèles

réside dans la méconnaissance de ces courants et de leur évolution en fonction des changements de milieu et de potentiel dans les cavernes.

- Certains de ces modèles ont pour ambition de calculer des temps d'incubation et ils contiennent un critère d'amorçage de la corrosion, sous la forme d'un pH critique de dépassivation. Aucun modèle ne traite de façon détaillée le processus d'amorçage de la corrosion et ne considère l'effet du potentiel sur l'amorçage de la corrosion ou sur la possibilité d'amorçage par piqûre.

Dans tous ces modèles complexes, il y a donc un décalage entre la sophistication des calculs (distribution de potentiel, calculs d'équilibre) et l'imprécision de certaines données (grandeurs thermodynamiques, courant de passivité) et du critère d'amorçage de la corrosion qui y sont introduits. En conséquence, ces modèles donnent des descriptions peu fiables de la réalité et des formes de résultats parfois assez éloignées les unes des autres. Il semble qu'à l'heure actuelle aucun de ces modèles ne soit en mesure de fournir des données d'intérêt pratique.

Signalons enfin l'existence d'un *modèle semi-empirique* [19] destiné à prédire le temps d'amorçage à partir :

- de relations expérimentales obtenues sur des cavernes artificielles entre le pH, les teneurs en cations, la concentration en chlorures et la quantité de courant de dissolution,
- d'estimations des courants de passivité en fonction du pH des solutions (c'est, semble-t-il, le seul modèle qui prenne en compte cet effet du pH),
- de mesures du pH de dépassivation spontanée à potentiel libre, utilisées comme critère d'amorçage.

Cet ensemble de modèles est donc actuellement d'une fiabilité et d'une utilité pratique très limitées. Le développement de modèles plus efficaces passe nécessairement par une meilleure connaissance de la thermodynamique des solutions concentrées (notamment des interactions cations-chlorures-eau-OH) et des cinétiques de réactions anodiques sur métal passif dans ces milieux (de façon à mieux modéliser les cinétiques d'évolution et les conditions de dépassivation). Mais, quelle que soit la fiabilité de modèles futurs, leur utilisation demandera pour chaque matériau une quantité de données expérimentales telle que l'on voit mal comment ils pourraient supplanter des essais de caractérisation tels que ceux qui sont présentés ci-dessous.

III.3 Caractérisation de la résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables.

Il existe différentes approches pour caractériser la résistance des aciers inoxydables à la corrosion caverneuse.

- des *essais d'exposition d'éprouvettes munies de dispositifs de caverne dans des conditions de milieu aussi proches que possible des conditions de service* : ce type d'essai peut être extrêmement long mais il est destiné à obtenir des données directement utilisables,
- des *tests d'exposition d'éprouvettes munies de dispositifs de caverne dans des milieux conventionnels très agressifs* : l'essai le plus répandu est le test en solution FeCl₃ qui fait l'objet de la norme ASTM G48. Ces tests sont à prendre avec précaution : ils permettent souvent des comparaisons entre nuances, ils sont bien adaptés à la vérification de la qualité d'une production en détectant rapidement des anomalies mais ils ne permettent généralement pas de prédire le comportement en

service, sauf si une corrélation expérimentale avec le comportement dans un milieu donné a été préalablement établie.

- des *tests électrochimiques* qui peuvent être séparés en 2 catégories :

- la caractérisation des conditions électrochimiques d'amorçage et de propagation de la corrosion caverneuse,

- la caractérisation de la résistance des aciers inoxydables dans des milieux conventionnels supposés simuler les milieux concentrés présents dans les cavernes. On cherche ainsi à déterminer des conditions critiques de dépassivation des aciers inoxydables supposées comparables à celles qui interviennent dans les cavernes.

Toutes les catégories d'essai et de test mettant en œuvre des dispositifs de caverne se heurtent à des difficultés spécifiques :

- résultats dépendants de la géométrie des cavernes,
- difficulté d'obtenir des cavernes reproductibles,
- conditions d'amorçage multiples et mal identifiées.

Pour une revue plus détaillée des essais et tests de corrosion caverneuse, le lecteur pourra se reporter aux références 40 et 41.

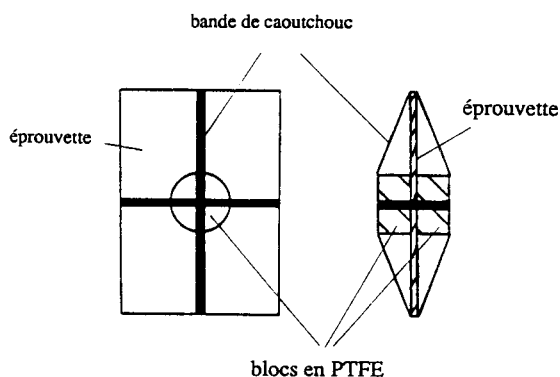


Figure 27. Schéma d'une éprouvette de corrosion caverneuse recommandée par la norme ASTM G48 pour le test FeCl_3 .

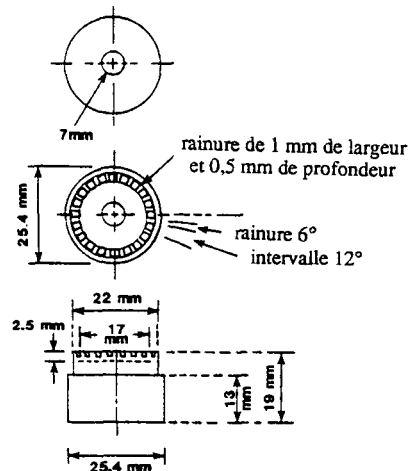
III.3.1 Essais d'immersion dans des conditions représentatives des conditions de service.

La difficulté principale de ce type d'essai est de choisir un type d'éprouvette capable de fournir des résultats reproductibles et de disposer d'un nombre suffisant d'éprouvettes pour valider ces résultats, si possible sur des bases statistiques. La norme ASTM G78 définit donc des géométries d'éprouvettes agréées (Fig. 28) et les assortit de recommandations concernant leur disposition dans les bacs d'exposition. Lorsqu'on utilise ce type d'éprouvettes, il est important d'avoir à l'esprit que la cinétique des processus dans la caverne peut souvent être sous la dépendance des réactions cathodiques se produisant sur les surfaces externes et que la sévérité du dispositif peut dépendre de la taille des surfaces cathodiques. Il est donc recommandé de prévoir des éprouvettes suffisamment grandes, particulièrement si le milieu d'essai est assez conducteur pour que les chutes ohmiques hors de la caverne soient faibles et permettent aux couplages galvaniques de se produire sur

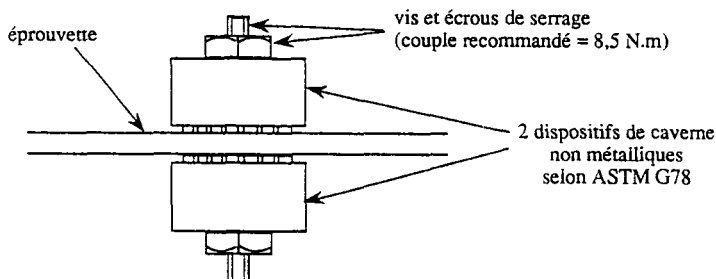
des distances importantes. Une attention particulière doit aussi être portée à l'état de surface des éprouvettes qu'il s'agisse d'essais avec des états représentatifs d'états de surface industriels ou d'essais impliquant des états de surface de référence, préparés en laboratoire.

Il existe différentes possibilités de suivi des essais et de détection de l'apparition de la corrosion caverneuse :

- l'examen périodique des éprouvettes est, *a priori*, le procédé le plus simple, mais il peut perturber considérablement les processus si les éprouvettes sont extraites du milieu et plus ou moins totalement séchées,
- le suivi du potentiel de corrosion est, nous l'avons déjà mentionné à plusieurs reprises, une bonne méthode de suivi et de détection de la corrosion (Figs. 7 et 20). Il présente l'avantage d'être continu et de ne pas perturber les essais. Les éprouvettes utilisées sont toutefois plus complexes car munies d'une prise de potentiel,



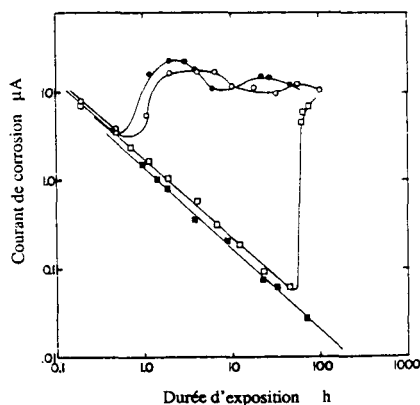
a- Schéma des dispositifs de cavité



b- Schéma de montage

Figure 28. Schéma d'un dispositif de corrosion cavernieuse décrit par la norme ASTM G78 et comprenant 20 zones de cavité par dispositif.

- la mesure périodique ou continue de la résistance de polarisation permet aussi une détection fine de la corrosion mais demande un matériel plus sophistiqué que la simple mesure de potentiel, spécialement si le nombre d'éprouvettes est élevé. La figure 29 fournit un exemple de résultat de mesure de résistance de polarisation dans lequel les données ont été converties en courant de corrosion et permettent de détecter de façon très nette l'apparition de la corrosion active.



l'apparition de la corrosion caverneuse se traduit par l'augmentation rapide du courant de corrosion (inversement proportionnel à la résistance de polarisation)

Figure 29. Détection de l'apparition d'une corrosion caverneuse par mesure de la résistance de polarisation [42] : acier Z3 CN 18-10 dans une solution à 3 % NaCl à 90°C.

III.3.2 Essais d'immersion dans des solutions conventionnelles : le test $FeCl_3$

Ce test défini par la norme ASTM G48 utilise des dispositifs de caverne qui peuvent être analogues à ceux des essais d'immersion évoqués ci-dessus. Le dispositif de la norme ASTM G78 est souvent choisi (Fig. 27).

La solution utilisée est une solution à 6% $FeCl_3$ soit 10% de $FeCl_3 \cdot 6 \cdot H_2O$.

Deux critères sont utilisés pour caractériser les aciers :

- la mesure des pertes de masse à une température donnée pour une durée de test donnée,

- la détermination de la température critique d'apparition de la corrosion. On démarre l'essai à une température donnée et l'on augmente périodiquement la température de la solution par saut de 2,5 ou 5° C jusqu'au déclenchement de la corrosion. Il est clair toutefois que la passivité d'un acier inoxydable se renforce au cours du temps dans un milieu chloruré et que la température critique obtenue peut dépendre de façon non négligeable de la température choisie pour démarrer le test.

On admet souvent que ce test produit un classement des aciers inoxydables représentatif de leur résistance relative à l'eau de mer naturelle ainsi que le montre la corrélation expérimentale présentée sur la figure 30 entre la température critique de caverne en test $FeCl_3$ et une température critique de caverne mesurée en eau de mer (voir ci-après). Cet accord provient peut-être du fait que ce test, réalisé en

milieu très oxydant, conduit sans doute à un mécanisme d'amorçage par piqûre, assez représentatif de la plupart des amorçages de la corrosion en eau de mer. On peut néanmoins craindre qu'il favorise exagérément les nuances les plus alliées, car les conditions électrochimiques dans les cavernes ne sont certainement pas très favorables à une dépassivation généralisée des surfaces, compte tenu du potentiel redox de la solution et de sa conductivité relativement élevée.

Ce test est largement utilisé pour les aciers inoxydables spéciaux pour :

- classer les nuances (Fig. 24),
- évaluer l'effet de paramètres de fabrication ou de mise en œuvre, en particulier le traitement thermique, l'état de surface et le soudage,
- effectuer, sur matériau de base ou matériau soudé, un test de réception qui garantisse la constance de la qualité d'un produit.

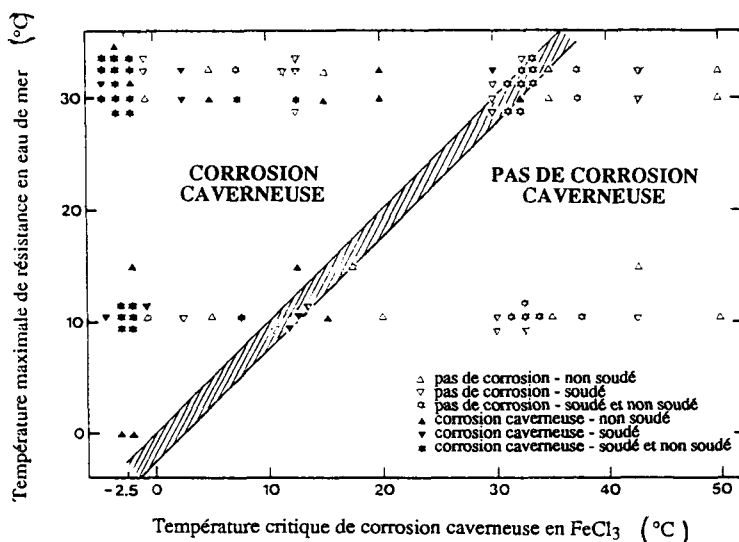


Figure 30. Corrélation expérimentale entre la température maximale de résistance des aciers inoxydables en eau de mer et la température critique de corrosion caverneuse dans le test ASTM G48 (FeCl₃) [38].

III.3.3 Tests électrochimiques.

III.3.3.1 Caractérisation des conditions d'amorçage et de propagation.

Ces essais utilisent des éprouvettes munies à la fois d'un dispositif de caverne et d'une prise de mesure de potentiel.

Les paramètres que l'on mesure sur ce type d'éprouvettes sont :

- les potentiels de rupture et de repassivation sur des courbes de polarisation
- la température critique de corrosion caverneuse à potentiel imposé.

Potentiel de corrosion caverneuse E_{cav} . La figure 31 représente une courbe de polarisation tracée à potentiel croissant puis à potentiel décroissant sur une éprouvette munie d'un dispositif de caverne. La forme de la courbe est identique à

celle que l'on obtient en l'absence de dispositif de caverne mais le potentiel de rupture ainsi obtenu (E_{cav}) correspond à l'amorçage d'une corrosion caverneuse et non à celui d'une corrosion par piqûre. Ainsi que le montre la figure 21, les valeurs de ce potentiel de caverne sont inférieures au potentiel de piqûre du matériau dans le même milieu. De plus, elles dépendent de la géométrie de la caverne et des conditions opératoires. Les comparaisons ne doivent donc être effectuées que sur des séries de mesures réalisées dans des conditions rigoureusement identiques.

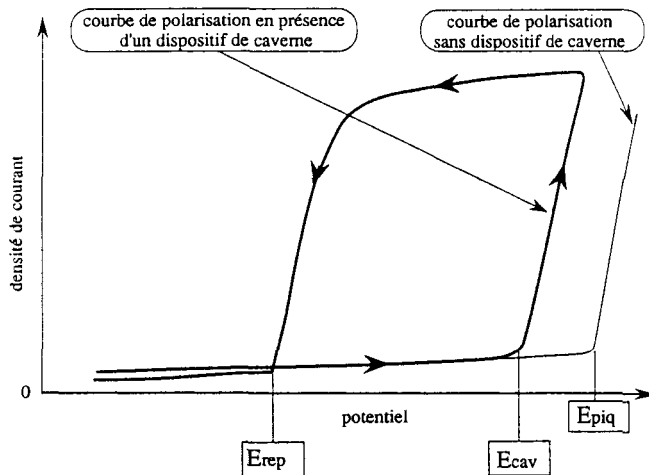


Figure 31. Potentiels de corrosion caverneuse E_{cav} , de repassivation E_{rep} et de piqûre E_{piq} .

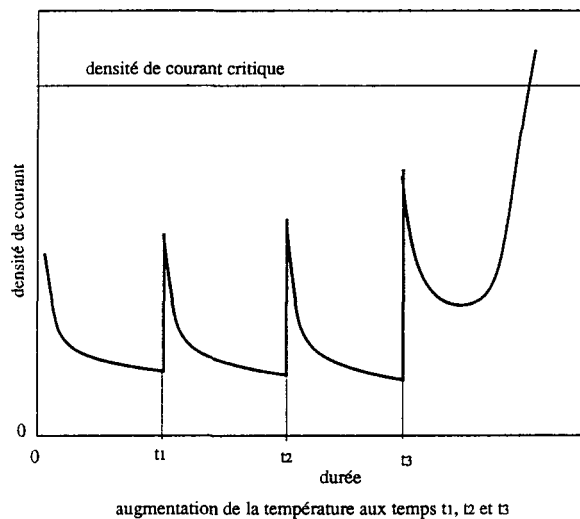


Figure 32. Principe de la détermination d'une température critique de corrosion caverneuse par immersion à potentiel contrôlé et incrémentation périodique de la température.

Potentiel de repassivation E_{rep} : lorsqu'une corrosion caverneuse est amorcée par une polarisation anodique, elle peut être stoppée en dessous d'un potentiel critique E_{rep} (Fig. 31). Le paramètre pris en compte pour caractériser la résistance à la corrosion caverneuse est soit le potentiel de repassivation E_{rep} , soit l'écart $E_{cav} - E_{rep}$ entre le potentiel de caverne et le potentiel de repassivation [43]. Comme le potentiel de caverne, le potentiel de repassivation n'est pas une caractéristique intrinsèque du matériau mais dépend des conditions expérimentales. Ce paramètre doit donc être considéré avec les mêmes réserves.

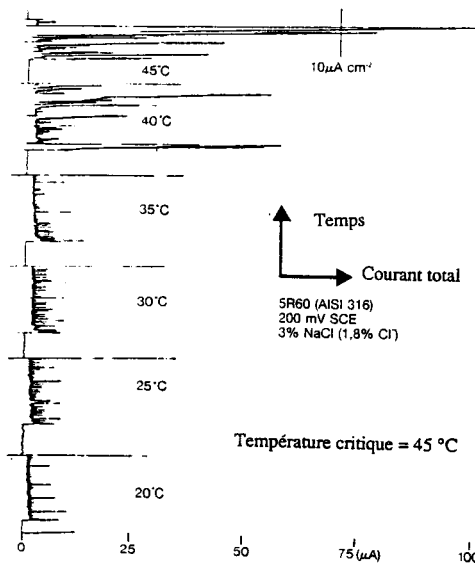


Figure 33. Exemple de détermination de la température critique de corrosion par piqûre [44] : acier Z8 CND 17-12, solution à 3 % NaCl, 200 mV/ECS, 15 min à chaque température, densité de courant critique $10 \mu A/cm^2$.

Température critique de caverne : on applique au matériau un potentiel représentatif du potentiel à l'état passif dans le milieu considéré et on cherche à déterminer la température critique au-delà de laquelle l'acier inoxydable subit une corrosion caverneuse dans ces conditions. Ainsi, pour une solution à 3% de NaCl, on applique un potentiel de l'ordre de 300 mV/ECS pour simuler une exposition en eau de mer ou de 600 mV/ECS pour simuler l'utilisation de biocides oxydants. Une augmentation de la température de la solution est programmée à intervalles réguliers et l'on enregistre l'évolution du courant de corrosion. Après chaque incrément de température, le courant anodique augmente brutalement puis diminue (Fig. 32). Si la température est inférieure à la température critique, le courant se stabilise à une valeur très faible ; si la température est supérieure à la température critique, le courant recommence ensuite à augmenter rapidement. On choisit donc une valeur de courant critique au-delà de laquelle on considère la corrosion comme amorcée. Dans la réalité, les courants présentent des instabilités (Fig. 33) et l'on peut assister au développement de transitoires de corrosion localisée précurseurs de la corrosion stable. La figure 34 est un exemple montrant comment la température critique de

caverne de différentes nuances d'aciers inoxydables spéciaux varie avec la teneur en chlorure du milieu.

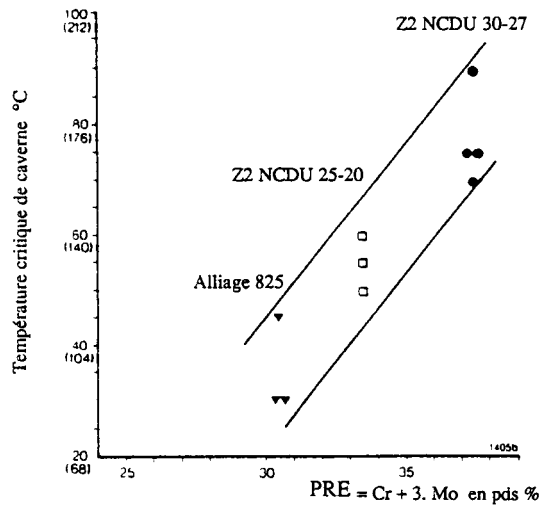


Figure 34. Température critique de corrosion caverneuse de quelques aciers inoxydables en solution 3 % NaCl à + 200 mV/ECS : Corrélation avec la valeur de l'indice PRE [37]. On notera la dispersion des résultats, attribuée au manque de reproductibilité du dispositif de caverne.

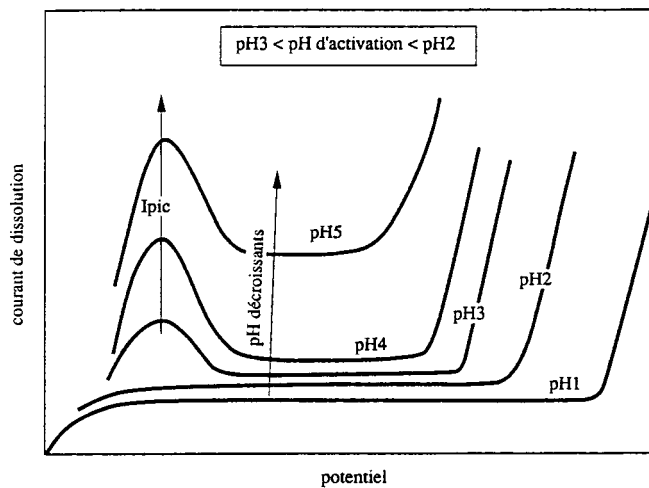


Figure 35. Définition du pH d'activation d'un acier inoxydable à partir de l'évolution avec le pH de sa caractéristique anodique de dissolution.

III.3.3.2 Caractérisation du comportement des aciers inoxydables dans des milieux simulant les milieux concentrés présents dans les cavernes

Les tests actuellement pratiqués s'intéressent aux conditions de dépassivation généralisée dans des solutions chlorurées acides. On choisit souvent des teneurs en chlorure plus élevées que celles des milieux d'utilisation pour simuler les concentrations dans les cavernes; par exemple, on utilise parfois des solutions à 150 g/l de NaCl pour effectuer des tests correspondant à une utilisation en eau de mer. L'acidification est obtenue par addition d'acide chlorhydrique.

pH d'activation : c'est le pH à partir duquel un pic d'activité apparaît sur une courbe de polarisation (Fig. 35). Plus bas est le pH d'activation, plus résistant est l'acier inoxydable.

pH de dépassivation spontanée : c'est le pH pour lequel l'acier inoxydable, exposé à potentiel libre, se dépassive spontanément. Ce pH est en général mesuré dans une solution dont le pH est plus ou moins continûment abaissé par addition d'acide chlorhydrique ; la dépassivation de l'acier se traduit par une baisse brutale du potentiel de corrosion. La figure 36 donne un exemple de mesure de pH de dépassivation spontanée pour différents aciers inoxydables : plus résistant est l'acier, plus bas est le pH de dépassivation. Pour un même acier et un même milieu de test, le pH de dépassivation spontanée est plus bas que le pH d'activation obtenu par tracé de courbes de polarisation.

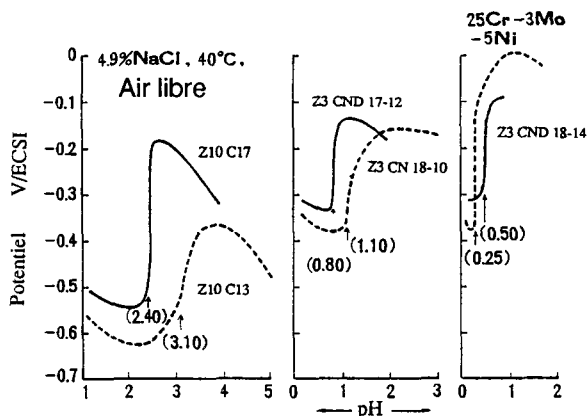


Figure 36. Mesure du pH de dépassivation spontanée de diverses nuances d'aciers inoxydables [19] : la dépassivation se traduit par la baisse du potentiel de corrosion.

Courant d'activité en fonction du pH : Il est clair que, dans une caverne, la dépassivation généralisée ne se produit pas pour le pH correspondant à l'apparition d'un pic d'activité mais pour un pH sensiblement plus bas, lorsque le pic d'activité devient suffisamment important (Fig. 17). Par ailleurs, la cinétique de propagation de la corrosion caverneuse est gouvernée par la densité de courant dans le domaine d'activité du matériau. Un paramètre important est donc l'évolution du pic d'activité en fonction du pH, pour des pH inférieurs au pH d'activation. Ce type de mesure fait l'objet de la figure 37 où sont comparés différents aciers inoxydables. On y

constate en particulier que le classement des aciers par le pH d'activation (qui correspond à un courant nul sur la figure 37) peut différer du classement effectué à partir du courant d'activité : à teneurs en chrome et molybdène équivalentes, la densité de courant critique de passivation augmente en effet beaucoup plus vite quand le pH baisse pour les aciers à teneur en nickel relativement faible (aciers duplex et aciers ferritiques) que pour les aciers austénitiques à teneur élevée en nickel. A pH d'activation équivalent, les aciers austénitiques offrent donc une meilleure résistance à l'amorçage ainsi qu'une cinétique de propagation plus lente que les aciers duplex ou ferritiques.

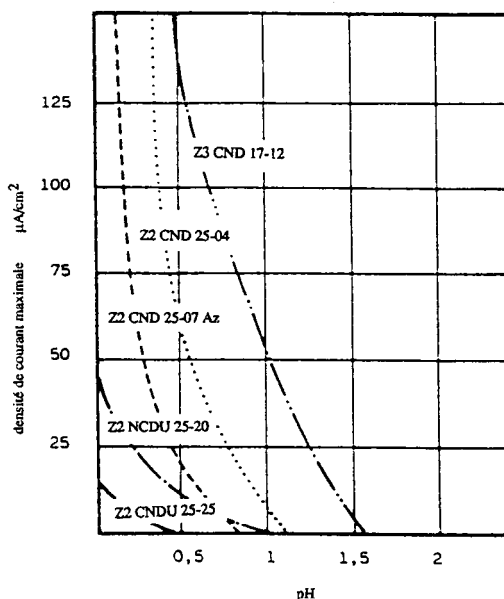


Figure 37. Evolution du courant de dissolution active de différents aciers inoxydables en milieu chloruré (30 g/l NaCl) acidifié [35].

Outre le fait que les 3 catégories de tests précédents fournissent seulement des éléments de comparaison entre nuances, ils souffrent actuellement d'au moins deux types de limitation :

- d'abord, il n'y a pas de test de ce type s'intéressant à l'amorçage de la corrosion par piqure en milieu acidifié, alors que c'est probablement le cas le plus fréquent, au moins pour les aciers relativement peu résistants.
- ensuite, les milieux utilisés sont des milieux conventionnels très simplifiés qui ne contiennent ni cations métalliques, ni éléments mineurs tels que des espèces soufrées. Or, ces éléments sont présents dans des cavernes naturelles et sont susceptibles d'y modifier de façon significative le comportement des aciers, notamment en ce qui concerne les espèces soufrées.

Pour tenter de remédier à ces limitations on peut proposer deux voies :

- utiliser des milieux concentrés plus représentatifs : par exemple faire évoluer la teneur en chlorure en fonction du pH et ajouter une quantité de thiosulfate fonction

de la teneur en soufre de l'acier. Les milieux suivants ont été récemment proposés, mais leur utilisation doit être validée:

- teneur en chlorure (g/l) $[Cl^-] = [Cl^-]_0 + 370 \cdot 10^{-pH}$,
où $[Cl^-]_0$ est la concentration du milieu d'utilisation
 - addition de thiosulfate (mg/l) $[S_2O_3^{2-}] = 10 \cdot [S]_{\text{acier}}$, où $[S]_{\text{acier}}$ est en ppm.
- compléter les tests d'activation par des mesures de potentiel de piqûre dans les mêmes milieux

IV. Moyens de prévention et de lutte contre la corrosion cavernueuse.

Ils interviennent à différents stades :

- **conception des appareillages** : il s'agit d'abord de minimiser les zones de caverne existant lors de la mise en service et ceci relève de la conception des ensembles : on peut par exemple éviter des soudures avec recouvrement, remplacer des brides à joints par des assemblages soudés, sertir (dudgeonner) les tubes dans les plaques tubulaires d'échangeurs, polir des portées de joints et, de façon générale, éviter les interstices de toute nature. Mais il faut parfois aussi penser à minimiser les risques de formation de caverne au cours du fonctionnement de l'appareillage ; par exemple des conditions hydrodynamiques bien étudiées peuvent éviter la formation de dépôts.
- **mise en œuvre des matériaux** : une mise en œuvre soignée permet d'éviter de dégrader localement les propriétés des matériaux utilisés : une attention particulière doit donc être portée aux procédures de soudage, aux éventuels traitements thermiques et à l'état de surface (micro-géométrie, pollutions, composition superficielle). Une mise en propreté finale par décapage et passivation ne peut qu'être bénéfique dans le cas des aciers inoxydables.
- **conduite des installations** : des procédures appropriées, notamment en périodes transitoires ou même pendant les périodes d'arrêt, peuvent être d'une grande importance pour conserver l'intégrité de certaines installations. Par exemple, on a déjà mentionné précédemment le cas des précautions à prendre sur des installations de dessalement de l'eau de mer pour éviter les entrées d'air pendant les périodes d'arrêt. Le maintien de la propreté des installations et l'élimination périodique de dépôts en formation peuvent aussi constituer une action efficace contre la corrosion cavernueuse.
- **choix des matériaux** : le choix de matériaux résistant à la corrosion cavernueuse est évidemment nécessaire, mais le coût d'une installation peut augmenter considérablement si des aciers inoxydables très alliés, des alliages à base nickel ou des alliages de titane sont utilisés. Or, le degré de résistance demandé au matériau peut dépendre de façon significative de la conception de l'appareillage, de la mise en œuvre (soudage en particulier) et/ou des procédures d'exploitation. Le choix d'un matériau très résistant ne doit donc pas nécessairement être considéré comme la seule solution au problème de caverne, et il doit prendre en compte non seulement les conditions de fonctionnement nominales, mais aussi les périodes transitoires et les excursions possibles hors des conditions nominales.

- **protection électrochimique** : enfin, il est également possible de protéger des installations contre la corrosion caverneuse en maintenant leur potentiel dans des zones de potentiel appropriées. Dans le cas des aciers inoxydables, il s'agit de maintenir le potentiel en deçà du potentiel de protection, au moins dans certaines zones critiques. Ceci peut être obtenu du fait de couplages avec des matériaux moins nobles présents dans l'installation, par l'utilisation d'anodes sacrificielles ou par application de courants. C'est par exemple grâce à une protection cathodique que des aciers inoxydables martensitiques de type Z5 CND 17-4 résistent à la corrosion au contact de l'eau de mer dans des installations telles que l'usine marémotrice de la Rance ou sur des bateaux ; ce type d'acier qui a une résistance très insuffisante en eau de mer, fonctionne sans problème sur des durées supérieures à vingt ans sous protection cathodique.

V - Conclusion.

La corrosion caverneuse est un phénomène lié à l'évolution locale d'un milieu dans des zones confinées où il s'épuise en réactifs (oxydants, inhibiteurs) et se concentre en produits de corrosion (cations métalliques plus ou moins hydrolysés). L'évolution des conditions locales crée des piles de concentration qui induisent des couplages galvaniques, des migrations électrolytiques et des vitesses de corrosion différentes.

Dans le cas des alliages passivables en milieux chlorurés aérés, le milieu s'acidifie progressivement dans les cavernes, ce qui peut conduire à la rupture de la passivité. Ainsi, la corrosion caverneuse n'apparaît qu'après un temps d'incubation plus ou moins long pendant lequel aucun dommage n'est visible.

Ainsi, dans le cas des aciers inoxydables en milieux chlorurés aérés, les mécanismes de base de la corrosion caverneuse paraissent assez bien compris au moins qualitativement, même si les processus d'amorçage sont encore mal établis. La corrosion caverneuse est un problème très difficile pour les aciers inoxydables particulièrement en eau de mer ou en milieux très oxydants (utilisation de biocides). Leur résistance est améliorée par l'augmentation des teneurs en chrome, molybdène et sans doute azote et par la diminution de la teneur en soufre.

Toutefois, la complexité de milieux locaux très concentrés, la complexité de phénomènes de transport par diffusion et par migration électrolytique et l'effet déterminant de paramètres géométriques qui font de chaque cas un cas particulier n'ont pas permis jusqu'ici une modélisation fiable de l'évolution locale des milieux et du comportement des matériaux. L'utilité pratique de modèles de corrosion caverneuse, même fiables, est d'ailleurs discutable.

La caractérisation de la résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables passe donc par des essais dans des milieux représentatifs ou par des tests conventionnels. Tous les tests et essais mettant en jeu des dispositifs de caverne présentent *a priori* des problèmes de reproductibilité de la géométrie des cavernes qui exigent de procéder à un nombre d'essais suffisant pour permettre une validation statistique des résultats. Les tests conventionnels doivent être considérés avec prudence et ne permettent que des comparaisons de matériaux. Ceux qui mettent en jeu des milieux simulant l'intérieur des cavernes doivent être améliorés

en rendant ces milieux plus représentatifs et en traitant des problèmes de piqûres dans les cavernes.

La corrosion cavernreuse est l'exemple type d'un problème de corrosion dont la solution ne doit pas être recherchée seulement dans le choix de matériaux plus résistants mais aussi dans une meilleure conception des appareillages, dans le soin apporté à la mise en œuvre des matériaux (notamment au niveau des procédures de soudage et de l'état de surface), et dans la conduite et l'entretien des installations.

Références

- [1] ROSENFELD I.L., MARSHAKOV I.K., *Corrosion* 20 (1964) 115-t.
- [2] KOROVIN Y.M., ULANOVSKII I.B., *Corrosion* 22 (1966) 16.
- [3] FONTANA M. G., GREENE N.D. *Corrosion Engineering*, McGraw Hill, N.Y. (1969).
- [4] KARLBERG G., WRANGLÉN G., *Corros. Sci.* 11 (1971) 499.
- [5] ROSENFELD I.L., dans Comptes-rendus du 5^{ème} Congrès international sur la corrosion métallique, Tokyo, Japon (1972) NACE 53.
- [6] FRANCE W.D. in *Localized Corrosion—Cause of Metal Failure ASTM-STP 516*, (1972) 164.
- [7] OLDFIELD J.W., SUTTON W.H. *Br Corros.J.* 13 (1978) 13 et 104.
- [8] BROWN B.F., *Corrosion* 26 (1970) 249.
- [9] CROLET J.L., DEFRANOUX J.M., *Corros. Sci.* 13 (1973) 575.
- [10] WATSON M., POSTLETHWAITE J., *Corrosion* 46 (1990) 522.
- [11] SHARLANDS.M. *Corros. Sci.* 33 (1992) 183.
- [12] HEBERT K., ALKIRE R., *J. of Electrochem. Soc.* 130 (1983) 1007
- [13] GRIESS J. C., *Corrosion* 24 (1968) 96
- [14] SUZUKI T., YAMABE M., KITAMURA Y., *Corrosion* 29 (1973) 18.
- [15] BOGAR F.D., FUJII C.T., rapport NRL 7690, AD 778 002 (1974).
- [16] VERINK E.D., STARR K.K., BOWERS J.M., *Corrosion* 32 (1976) 60.
- [17] LUKOMSKI N., BOHNENKAMPF K., *Werkst. Korros.* 30 (1979) 482.
- [18] ZUO JINGYI, JIN ZIQIANG, ZHANG SHUXIA, XU YUBAO, dans Comptes-rendus du 9^{ème} Congrès international sur la corrosion métallique, Toronto, Canada (1984) p. 3.336.
- [19] OGAWA H., Rapport Nippon Steel Corporation (1987) résumant des communications en japonais publiées dans *Testsuo to Hagane* 63 (1977) 605 et 66 (1980) 1385.
- [20] TSURU T., HASHIMOTO K., NISHIKATA A., HARUYAMA S., dans *Materials Science Forum*, 44 & 45 (1980) 1385.
- [21] COMBRADE P., BONNET M.C., PAGES H., dans *Innovation Stainless Steel*, Florence, Italie, (1993) p. 3.215.
- [22] MANKOWSKI J., SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., *Corros. Sci.* 15 (1975) 493.
- [23] YANG W., NI R.C., HUA H.Z., POURBAIX A., *Corros. Sci.* 15 (1984) 691.
- [24] BATISTA W., LOUVISSE A.M.T., MATTOS O.R., SATHLER L., *Corros. Sci.* 28 (1988) 759.
- [25] COMBRADE P., BONNET M.C., à publier.

- [26] LIN YU ZHEN, dans Comptes-rendus du 9^{ème} Congrès international sur la corrosion métallique, Toronto, Canada (1984) p. 3.350.
- [27] MAREK M., RINKER J.G., HOCHMAN R.F., dans Comptes-rendus du 6^{ème} Congrès international sur la corrosion métallique, Sydney, Australie, (1975) p. 502.
- [28] POURBAIX M., *Corrosion* 26 (1970) 431.
- [29] BERNHARDSSON S, ERIKSSON L, OPPELSTRUP J, PUIGDOMENECH L, WALLIN T, dans Comptes-rendus du 8^{ème} Congrès international sur la corrosion métallique, Mayence, RFA, (1981) 193.
- [30] EKLUND G., *J. of Electrochem. Soc.* 123 (1976) 170.
- [31] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., MANKOWSKI J., *Corros. Sci.* 18 (1978) 953.
- [32] SEDRIKS A.J., *Int. Metals Reviews* 28 (1983) 295.
- [33] FERREIRA M.G.S., DAWSON J.L., dans Comptes-rendus du 9^{ème} Congrès international sur la corrosion métallique, Toronto, Canada (1984) p. 4.378.
- [34] DURING E.D.D., *Corrosion Atlas*, Second, Expanded and Revised Edition
- [35] AUDOUARD J.P., DESESTRET A., papier n° 413, présenté au forum NACE CORROSION 88, Saint Louis, Missouri (1988).
- [36] YASHIRO H., TANNO K., HANAYAMA H., MIURA A., *Corrosion* 46 (1990) 727.
- [37] LAU P., BERNHARDSSON S., Særtryk Dansk Metallurgisk Selskabs Arbog (1986) 225.
- [38] GARNER A., *Corrosion* 37 (1981) 178.
- [39] COMBRADE P., AUDOUARD J.P., dans Comptes-rendus de la Conférence internationale "Duplex Stainless Steels '91", Beaune, France, 1991, Edis, Charles J. et Bernhardsson S., Editions de Physique, Les Ulis (1992).
- [40] IJSSELING F.P., *Br. Corros. J.* 15 (1980) 51
- [41] OLDFIELD J.W., *Int. Metals Reviews* 32 (1987) 153.
- [42] JONES D.A., GREENE N. D., *Corrosion* 25 (1969) 367.
- [43] WILDE B.E., *Corrosion* 28 (1972) 283.
- [44] BERNHARDSSON S., MELLSTRÖM R., BROX B., dans Comptes-rendus du 8^{ème} Congrès international sur la corrosion métallique, Mayence, RFA, (1981).
- [45] TURNBULL A., *Corros. Sci.* 23 (1983) 833.

Corrosion intergranulaire

L. Beaunier, G. Béranger, J.-C. Charbonnier et V. Cíhal

Introduction et définition de la corrosion intergranulaire.

Dans ce chapitre nous allons décrire les phénomènes d'attaque localisée associée aux joints de grains des métaux et alliages ; un examen attentif de cette attaque montre que, dans certains cas, c'est le joint de grain lui-même qui est attaqué alors que dans d'autres c'est la zone voisine du joint qui l'est, le joint lui-même étant dans ce cas décoré par une seconde phase précipitée. Un joint de grain est caractérisé par sa structure et par sa composition ; à ce titre, il se distingue du coeur du grain et compte tenu de son état énergétique différent il peut s'y produire soit un phénomène de ségrégation, soit un phénomène de précipitation. Ceci va nous amener à décrire successivement la corrosion intergranulaire liée :

- à la structure atomique et à la composition des joints de grains en l'absence de précipitation (Partie A)*
- à la décoration des joints de grains par une précipitation (Partie B).*

Nous illustrerons ces deux types d'attaque à l'aide d'exemples.

La compréhension du contenu de ce chapitre nécessite d'avoir auparavant étudié en détail le chapitre consacré aux facteurs métallurgiques dans lequel sont décrits tous les concepts et caractéristiques physico-chimiques liés aux joints de grains et d'interphases ainsi qu'aux phénomènes de ségrégations et de précipitations qui y sont associés.

A - Corrosion intergranulaire hors précipitation

L. Beaunier

I. Introduction.

Si un métal pur ou un alliage métallique est traité thermo-mécaniquement et/ou hyperefforté, le matériau est homogène ; il ne comporte aucune précipitation de deuxième phase aux joints de grains. L'expertise sur le terrain industriel montre cependant que l'on observe parfois des phénomènes de "corrosions intergranulaires hors précipitation" (CIGHP) alors que ces métaux sont homogènes à l'échelle des tests micrographiques et des tests de corrosion intergranulaire des alliages sensibilisés par traitement thermique (CIG). Cette CIGHP est observée dans des solutions oxydantes : il se produit une dissolution sélective localisée à l'émergence de certains ou de tous les joints de grains sur la surface. Cette corrosion peut amener à un déchaussement des grains et à la destruction catastrophique du métal (Fig. 1).

Ces conditions de corrosion intergranulaire sont susceptibles d'être reproduites et étudiées en laboratoire. Cependant, d'autres tests chimiques et électrochimiques ont été mis au point pour étudier différents paramètres corrélant les aspects structuraux et chimiques des joints de grains et des interphases.

On pourra se reporter à des ouvrages généraux [1-6] ou spécialisés [7-10] sur la corrosion intergranulaire. Pour les études plus fondamentales, les citations sont données dans le texte.

II. Facteurs de la corrosion intergranulaire.

Les phénomènes de corrosion localisée sont le plus souvent liés à des imperfections structurales et/ou chimiques des matériaux. Ces processus se produisent sur les défauts de la matrice cristalline :

- dislocations,
- joints de grains,
- interphases de type austéno-ferritique ou de type composites à matrice métallique (ex : matrices avec siliciures de nickel en fibres).

De ce fait, on met en cause les facteurs physico-chimiques des défauts structuraux :

- structure atomique et composition chimique en volume,

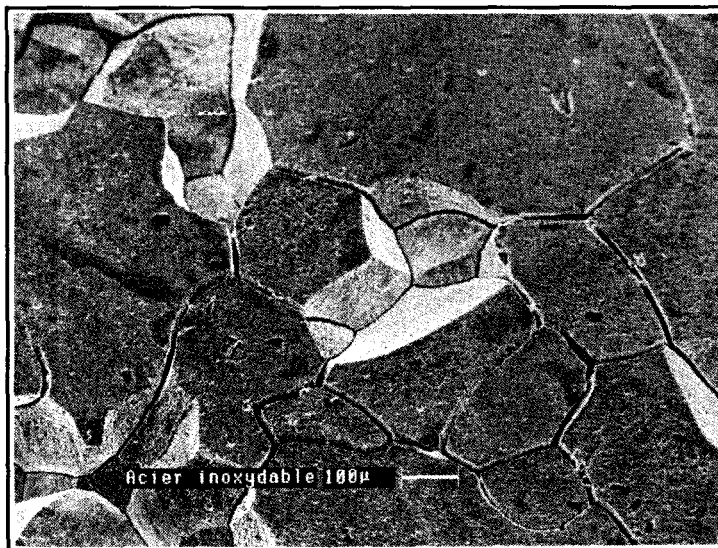


Figure 1. Cas de corrosion intergranulaire sévère sur un acier au manganèse sensibilisé par traitement thermique

- ségrégation d'impuretés,
- phase bidimensionnelle.

Il est essentiel de remarquer que la corrosion aqueuse est un processus qui ne concerne que la surface et pas les propriétés de volume. Il ne faut donc considérer que la réactivité de l'émergence des joints de grains et interphases à l'interface métal-solution.

Trois processus sont à prendre en compte :

- la *création de la double couche chimique ou électrochimique* à la surface du métal. Pratiquement dans tous les cas se forme en outre une couche barrière : film de corrosion ;
- l'*amorçage ou nucléation de la corrosion intergranulaire* qui est contrôlée par le film de corrosion et par la réactivité de la structure atomique. Par exemple, les sites actifs de dissolution et leur distribution sont déterminés par des facteurs métallurgiques et par l'homogénéité chimique de la surface ;
- la *croissance ou propagation* qui nécessite la reproductibilité de l'étape précédente mais qui est aussi influencée par les facteurs cinétiques tels que la formation d'un film de corrosion, la diffusion des espèces réactives, la passivité et la polarisation.

III. Tests de corrosion intergranulaire.

Les études de corrosion intergranulaire sont divisées en deux catégories :

- les matériaux sont testés dans leur *propre environnement* afin d'apprécier leur susceptibilité à cette forme d'attaque ;

- pour des études plus fondamentales, des *tests généraux et spécifiques* sont développés qui fourniront de meilleures corrélations avec les propriétés intrinsèques. Mais chaque nouvel environnement au matériau doit être étudié spécifiquement et souvent empiriquement. On doit souligner que les échantillons conventionnels donnent des informations macroscopiques et ne révèlent pas les détails des causes et mécanismes du processus de corrosion.

La plupart des recherches sont effectuées sur des échantillons polycristallins. Cependant des bicristaux peuvent être élaborés avec des structures atomiques contrôlées. Des informations quantitatives sur la corrosion intergranulaire sont obtenues par microscopie électronique (à balayage, à transmission et analytique) pour l'amorçage et le développement de la corrosion. Des espoirs se fondent en outre sur les microscopies à champ proche, électronique à haute résolution, et par analyse de surface localisée, spectrométrie des électrons Auger (AES), spectrométrie des photoélectrons (ESCA) et spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS).

Différents tests d'attaques des joints de grains sont utilisés :

- attaque en atmosphère gazeuse sèche ou humide à haute température qui fait l'objet d'un autre chapitre de cet ouvrage ;
- attaque en corrosion libre (dite parfois improprement chimique) : l'échantillon plongé dans un réactif prend un potentiel d'abandon (appelé potentiel de corrosion ou de dissolution) par rapport à la solution ; ce potentiel est en fait un potentiel moyen car il dépend, entre autres, de l'orientation des grains. Le mécanisme fait intervenir l'adsorption d'espèces sur les surfaces cristallines produisant un effet de blocage différent suivant les plans cristallins émergeant en surface. En conséquence les plans denses sont alors en général révélés.
- attaque électrochimique où le courant ou le potentiel est judicieusement imposé dans des milieux soit basiques, soit neutres, soit acides ; ce type d'attaque provoque une dissolution des joints de grains ; il en résulte un sillon intergranulaire dont le faciès dépend de l'équilibre vectoriel des vitesses de dissolution (cf. plus loin).

III.1 Attaque chimique.

Ce type d'attaque intergranulaire (en corrosion libre) par des réactifs spécifiques a été et est très largement utilisée en métallographie pour révéler les joints de grains (Fig. 2), les émergences de dislocations, les phases présentes mais sans aspects quantitatifs [8].

Les tests habituels de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables sensibilisés sont tous basés sur le maintien des échantillons dans des solutions agressives de composition donnée (Tests de Huet, Monypenny, Strauss, Joshi, Streicher ...). Ils sont décrits dans un autre chapitre.

Par ailleurs, dans les laboratoires se sont développées des études d'agents agressifs spécifiques pour étudier le lien existant entre la corrosion intergranulaire avec les ségrégations d'impuretés et la structure atomique. Dans cet esprit, on peut citer les travaux de Cabrera pour révéler les défauts sur la surface plane de cristaux, en particulier le sens physique de l'attaque des dislocations coins [11] et de Schaarwächter pour étudier les énergies de déformation élastique [12]. L'acide

picrique permet de différencier les aciers ségrégués en manganèse [13]. L'acide oxalique est utilisé pour révéler les ségrégations en soufre [14].

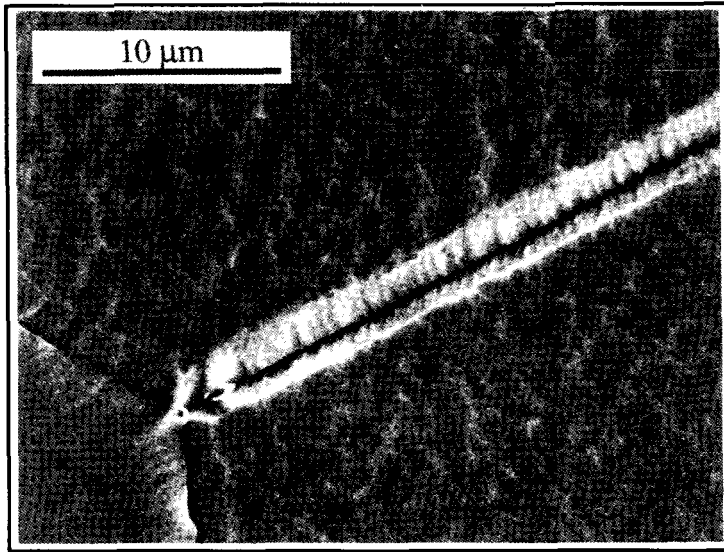


Figure 2. Structure du molybdène révélé par attaque métallographique des joints de grains (d'après Uran L.)

III.2 Attaque électrochimique.

Des études potentiocinétique, potentiostatique, galvanostatique et d'impédance complexe sont largement développées pour une approche plus rigoureuse des paramètres de dissolution. Le contrôle du potentiel, du courant et de la quantité d'électricité permet un contrôle de la dissolution. La sensibilité de la méthode électrochimique est très grande et permet des attaques sélectives des phases, des émergences de joints de grains et de dislocations.

Pour la corrosion intergranulaire, l'attaque est faite en milieu acide dans le domaine des potentiels transpassifs [15, 16]. La corrosion se développe sous forme d'un sillon d'attaque (Fig. 3). Ce sillon a une section triangulaire parfaite (Fig. 4). La largeur L , la hauteur H et l'angle d'ouverture sont mesurés en microscopie électronique à balayage. Par application de la loi de dissolution de Faraday, il est possible, connaissant le courant de dissolution uniforme de calculer le courant de joint par la relation :

$$\frac{I_J}{I_S} = \left(\sin \frac{\alpha}{2} \right)^{-1}$$

dans le cas d'une dissolution isotrope (Fig. 5a)

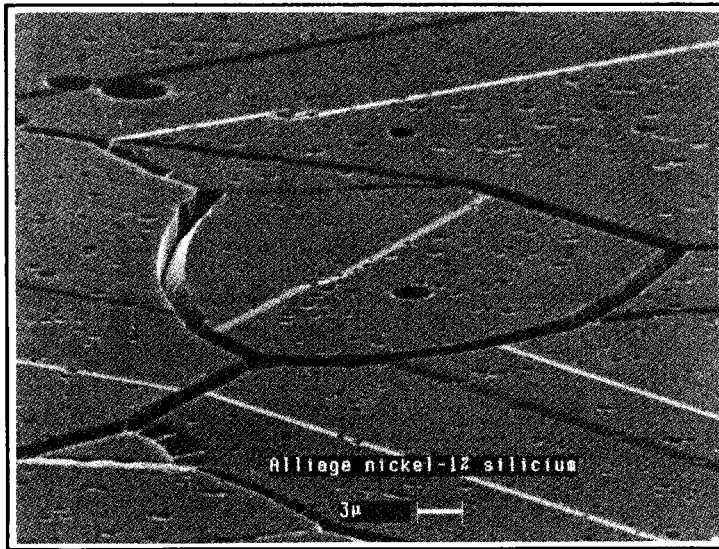


Figure 3. Vue générale en microscopie électronique à balayage d'une surface après corrosion intergranulaire (contrôlée par électrochimie)

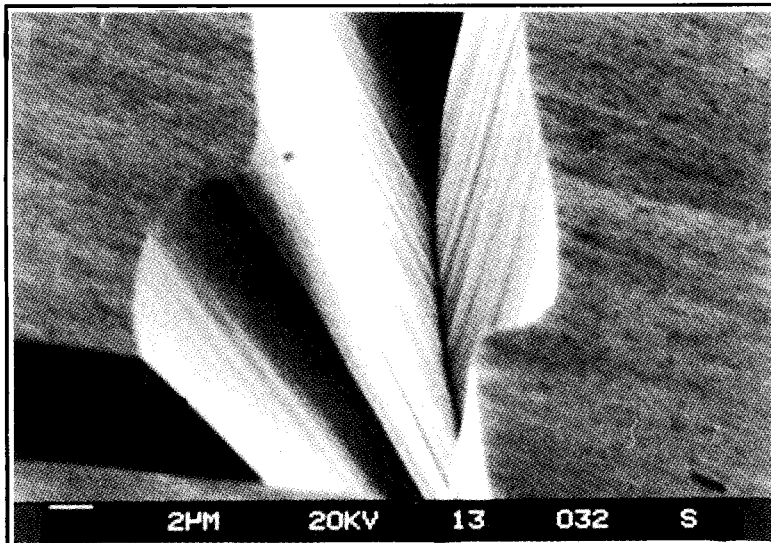


figure 4. Observation en microscopie électronique en balayage d'un sillon de corrosion intergranulaire sur un acier inoxydable (attaque électrochimique) [Beaunier L., CNRS, UPR 15, PLE]

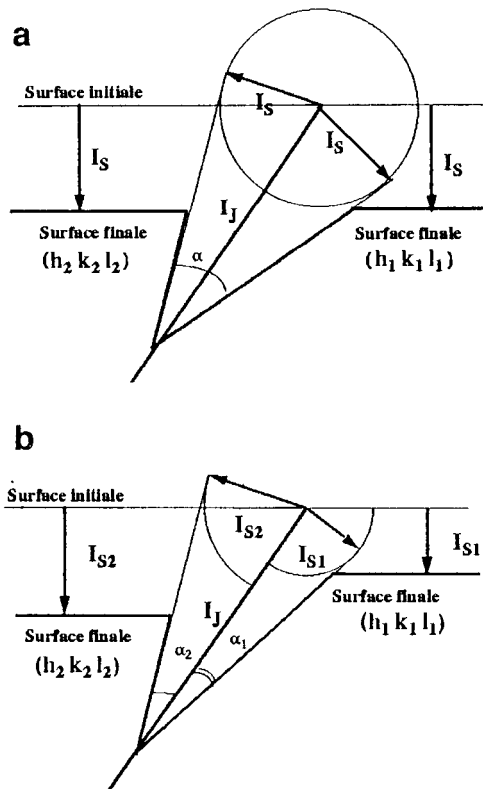
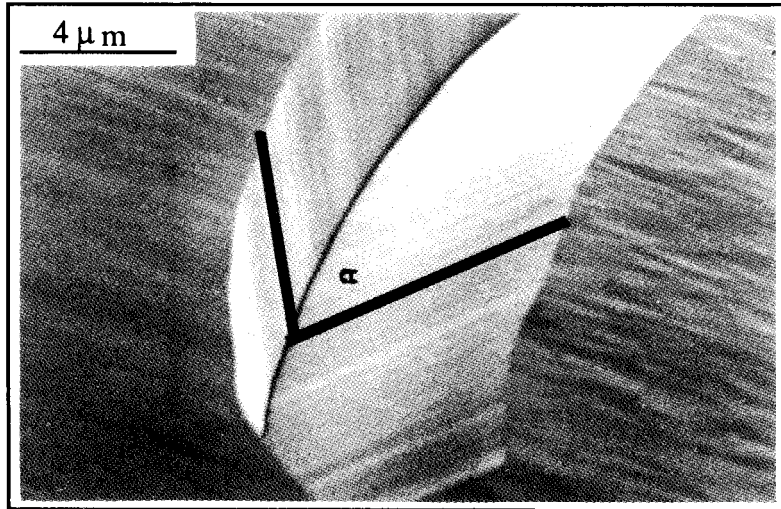


Figure 5. Modèle de dissolution électrochimique [15, 16] : (a) : dissolution isotrope - (b) : dissolution anisotrope

Une formule équivalente peut être utilisée dans le cas d'une dissolution anisotrope (dissymétrique) (Fig. 5b).

Cette méthode a permis de caractériser les effets structuraux et/ou chimiques de la matrice. Ainsi, elle a permis d'étudier les effets de ségrégations dans le cas du soufre dans le nickel [17].

En effet, l'épaisseur dissoute est :

$$d = \frac{M \cdot I_s \cdot t}{z \cdot F \cdot \rho}$$

où I_s est la densité de courant de surface, t le temps d'attaque, M la masse atomique du métal, z la valence, ρ la masse volumique et F le Faraday. Par différentes hypothèses sur le joint de grains (densité volumique) il est possible du point de vue quantitatif de déterminer certaines caractéristiques physico-chimiques des joints de grains (volume atomique, composition).

En utilisant une approche simplement qualitative, plusieurs auteurs ont appliqué la méthode électrochimique pour étudier les effets de matrice, de ségrégation, de structure et de dislocations [15-17, 19-23].

Le potentiel d'attaque peut être imposé par un potentiostat ou par un couple redox du milieu d'attaque (Fig. 6).

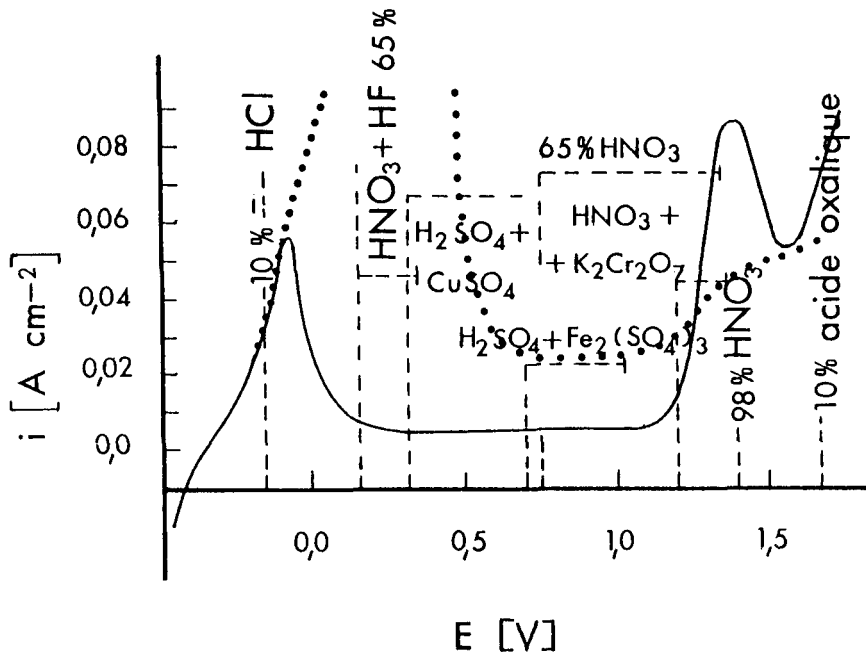


Figure 6. Zones d'utilisation de différents tests de dissolution pour un acier inoxydable et pour un joint de grains sensibilisé (pointillés), d'après [9]

IV. Les facteurs de la corrosion intergranulaire.

Schématiquement, nous sommes en présence d'une interface matériau-milieu comportant :

- le métal que l'on peut décrire par : sa structure cristallographique, sa composition chimique, les défauts de structure dont les joints de grains
- la "surface" caractérisée par : la répartition des électrons, la structure des défauts émergents (marches et coins atomiques, joints de grains...), la réactivité chimique et électrochimique, le film de corrosion et ses propriétés mécaniques, de diffusion chimique et de conduction électrique, la double couche électrochimique, les propriétés des sites de nucléation ;
- le milieu d'attaque, sa composition, ses propriétés redox, les composantes électrochimiques : potentiel et différentiel cathodique-anodique.

Le tout peut se résumer par une énergie de l'atome à la surface du métal, une énergie de l'intermédiaire de réaction à la surface, l'énergie d'équilibre finale en solution. C'est la différence énergétique de ces trois états qui explique les différences de corrosion dans les joints de grains. La nucléation de la corrosion intergranulaire est contrôlée par la "surface". Les sites actifs de dissolution et leur distribution sont déterminés par les facteurs métallurgiques et l'homogénéité chimique et mécanique de la surface.

La croissance ou propagation de la corrosion intergranulaire nécessite la reproductibilité dans le temps de l'étape précédente. Elle est influencée par la formation d'un film de corrosion en surface et aux joints de grains qui fixe les facteurs cinétiques de dissolution (polarisation, diffusion des espèces réactives, sites de nucléation).

IV.1 Propriétés électriques.

De nombreux auteurs ont étudié les propriétés électriques des joints de grains mais jamais en relation avec le processus de dissolution. Il a été montré que les joints de grains ont une influence sur la résistivité du matériau : ils constituent des barrières électroniques. Ainsi, la résistivité des joints de grains est différente de celle de la matrice et induit des accidents à l'émergence sur la surface [23]. Le facteur moteur est la variation de densité de charge en surface qui affecte directement la tension superficielle [24]. L'extraction des électrons est caractérisée par le travail de sortie [25], proportionnel à la vitesse de dissolution. Le potentiel de charge nulle est mesuré en impédance électrochimique par le potentiel de charge nulle (capacité de la double couche). Les surfaces théoriques sont décrites par le "jellium" qui est la répartition des nuages d'électrons à la surface. La dissolution est modifiée non seulement par effet chimique mais aussi par la configuration électronique. Par exemple des études de polarisation potentiostatique montrent que la transition de l'état actif à l'état passif est modifiée suivant que la bande d d'un alliage Cu-Ni-Zn est plus ou moins remplie [26]. Cet effet peut être mis en cause dans certains cas de ségrégation intergranulaire, par exemple dans les alliages Ni-Si [27].

IV.2 Propriétés chimiques.

Les différences de propriétés thermodynamiques des surfaces métalliques entraînent des effets importants sur la corrosion de celles-ci. Le même phénomène est vrai aux joints de grains. Par exemple, l'augmentation de la teneur en chrome ou en nickel augmente la corrosion intergranulaire des alliages base nickel [21]. La réactivité du nickel est accélérée par le carbone, le soufre, le silicium, le tellure. La nature des éléments de matrice gouverne la susceptibilité à la corrosion uniforme mais aussi celle de la réactivité des joints de grains. De plus, il faut considérer qu'il y a toujours des "impuretés" volontaires ou involontaires, plus ou moins réactives, qui modifient le comportement de l'alliage. Celles-ci peuvent interagir avec les défauts tels que dislocations ou joints de grains. Tout traitement thermique produit une ségrégation plus ou moins importante. On peut même aboutir à la formation de phase bidimensionnelle dans le plan des joints de grains avant précipitation tridimensionnelle. On peut donc avoir des couplages galvaniques et formation de piles locales, comme dans le cas des aciers austéno-ferritiques et des intermétalliques.

La corrosion intergranulaire peut être modifiée par implantation d'ions (Kr, N, Ne, C, Mo, Cu, Ni ...) ou par irradiation nucléaire par exemple.

IV.3 Propriétés électrochimiques.

De façon macroscopique un métal M au contact d'une solution prend un potentiel d'équilibre φ_{eq}^M et la solution un potentiel φ^S . Si on modifie ce potentiel par une surtension η on a une différence de potentiel métal-solution :

$$\varphi^M - \varphi^S = \varphi_{eq}^M - \varphi^S + \eta$$

ou encore

$$E = E_{eq} + \eta$$

état de non-équilibre en présence d'un agent oxydant.

Aux joints de grains, de par les facteurs structuraux chimiques et électriques, la thermodynamique des atomes est modifiée. Il en résulte une modification de la surtension locale. Plus précisément, pour une réaction de dissolution, nous avons :

$$\Delta G = \sum n_i \mu_i - \sum n_f \mu_f$$

où μ est le potentiel chimique dans l'état initial (i) et dans l'état final (f); l'énergie électrique de l'atome ou du défaut est $zF\eta$; l'énergie libre électrochimique est alors :

$$\Delta G = - z F \eta$$

où F est le Faraday et z le nombre d'électrons échangés.

Si on définit le potentiel électrochimique par :

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z F \eta$$

le changement d'énergie électrochimique est :

$$\overline{\Delta G} = \Delta G + \sum (nzF \eta)_i - \sum (nzF \eta)_f$$

Le travail électrique est donc $zF\Delta\eta$ où $\Delta\eta$ est la variation du potentiel à travers la double couche. La valeur de $\Delta\Gamma$ est différente au niveau des joints de grains. Si l'excès d'énergie libre aux joints de grains est $\Delta\eta_j$:

$$\Delta G = -zF\Delta\eta - \Delta\eta_j$$

Si l'on considère un joint de grains d'épaisseur $5a$ (a est la distance interatomique), la dissolution pour une mole crée une attaque de volume Na^3 où N est le nombre d'Avogadro [29]. Les deux surfaces de l'attaque sont $Na^2/5$ et si l'énergie interfaciale est γ

$$\Delta G = -zF\Delta\eta - \Delta\eta_j + \frac{2}{5} Na^2 \gamma$$

De façon plus macroscopique, il faut considérer que le processus de corrosion intergranulaire est gouverné par la formation d'un film de corrosion. Les propriétés de celui-ci sont différentes en activité, en passivité et transpassivité ; la composition de l'alliage et de la solution déterminent ces propriétés.

En électrochimie, le courant d'équilibre est :

$$i_0 = zF K a H$$

où
$$K = f \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right)$$

et a est la concentration de défauts, H la concentration des espèces réactives (réactivité), f la fréquence de vibration du complexe activé (intermédiaire de réaction), k la constante de Boltzmann.

Le courant réel à un potentiel éloigné du potentiel d'équilibre est :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\alpha z F \eta}{RT}\right)$$

où α est la proportion de la réaction anodique par rapport à la réaction cathodique ($\alpha = 1$, loin du potentiel d'équilibre).

$$\eta^{TC} = \frac{2,303 \cdot RT}{\alpha z F} \log \frac{i}{i_0} = b \cdot \log \frac{i}{i_0}$$

η^{TC} est la surtension de transfert de charge et b le coefficient de Tafel couramment mesuré pour définir les variations de réactivité électrochimique.

On peut réécrire la formule du courant sous la forme

$$i = zFK \frac{kT}{h} \exp - \frac{\Delta G_f}{kT} \exp \frac{\Delta G_d}{kT} \exp b \eta$$

K est proportionnel au nombre de sites actifs de dissolution, ΔG_f leur énergie de formation, ΔG_d l'énergie de dissolution ; une équation identique est développée au niveau des joints de grains. On peut, en faisant varier la température et le potentiel, déterminer le nombre de sites actifs de dissolution et l'énergie de ceux-ci [15, 16, 30].

Nous avons souligné qu'il fallait tenir compte du film de corrosion. Nous ne développerons pas ici ce paramètre important [31]. Nous pouvons cependant préciser que ce film est constitué d'oxydes, d'hydroxydes, de sulfates, de chlorures. La transmission des ions de la solution vers le métal et des produits de corrosion du métal vers la solution se fait par diffusion de lacunes anioniques et cationiques. En particulier, c'est la condensation de lacunes cationiques à l'émergence des défauts du métal qui entraîne une réactivité différente, donc un phénomène de corrosion intergranulaire. Si l'on accroît le potentiel, on fournit une énergie suffisante pour éjecter de plus en plus de cations du film, ce qui produit une condensation des lacunes cationiques à la surface du métal et une "rupture" du film d'où la dissolution localisée.

IV.4 Propriétés structurales.

Dans un matériau polycristallin, l'importance de la corrosion intergranulaire varie avec l'orientation relative des grains adjacents et la position du plan de joint dans ce double repère. Les joints de grains sont représentés par différents types de modèles (voir chapitre correspondant) qui décrivent l'interface en termes de position des atomes et d'état énergétique. Il est en effet plus facile de "dissoudre" un atome en état d'énergie élevée. Cependant, il est plus aisé de corréler l'importance de la corrosion intergranulaire à la désorientation des grains et à la densité atomique du joint de grains décrit en unités structurales de coïncidence ou de non coïncidence.

A l'aide d'exemples, nous illustrons l'influence de la désorientation sur la largeur et/ou la profondeur de l'attaque intergranulaire :

- figure 7 : bicristaux d'aluminium d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$; attaque dans l'eau pressurisée,
- figure 8 : bicristaux d'aluminium d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$; attaque dans l'acide chlorhydrique,
- figure 9 : joints de grains de différentes compacités d'un alliage Cu-9%Al ; attaque dans un réactif métallographique.

Dans les trois cas, il s'agit d'une corrosion libre. La figure 10 reporte l'évolution de la profondeur d'attaque de bicristaux d'acier inoxydable d'axe de flexion $\langle 100 \rangle$ en fonction de la position de symétrie ou d'assymétrie du plan de joint et de la désorientation des cristaux. Cette étude a été faite par contrôle électrochimique en bain sulfurique. Dans ce cas, il a pu être établi une bonne corrélation entre l'importance de la corrosion et la nature des sites actifs de dissolution dans le joint de grain (Fig. 11) (chaque atome est décrit par sa coordinence). On a montré ainsi que par rapport à la structure cubique à faces centrées, les atomes en surcoordinence se dissolvent plus rapidement que ceux en souscoordinence.

Il est bien évident que l'état de ségrégation d'impureté joue un rôle supplémentaire. Ainsi, l'étude de joints de macles cohérents et incohérents [32] et de joints de grains de différentes compacités [33], dans du nickel de haute pureté, a apporté une contribution importante ; la corrosion intergranulaire n'existe que si le métal n'est pas de très haute pureté.

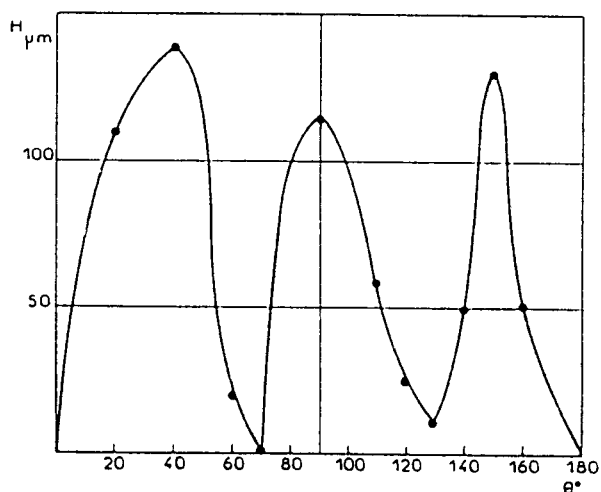


Figure 7. Influence de la désorientation sur la profondeur d'attaque pour des bicristaux d'aluminium d'axe de flexion $\langle 110 \rangle$ après maintien dans l'eau pressurisée à 150°C, d'après [34]

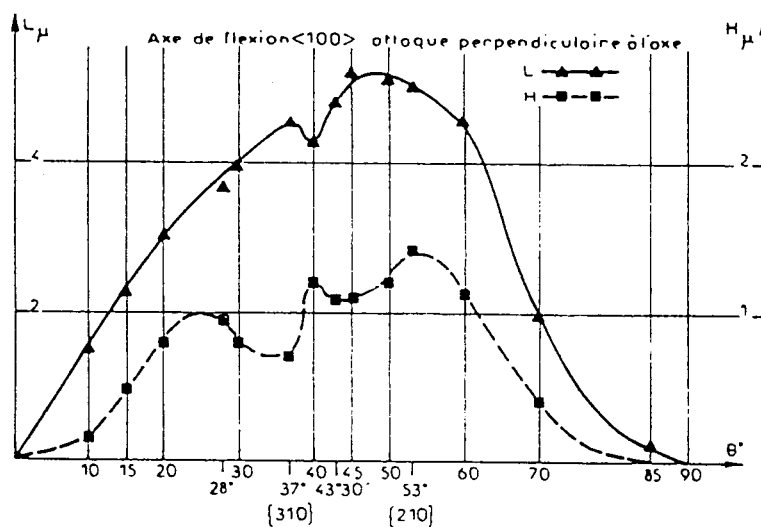


Figure 8. Evolution de la largeur des sillons d'attaque (290h. - HCl 10%) en fonction de la désorientation de bicristaux de flexion d'aluminium, d'après [35]

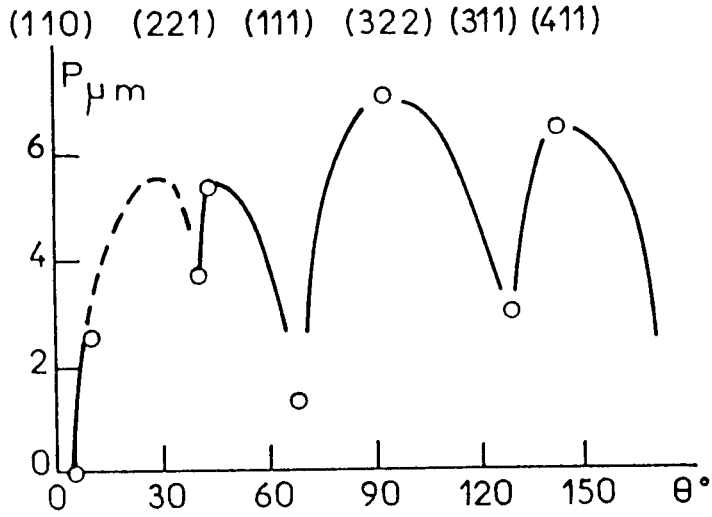


Figure 9. Relation entre la profondeur de corrosion et l'angle de flexion de bicristaux Cu-9%Al. Attaque par le réactif de Livingston (d'après [36])

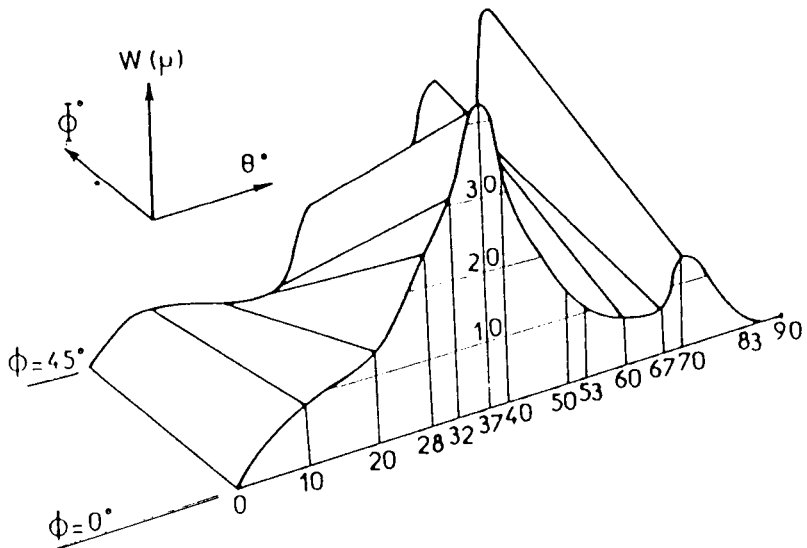


Figure 10. Dépendance de la profondeur d'attaque électrochimique en milieu H_2SO_4 2N avec la désorientation ($0-90^\circ$) et l'asymétrie ($0-45^\circ$) pour des bicristaux de flexion en acier inoxydable [15, 27]

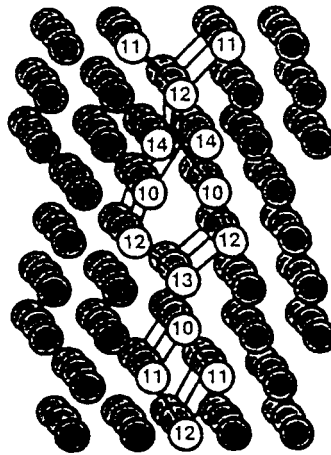


Figure 11. Modèle géométrique d'un joint de grain. Les numéros correspondent à la coordinnence des atomes actifs en sites de dissolution [16]

V. Conclusion.

Les joints de grains d'un matériau monophasé sont caractérisés par une structure et éventuellement par une composition différente de celles du reste de la matrice. A ce titre, ils sont sensibles à une attaque localisée qui se matérialise par un sillon intergranulaire plus ou moins profond suivant les conditions de maintien dans le milieu réactif. D'un point de vue fondamental, il est pratiquement impossible de séparer l'influence de la structure atomique d'un joint de grain de celle de la ségrégation qui y est associée sur la corrosion intergranulaire (hors précipitation) (CIGHP) ; il semble toutefois que l'effet chimique soit plus important que l'effet de structure ; d'ailleurs un métal ou un alliage pur ne présente que peu ou pas un tel phénomène de corrosion intergranulaire. Ce qui a été décrit pour des joints de grains, donc pour des interfaces, pourrait être élargi à des joints d'interphases (comme ceux des aciers inoxydables austéno-ferritiques par exemple) ; le phénomène se complique du fait que la structure et la composition des phases en présence ne sont pas les mêmes de part et d'autre du joint.

Références

- [1] EVANS U.R. et ARNOLD E., The corrosion and oxidation of metals, London (1960)
- [2] VETTER K.J., Electrochemical kinetics, Academic Press, New-York (1967)
- [3] UHLIG H.H., Corrosion and corrosion control, Ed. J. Wiley, (1971)
- [4] Corrosion et protection des métaux, Ecole d'Eté du CNRS, Les Houches (26 Sept.-4 Oct. 1981) Editions du CNRS, Toulouse (1982)

- [5] WEST J.M., Basic corrosion and oxidation, Ellis Harwood Publisher, (1980)
- [6] Corrosion and its control, Pub. NACE, Houston, Texas (1971)
- [7] EVANS U.R., Localized corrosion, conference NACE, Houston, Texas (1971)
- [8] Intergranular corrosion of stainless steels, Edt. Steigerwald R.F., ASTM, Philadelphia (1977)
- [9] CIHAL V., Intergranular corrosion of steels and alloys, Elsevier (1984)
- [10] Les aciers inoxydables, Lacombe P., Baroux B., Béranger G. Edts, Les Editions de Physique, Les Ulis (1990)
- [11] CABRERA N., *J. Chem. Phys.* **53** (1956) 675
- [12] SCHAARWÄCHTER W., *Phys. Stat. Sol.* **12** (1965) 375
- [13] KRAHE P.R., GUTTMANN M., *Metallography* **7** (1974) 5
- [14] PICHARD C., Doctorat Paris VI (1976)
- [15] BEAUNIER L., FROMENT M., VIGNAUD C., *Electrochem. Acta*, **25** (1980) 1239
- [16] BEAUNIER L., FROMENT M., VIGNAUD C., *J. Electroanal. Chem.*, **119** (1981) 125
- [17] BEAUNIER L., CHEFI C., LARERE A., VIGNAUD C., *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **7** (1982) 171
- [18] STREICHER M.A., *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 161
- [19] AUST K.T., *Trans. AIME* **245** (1969) 2117
- [20] PALMUMBO C., AUST K.T., *Scripta Met.* **22** (1988) 847
- [21] PALMUMBO C., AUST K.T., *Acta Met.* **38**, 11 (1990) 2343
- [22] NANEV C., DICHEVA K., *Acta Physico Hungaria* **57** (1985) 271
- [23] STEIN D.F., JOHNSON W.C., WHITE C.L., *Canad. Metal. Quaterly*, **13** (1974) 79
- [24] STARK J.P., MARCUS H.L., *Metal. Trans.* **8A-BA** (1977) 1423
- [25] LATANISION R.M., MAC MILLAN N.H., LE R.C., *Canad. Sci.* **13** (1973) 387
- [26] MANSFELD F., UHLIG H.H., *Corros. Sci.* **9** (1969) 377
- [27] BEAUNIER L., Thèse de Doctorat Paris VI (1979)
- [28] BEAUNIER L., FROMENT M., LEPOUTRE D., VIGNAUD C., *Mét. Cor. Ind.* n°625 (1977) 283
- [29] WEST J.M., Basic corrosion and oxidation, Ellis Harwood Publisher (England) (1980) 72
- [30] BEAUNIER L., dans Structures et propriétés des joints intergranulaires, Journal de Physique , Colloque n°6 Sup. Fasc. 12 T43 (1982) p 271
- [31] MACDONALD D.D., *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 3434
- [32] BOUCHET D., PRIESTER L., *Scripta Met.* **21** (1987) 475
- [33] PALUMBO C., AUST K.T., *Acta Met.*, **38**, (1990) 2343
- [34] BOOS J.Y., Thèse, Saint Etienne (1971)
- [35] VIGNAUD C., Thèse d'Université Paris VI (1973)
- [36] YAMASHITA M., MIMAKI T., HASHIMOTO S., MIURA S., *Scripta Met.*, **22** (1988) 1087

B - Corrosion intergranulaire liée à la précipitation d'une seconde phase

G. Béranger, J.-C. Charbonnier et V. Cíhal

I. Introduction.

Dans de nombreux cas, la corrosion intergranulaire est plutôt liée à la précipitation d'une (ou plusieurs) phase(s) aux joints de grains, carbures de chrome ou composés intermétalliques par exemple. Il résulte de cette précipitation une modification locale de la composition ainsi que l'existence de piles électrochimiques qui peuvent parfois impliquer plus de deux électrodes ; ces piles sont en général très actives. Nous allons dans cette partie illustrer ce type de corrosion par plusieurs exemples dont nous décrirons les phénomènes élémentaires ainsi que les remèdes métallurgiques qui peuvent être apportés.

II. Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables à l'état sensibilisé.

Même si les aciers inoxydables passivables résistent bien à la corrosion uniforme, voire à la corrosion par piqûres, ils peuvent effectivement présenter une forte sensibilité à une attaque localisée le long des joints de grains dans certains milieux corrosifs : ce type d'attaque est appelé corrosion intergranulaire (CIG) (Fig. 1). Diverses causes peuvent être à l'origine de cette attaque ; nous nous intéresserons ici à la corrosion intergranulaire la plus fréquemment observée qui est due à l'état sensibilisé de l'acier ; cet état est caractérisé par la formation, contrôlée par la diffusion, de composés riches en chrome, ce qui entraîne un appauvrissement en cet élément de la matrice située de part et d'autre du joint. Toutefois, un tel état ne provoque pas nécessairement une attaque ; suivant le milieu en contact de l'acier, il y a ou non corrosion intergranulaire ; cela illustre bien le fait que la sensibilité à la corrosion est impérativement à associer à un couple matériau-milieu. Un autre phénomène d'attaque intergranulaire peut résulter de la ségrégation d'éléments solutés (P ou Si par exemple) dans les joints de grains ; cette forme d'attaque d'un acier à l'état hyperefflué (cas des aciers inoxydables austénitiques) est moins

fréquemment observée en service ; elle n'est rencontrée que dans des milieux très oxydants ; elle est décrite dans la partie A.

Sur le plan historique, signalons que les premières observations et études sur la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables ont été réalisées par Hatfield en 1926 ; c'était dans le cas d'un récipient, en acier, contenant de l'acide sulfurique et du sulfate de cuivre ; c'est à l'occasion du choix des aciers résistant correctement à ces conditions d'emploi que furent réalisés les premiers essais de sélection en milieu sulfo-cuprique. Quelques années plus tard (1930), plusieurs auteurs, dont Strauss, fournissaient une explication de l'attaque intergranulaire impliquant une déchromisation au voisinage des joints associée à la précipitation des carbures mixtes $(Fe_{1-x}, Cr_x)_{23}C_6$. Notons qu'à cette époque les aciers étaient très riches en carbone, donc particulièrement sensibles à cette précipitation, et ainsi, à cette attaque localisée. D'autres travaux de sélection d'aciers amenèrent d'autres auteurs, à la même époque, à proposer des procédures différentes d'essais ; parmi ces auteurs on retrouve Huey et Warren dont les noms restent, comme celui de Strauss, attachés aux tests de corrosion intergranulaire. La description des mécanismes s'est peu à peu précisée grâce notamment à l'apport des techniques d'extraction de précipités, par dissolution sélective, ce qui permit de caractériser la nature, la forme et les sites de précipitation des carbures.



Figure 1. Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable sensibilisé

II.1 Cas des aciers inoxydables austénitiques.

Les courbes de polarisation intensité-potentiel tracées sur des alliages Fe-Cr-Ni à différentes teneurs en chrome montrent clairement le rôle du chrome sur l'intensité critique du pic d'activité, sur l'intensité et la longueur du palier de passivité (Fig. 2) : plus la teneur en chrome est grande, plus la passivité est stable. Or, un acier inoxydable austénitique à l'état sensibilisé est caractérisé par la précipitation intergranulaire du carbure Cr_{23}C_6 (Fig. 3). Ce carbure, très riche en chrome, a appauvri la zone voisine en cet élément (Fig. 4). Le système comporte alors trois zones distinctes qui vont donner lieu à trois électrodes, donc à un système électrochimique actif (Fig. 5):

- le carbure de chrome à un potentiel noble donc cathodique (*domaine I*)
- la zone déchromée dont la passivité n'est plus stable et qui adopte un potentiel anodique (*domaine II*)
- le coeur des grains de l'austénite dont la teneur en chrome n'a pas été modifiée qui correspond à la matrice à l'état hypotempéré (*domaine III*)

Il en résulte que la zone déchromée s'attaque suivant les caractéristiques physicochimiques du milieu environnant qui vont imposer le potentiel de travail ; on voit de suite qu'il peut y avoir risque de corrosion intergranulaire . Cette attaque résulte de la modification locale de composition de l'acier.

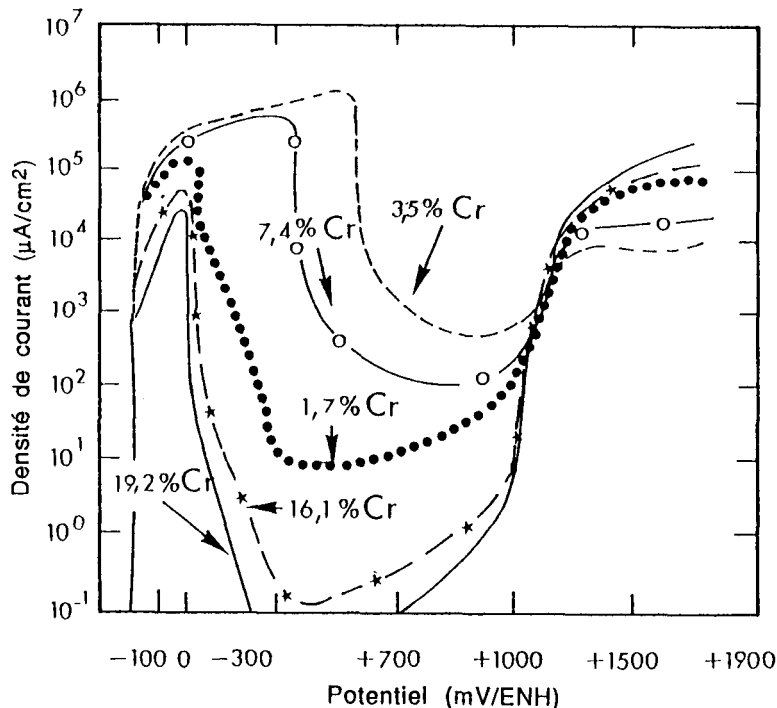


Figure 2. Rôle de la teneur en chrome d'aciers inoxydables Fe-Cr-Ni sur les caractéristiques des courbes de polarisation anodique (d'après Osozawa et Engell)

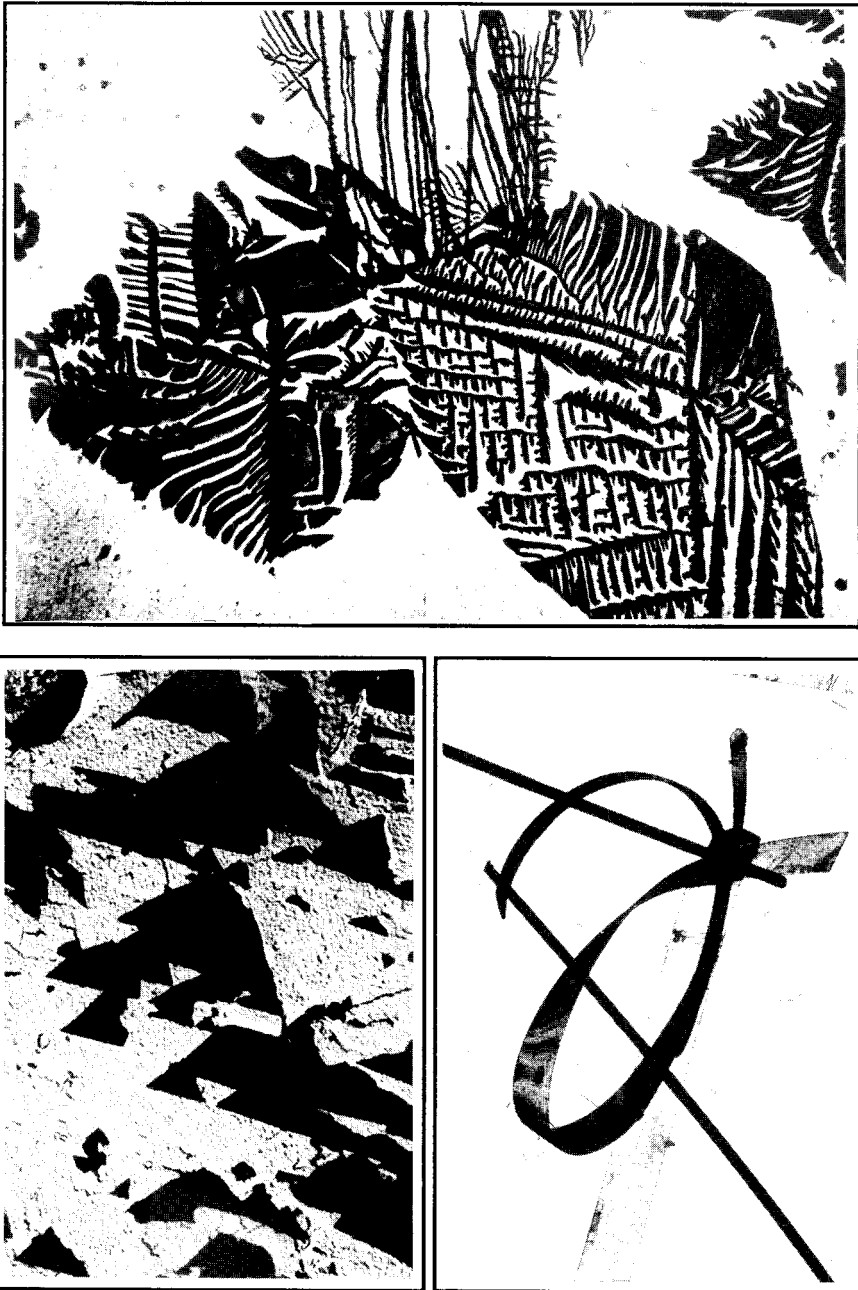


Figure 3. Carbures de chrome Cr_{23}C_6 précipités dans des joints de grains d'acier inoxydable austénitique sensibilisé. Répliques extractives (d'après Henry G. et Plateau J.).

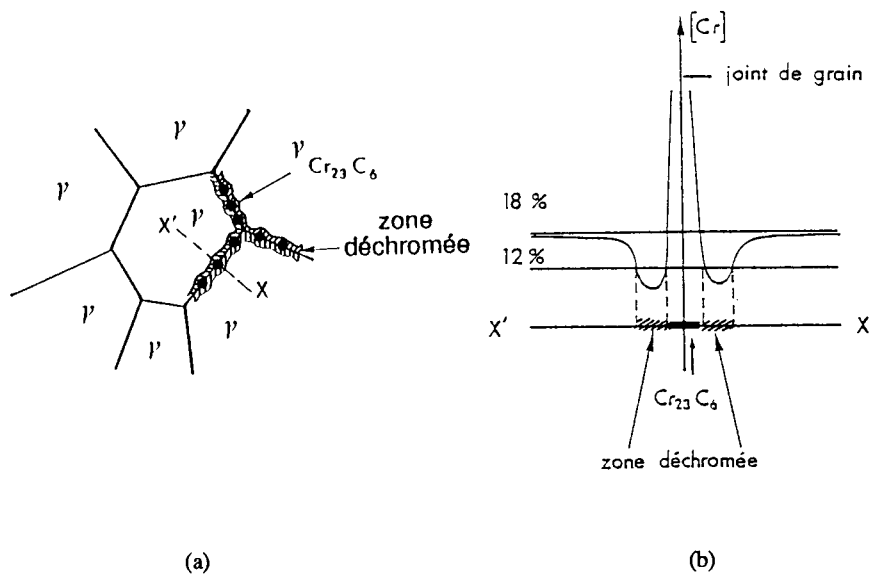


Figure 4. Phénomène de déchromisation de la zone voisine du joint de grain, résultant de la précipitation du carbure de chrome

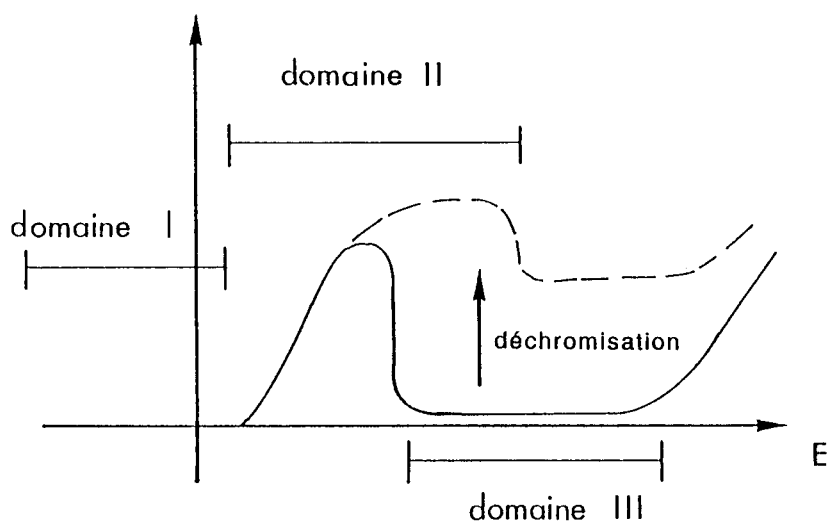


Figure 5. Comparaison des courbes de polarisation de l'acier hypertrempe (trait plein) et de l'acier sensibilisé (trait pointillé)

Sur le plan métallurgique, le traitement thermique-type de sensibilisation de l'acier est représenté sur la figure 6. Le domaine de température où se produit la précipitation de carbures de chrome est pour les nuances austénitiques compris entre 500 et 800°C. Cette précipitation peut résulter d'un refroidissement lent à partir d'un traitement à haute température (1050 à 1200°C) de mise en solution des carbures ou d'un maintien plus ou moins prolongé dans ce domaine critique de température (500-800°C), ultérieurement à l'hypertrempe. Ce maintien peut intervenir lors d'une opération de soudage ; en effet, de part et d'autre du cordon de soudure, il y a un profil thermique (Fig. 7) ; une zone de la pièce située à une certaine distance du cordon est placée dans ce domaine de température ; elle est le siège de la précipitation de carbures. Le fait que l'attaque (CIG) en pratique ait lieu à une certaine distance de ce cordon est révélateur du mécanisme décrit. (Fig. 7). Notons qu'une température d'utilisation de l'acier anormalement élevée provoquera le même effet ; ceci est observé dans le cas de tubes d'échangeurs thermiques ou de gaines de thermoplongeurs entartrés ; le tartre, isolant thermique, impose pour satisfaire la température de consigne, une température de travail bien trop élevée.

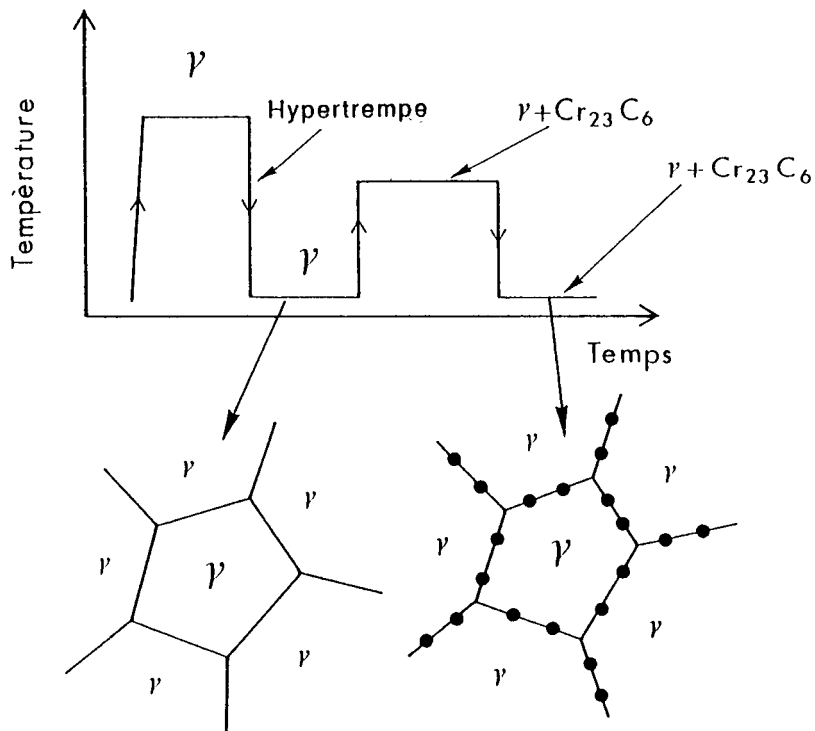


Figure 6. Traitement thermique-type de sensibilisation d'un acier inoxydable austénitique.

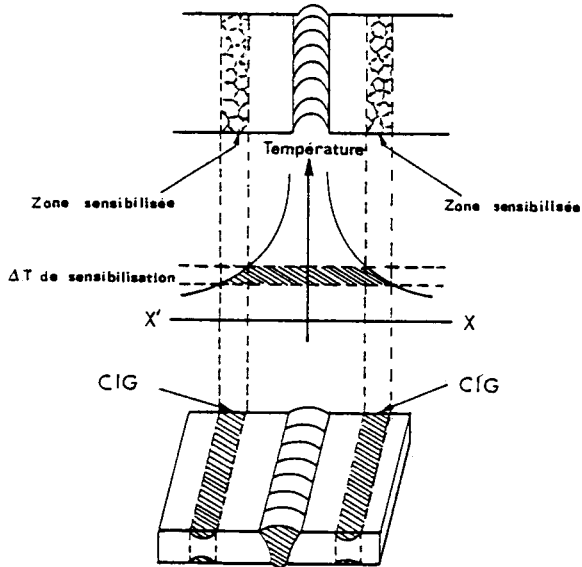


Figure 7. Localisation de la sensibilisation d'un acier inoxydable austénitique lors du soudage.

Il convient sur le plan métallurgique de remarquer que la cinétique de précipitation est en partie dépendante de la teneur en carbone ; celle-ci doit donc être soigneusement contrôlée. En termes de mécanismes physiques, il faut préciser que la précipitation des carbures de chrome comporte des étapes de germination et de croissance ; ces étapes sont contrôlées par la diffusion du carbone et du chrome. Il est donc possible, à partir des données physiques relatives à la diffusion de ces deux éléments, de modéliser leur répartition de part et d'autre d'un joint de grain en fonction de la durée de sensibilisation à une température donnée (traitement isotherme) (Fig. 8). Quelques valeurs de l'énergie d'activation du chrome et du carbone ainsi que du nickel et du fer sont rassemblées à titre d'exemple dans le tableau I.

Tableau I. Quelques valeurs des énergies d'activation de diffusion du chrome, du fer, du nickel et du carbone

Type d'acier	Radiotraceur	Energie d'activation (kJ.mole^{-1})	
		en volume	aux joints de grains
FeCrNiMo (0,05%C)	^{51}Cr	250	190
	^{59}Fe	260	245
	^{63}Ni	270	175
Acier austénitique à 7%Cr	-	170	-

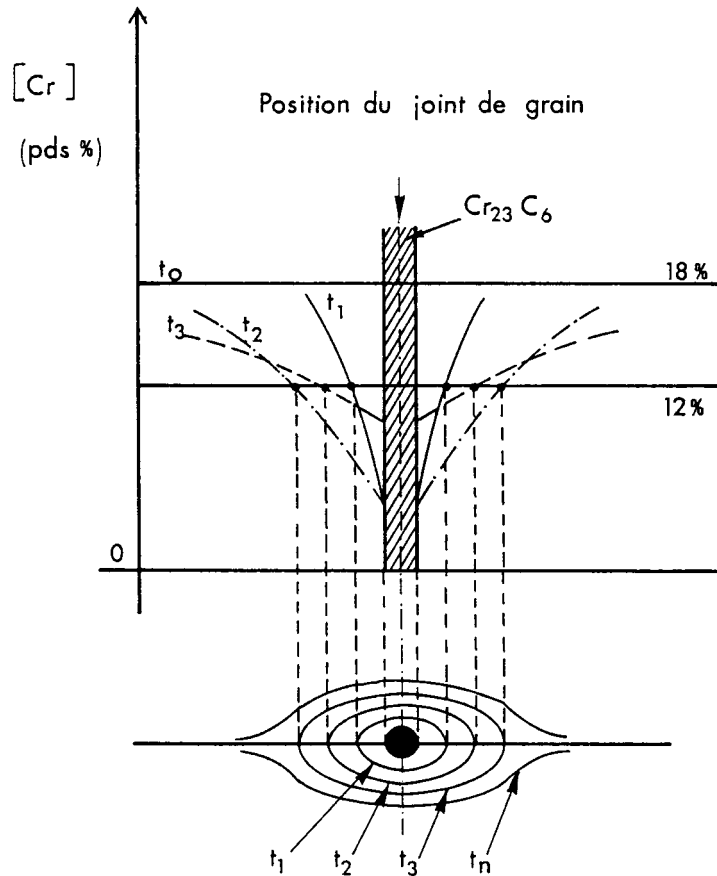


Figure 8. Modélisation de la distribution du chrome de part et d'autre d'un joint de grain décoré par le carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ (d'après Cihal V.)

II.2 Cas des aciers inoxydables ferritiques.

La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables, telle que nous venons de la décrire, n'est pas spécifique des nuances austénitiques ; en effet d'autres nuances y sont sensibles et en particulier les aciers ferritiques. La différence entre ces deux types d'aciers vient du fait que les conditions thermiques provoquant la précipitation des secondes phases aux joints de grains ne sont pas les mêmes. La diffusion du carbone est plus rapide dans la ferrite que dans l'austénite ; il en résulte qu'une trempe à l'eau après un traitement thermique d'homogénéisation à haute température (traitement de mise en solution du carbone), n'est pas suffisamment énergique pour

éviter toute précipitation des carbures de chrome lors du refroidissement. Pour les nuances ferritiques, il faut, outre le carbone, prendre aussi en compte l'azote qui peut donner des nitrures, ce qui conduit au même effet. La corrosion résultant de la précipitation de nitrures s'observe surtout dans le cas des aciers à très basse teneur en carbone ($\leq 0,010$ % en poids) ou encore dans les aciers à l'azote. La précipitation, pour des raisons cinétiques, est la plus marquée entre 540 et 600°C. Toutefois un traitement thermique à 800°C suffit pour rehomogénéiser la distribution du chrome de part et d'autre du joint car le coefficient de chrome dans la ferrite est élevé. C'est pour cette raison que les nuances ferritiques sont considérées comme plus résistantes que les nuances austénitiques.

Une autre forme de sensibilisation peut apparaître pour les nuances ferritiques résultant d'un maintien à une température supérieure à 925°C. Pour certaines nuances ferritiques, comme l'acier Z8C17 (AISI 430), dans ces conditions thermiques, il y a formation d'une certaine quantité d'austénite. Compte tenu des solubilités très différentes du carbone et du chrome dans la ferrite et dans l'austénite, il y a ségrégation du carbone dans l'austénite et du chrome dans la ferrite. Au cours du refroidissement qui va suivre le traitement thermique, il y a formation de martensite ; celle-ci est riche en carbone et pauvre en chrome : cette martensite peut dans certains milieux, comme l'acide nitrique bouillant, donner lieu à une attaque préférentielle.

II.3 Cas des aciers austéno-ferritiques.

Ces nuances offrent une bien meilleure résistance à la corrosion intergranulaire. Ceci tient au fait que cette structure biphasée contient de la ferrite α plus riche en chrome et de l'austénite γ plus riche en carbone. La précipitation de carbures, si elle intervient, a lieu aux interfaces α/γ ; ceci diminue donc le taux de précipitation par unité d'aire de surface aux joints de grains de l'austénite (interfaces γ/γ). On en déduit que la résistance à cette forme de corrosion localisée pour ce type d'aciers va dépendre du rapport des phases ferritique et austénitique ; ce rapport dépend lui-même de la composition chimique des aciers et des traitements thermiques (cf. le diagramme de Schaeffler ou les diagrammes équivalents). Par ailleurs, le chrome précipité sous forme de carbures provient de la ferrite ; il en résulte que l'appauvrissement de l'austénite est moins important qu'en absence de phase ferritique. De façon générale, les nuances courantes d'aciers austéno-ferritiques sont sensibilisées à la suite de traitements thermiques à des températures comprises entre 400 et 850°C ; un recuit entre 950 et 1000°C permet d'éviter ce type d'attaque.

II.4 Cas des aciers martensitiques.

La température de traitement où la sensibilisation est très marquée pour ces aciers, est voisine de 500°C ; toutefois, la précipitation de carbures et de nitrures intervient dès 300°C ; l'acier est sensibilisé dans les zones où la phase martensitique est décomposée. Un traitement thermique à une température supérieure à 700°C restaure la résistance à la corrosion intergranulaire.

II.5 Autres théories.

La théorie communément admise est celle de la déchromisation ; d'autres hypothèses ont été toutefois proposées : nous ne les mentionnerons que brièvement, compte tenu souvent de leur faible intérêt.

II.5.1 Théorie des contraintes résiduelles.

Cette théorie fait appel à la différence d'énergie interne entre les deux zones adjacentes à la seconde phase précipitée. Si l'existence de contraintes résiduelles peut constituer un facteur aggravant de la déchromisation, ceci n'explique pas la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables et notamment des aciers austénitiques. D'ailleurs, il n'a pas été mis en évidence de densité de dislocations plus importante à la suite du maintien du métal dans les domaines de température où la précipitation des carbures de chrome a lieu.

Toutefois, il serait possible que ce facteur intervienne pour les aciers ferritiques hypertrempés, à basse teneur en éléments interstitiels, pour lesquels une forte corrosion intergranulaire peut se manifester alors qu'aucune variation détectable de composition chimique au voisinage des joints de grains n'est détectable.

II.5.2 Théorie du couplage galvanique.

Selon certains auteurs, les carbures précipités aux joints de grains se comporteraient comme des cathodes couplées aux zones anodiques voisines et ceci sans faire appel à la déchromisation ; si ce mécanisme intervenait seul, il n'expliquerait pas le caractère localisé de l'attaque.

II.5.3 Attaque sélective des phases.

En présence de milieux oxydants, la dissolution sélective des phases précipitées aux joints de grains peut constituer une cause d'attaque de ceux-ci. Toutefois, celle-ci ne peut concerner par la suite le volume du métal que si les précipités constituent un réseau continu.

Notons que les carbures et les nitrures, déjà responsables du phénomène de déchromisation, peuvent être sélectivement dissous dans des solutions oxydantes (HNO_3) ou dans le domaine de transpassivité. Les phases intermétalliques comme la phase sigma, riche en chrome et en molybdène, la phase chi que l'on trouve dans les aciers ferritiques, les différentes phases de Laves (Fe_2Mo , Fe_2Nb ...), peuvent présenter le même phénomène (Fig. 9).

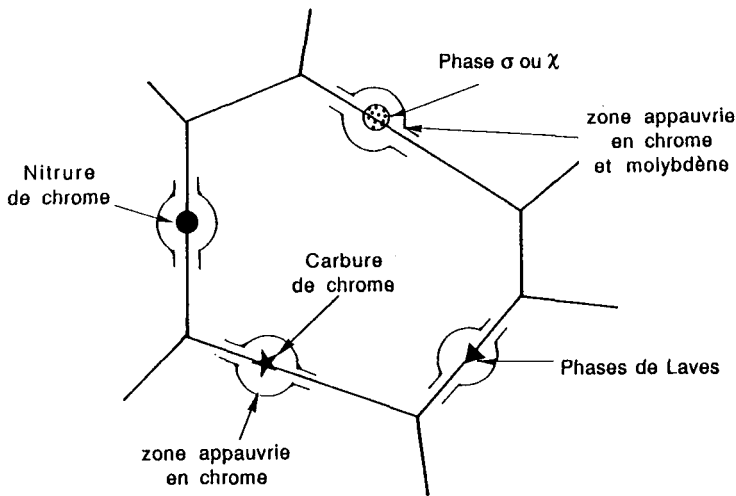


Figure 9. Précipitation intergranulaire de composés et de phases intermétalliques.

II.6 Remèdes pour prévenir le risque de corrosion intergranulaire.

La compréhension des mécanismes de corrosion intergranulaire des aciers inoxydables suggère plusieurs remèdes efficaces à mettre en oeuvre pour prévenir cette forme d'attaque localisée.

i) *prolonger le traitement thermique de revenu* pour homogénéiser, la teneur en chrome et combler la "vallée" de concentration au voisinage du joint où est précipité le carbure afin que la teneur de cet élément soit supérieure en tout point à celle du seuil de passivité stable (12% en poids). Cependant, cette solution implique des durées longues, non réalistes en pratique. De même, la dimension trop grande de certaines structures soudées ne permet pas la mise en oeuvre industrielle d'une telle solution, élégante sur le plan métallurgique.

ii) *réduire la teneur en carbone* à une valeur suffisamment faible pour ne pas risquer une précipitation de carbures aux joints : une teneur inférieure à 0,03% en poids se révèle satisfaisante, pour des conditions usuelles ; des nuances dites à bas carbone ont ainsi été développées. Cependant, compte tenu du caractère fortement γ -gène du carbone, il est nécessaire pour conserver la structure austénitique, d'augmenter la teneur en nickel : l'acier Z6 CN 18-09 (AISI 304) devient l'acier Z3 CN 18-10 (AISI 304 L) ; il contient 1% en poids de nickel en plus pour compenser l'abaissement de 0,03% en poids de carbone (ceci illustre le caractère fortement γ -gène du carbone par rapport à celui du nickel). De même, l'acier au molybdène Z6 CND 17-11 (AISI 316) devient l'acier Z3 CND 17-12 (AISI 316 L) ;

iii) *ajouter des éléments dont l'affinité pour le carbone est supérieure à celle du chrome* : titane, niobium, vanadium ou tantale : ils donnent naissance à des carbures de type MC . Le titane ou le niobium sont les seuls éléments utilisés (Fig. 10) ; leurs teneurs dépendent de la teneur totale C_T en carbone de l'acier :

% Ti = 4 à 6 (C_T - 0,02)

% Nb = 10 à 12 (C_T - 0,02)

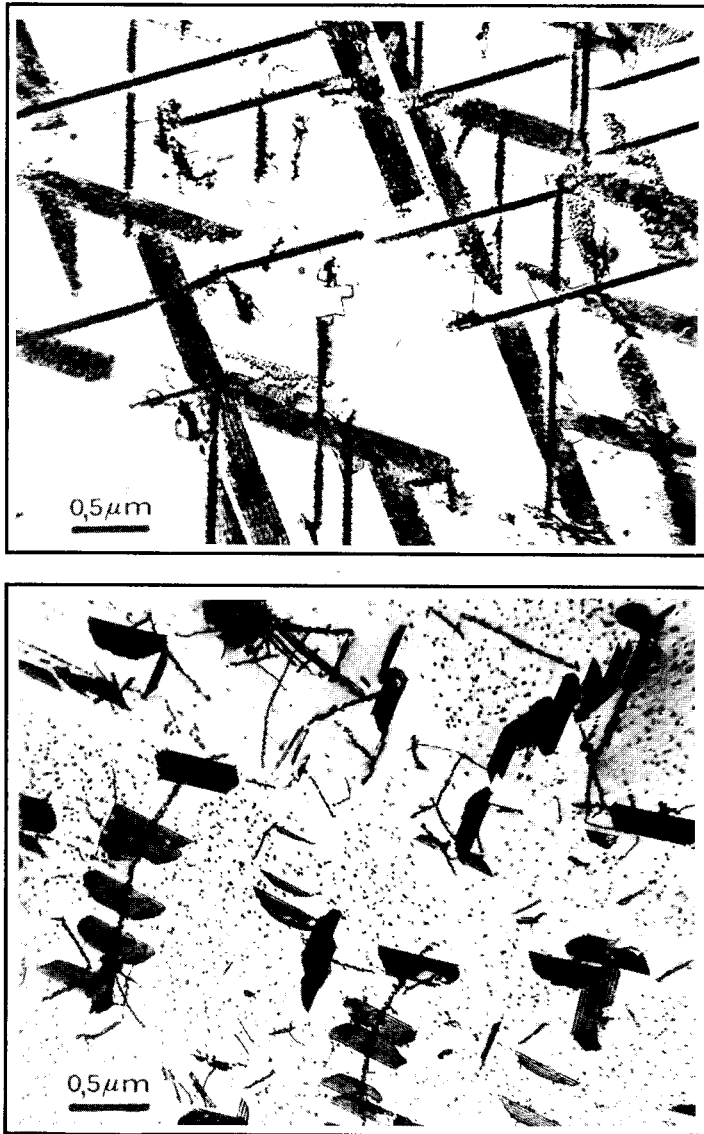


Figure 10. Précipitation du carbure de titane TiC. Acier inoxydable austénitique stabilisé au titane. Hypertrempe à l'eau à partir de 1250°C et traitement de revenu à 700°C pendant 100 heures. Sans bore, la précipitation est associée aux défauts d'empilement (a). Avec bore, la précipitation est uniformément répartie dans la matrice austénitique (b). D'après Henry G. et Thomas B.J..

On obtient alors des nuances dites stabilisées (Z6 CNT 18-11, Z6 CNNb 18-11, dérivées de l'acier Z6 CN 18-09, ou encore Z8 CNDT 17-12, Z6 CNDNb 17-12, dérivées de l'acier Z6 CND 17-11).

La mise en oeuvre métallurgique de ces nuances demande beaucoup de soin. Au cours d'un traitement d'homogénéisation à haute température, les carbures TiC ou NbC se dissolvent dans la matrice austénitique ; un refroidissement brutal empêche leur formation qui se produit à une température supérieure à celle de la précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$. Lors d'un traitement ultérieur de revenu, (traitement de détensionnement après soudage par exemple) les carbures de chrome peuvent se former et non les carbures TiC et NbC, la température étant trop faible pour assurer la germination et croissance de ces derniers. L'acier est alors sensibilisé et il risque d'en résulter un phénomène de corrosion intergranulaire qui ne concerne que la zone affectée thermiquement lors du soudage ; cette zone est très étroite et la corrosion est dite en lame de couteau ; ce phénomène spécifique des aciers stabilisés au titane ou au niobium est observé dans les milieux oxydants. Pour éviter ce risque, on impose après soudage un traitement thermique à 1080°C afin d'assurer la formation des carbures MC (TiC ou NbC) et d'éviter celle des carbures $Cr_{23}C_6$;

iv) *ajouter un élément alphasé comme le molybdène.* Après hypertrempe, la structure obtenue comporte, au sein de la matrice austénitique, des îlots de ferrite. Comme indiqué ci-dessus, les solubilités du carbone et du chrome étant respectivement plus grandes dans l'austénite et dans la ferrite, les carbures de chrome se forment aux interfaces austénite-ferrite. Il y a certes risque de corrosion intergranulaire, mais celle-ci ne se fait plus de façon continue le long de tous les joints de grains.

III. Corrosion intergranulaire du nickel et de ses alliages.

Le nickel est un matériau résistant bien aux milieux alcalins. Certaines gammes commerciales de nickel contiennent du carbone comme impureté ; lors d'une montée lente en température, il peut se former un film de graphite aux joints de grains induisant, dans certains milieux, un phénomène de corrosion intergranulaire, alors que ce type de matériau y est habituellement performant. Il est à noter que ce type d'attaque est associé ou souvent amplifié par la présence de contraintes, notamment résiduelles. C'est pour cette raison que le nickel commercial à bas carbone (type nickel 201) est préféré quand ce risque de corrosion existe. Dans le cas des matériaux contenant une forte teneur en carbone, un traitement thermique en vue de relâcher les contraintes de mise en forme ou d'assemblage, peut s'avérer bénéfique. D'autres éléments chimiques résiduels, par exemple le soufre, ont été identifiés comme pouvant provoquer une telle attaque intergranulaire. Certains alliages de nickel contiennent du chrome afin d'augmenter leur domaine de passivité et donc leur résistance à la corrosion généralisée ; c'est le cas de l'alliage ternaire Ni-Cr-Fe ou des alliages plus complexes Ni-Cr-Fe-Mo ou encore Ni-Cr-Fe-Mo-Cu. Cependant, ces matériaux sont susceptibles de subir un phénomène d'attaque intergranulaire dans des

circonstances semblables à celles des aciers inoxydables. Cette attaque est liée là-aussi à un appauvrissement en chrome de part et d'autre du joint suite à la formation de carbures riches en chrome ($M_{23}C_6$ ou M_7C_6) ; cet appauvrissement local en chrome est tel que la teneur en chrome est inférieure au seuil de passivité stable. Les remèdes à apporter sont identiques à ceux préconisés pour les aciers inoxydables :

- limiter la teneur en carbone à un niveau très bas (<0,03% en poids) afin de prévenir la formation des carbures de chrome

- ajouter des éléments avides de carbone, titane ou niobium, afin de former des carbures plus stables que ceux responsables de la déchromisation. Il convient d'indiquer que la plus forte activité du carbone dans les alliages riches en nickel impose d'ajouter des teneurs plus fortes en éléments stabilisants (tel le titane) que dans les aciers inoxydables, en particulier pour les nuances moulées.

L'alliage ternaire Ni-Cr15-Mo15 peut lui aussi présenter une sensibilité à l'attaque intergranulaire. Toutefois la nature du précipité intergranulaire est plus complexe que dans les cas précédents ; il s'agirait de composés intermétalliques qui provoqueraient, eux aussi, un appauvrissement en chrome et même en molybdène. Cet élément joue en effet un rôle important en corrosion localisée de ces alliages base nickel, comme cela a été montré dans le cas des alliages de nickel riches en molybdène (28% en poids). En effet, après soudage lors de l'exposition du matériau à des milieux acides, comme HCl, on observe une attaque dans des zones adjacentes à la soudure, attaques qui seraient, là aussi, à attribuer à la formation de carbures. Un remède peut être apporté en contrôlant à des teneurs très faibles le carbone et le fer et en procédant à des additions judicieuses (vanadium, tungstène, voire niobium).

IV. Corrosion intergranulaire des alliages d'aluminium.

Certains alliages d'aluminium sont eux aussi sensibles à la corrosion intergranulaire. Les mécanismes, même s'ils sont tous liés à une précipitation intergranulaire, dépendent de la nature des alliages. Si nous considérons le cas des alliages du type duralumin (alliages de la série 2000 : 2017 ou 2024 par exemple), le durcissement mécanique est dû à la précipitation du composé intermétallique Al_2Cu soit au cœur des grains, soit aux joints de grains. Ces alliages contiennent en effet du cuivre (à une teneur d'environ 4%) qui est totalement en solution solide dans la matrice d'aluminium à température supérieure à 480°C (traitement dit d'homogénéisation) ; par trempe, le cuivre reste en solution solide à l'état de sursaturation ; par vieillissement à la température ambiante, l'alliage donne lieu à une précipitation ; si l'alliage est trempé à l'eau bouillante ou s'il subit un vieillissement à une température supérieure à 120°C (par exemple à 200°C), la précipitation se fait préférentiellement le long des joints de grains du fait que la germination y est plus facile en association avec la formation de précurseurs de la phase précipitée. Cette précipitation s'accompagne nécessairement d'un appauvrissement en cuivre de part et d'autre des joints. Le potentiel de la phase Al_2Cu est plus noble que celui de la matrice et surtout que celui de la zone voisine du joint de grain, appauvrie en

cuivre ; en effet le potentiel de dissolution des alliages Al-Cu diminue avec la teneur décroissante en cuivre (Fig. 11). Cette zone appauvrie est anodique et subit un phénomène de dissolution localisée le long des joints de grains. Par contre, si le traitement de vieillissement est prolongé ou effectué à une température plus élevée dans le domaine de précipitation, la sensibilité à cette attaque localisée tend à diminuer : il s'agit du phénomène de *survieillissement*.

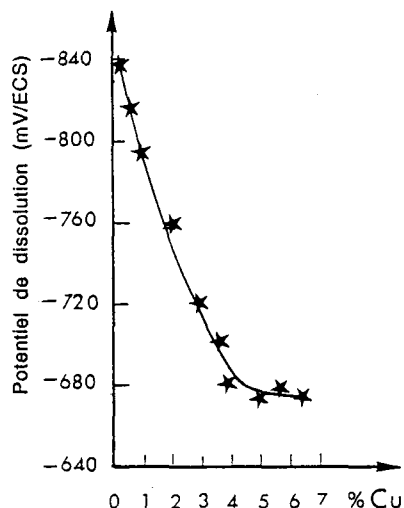


Figure 11. Evolution du potentiel de dissolution des alliages Al-Cu avec la teneur en cuivre (solution NaCl - H₂O₂) (d'après Vargel C.).

L'influence des facteurs temps et température peut être aussi illustrée, toujours en termes métallurgiques, par la précipitation de la phase Al₃ Mg₂ dans le cas des alliages Al-Mg (de la série 5000) à plus de 3% de magnésium ou de la phase Mg₂Si dans celui des alliages Al-Mg-Si (de la série 6000) à fort excès de silicium. De même, dans les alliages Al-Zn-Mg (de la série 7000), lors d'un traitement thermique à une température comprise entre 200° et 250°C, il se produit aussi dans les joints de grains, une précipitation du composé intermétallique MgZn₂. A la différence du cas des alliages Al-Cu, le potentiel de ces précipités est moins noble que celui de la matrice ; il en résulte dans certains milieux, en particulier ceux contenant des chlorures, la création de piles électrochimiques entre la matrice et les précipités ces derniers constituant des anodes ; ils sont alors dissous.

Les deux types différents de corrosion que nous venons brièvement de décrire sont parfois respectivement désignés par corrosion de type I et de type II. Ils illustrent parfaitement le rôle de la précipitation sur l'existence de piles locales (Tab. II). Il faut toutefois ne pas généraliser trop rapidement le risque de corrosion intergranulaire dès qu'il y a précipitation et prendre en compte l'importance du milieu. Celui-ci, par le type de contrôle qu'il exerce sur le potentiel de travail du

système à travers la réaction cathodique à laquelle il donne naissance, peut, dans le cas de la corrosion de type II et suivant les cas, rendre le précipité actif ou non ; la dissolution est très marquée lorsque le précipité est à l'état actif et la matrice à l'état passif.

On voit donc que la précipitation de composés intermétalliques qui est bénéfique sur le plan mécanique, en provoquant un durcissement, peut, si on n'y prend pas garde, se révéler néfaste sur le plan de la résistance à la corrosion, et en particulier à la corrosion intergranulaire.

Tableau II. Caractéristiques des précipités dans les alliages d'aluminium

Alliages numéros de série	Constituants de l'alliage	Précipitation	Potentiel	
			(*) ϵ/ECS (mV)	noblesse par rapport à la matrice
2000	Al-Cu	Al_2Cu	-730	++
	Al-Cu-Mg	Al_2CuMg	-1000	
5000	Al-Mg	Al_2Mg_5		--
6000	Al-Mg-Si	Mg_2Si	-1200	+
7000	Al-Zu-Mg	MgZn_2	-1050	--
	Al-Zu-Mg-Cu	$\text{Mg}_3\text{Zu}_3\text{Al}_2$		

(*) potentiel mesuré par rapport à l'électrode au calomel saturé (ECS), à 25°C, dans un milieu $\text{NaCl-H}_2\text{O}_2$ (d'après Vargel)

Conclusions

De nombreux cas montrent que les joints de grains sont sensibles à la corrosion intergranulaire parce que des précipités s'y sont formés : carbures, nitrures ou encore composés intermétalliques. Cette précipitation modifie localement, le long des joints de grains, la composition de la matrice de départ et/ou donne naissance à des piles électrochimiques qui peuvent être actives dans certains milieux.

Signalons enfin que la corrosion intergranulaire de certains matériaux métalliques peut être favorisée par la présence de contraintes. De même la fissuration par corrosion sous contrainte peut être assistée par la corrosion intergranulaire. Nous renvoyons le lecteur aux ouvrages spécialisés sur la corrosion fissurante.

Tout ceci illustre l'importance des facteurs métallurgiques et donc de l'ensemble des traitements thermiques ou thermomécaniques, ou encore celle des conditions d'emploi des matériaux métalliques. Le choix optimal d'un matériau, pour un usage donné, doit être fait en tenant compte, entre autres, de ces données. De même, il est important de connaître les remèdes à ce type de corrosion localisée (CIG) dans la mise en oeuvre des matériaux.

Références d'ouvrages généraux

- <1> AUCOUTURIER M., Les joints de grains dans les matériaux, Editions de Physique, Les Ulis (1984)
- <2> BENARD J., MICHEL A., PHILIBERT J., TALBOT J., Métallurgie Générale, Masson, Paris (1984)
- <3> CIHAL V., Intergranular corrosion of steels and alloys, Elsevier (1984)
- <4> COLOMBIE M., Pratique des Matériaux Industriels Propriétés - Choix - Utilisation, Les Référentiels, Dunod, Paris (1990)
- <5> DESJARDINS D., OLTRA R., Corrosion sous contrainte, Editions de Physique, Les Ulis (1992)
- <6> LACOMBE P., BAROUX B. et BERANGER G., Les Aciers Inoxydables, Editions de Physique, Les Ulis (1990)
- <7> LANDOLT, D. Corrosion et chimie des surfaces des métaux, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne (1993)
- <8> LULA R.A., Stainless Steel, from an introduction to Stainless Steel, Parr J.G., Hanson A., A.S.M. (1989)
- <9> MARSHALL P., Austenitic Stainless Steels, Microstructure and Mechanical Properties, Elsevier Applied Science Publishers (1984)
- <10> SEDRIKS A.J., Corrosion of stainless steels, John Wiley and Sons, New York (1979)
- <11> SHREIR L.L., Corrosion Vol. 1 et 2, Newnes-Butterworths, Londres (1979)
- <12> STEIGERWALD R.F. , Intergranular Corrosion of stainless alloys, ASTM, Publication, Washington (1977)
- <13> VARGEL L., Le comportement de l'aluminium et de ses alliages, Dunod, Paris (1979)

Références d'articles

- [1] ARMIJO J.S., *Corros. Sci.*, 7 (1967) 143
- [2] AUST K.T., O.S. ARMIJ O.S., WESTBROOK J.H., *Trans. Am. Soc. Metals* 59 (1966) 544
- [3] BILLET R., DEFRAVOUX J.M., *Cour. de la norm.* n° 222, XI-XXII, 1971, pp. 686-691

- [4] JOSHI A., STEIN D.F., *Corrosion*, **28** (1972) 321
- [5] KINZELL A.B., *J. Metals* N.Y. **4** (1952) 469
- [6] ROCHA H.J., *Schweisstechnik* **3**, (1962), 98
- [7] STRAUSS B., SCHOTTKY H., HINNUBER J., *Stahl und Eisen* **50** (1930) 1, 473
- [8] STREICHER M.A., *J. Electrochem. Soc.* **106** (1959) 161
- [9] WARREN D., *Corrosion* (1959), 213t-220t
- [10] WILSON F.G., literature review *Br. Corros. J.* **6** (1971) 100

Erosion-corrosion, cavitation-corrosion et corrosion localisée

C. Duret-Thual, R. Oltra et J.C. Bosson

I. Introduction.

Dans de très nombreuses installations industrielles, les matériaux sont en contact avec un fluide agressif en mouvement, ce fluide pouvant éventuellement contenir une deuxième phase solide, liquide ou gazeuse. Aux dégradations induites par la corrosion, liées à la composition du milieu, s'ajoutent des dommages mécaniques liés à la vitesse de circulation du fluide (érosion-corrosion) et aux interactions surface/particule (érosion-corrosion ou abrasion-corrosion, cavitation-corrosion). L'analyse de tels phénomènes est complexe car les processus de corrosion peuvent être considérablement modifiés lorsqu'on passe de conditions statiques à des conditions dynamiques (transport de matière) et lorsque les conditions peuvent être localement perturbées par l'impact de particules ou de bulles.

L'ensemble des phénomènes de corrosion induits par un fluide corrosif en mouvement peut se classer selon deux groupes de processus :

- les processus qui font intervenir le transport de matière seul,
- les processus qui résultent d'un couplage entre un endommagement mécanique et des processus chimiques contrôlés par le transport de matière.

C'est ce dernier cas que nous traiterons plus particulièrement dans ce chapitre : l'endommagement mécanique de la surface métallique au contact de l'électrolyte résultant, soit d'un effet hydrodynamique, soit de l'existence d'un fluide diphasique. L'origine de la deuxième phase détermine la nature du phénomène (Fig. 1) :

- existence d'une seconde phase liquide non miscible : mécanisme contrôlé par le transport de phase
- existence de bulles qui implosent à la surface : mécanisme de cavitation
- existence de particules solides en suspension dans l'électrolyte : mécanisme d'érosion ou d'abrasion.

Cet exposé portera principalement sur les phénomènes de corrosion induits par la circulation d'un fluide chargé en particules.

Ces phénomènes d'érosion-corrosion ou d'abrasion-corrosion peuvent induire des phénomènes de corrosion localisée qui peuvent être caractérisés par la nature des cellules galvaniques induites. Comme nous le verrons dans la suite, trois types de cellules galvaniques (c'est-à-dire coexistence de surfaces anodiques et cathodiques)

peuvent être induits par un écoulement mono ou diphasique : cellules galvaniques macroscopiques (généralement stables dans le temps), cellules galvaniques microscopiques (caractérisées par leur existence transitoire), cellules galvaniques microscopiques induites par l'hétérogénéité du matériau (existence de phases plus résistantes mécaniquement).

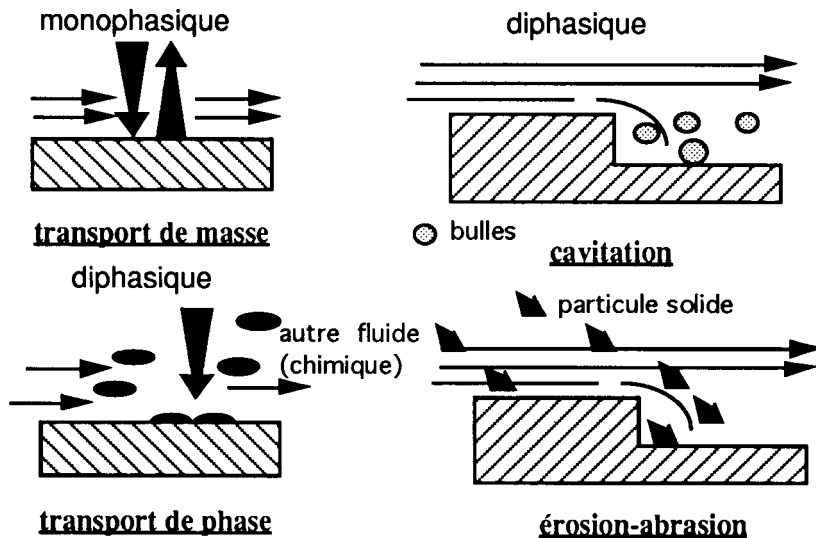


Figure 1. Représentation schématique des interactions surface/fluide en mouvement.

Suite aux variations de conditions hydrodynamiques et aux endommagements mécaniques induits par le fluide (mono ou diphasique) en mouvement, des processus de corrosion peuvent intervenir dans des milieux qui, en conditions statiques, ne génèrent pas ce type de corrosion. De même, dans des milieux favorisant la corrosion localisée en conditions statiques (milieux chlorurés neutres, par exemple), l'érosion ou la cavitation peuvent jouer un rôle favorable ou défavorable suivant les conditions.

II. Analyse des paramètres physiques et chimiques liés à l'action d'un fluide en mouvement.

Les interactions entre le fluide et le métal doivent être analysées à l'aide de paramètres de nature physique (caractérisant l'endommagement mécanique), chimique (transport de matière) et électrochimique (processus anodiques et cathodiques, localisation), ceux-ci étant reliés aux conditions hydrodynamiques et donc fonction du régime d'écoulement. Seront considérés essentiellement des régimes turbulents correspondant aux situations les plus souvent rencontrées en service.

II.1 Endommagement mécanique.

II.1.1 Cas du fluide monophasique.

Le mouvement d'un fluide au contact d'une paroi se traduit par l'existence d'une contrainte de cisaillement (cission à la paroi τ_p) dont l'intensité dépend de la géométrie du système (plaque, tubulure) et de l'écoulement (laminaire, turbulent avec sous-couche laminaire, paroi hydrodynamiquement lisse ou rugueuse).

Des formulations de la cission existent dans un certain nombre de cas simples : plaque, tube, régimes laminaire et turbulent. D'une façon générale, la cission est proportionnelle au gradient de vitesse du fluide à la paroi ($\tau_p = \eta \, du/dy$, η étant la viscosité dynamique du fluide) ; en écoulement turbulent elle s'exprime par une loi puissance en fonction de la vitesse moyenne u [1-2].

Dans le cas de parois recouvertes de produits de corrosion ou même d'un film passif, le cisaillement à la paroi peut exercer une influence sur la stabilité mécanique du film superficiel. Un tel phénomène a été observé avec des films de sulfure de fer formés sur électrode tournante à des vitesses de rotation élevées (régime turbulent) ; en fonction de la nature du sulfure formé, l'électrode peut devenir insensible au phénomène [3]. Ce phénomène est également bien connu dans le cas des alliages à base de cuivre [4] : la contrainte de cisaillement développée à la paroi par de l'eau de mer circulant à des vitesses de moins de 10 m/sec est suffisante pour provoquer l'ablation des produits de corrosion ; des éléments d'addition (nickel et aussi chrome) peuvent contribuer à améliorer notablement la stabilité des films superficiels, comme le montre le tableau I.

Tableau I. Vitesses critiques de fluide admissibles pour des alliages cuivreux ; influence de la composition [4].

Alliage	Vitesse critique (m/sec.)	Température (°C)	Contraintes critiques de cisaillement (MPa)
99,9 Cu	1,3	17	10^{-5}
Cu - 20 Zn - 2 Al	2,2	12	2.10^{-5}
Cu - 11 Ni - 1,5 Fe 0,42 Mn	4,5	27	4.10^{-5}
Cu - 31 Ni - 0,5 Fe 0,65 Mn	4,1	12	5.10^{-5}
Cu - 16 Ni - 0,8 Fe 0,5 Cr - 0,1 Zr - 0,02 Ti	12,0	27	3.10^{-4}

Toutefois ces contraintes restent faibles (de l'ordre de 10^{-5} MPa), comme cela a été montré par [5] dans le cas de tubes (échangeur) de diamètre 23 mm parcourus par de l'eau à la vitesse de 2,5m/sec et par [4] pour des vitesses de circulation inférieures ou égales à 15 m/sec.. Les films passifs sont considérés comme peu sensibles aux contraintes de cisaillement dans la plupart des cas [1]. Il est cependant probable que la structure et la composition des couches superficielles au contact du liquide soient affectées.

II.1.2 Cas du fluide diphasique.

Dans ce cas l'endommagement mécanique est lié à l'impact de particules solides (abrasion) ou gazeuses (cavitation ou bulles de gaz initialement dissous dans le milieu).

Dans tous les cas, l'endommagement du matériau dépend, à chaque instant, de la densité d'énergie déposée et des modes de dissipation de cette énergie.

Pour un fluide chargé de particules, l'énergie reçue par la cible est liée au flux de particules et à leur énergie cinétique. L'endommagement du matériau qui en résulte dépend bien sûr de la nature du matériau (ductile, fragile) et des particules (dureté relative cible/particule). Les caractéristiques de l'usure sont liées aux interactions matériau/particule qui peuvent être explicitées de la manière suivante [6] :

- pour les suspensions diluées, le processus d'usure découle d'une somme d'événements isolés ; pour des angles d'impact élevés ($45-90^\circ$), on a à faire à un processus de "frappe" de la surface conduisant pour des énergies incidentes suffisantes à une déformation plastique locale du matériau et, sous les impacts répétés, à un endommagement par fatigue ; aux faibles angles d'impact ($10-30^\circ$), le mécanisme de dégradation correspondant est du type friction et le comportement du matériau dépend de sa résistance au cisaillement.
- pour les fluides plus concentrés en particules, les interactions entre particules ne sont plus négligeables et les angles d'impact à la surface peuvent être considérés comme aléatoires ; ce type de schéma s'applique également aux écoulements diphasiques dilués lorsque l'écoulement est turbulent au voisinage de la paroi.

Le cas limite correspond à la formation d'amas de particules sur la surface ou de particules en mouvement emprisonnées entre deux parois produisant une usure par abrasion (Fig. 2).

En pratique, il est clair que pour un même appareil (pompe, conduite, ...) les différents types de processus décrits précédemment peuvent se produire en fonction de la géométrie de l'appareil, des conditions d'écoulement et aussi en fonction de la rugosité de la surface (initiale ou produite) et les critères de résistance à l'érosion ne peuvent être fondés sur des propriétés mécaniques du matériau aussi simplistes que la dureté ou même la limite d'élasticité [7].

Pour ce qui est de la cavitation ou de façon plus générale l'impact de bulles à la surface, il est plus difficile de relier l'énergie reçue par la cible aux paramètres hydrodynamiques du système. Une approche consiste à considérer que la surface est soumise à des contraintes pulsées dont la distribution temporelle est aléatoire et dont l'intensité moyenne dépend des conditions hydrodynamiques [8], les variations

d'amplitude étant également aléatoires. L'accumulation des impacts conduit à un mécanisme de type fatigue et la résistance des matériaux à la cavitation est liée à leurs propriétés de résistance à la déformation cyclique [9].

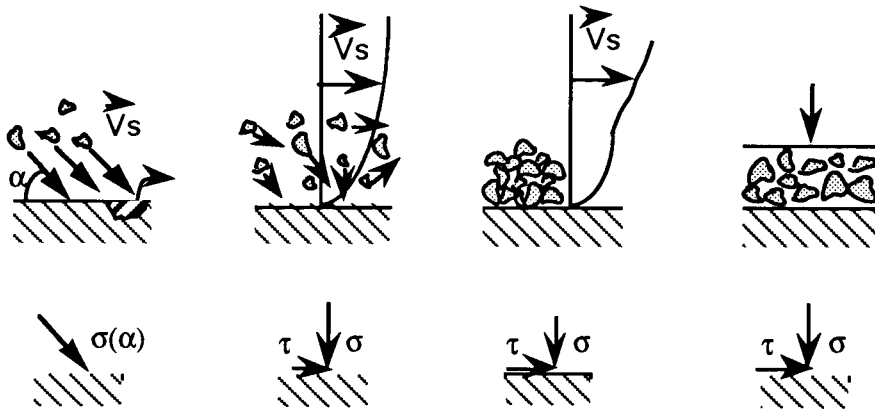


Figure 2. Modes de dégradation de la surface en fonction de la concentration, de la vitesse des particules solides (V_s) - σ contrainte normale à la surface, τ contrainte de cisaillement [6].

II.2 Effet chimique - transport de matière.

Dans les différentes étapes intervenant dans la réaction globale de corrosion, les processus de diffusion des réactants vers la surface et des produits formés vers la solution sont à considérer et leurs vitesses respectives sont bien sûr liées au régime d'écoulement. Lorsque la réaction est contrôlée par la diffusion ou dans le cas d'un régime mixte diffusion-transfert, la vitesse du fluide peut avoir un effet direct sur la vitesse de la réaction ; des hétérogénéités dans la vitesse du fluide peuvent ainsi conduire à la formation de cellules galvaniques macroscopiques par création de zones dont les potentiels électrochimiques diffèrent.

Dans l'expression du flux d'espèces arrivant à la surface, il convient d'ajouter au terme de diffusion chimique un terme de diffusion par convection, fonction de la vitesse du fluide.

La prise en compte de ce facteur dans le cas d'écoulements turbulents et de géométries particulières nécessite de faire appel à des nombres sans dimension (Sherwood KL/D , Reynolds uL/ν et Schmidt ν/D , avec K : coefficient de transfert de masse ; L : longueur caractéristique ; D : coefficient de diffusion ; u : vitesse du fluide et ν : viscosité cinématique) et il est généralement aisé de comparer les variations du transfert de matière en faisant appel à la relation $Sh = aSc^x Re^y$ [10] ; un exemple en est donné sur la figure 3 montrant les variations induites par l'élargissement d'une conduite [11].

Les variations de transfert de masse sont étudiées dans le cas de géométries complexes, notamment en mesurant des courants limites de diffusion pour des

réactions électrochimiques en régime pur de diffusion (exemple du système ferro/ferricyanure) [12]. On a ainsi montré que la présence de particules solides inertes dans un milieu pouvait accélérer le transport de matière d'un facteur 2 à 3 (microconvection causée par la particule) ; il faut toutefois prendre éventuellement en considération la diminution de section utile à la diffusion causée par la concentration des particules au voisinage de la surface [13]. L'effet de la rugosité a également été étudié et, que ce soit avec ou sans particules solides [14,15], il semble qu'au delà d'un nombre de Reynolds critique, l'ensemble des résultats, indépendamment de la géométrie, conduise à une relation $Sh \approx 0,01 ReSc^{0,33}$.

L'écoulement du fluide peut jouer également un rôle très important dans l'évolution de zones localement soumises à une dissolution active. Alkire dans ses travaux a pris cet effet en considération et a montré qu'en fonction des systèmes, la vitesse du fluide pouvait être bénéfique [16] (cas de piqûres désactivées par "dilution" du milieu à l'intérieur de la piqûre) ou au contraire défavorable [17] (inhibition de la formation d'un film salin précurseur de la passivation dans le cas du fer en milieu acide sulfurique).

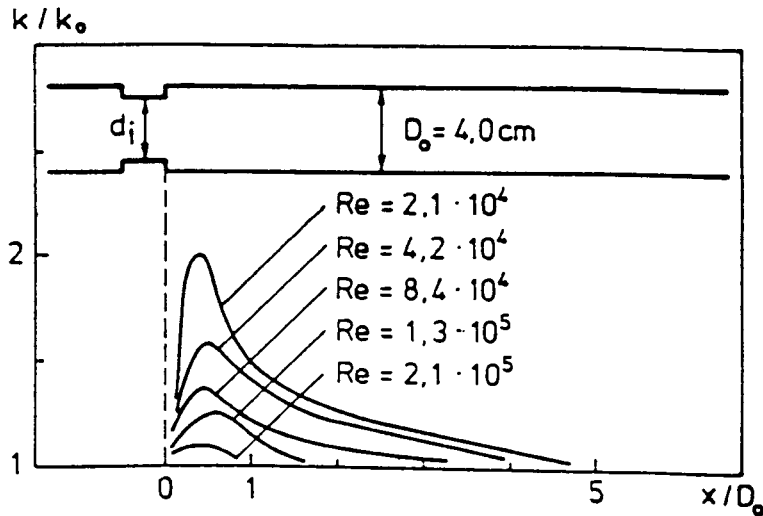


Figure 3. Transfert de masse dans une conduite après un orifice de diamètre intérieur 3 cm, exprimé par rapport au transfert de masse en régime turbulent [11] (K et K_0 coefficients de transfert de masse).

II.3 Modélisation.

Devant l'importance des phénomènes d'érosion-corrosion dans la pratique et la nécessité de développer des outils permettant de prédire les vitesses d'érosion-corrosion, des modèles ont été proposés mais restent encore limités compte tenu de

la complexité des phénomènes. Ainsi, des modélisations ont été effectuées dans les situations suivantes :

- transfert de matière dans le cas de géométries particulières (exemples du jet immergé faisant un angle de 90° avec la surface [18] ou de particules sphériques en suspension dans un liquide au contact d'une électrode tournante cylindrique [13])
- endommagement mécanique lié à la circulation d'un fluide diphasique chargé de particules solides : l'approche proposée par Roco [6] est intéressante car elle permet l'analyse d'un grand nombre de cas, tous les types d'interaction particule/paroi étant initialement considérés
- endommagement mécanique lié à la cavitation : le modèle développé par Karimi [8] décrit les contraintes induites par la cavitation à l'aide d'histogrammes du nombre d'impacts en fonction de l'intensité des pulsations de la contrainte et du nombre d'impacts en fonction de leur taille ; il prend en compte les propriétés mécaniques et métallurgiques du matériau
- érosion-corrosion (fluide diphasique) dans le cas où la corrosion est exclusivement contrôlée par le transfert de matière [19] ; les applications concernent essentiellement des conduites et les possibilités de synergie entre érosion et corrosion ne sont pas prises en compte (corrosion + érosion)
- effet de la circulation de fluide sur les cellules de corrosion occluses : les modélisations effectuées par Alkire [16,20] sont relatives à des piqûres hémisphériques, non recouvertes d'un film, la vitesse de dissolution dans la piqûre étant uniquement fonction du potentiel. Le calcul est réalisé à l'aide de la méthode des éléments finis. Un nombre sans dimension Pe (nombre de Péclet $u_0 r_0 / D_0$, u_0 vitesse caractéristique du fluide, r_0 rayon de la piqûre, D_0 coefficient de diffusion caractéristique) peut être utilisé pour caractériser le rapport convection/diffusion au niveau des piqûres.

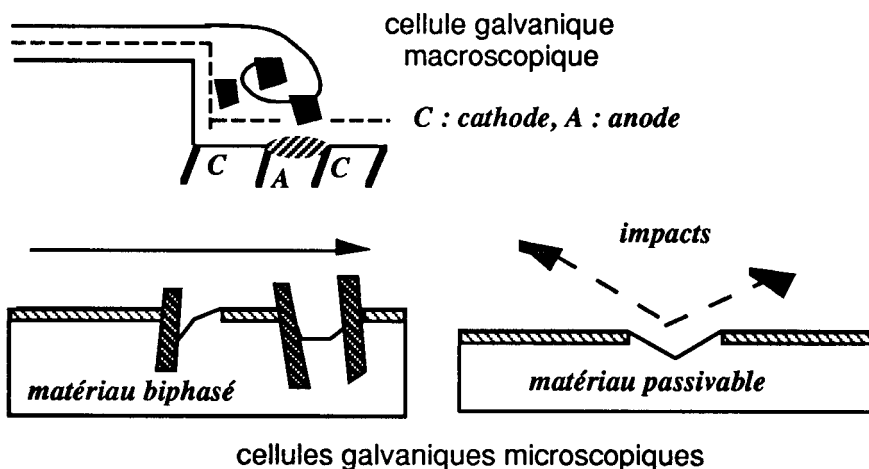


Figure 4. Schéma des cellules galvaniques induites par l'érosion.

II.4 Effet électrochimique.

L'écoulement d'un fluide mono ou diphasique, peut provoquer la naissance de trois types de cellules galvaniques (Fig. 4) :

- cellules galvaniques macroscopiques et généralement stables dans le temps, créées par la variation de conditions hydrodynamiques entraînant des différences de potentiel électrochimique significatives entre zones (cf accès de l'oxygène à la surface)
- cellules galvaniques microscopiques et la plupart du temps caractérisées par leur existence transitoire
- cellules galvaniques microscopiques, induites par la présence de phases plus résistantes mécaniquement dans l'alliage (cette situation pouvant se rencontrer tant dans un fluide monophasique dans des zones de turbulence que dans des fluides diphasiques).

II.4.1 Cellule macroscopique.

La création d'une cellule macroscopique résulte, comme le montre la figure 4, de l'influence des différents régimes d'écoulement sur les processus de redéposition des produits de corrosion qui créent la coexistence de sites anodiques et cathodiques. Dans ce cas, la distribution spatiale des sites anodiques et cathodiques est fixée par les modifications de l'écoulement du fluide qui de laminaire devient turbulent. Cette turbulence est généralement provoquée par un changement de section d'une tubulure ou la présence d'un obstacle. Des exemples de morphologies développées par l'apparition de cellules macroscopiques en régime d'érosion-corrosion et de cavitation - corrosion sont présentés sur les figures 5a, 5b et 5c.



Figure 5a. Exemple de morphologie spécifique de dégradation par érosion-corrosion (sans solide) - acier au carbone-soude à 20% - 60°C - vitesse 4 à 4,5 m/s

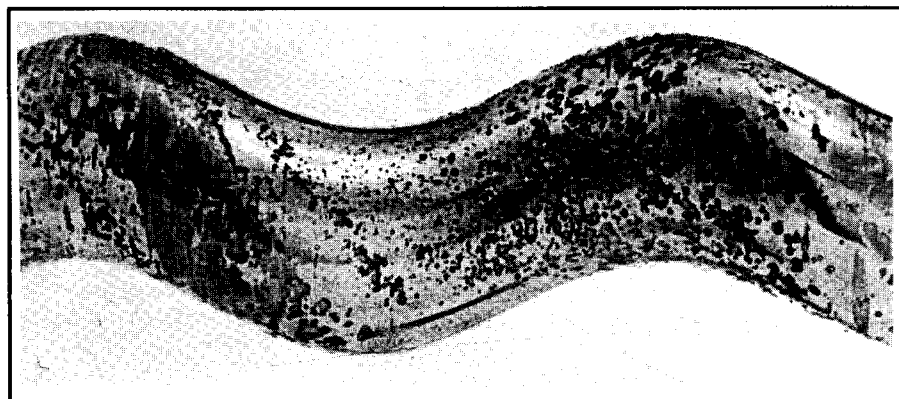


Figure 5b. Exemple de morphologie spécifique de dégradation par érosion-corrosion (sans solide) - acier inoxydable - milieu chloruré avec impuretés

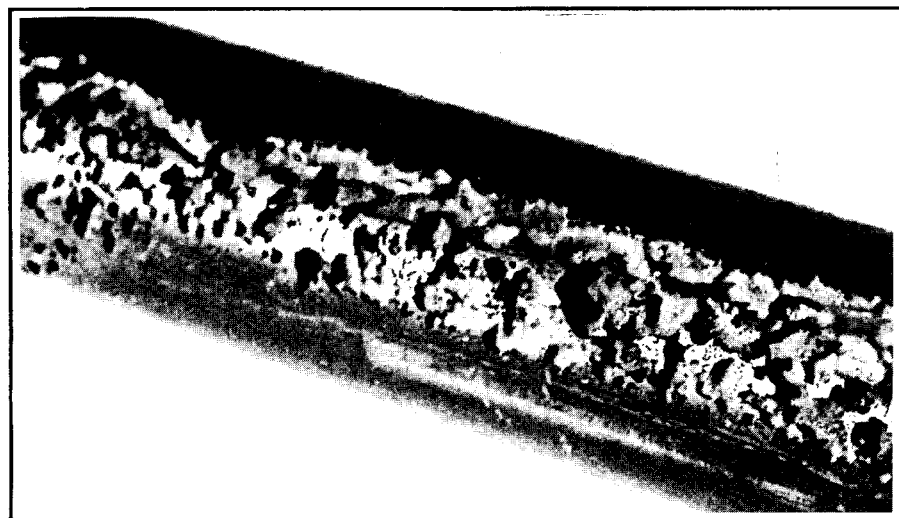


Figure 5c. Exemple de morphologie spécifique de dégradation par cavitation-corrosion - alliage cuivreux - milieu organique - 60°C

II.4.2 Cellule microscopique.

Ce type de cellule est celui rencontré dans le cas des phénomènes d'abrasion par impacts de particules solides. Ces cellules galvaniques seront liées aux perturbations transitoires provoquées par les impacts mécaniques. Ainsi, chaque impact crée localement une surface métallique réactive coexistant avec une surface non perturbée.

Le phénomène de corrosion résultera, dans ce cas, de la somme d'événements individuels (Fig. 6). Ceci sera détaillé par la suite.

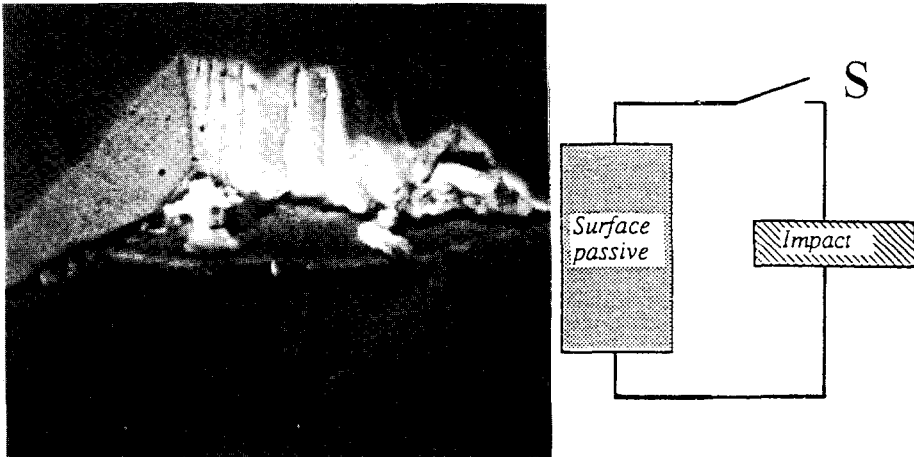


Figure 6. Faciès d'endommagement provoqué par l'impact d'une particule solide (a) et schéma électrique permettant de décrire les conséquences de l'endommagement sur un alliage passivé (b).

III. Approche expérimentale (essais de laboratoire).

Si le phénomène de corrosion est induit par une abrasion liée à l'écoulement d'un fluide chargé en particules abrasives, l'endommagement résultera de la synergie entre les phénomènes d'usure et de corrosion. Prévoir la résistance d'un couple matériau-environnement nécessite d'effectuer le bilan global des endommagements mécaniques mais également corrosifs, suite à un impact mécanique.

Différents types de dispositifs expérimentaux ont été développés afin, d'une part de simuler les conditions d'endommagements mécaniques, mais également d'effectuer, d'autre part, des bilans de matière pour établir le rapport entre endommagements mécanique et corrosion.

Dans cette partie, deux exemples d'approches expérimentales permettant, d'une part, de comparer le comportement de différents couples métal-environnement et, d'autre part, d'illustrer les mécanismes mis en jeu sont principalement présentés : dispositif à jet immergé, dispositif d'écoulement dans une tubulure modèle.

III.1 Dispositif de jet immergé.

Les conditions d'écoulement d'un jet immergé sur une surface perpendiculaire à sa direction ne provoquent pas des impacts à 90° mais une distribution continue d'angles d'impacts, le rendement maximum d'érosion pour un matériau ductile étant obtenu pour un angle de 35 à 45° [21].

Un dispositif basé sur ce principe, est décrit plus en détail à la figure 7 (boucle de circulation du fluide, cellule électrochimique (7a), caractéristiques de la buse d'éjection (7b)). D'autres dispositifs de jet immergé avec angle de projection à 45° et échantillon tournant existent également et ont été utilisés pour la caractérisation du comportement de matériaux en conditions d'érosion-corrosion [22].

III.2 Dispositif d'écoulement dans une tubulure modèle.

Ce type de dispositif peut-être considéré comme plus proche de situations réelles rencontrées dans des conduites. On peut instrumenter cette cellule en découpant des sections de tubes, réassemblées par la suite [23]. Ainsi, il est possible d'effectuer des mesures locales de l'endommagement et donc de définir les zones sensibles (Fig. 8) liées aux modifications d'écoulement (Fig. 3).

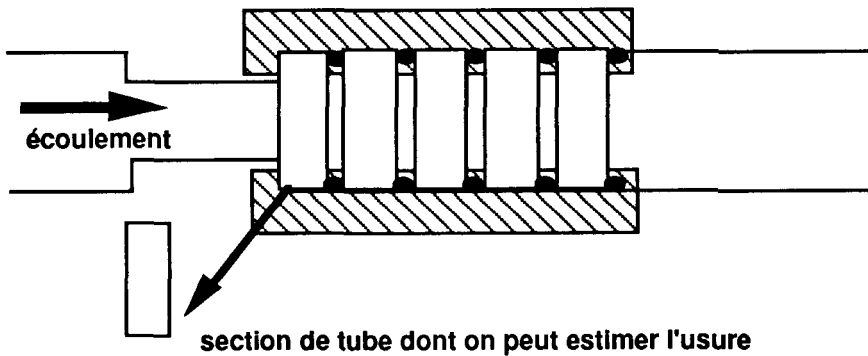


Figure 8. Exemple de cellule d'essai d'érosion pour un écoulement dans un tube [23].

III.3 Autres dispositifs.

D'autres dispositifs, permettant de simuler différents régimes d'abrasion ou de cavitation, ont été proposés dans la littérature [24]. Par exemple, les phénomènes rencontrés dans les pompes (abrasion du corps de pompe) ont été simulés sur des cellules assez proches des dispositifs industriels (Fig. 9).

Si l'on considère les phénomènes de cavitation-corrosion, on trouve principalement des essais basés sur la génération par des ondes ultrasonores des phénomènes de cavitation [25].

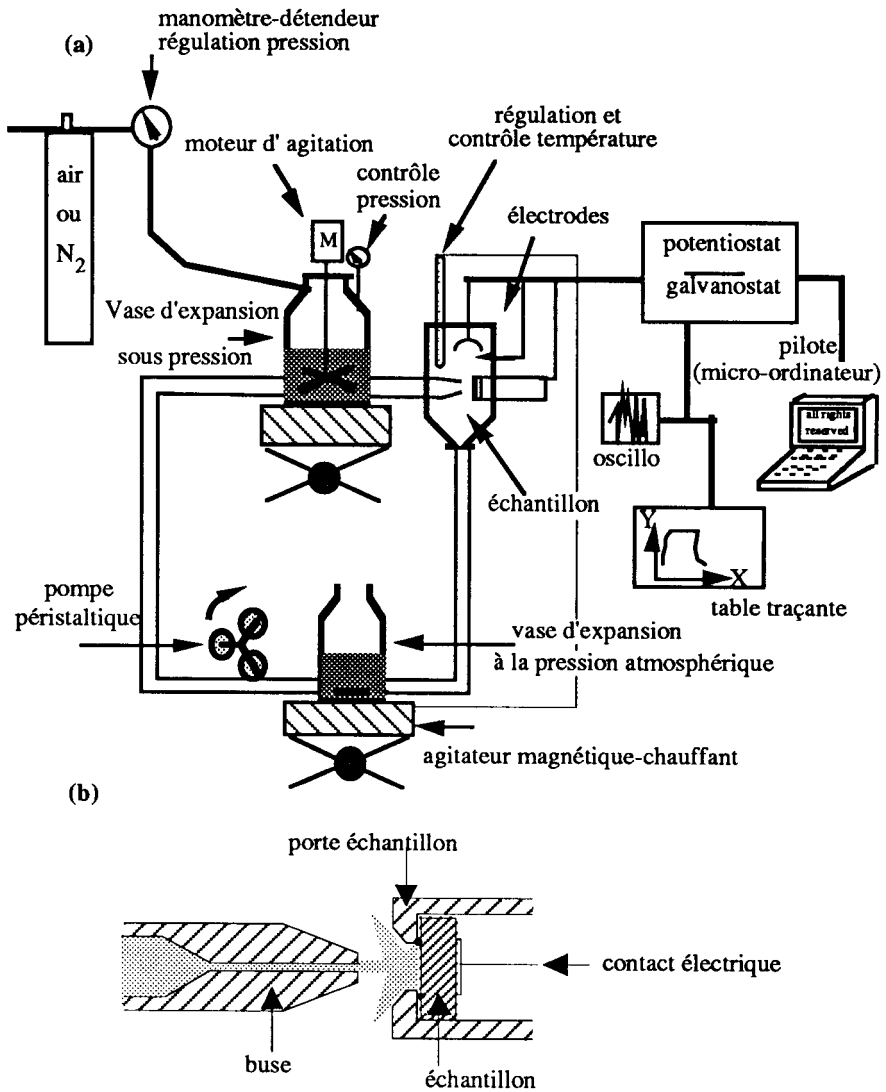


Figure 7. Schéma de dispositif à jet immergé (angle d'impact 90°).

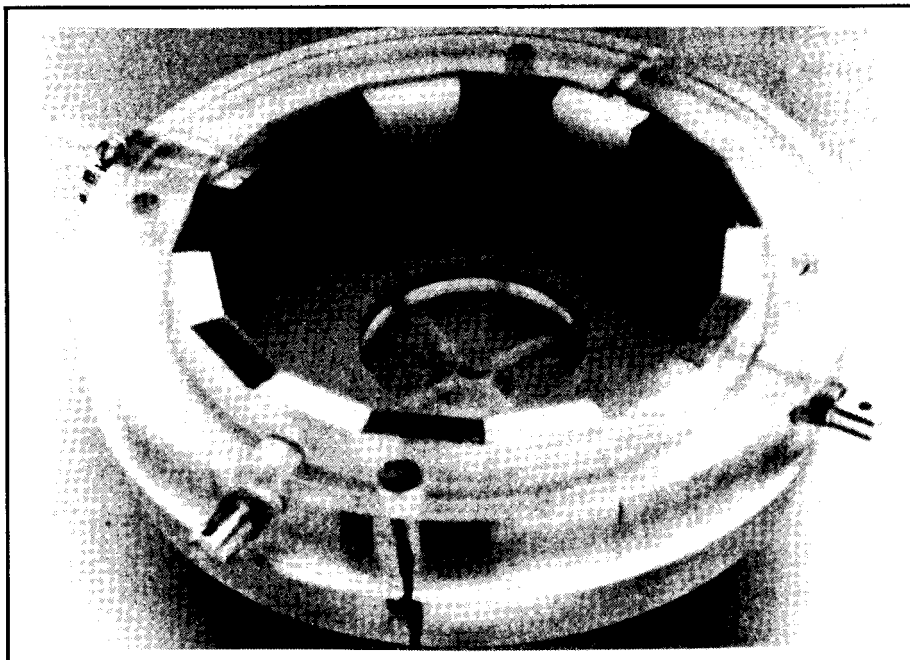


Figure 9. Cellule de corrosion sous abrasion [24].

IV. Analyse des phénomènes électrochimiques.

Dans ce paragraphe nous aborderons l'analyse fondamentale des processus électrochimiques mis en jeu dans le cas de phénomènes d'abrasion de matériaux passivables. Rappelons que ces matériaux se caractérisent par la présence d'un film passif dont l'intégrité est partiellement mise en défaut à chaque impact mécanique. L'objectif de toutes les études électrochimiques menées sur ce type de système est d'effectuer un bilan des charges électriques mises en jeu afin de prévoir à partir de la connaissance du régime d'abrasion, la vitesse de corrosion locale.

L'interprétation des réponses électrochimiques sous abrasion, ne peut se faire sans tenir compte des caractéristiques électrochimiques établies à l'état stationnaire (sans abrasion). Dans le cas des matériaux passivables, l'état stationnaire du couple matériau-électrolyte est l'état passif : c'est-à-dire un état physico-chimique correspondant à la présence d'un film d'oxydes ou d'hydroxydes à la surface du métal qui réduit à la fois le transport de matière et le transfert de charge.

Sous l'action de la perturbation mécanique, en situation de corrosion à potentiel libre, on pourra observer une évolution du potentiel, soit dans le domaine de

passivité (dépassivation-repassivation), soit vers le domaine d'activité (dépassivation-activation), comme le montre la figure 10.

L'étude des réponses électrochimiques peut se faire sous contrôle potentiostatique (E passif) ou en potentiel libre (E corr.).

On doit rappeler que le choix des méthodes électrochimiques et leur emploi dépendent de la nature de l'étude entreprise :

- simulation des conditions réelles d'emploi
- simulation des processus élémentaires, visant à décrire les étapes cinétiques mises en jeu lors de la perturbation mécanique de la surface.

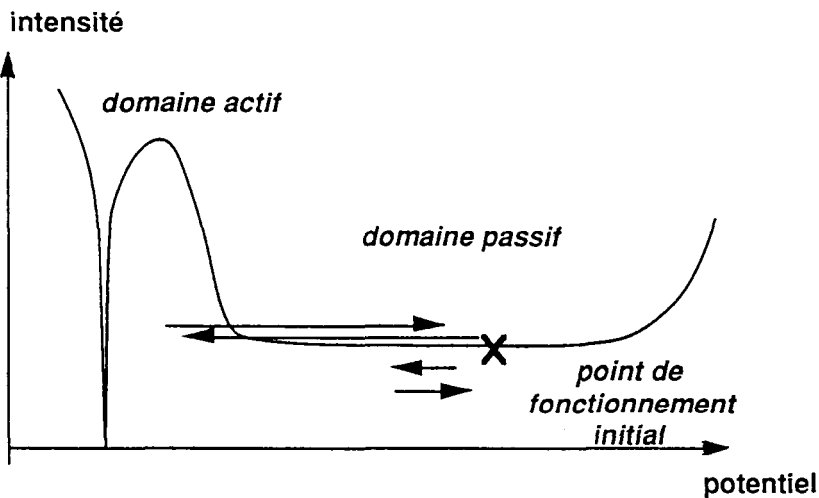


Figure 10. Courbe de polarisation type.

IV.1 Exemples de techniques électrochimiques permettant de simuler des conditions d'emploi.

IV.1.1 Mesure de l'évolution du potentiel libre de corrosion.

En accord avec la figure 10, on peut dans une première approche estimer que la mesure du potentiel libre de corrosion en cours d'abrasion permet de déterminer la tendance du métal à se dépassiver, puis à s'activer ou à se repassiver, comme ceci est illustré sur la figure 11 : essais conduits sur un acier contenant 13 % Cr (% en masse) en milieu chloruré.

Cependant, l'évolution du potentiel libre sous abrasion ne peut être analysée comme dans une situation statique (en absence d'abrasion). En effet, sous abrasion, il s'agit de l'évolution d'un paramètre macroscopique (potentiel reflétant des couplages entre cellules microscopiques). Il n'est pas lié à un changement d'état statistiquement réparti sur toute la surface de l'électrode testée (comme en condition

statique où on reste proche de la définition théorique du potentiel de corrosion), mais il prend en compte l'accumulation d'effets mécaniques extrêmement localisés. Il est donc, a priori, relativement difficile d'interpréter l'évolution du potentiel de corrosion et de se baser sur celle-ci pour établir un critère de choix d'un matériau. Comme l'illustre la courbe de polarisation à la figure 10, un domaine important est le domaine de transition entre la passivité et l'activité généralement caractérisé en condition statique par le potentiel de Flade. Différents auteurs ont analysé l'évolution du potentiel dans ce domaine : il s'agit d'expériences dites de "relaxation de potentiel" afin de définir les étapes élémentaires mises en jeu dans la transformation du film passif en l'absence d'une perturbation mécanique [26]. Ce type d'analyse a été envisagé pour caractériser la résistance à la corrosion sous abrasion d'alliages susceptibles de se passiver [24] dans le milieu étudié (Fig. 12).

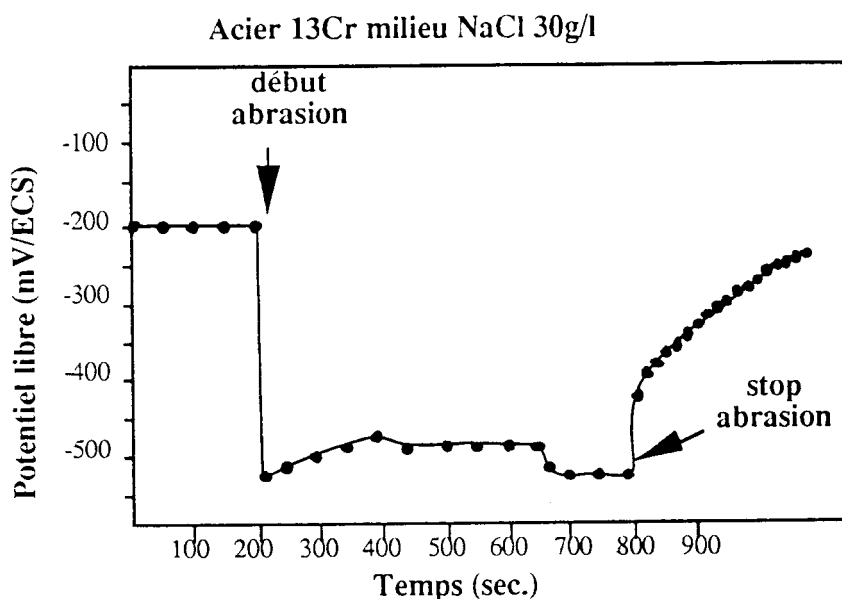


Figure 11. Evolution du potentiel libre de corrosion en régime de corrosion-abrasion.

IV.1.2 Examen de la courbe de polarisation sous abrasion.

Une approche également qualitative peut être effectuée en examinant l'évolution de la courbe de polarisation en présence de particules abrasives (Fig. 13) [24].

IV.1.3 Mesure de la résistance de polarisation.

Définir la résistance de polarisation, c'est analyser, au voisinage du potentiel de repos du système, la courbe de polarisation ($I = f(E)$) par extrapolation de la loi de Tafel ou dans l'hypothèse de polarisations linéaires. C'est une des méthodes les plus

utilisées pour estimer la vitesse de corrosion. Elle traduit de façon assez précise la vitesse de corrosion instantanée quand il s'agit d'un matériau qui se corrode à l'état actif (Fig. 14) [27].

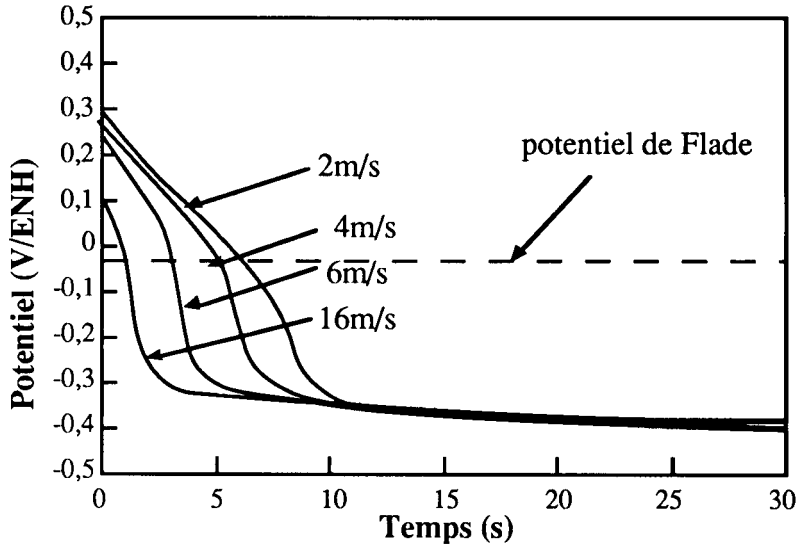


Figure 12. Essais de relaxation de potentiel de corrosion (passif-actif) dans la cellule décrite à la figure 9 [24] - Alliage Fe-15Al en milieu acide, en présence de particules.

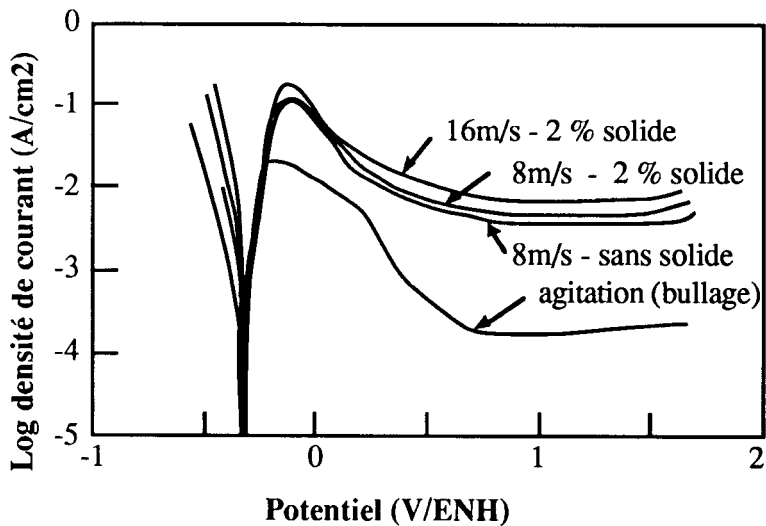


Figure 13. Effet de l'agitation et de la présence de particules solides sur la courbe de polarisation d'un alliage Fe -15Al en milieu acide [24].

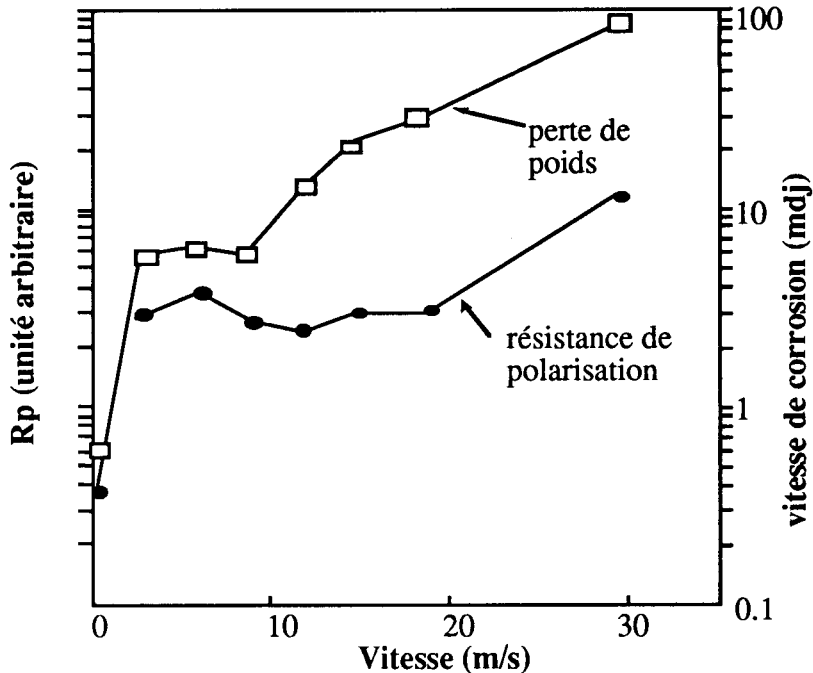


Figure 14. Comparaison de la variation de Rp (résistance de polarisation) avec la vitesse de corrosion en fonction de la vitesse du fluide [27] ; alliage d'aluminium dans l'eau de mer (mdj = $\text{mg}/\text{dm}^2/\text{jour}$).

En abrasion-corrosion, la résistance de polarisation varie comme la perte en poids réelle mesurée, mais conduit à estimer des vitesses de corrosion en général plus faibles qu'elles ne le sont réellement. Dans un certain nombre de cas, la mesure de Rp n'est pas significative des mécanismes réels déterminant la vitesse de corrosion. Cette mesure doit donc être utilisée avec précaution.

IV.2 Analyse des processus électrochimiques élémentaires.

L'analyse des processus électrochimiques élémentaires repose sur la détermination d'un bilan des réactions mises en jeu au travers de la détermination des courants faradiques (réaction d'oxydation ou de réduction) et également des courants non-faradiques (charge de la double couche du métal mis à nu par l'impact). C'est grâce à des essais à potentiel imposé que l'on peut espérer effectuer ce bilan des courants mis en jeu.

D'une façon générale, on sera toujours confronté à l'analyse de l'électrochimie d'un métal mis à nu par l'action mécanique de la particule, quel que soit l'état initial du couple métal-solution, actif ou passif. De nombreuses études ont été consacrées à

ce sujet [28] mais peu d'entre elles permettent d'établir réellement le bilan faradique des réactions mises en jeu [29].

IV.2.1 Bilan dans le domaine actif.

Dans le domaine actif, on peut supposer que les réactions électrochimiques seront sous le seul contrôle du transfert de matière. Les mécanismes de dissolution les plus élémentaires mettent en jeu des étapes cinétiques d'oxydation et de réduction couplées à des réactions intermédiaires d'adsorption. A notre connaissance, peu d'études ont été consacrées à l'influence d'un dommage mécanique sur chacune de ces réactions élémentaires dans le domaine actif. En fait à ces potentiels et au potentiel de corrosion en particulier, la circulation du fluide ainsi que la rugosité engendrée par l'abrasion tend principalement à dépolariser la réaction cathodique.

Le bilan faradique est donc totalement contrôlé par la connaissance du courant cathodique. Dans ce cas, effectuer un bilan précis reste extrêmement délicat puisque les réactions anodique et cathodique sont indissociables. Toute étude doit donc, soit privilégier artificiellement l'une ou l'autre des réactions (étude de la réaction cathodique par exemple), soit utiliser une autre technique analytique permettant d'estimer une des réactions séparément (électrode à disque-anneau).

IV.2.2 Bilan dans le domaine passif.

Dans le domaine passif, la rupture du film entraîne la dissolution du métal mis à nu caractérisé par un courant de dissolution i_d ainsi qu'un courant de repassivation i_r : $i_{tot} = i_d + i_r + i_c$, i_c étant le courant de la réaction cathodique susceptible de se produire ($i_c < 0$). Comme nous l'avons mentionné dans le cas des études dans le domaine actif, la réaction cathodique sur une surface métallique "fraîche" n'est pas réellement connue.

Toutefois, en régime potentiostatique dans le domaine passif, il a été montré [30] que les processus mis en jeu sont essentiellement anodiques ($i_{tot} = i_d + i_r$).

Dans la prévision de la vitesse de corrosion, on suppose souvent que i_{tot} est représentatif de la vitesse de corrosion. Dans le bilan des charges en utilisant la loi de Faraday, on considère que la vitesse de corrosion prend en compte les charges mises en jeu dans l'étape de dissolution ainsi que les charges mises en jeu dans la reconstitution du film, et l'on suppose que i_r est faible devant i_d . Cette hypothèse reste délicate à discuter à partir des résultats d'études antérieures puisque peu de travaux ont été consacrés à l'établissement d'un bilan faradique, lors d'une perturbation du film passif sous impact mécanique.

Mais par analogie, on peut mentionner les résultats obtenus lors d'une perturbation provoquée par un saut de potentiel dans le domaine passif [31]. Comme le montre la figure 15, on voit que le bilan des charges mises en jeu a nécessité de coupler à l'analyse transitoire du courant anodique de l'électrode passive, celle de la réponse transitoire des espèces réellement émises lors du retour à l'état stationnaire du système.

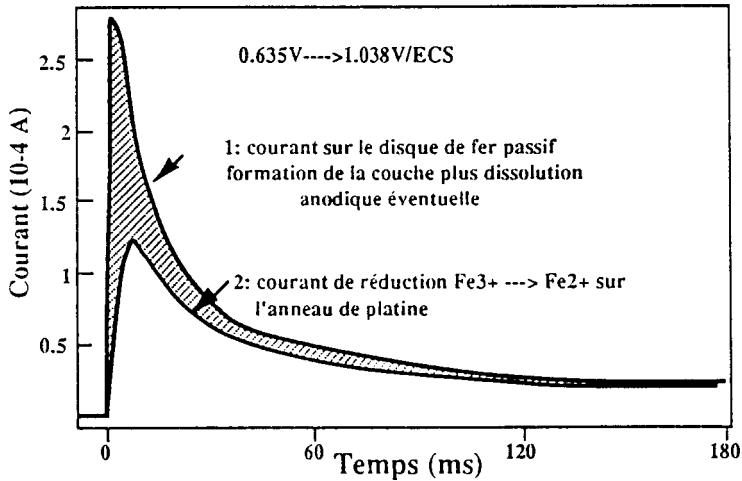


Figure 15. Bilan des charges mises en jeu lors d'un saut de potentiel imposé à un système passif (pas d'impact mécanique) [31].

Ce résultat montre que l'hypothèse d'un courant de reconstitution du film faible, comparativement au courant de dissolution, n'est pas vérifiée dans le cas du fer.

Il est important de rappeler que le courant faradique est lié à des réactions chimiques d'oxydation mettant en jeu différentes étapes caractérisées par leur cinétique ; ceci est à prendre en compte si l'on souhaite définir un bilan de matière (corrosion) à partir d'une réponse transitoire. Ainsi, selon les conditions d'abrasion (fréquence des impacts dans le temps et l'espace), la nature-même du film passif (épaisseur par exemple) et donc son impédance peuvent évoluer.

IV.2.3 Interactions à prendre en compte dans le bilan faradique à l'état passif.

Dans une situation de dommage mécanique transitoire et localisé, provoqué par une particule solide sur une électrode passive, le système peut être décrit électriquement par l'interaction de deux impédances, celle de la surface mise à nu et celle de la surface passive.

De plus, pendant le temps du contact physique (particule-cible), une troisième impédance, qui est celle de la particule elle-même, est à considérer.

IV.2.3.1 Evolution des caractéristiques de la surface passive sous abrasion.

La spécificité de l'état passif fait qu'entre la surface dépassivée et la surface passive (assimilable à une capacité) une interaction galvanique se produit ; elle est principalement déterminée par la conductivité du milieu qui va régir la distance à

laquelle ce couplage peut avoir lieu. Par ailleurs il est très vraisemblable que la présence d'un film passif sur la surface n'obéit pas à une loi en tout ou rien.

On peut, dans une approche purement phénoménologique, envisager, par analogie avec les processus d'abrasion-corrosion des matériaux métalliques oxydés dans un environnement gazeux, des situations où il n'y aurait pas nécessairement rupture du film protecteur mais amincissement moyen permanent (Fig. 16) [32].

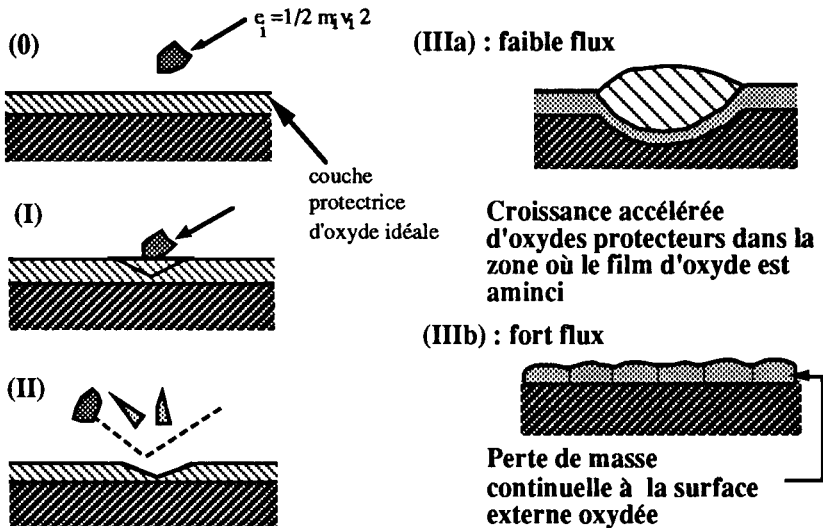


Figure 16. Schémas de dégradation des couches d'oxyde thermique en fonction du régime d'érosion [32].

IV.2.3.2 Interaction particules-métal.

Le plus souvent, par souci de simplification, les essais sont effectués en utilisant des particules abrasives inertes chimiquement et électrochimiquement (SiC par exemple). Mais, dans certains cas industriels (industrie minière), on peut rencontrer des particules abrasives pouvant être le siège d'échanges électroniques entre métal et particules. Il vient donc s'ajouter un couplage supplémentaire pouvant être représenté par le schéma suivant (Fig. 17) [33].

IV.2.4 Analyse des réponses transitoires.

IV.2.4.1 Réponse non faradique.

Tout impact mécanique sur une surface métallique (passive ou active) provoque deux réponses consécutives : non faradique et faradique.

L'impact de la particule abrasive conduit nécessairement à une mise à nu du métal se retrouvant au contact d'un électrolyte et donc la réponse transitoire

comportera une contribution liée à la reconstitution de la double couche. On est alors confronté, dans le cas de l'étude d'une réponse unitaire, à séparer cette composante de la composante faradique mentionnée précédemment.

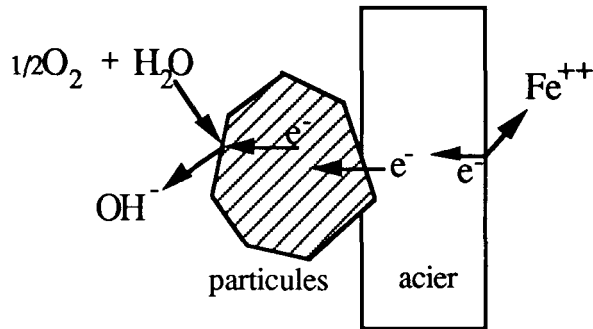


Figure 17. Schéma de réaction incluant la particule abrasive.

Les phénomènes liés à la reconstitution de la double couche sont caractérisés par leur domaine de fréquence et la quantité relativement faible de charge mise en jeu. Bien souvent, compte tenu du degré d'endommagement créé par les impacts, la quantité de charge liée à la réaction de corrosion sera bien supérieure à celle mise en jeu dans ces processus non faradiques ; par conséquent si l'on effectue un bilan cumulé d'un grand nombre d'événements, on peut supposer que la charge électrique mesurée sera totalement représentative des réactions faradiques.

IV.2.4.2 Aspect du cumul des événements.

Le cumul des événements électrochimiques transitoires, comparativement au cumul des événements mécaniques est une caractéristique importante des phénomènes de corrosion sous abrasion. Les événements sont distribués à la fois dans le temps et l'espace, quelles que soient les conditions hydrodynamiques.

A notre connaissance, il existe très peu de modèles décrivant les interactions entre les événements unitaires en fonction de leur fréquence d'apparition. Le modèle le plus proche d'une situation de corrosion sous abrasion est probablement celui proposé pour analyser les processus de corrosion sous contrainte, lié à la dissolution des plans de glissement lors de la déformation mécanique d'une électrode passivée ("film-covered electrode").

Ce modèle proposé par [34] (Fig. 18) permet une description à une dimension (temps) de la réponse cumulée en fonction de la fréquence pour des lois de réponse transitoire d'allure exponentielle.

Si ce modèle illustre parfaitement le comportement d'une électrode sous abrasion continue, il est intéressant de noter que l'existence d'un état stationnaire (courant

cumulé) prévu par ce modèle mathématique a également été vérifiée dans le cas d'une corrosion sous cavitation, comme le montre la figure 19 [35].

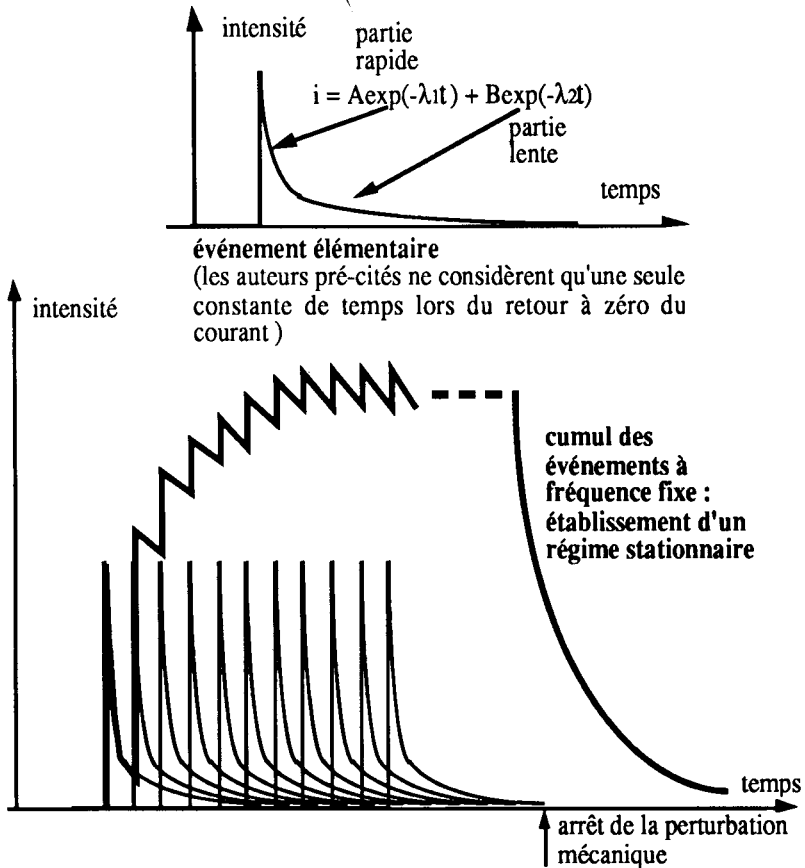


Figure 18. Modèle d'accumulation des événements [34]

A priori, à partir de la mesure de ce courant moyen et en appliquant la loi de Faraday (propre à chaque alliage), on doit être en mesure de définir la vitesse de corrosion sous abrasion. Dans le paragraphe suivant, on verra que cette approche théorique est mise en défaut pour des régimes d'abrasion intense. Ceci pose la question de la nature du courant transitoire mesuré dans la boucle du potentiostat, suite à un impact mécanique dans un régime d'abrasion continue.

IV.2.5 Evaluation critique des mesures électrochimiques.

A titre d'exemple, les pertes de masse dues à la corrosion mesurées par pesée et celles estimées par la loi de Faraday (essais potentiostatiques) sont comparées dans le tableau II, en fonction de la perte de masse purement mécanique.

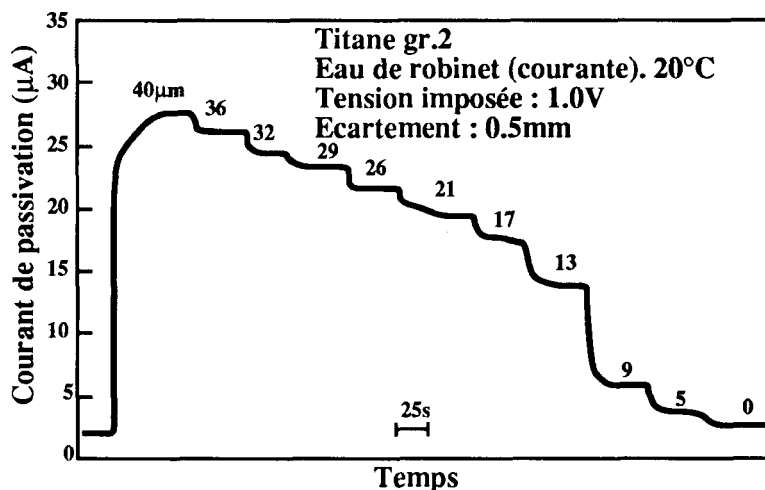


Figure 19. Exemple d'un enregistrement du courant de passivation d'une cible en Ti soumise à une perturbation ultrasonique. Influence de la diminution de l'amplitude de la perturbation [35].

En examinant les résultats obtenus sur un alliage duplex (α/γ) 23 % Cr - 7 % Ni en milieu sulfurique dans l'essai à jet immergé (Fig. 5 - particules SiC 500 μm), l'évolution de ces valeurs en fonction des conditions d'abrasion a été étudiée. Différentes conditions d'abrasion ont été testées pour une concentration en particules SiC donnée ; elles ont été caractérisées par l'endommagement d'origine purement mécanique (Tabs. II et III).

Si aucune quantification de la vitesse d'éjection du fluide et des particules n'a été effectuée, on peut raisonnablement supposer que le dispositif d'éjection dans les conditions 2 (Tab. II) provoque une augmentation de la vitesse d'éjection et donc un accroissement de l'énergie cinétique communiquée à chaque particule et du flux de particules.

Tableau II. Milieu H_2SO_4 1M aéré - potentiel imposé + 200 mV/ESS .

Acier 23 % Cr-17 % Ni	Conditions 1			Conditions 2		
	20	40	60	20	40	60
température (°C)	20	40	60	20	40	60
perte de masse totale	4,47	4,71	4,92	19,66	21,57	25,66
perte de masse corrosion	0,7	0,94	1,15	7,23	9,14	13,23
quantité de charge mesurée (C)	2,4	3,3	4,1	8,1	9,7	11,3
perte de masse calculée, loi de Faraday	0,69	0,94	1,17	2,07	2,48	2,89

Le tableau II illustre parfaitement, pour différentes conditions de corrosion (influence de la température), l'effet déterminant du facteur d'endommagement mécanique. Il apparaît qu'une augmentation de l'endommagement mécanique rend plus difficile l'estimation de la vitesse de corrosion par des mesures électrochimiques. Le tableau III (rapport corrosion/usure mécanique) permet de montrer la synergie entre endommagement mécanique et corrosion : il apparaît que cet effet dépend du régime d'abrasion pour un même système (alliage-milieu corrosif).

Tableau III. Rapport perte de masse corrosion/usure purement mécanique.

Température (°C)	20	40	60
Conditions 1	0,185	0,249	0,305
Conditions 2	0,581	0,735	1,064

IV.2.6 Représentativité des essais en potentiel libre.

Différents types de résultats expérimentaux ont montré qu'en régime de corrosion libre différents facteurs physiques peuvent conditionner l'évolution du régime de corrosion : par exemple les travaux de [22] mettent en évidence que, par opposition à un système actif (acier doux), le régime de corrosion est fonction du régime d'abrasion dans le cas d'un métal passif (X20Cr13) (Fig. 20).

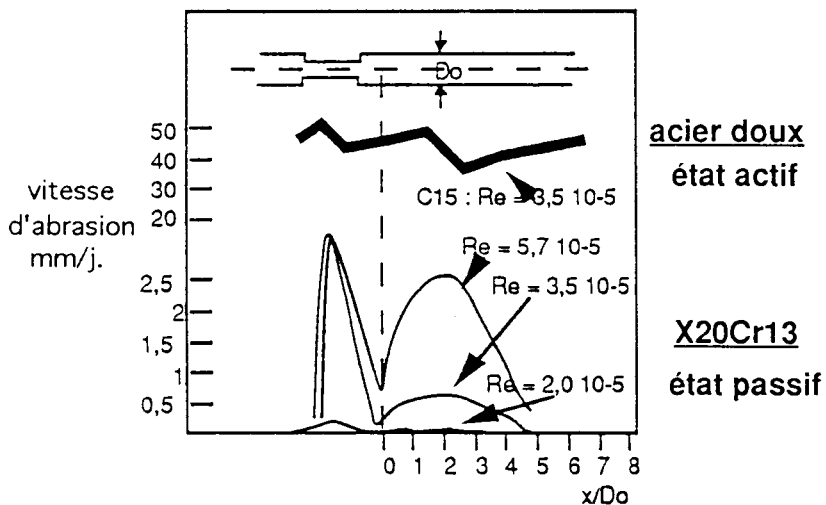


Figure 20. Evolution du potentiel libre de corrosion en régime d'érosion-corrosion [22].

Ceci peut se résumer en décrivant l'évolution du potentiel sous abrasion en fonction de la fréquence des événements, de l'amplitude de l'endommagement et de la géométrie de l'électrode.

Les conditions réelles d'emploi sont en général hors de tout contrôle potentiostatique. Pour des systèmes passifs, les effets liés à la corrosion dépendent du potentiel et expérimentalement, l'évolution du potentiel sous abrasion dépend du régime d'abrasion mais aussi du rapport aire abrasée/aire passive. Ainsi, comme le montre la figure 21 (a-b), deux cas extrêmes peuvent être envisagés. Si le potentiel global reste dans le domaine passif, en comparant la constante de temps de l'électrode (définie par son impédance électrochimique) à la fréquence des événements, on peut définir, en fonction du régime d'abrasion, le régime de corrosion en utilisant les estimations faites à potentiel imposé, pour chaque domaine de potentiel.

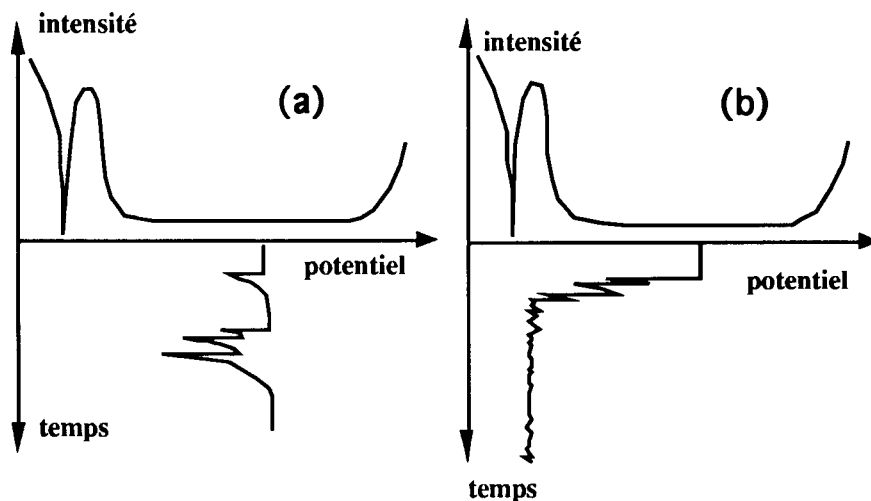


Figure 21. Schéma d'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la fréquence et de la densité des endommagements (impacts).

Dans l'autre cas (Fig. 21b), on a pu montrer que la vitesse de corrosion sous abrasion (rapportée à l'unité d'aire de surface concernée) n'est pas affectée en réalité, puisqu'on se trouve à l'état actif (en absence de tout film protecteur). Seule l'amplitude du dommage de corrosion est accrue, compte tenu de l'augmentation de la surface réactive provoquée par l'augmentation de rugosité. Le principal facteur qui rend difficile l'analyse des essais à potentiel libre est bien la fréquence des impacts [36].

IV.3 Récents développements des approches électrochimiques et mécaniques.

Deux points essentiels, concernant plus spécialement le comportement sous abrasion des matériaux passivables, semblent se dégager des études effectuées :

- la connaissance nécessaire du régime d'abrasion, caractérisé non seulement par le bilan d'usure mais surtout par la fréquence des événements individualisés et leur localisation,
- la connaissance du bilan de matière concernée par les réactions électrochimiques, dissolution et repassivation.

On peut mentionner les résultats récents concernant des études consacrées à des tentatives de réponse à ces questions. En ce qui concerne l'analyse du régime d'abrasion, le développement de capteurs d'émission acoustique a permis de suivre [37] les variations de la fréquence des impacts en temps réel et de relier après traitement du signal d'émission acoustique, l'usure globale de la cible à l'énergie globale détectée par le capteur.

La technique repose sur le fait que chaque impact provoque l'émission d'une onde ultrasonore détectée par un capteur solidaire de la face arrière de la cible (Fig. 22). Des fréquences d'impacts typiques de quelques kilohertz ont pu être analysées et la technique permet de séparer dans le temps chaque impact. Les capteurs d'émission acoustique sont des capteurs piezoélectriques de grande sensibilité (ils peuvent détecter des énergies jusqu'à 10-14 J) et de large bande passante (500 kHz-1,4 MHz).

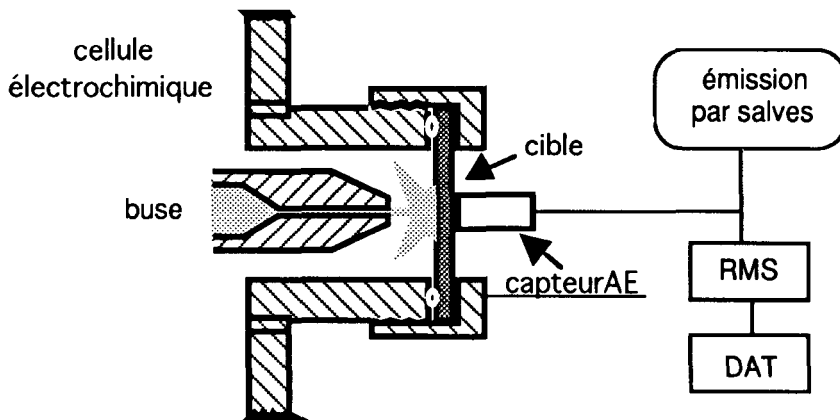


Figure 22. Schéma du couplage d'un dispositif d'émission acoustique à une cellule d'abrasion.

En ce qui concerne le bilan de matière relatif aux réactions électrochimiques induites par un impact mécanique, c'est en couplant deux techniques, l'une de perturbation des interfaces électrochimiques, l'autre d'électrochimie analytique, qu'a été proposée une première voie de recherche dans ce domaine. La technique de perturbation qui provoque des dommages à l'électrode proches de ceux rencontrés

sous impact d'une particule solide en suspension dans l'électrolyte, est une perturbation par laser impulsionnel dont l'effet repose sur les effets thermoélastiques induits. Elle est couplée à la technique dite de DFCE (double flow channel electrode) qui permet d'oxyder ou de réduire sur une électrode collectrice, les produits de corrosion émis lors de la perturbation par laser de l'électrode émettrice (Fig. 23) ; le transport de matière de l'électrode émettrice vers l'électrode collectrice est assuré par le fluide qui s'écoule de manière contrôlée dans un volume confiné [38].

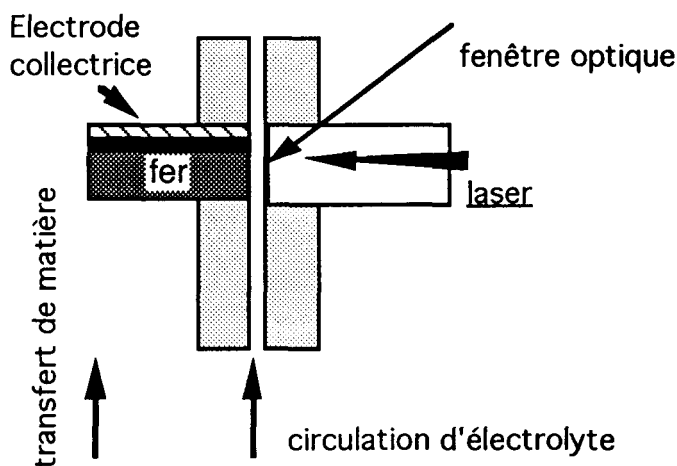


Figure 23. Schéma de l'électrode collectrice associée à la perturbation par impact laser.

V. Relations entre corrosion par piqûre et action d'un fluide mono ou diphasique.

Nous avons précédemment indiqué comment la conjonction des processus d'érosion et de corrosion pouvait induire des phénomènes de corrosion localisée (cellules macro et microscopiques), ceci dans des milieux et pour des matériaux dont la corrosion pourrait être uniforme en conditions statiques. Il est d'autre part intéressant de considérer l'influence de l'érosion sur les processus de corrosion localisée pouvant se développer en conditions statiques. Nous considérerons dans ce paragraphe essentiellement l'effet de l'érosion sur la corrosion localisée par piqûre des aciers inoxydables en milieu chloruré.

Avant d'aborder les problèmes spécifiques à la corrosion par piqûre, on peut dire d'un point de vue plus général que pour un couple matériau/milieu, raisonner sur les fluctuations de potentiel électrochimique qui résultent de la superposition de l'érosion (effet mécanique et transfert de matière) et de la corrosion peut permettre d'évaluer les risques et les types de corrosion susceptibles de se développer. A titre d'exemple, nous citerons un cas de corrosion localisée induite par le phénomène d'érosion par un fluide diphasique. Il s'agit d'un acier austénitique 18 % Cr - 10 % Ni

(0,055 C) sensibilisé (700°C - 6h), soumis à la cavitation en milieu acide sulfurique 2,5 N : en présence de cavitation, l'alliage se trouve dans un domaine de potentiels dans lequel il est sensible à la corrosion intergranulaire, ce qui n'est pas le cas en conditions statiques [39].

Pour ce qui est de la corrosion localisée par piqûres, les stades d'amorçage et de propagation sont à considérer, l'érosion pouvant jouer un rôle très différent vis à vis de l'un ou l'autre de ces stades.

V.1 Action sur l'amorçage.

Il est généralement admis [40, 41] que dans le cas de fluides monophasiques, la phase d'amorçage de la piqûre n'est pas sensible à la vitesse de circulation du fluide. Des expériences (potentiocinétiques, potentiostatiques, exposition) effectuées sur électrodes tournantes [40] ou dans des écoulements (conduite [41]) en régime laminaire ou turbulent le montrent.

Par contre, bien que peu d'études aient été faites dans des conditions où un endommagement mécanique du film passif et une plastification du métal sous-jacent puissent se produire (écoulement monophasique avec jet immergé, fluide diphasique), il est raisonnable de penser que l'érosion peut jouer un rôle défavorable vis-à-vis de l'amorçage en provoquant des points de rupture du film passif. Ainsi, il a été observé que l'endommagement du film passif par rayure en milieu chloruré provoquait l'amorçage de piqûres sur la rayure [42]. De plus, en régime de cavitation-érosion, des auteurs [43] ont montré qu'une corrosion localisée par piqûre se développait uniquement dans le cas d'aciers écrouis, mettant en évidence l'influence de l'émergence des dislocations ; de la même façon, de telles dislocations, si elles sont induites par l'impact de particules ou de bulles, peuvent entraîner une localisation de l'attaque. D'autres [39] observent la présence de piqûres en plus grand nombre en régime de cavitation qu'en conditions statiques, ce qui montre une multiplication des sites d'amorçage.

Tableau IV. Essais potentiocinétiques en milieu chloruré (200 ppm Cl⁻) neutre aéré - Conditions d'érosion : jet immergé à 45° sur échantillon tournant (1000 tours/min.) - Particules en suspension : SiC 83 µm, 25 g/l - Influence de la vitesse du jet (augmentation de l'énergie et du flux de particules).

Matériau	Potentiel de rupture (mV/ECS)			Aspect macrographique
	0 m/sec.	2 m/sec.	5 m/sec.	
Acier au Carbone	Corrosion active			très corrodé
12 % Cr (C ≤ 0,03 %)	310	180	230	piqûres dans tous les cas
13 % Cr - 2 % Mo 8 % Ni - 0,016 % C	420	620	700	piqûres à 0 m/sec.
18 % Cr-10 % Ni (C < 0,03 %)	1030	1100	1160	pas de piqûres

ECS : électrode au calomel saturé - compositions exprimées en % en masse.

D'autres résultats, obtenus dans une cellule à échantillon tournant avec jet immergé de fluide à 45° [22], viennent confirmer les observations reportées ci-dessus. Par des essais potentiocinétiques, potentiostatiques et d'exposition, il a été montré que l'endommagement du film passif créé par le jet de fluide était susceptible de dégrader la résistance d'un alliage à 12 % Cr vis-à-vis de l'amorçage de la piqûre [44]. Comme le met en évidence le tableau IV, les éléments d'addition tel le chrome et le molybdène jouent un rôle important sur la stabilité du film ou plutôt sur sa capacité à se reconstruire après impact.

V.2 Action sur la propagation.

Tout mouvement de fluide améliorant les transferts de matière entre la piqûre et le milieu extérieur va exercer un effet favorable en limitant la formation d'un milieu confiné et éventuellement la formation du film salin en fond de piqûre. Si on ajoute à cela l'érosion induite par des particules solides ou gazeuses, il est clair qu'en régime de forte érosion les piqûres amorcées vont être désactivées ou même abrasées. Par contre, dans la pratique, du fait notamment de l'existence de régimes d'érosion discontinus, il est important de déterminer les conditions critiques de transfert de matière et d'érosion conduisant à la désactivation des piqûres.

Des études ont été menées pour estimer les conditions critiques de transfert de masse permettant d'inhiber la propagation des piqûres : Alkire [45] propose l'utilisation du nombre de Pécelet permettant de prendre en compte le diamètre de la piqûre et le rapport convection-diffusion ; il montre que les piqûres amorcées sous écoulement de fluide sont plus stables que celles amorcées en conditions stagnantes, conformément aux observations de Sato [40]. Des études plus systématiques seraient à conduire en fonction des sites d'amorçage, de la morphologie des piqûres et des éléments d'addition présents dans les alliages.

Dans le cas d'écoulements diphasiques (présence de particules solides), des conditions d'érosion critiques pour la propagation des piqûres ont été identifiées dans le cas d'un alliage à 12 % Cr en milieu chloruré neutre en procédant à un essai en plusieurs étapes [44] : maintien galvanostatique (formation de piqûres à charge totale constante) puis maintien potentiostatique sous érosion avec étude des fluctuations du courant, montrant l'évolution des piqûres en fonction de l'érosion.

Ces approches restent fragmentaires mais elles montrent toutefois les paramètres à considérer dans la pratique (nombre de Pécelet, vitesse d'érosion/vitesse de dissolution, degré d'avancement de la piqûre avant érosion) ; elles mettent également en lumière les dangers potentiels de certaines situations (érosion, circulation discontinue notamment).

VI. Conclusion.

Les phénomènes d'érosion (abrasion, cavitation)-corrosion revêtent une importance considérable du point de vue de la pratique mais leur étude est complexe du fait des

nombreux paramètres à prendre en compte (endommagement mécanique, transfert de matière, électrochimie, création de nouvelles surfaces, effets de synergie). Le caractère localisé de la corrosion résultant de l'ensemble de ces processus se manifeste par :

- la formation de cellules galvaniques macroscopiques, liées le plus souvent à des hétérogénéités dans la vitesse de circulation du fluide avec des conséquences sur le transfert de matière et également sur la stabilité des produits de corrosion (effet mécanique)
- la formation de cellules galvaniques microscopiques induites par une érosion différentielle, due à des hétérogénéités du matériau (présence de phases dures telles que carbures, inclusions dans une matrice métallique)
- la formation de cellules galvaniques microscopiques transitoires liées à la formation de nouvelles surfaces par des impacts localisés de particules solides ou de bulles.

Dans le cas où la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûre peut se manifester dans les conditions statiques, la superposition de l'érosion ou de la cavitation au processus de corrosion peut se traduire par une accélération ou une inhibition de la corrosion localisée.

- Chaque situation doit donc être considérée avec soin et il importe de développer,
- d'une part, les dispositifs expérimentaux capables de reproduire et contrôler les principaux paramètres rencontrés en service (milieu, flux d'énergie reçue et localisation, modes de dissipation de cette énergie)
 - d'autre part, la compréhension des mécanismes d'interaction entre corrosion et érosion, en utilisant notamment des électrodes modèles, des techniques permettant de mettre à nu de façon contrôlée des éléments de surface et d'effectuer des bilans de matière.

Récemment, des modélisations ont été effectuées dans des situations spécifiques mais cette approche reste très limitée. L'étude des phénomènes d'érosion-corrosion offre encore un champ d'investigation très riche tant du point de vue théorique que du point de vue de l'expérimentation.

Références

- [1] HEITZ E., *Corrosion*, **47**, 1 (1991) 135
- [2] OUZIAUX R., PERRIER J., *Mécanique des fluides appliquée* (Dunod Ed., Paris, (1978)
- [3] TEWARI P.H., BAILEY M.G. et CAMPBELL A.B., *Corros. Sci.*, **19** (1979) 573
- [4] EFIRD K.D., *Corrosion*, **33**, 1 (1977) 3
- [5] BIANCHI G., FIORI G., LONGHI P. et MAZZA F., *Corrosion*, **34**, 11 (1978) 397
- [6] ROCO M. C., *Corrosion*, **46**, 5 (1990) 424
- [7] BARKER K.C. et BALL A., *Br. Corros. J.*, **24**, 3 (1989) 222

- [8] KARIMI, *Mater. Sci. E.*, **95** (1987) 1
- [9] RICHMAN R.H. et Mc NAUGHTON W.P., *Wear*, **140** (1990) 63
- [10] POULSON B., *Corros. Sci.*, **23**, 4 (1983) 391
- [11] SYDBERGER T., LOTZ U., *J. Electrochem. Soc.*, **129**, 2 (1982) 276
- [12] CHOUIKHI S.M., PATRICK M.A., WRAGG A.A., *J. Appl. Electrochem.* **17** (1987) 1118
- [13] GIBBONS D.W., MULLER R.H., TOBIAS C.W., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 11 (1991) 3255
- [14] POSTLETHWAITE J., LOTZ U., *Canad. J. Chem. Eng.* **66** (1988) 75
- [15] POULSON B., *Corros. Sci.*, **30**, 7 (1990) 743
- [16] ALKIRE R.C., HARB J.N., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 12 (1991) 3568
- [17] ALKIRE R.C., CANGELLARI A., *J. Electrochem. Soc.*, **130**, 6 (1983) 1252
- [18] CHIN D.T., TSANG C.H., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 9 (1978) 1461
- [19] NESIC S., POSTLETHWAITE J., *Corrosion*, **47**, 8 (1991) 582
- [20] ALKIRE R.C., dans *Corrosion chemistry within pits, crevices and cracks* Turnbull A. Edt., HMSO, London, (1987) p.129
- [21] LEVY A.V., YAU P., *Wear*, **98** (1984) 163
- [22] AUDOUARD J.P., Thèse Université de Grenoble (1984)
- [23] HEITZ E., LOTZ U., *Werkst. Korros.*, **36** (1985) 400
- [24] MADSEN B.W., dans *Wear Corrosion Interactions in Liquid Media*, Sagues A.A., Meletis E.I. Edts. TMS (1991) p.49
- [25] BLOUNT G.N., MOULE R.T., TOMLINSON W.J., *Corrosion*, **46**, 4 (1990) 340
- [26] M.BADDI, C.GABRIELLI, M.KEDDAM, H.TAKENOUTI, dans *Passivity of Metals* Kruger J. and Frankenthal R.P. Edts. Electrochem. Soc. (1978) p.625
- [27] GEHRING G.A., PETERSON M.H., *Corrosion*, **37**, 4 (1981) 232
- [28] NEWMAN R.C., dans *Corrosion chemistry within pits, crevices and cracks* Turnbull A. Edt., HMSO, London, (1987) p.317
- [29] BECK T.R., *Electrochemical techniques for corrosion* Baboian R. Edt., NACE, Houston, (1977) p.27
- [30] BECK T.R., *Electrochim. Acta*, **18** (1973) 807
- [31] HEUSLER K.E., *Ber. Bunsenges. Phy. Chem.*, **72** (1968) 1197
- [32] WRIGHT G., NAGARAJAN V., STRINGER J., *Oxid. Met.*, **25**, 3/4 (1986) 175
- [33] POZZO R.L., IWASAKI I., *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 6 (1989) 1734,
- [34] MURATA T., STAEHLE R.W., dans *5th Int. Cong. on metallic Corrosion*, Tokyo (1972) p.513
- [35] SIMONEAU R., FIHEY J.L., CHINCHOLLE, dans *Symposium AIRH*, Amsterdam (1982)
- [36] BOSSON J.C., thèse de doctorat, Université de Bourgogne, décembre 1992
- [37] OLTRA R., CHAPEY B., RENAUD L., *Mém. Et. Sci. Rev. Mét.*, **7/8** (1992) 471
- [38] OLTRA R., INDRIANJAFY G. M., KEDDAM M., TAKENOUTI H., dans *Int. Conf. on Advances in Corrosion and Protection*, UMIST Manchester, 28 june-3 july 1992, pub. Corros. Sci. (1993)

- [39] VYAS B., HANSSON I.L.H., *Corros. Sci.*, **30**, 8/9 (1990) 761
- [40] SATO N., NAKAGAWA T., KUDO K., SAKASHITA M., dans *Localized Corrosion NACE-3* Staehle R., Brown B., Kruger J., Agrawal A. Edts., NACE, Houston, (1974) p.447
- [41] POSTLETHWAITE J., HUBER B., MAKEPEACE D., *Corrosion*, **42**, 11 (1986) 646
- [42] MARSHALL P.I., BURNSTEIN G.T., dans 9th ICMC Toronto CNRC Edt. 2 (1984) p.121
- [43] ENGELBERG G., YAHALOM J., KALIR E., *Corros. Sci.*, **25**, 10 (1984) 871
- [44] RENAUD L., CHAPEY B., DURET-THUAL C., MOREL J.P., Rapport final CECA Convention 7210-KB/311 (1992)
- [45] HARB J.N., ALKIRE R.C., *Corros. Sci.*, **29**, 1 (1989) 31

Contacts mécaniques et corrosion

J.A. Petit et L. Vincent

I. Introduction.

L'usure d'un matériau peut conduire à des arrêts de fonctionnement par perte de fonction, rupture brutale, apparition de nuisance,... Sous l'effet d'un contact supportant un chargement normal et tangentiel, le matériau est soumis à des champs de contraintes et de déformations. Les champs dépendent de nombreux facteurs mécaniques, géométriques, structuraux ou physico-chimiques et peuvent évoluer en fonction des mécanismes d'accommodation du déplacement [1]. La connaissance de cette sollicitation dans le temps permet de connaître -ou d'estimer- en chaque point du contact ce que subit effectivement le matériau. Nous verrons par la suite qu'en fonction des surcontraintes ou des surdéformations, les matériaux au contact - ou *premiers corps* - se dégradent par fissuration ou déformation plastique cumulée et fragilisation. Les réponses initiales du matériau doivent être définies comme le premier stade d'usure. Si le champ de sollicitation est bien maîtrisé, la réponse du matériau est prévisible et ce premier stade n'est pas dispersif.

La dispersion classique des essais de frottement, très souvent signalée dans la littérature, résulte du deuxième stade qui concerne "l'utilisation que fait le contact" de cette première réponse. Deux exemples situent les divergences attendues quant au comportement d'un même matériau :

- Si le premier stade conduit à la formation de débris, une sollicitation de frottement continu avec recyclage des débris ou sans recyclage (effet chasse-neige), un frottement alterné de faible amplitude pour lequel les débris sont piégés dans le contact, un contact ouvert ou un contact fermé, un environnement vibratoire intense, etc... sont autant de facteurs qui conditionnent l'utilisation que l'on peut faire des débris - *théorie du troisième corps* [2] - et de leur rôle protecteur.

- Si l'on considère la formation de fissures, la nature de la sollicitation en pointe de fissures dépend du caractère même du frottement (continu, alterné,...), ce qui conditionne la possibilité de formation d'écailles, de propagation ou d'arrêt de propagation.

II. Contacts avec petits débattements : "le fretting".

Le terme anglo-saxon "fretting" est souvent complété par les mots "wear", corrosion, fatigue [3,4]. Toutefois, ces dénominations ne permettent pas de bien

identifier les mécanismes et sont souvent à l'origine de regrettables confusions sur les rôles respectifs des sollicitations mécaniques, des matériaux et de la corrosion.

Ces dernières années, à partir de la notion de *tribologie des interfaces* qui donne une vue globale de l'usure, en particulier par la prise en compte des concepts de troisième corps et de mécanismes d'accommodation [5,6], le fretting - ou *sollicitation de petits débattements entre deux surfaces au contact* - a été défini comme étant initialement un problème mécanique d'identification des zones de surcontrainte ou de surdéformation dans le contact [7].

L'analyse des cycles donnant l'évolution de l'effort tangentiel en fonction du débattement a permis d'identifier divers régimes de frottement (a,b,c) et diverses réponses du matériau (i,ii,iii) :

a - un *contact collé* donne des cycles fermés non dissipatifs : le débattement est accommodé par l'élasticité du montage.

b - un *contact partiel avec collage au centre et glissement sur le bord*, est caractérisé par un cycle elliptique dans la mesure où la zone collée est soumise à une déformation plastique.

c - dans le cas du *glissement total*, les cycles sont dits "rectangulaires". On sépare nettement la partie "élastique" et la partie correspondant au glissement réel.

i.) le matériau peut supporter la sollicitation imposée sans qu'*aucune dégradation* ne soit identifiable par observation au microscope optique sur coupes métallographiques.

ii.) *des fissures* peuvent s'amorcer sous l'effet de la contrainte σ_{xx} et se développer en sous-couche sur plusieurs millimètres.

iii.) *des particules peuvent se détacher* des premiers corps au contact. Il a été montré que souvent ces particules proviennent d'une transformation tribologique des structures (TTS) initiales. La nouvelle structure, appelée TTS, de très grande dureté, est équiaxe et à grains très fins (structure nanométrique). Elle est formée de la phase stable prévue par le diagramme d'équilibre. Ce concept de structure nouvelle formée pendant le frottement justifie le fait qu'en mode "détachement de particules", il soit quasiment impossible de séparer divers états thermomécaniques d'un même alliage et souvent divers alliages d'une même famille [8,9].

Les *bûches de frottement* (Fig.1) montrent le caractère évolutif de la nature de la sollicitation locale, ce qui résulte de la réponse du matériau et donc de la modification des mécanismes d'accommodation de la vitesse dans le contact. Ce dernier concept introduit récemment par Berthier [1] insiste sur les *sites* (premiers corps, écrans ou troisième corps) et sur les *modes* (élastique, fissuration, cisaillement, roulement) d'accommodation du débattement.

Le coefficient de frottement dépend beaucoup plus du mécanisme d'accommodation que des premiers corps initialement mis au contact.

Si l'on considère le cas où les petits débattements conduisent à la formation d'un lit de débris (troisième corps), ce qui correspond par exemple à l'apparition de la poudre rouge dans le cas d'assemblages acier-acier, on peut proposer le schéma général suivant :

a - glissement total avec destruction des écrans superficiels et établissement du contact "2 corps".

b - écroutissage cyclique des couches superficielles et formation de la TTS (dans le cas des aciers, on observe une phase blanche après attaque au nital).

c - détachement de particules à partir de la TTS et établissement du contact "trois corps". Cette étape correspond à un broyage des débris qui réagissent avec l'environnement et ont tendance à former des plaquettes.

d - accommodation du débattement dans le lit de particules.

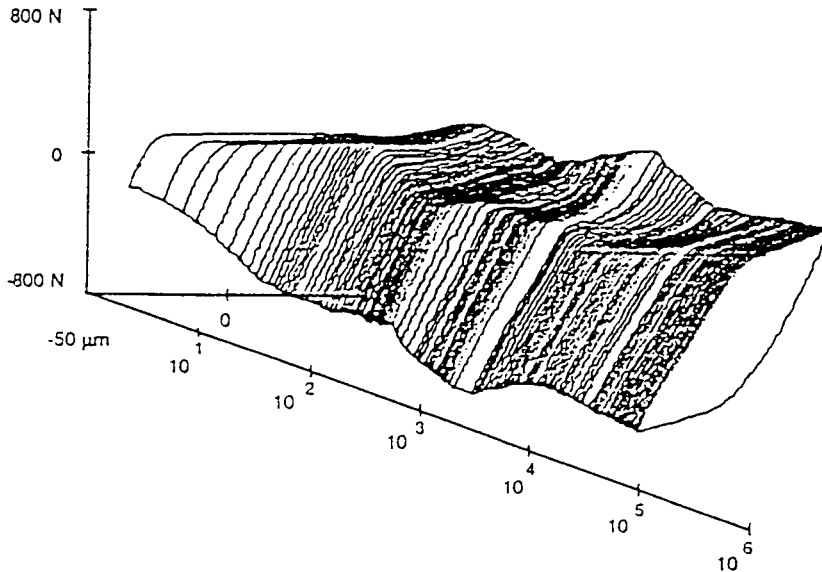


Figure 1. Bûche de frottement. Alliage Al-Li 2091 - $F_n = 500\text{N}$, $D = + 35 \mu\text{m}$, $N = 5.104$ cycles, $f = 1$ Hz.

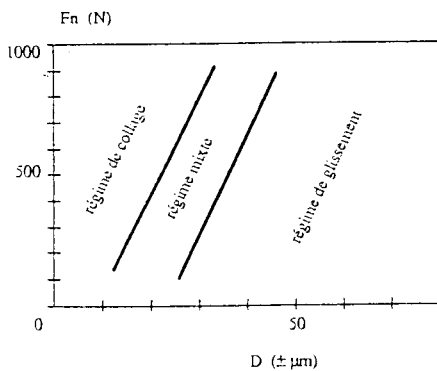


Figure 2. Carte de sollicitation locale de l'alliage 2091

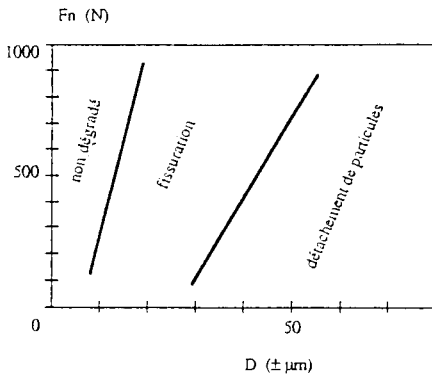


Figure 3. Carte "réponse" du matériau de l'alliage 7075

A partir du tracé des bûches de frottement, on peut tracer deux types de carte de "fretting". La première, appelée *carte de sollicitation locale* (Fig.2), donne, dans un repère "charge normale - débattement", les régimes de "fretting" définis à partir de la forme des cycles "effort tangentiel - débattement". La seconde, dans le même repère, indique la *réponse majoritaire du matériau* (Fig.3) : pas de dégradation, fissuration, détachement de particules. Cette dernière carte doit être tracée pour divers nombres de cycles, ce qui laisse apparaître l'augmentation du domaine de fissuration qui, au cours des cycles, se développe au détriment du domaine de non dégradation.

La prédiction de ces cartes "réponse du matériau" passe :

- par la comparaison de la valeur de s_{xx} à la valeur de la limite d'endurance s_d et la prise en compte du nombre de cycles dans tout problème de fatigue.
- par la prise en compte de la déformation plastique cumulée dans les couches superficielles.

III. Choix des matériaux et des revêtements.

Il n'existe aucune solution générale au problème du choix des matériaux et des revêtements engagés dans un contact mécanique en présence d'un environnement chimique. Par contre, liée à un nombre important de conditions de contacts -géométrie, charge, vitesse, amplitude et fréquence de mouvement, lubrification, etc...-, une multitude de solutions, souvent spécifiques et mal définies, est proposée [10].

Pour les seuls contacts avec petits débattements par exemple, il peut être envisagé de choisir un matériau dur ou un matériau mou, de priver le contact d'oxygène ou de l'aérer, d'accroître la charge ou de la diminuer, d'augmenter ou de limiter le frottement [11].

Ces contradictions traduisent bien le fait que, face à l'intervention d'un ensemble de propriétés diverses qui évoluent simultanément, - telles que celles mises en jeu dans le fonctionnement d'un contact mécanique -, il est particulièrement difficile de formuler une généralisation de choix de bons matériaux et de bons revêtements.

En conséquence, on ne peut recommander que des *méthodes particulières de prévention et de protection*, incluant la sélection des matériaux et des revêtements, vis-à-vis de l'endommagement d'un contact mécanique permettant de répondre à un cas particulier.

C'est pourquoi, en nous appuyant sur quelques exemples, nous nous proposons d'étayer cette démarche, dans la mesure où nous ne pouvons formuler valablement des principes généraux.

L'analyse fine des sollicitations de petits débattements entre deux surfaces en contact permet de décomposer le processus global de dégradation des surfaces en trois phases [12] :

- *évolution structurale des matériaux* sous l'effet des contraintes et des déformations traduisant l'aptitude à créer des débris ;
- *création des débris*
- *évolution et comportement des débris.*

Il est évident que le *choix des matériaux* influence plus particulièrement la première phase. Ainsi, si l'on peut tolérer la formation rapide de débris dans le contact, on choisira un matériau fragile peu apte ou inapte à la déformation

plastique. On trouve ici tous les matériaux et revêtements durs (et peu adhérents) capables de se dégrader superficiellement sans favoriser l'amorçage de fissures pouvant se propager dans le substrat ou le volume. Les alliages oxydables sont très favorables.

Inversement, si la présence de débris est intolérable, il faudra s'orienter vers le choix de matériaux ductiles et de revêtements plastiques, susceptibles d'accomoder les contraintes. Dans ce cas, la dégradation initiale peut être d'autant plus importante que le matériau est plus ductile. De plus, l'oxydabilité du métal n'intervient pas.

Il s'entend que ces choix ne s'appliquent qu'à des antagonistes identiques ; s'ils diffèrent nettement sur le plan de la ductilité, les solutions préconisées peuvent s'avérer inadaptées.

L'étude des *seuils de charge de dégradation* d'une alumine (1530 Hv) en frottement de glissement contre l'acier de roulement 100C6 (895 Hv) et l'acier inoxydable AISI 316 L (375 Hv) a permis de formuler des observations [13] de même nature que les précédentes.

Alors qu'il faut atteindre une vitesse de 10 m/s pour noter un seuil de dégradation de 150 N de l'alumine par l'acier 100C6, le seuil n'est que de 10 N à 3 m/s par l'acier AISI 316 L.

Dans ce contexte, les résistances à la corrosion des deux aciers, totalement différentes, ne sont pas déterminantes. Qui plus est, la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable constitue un handicap. En effet l'acier AISI 316 L, mou, forme des transferts épais, contrairement à l'acier 100C6 dur, à la surface de la céramique. Le bourrage plastique des défauts de surface de l'alumine provoque des concentrations de contrainte de tension suffisantes pour amorcer et propager des fissures dans le volume de cette céramique (Figs 4 et 5).

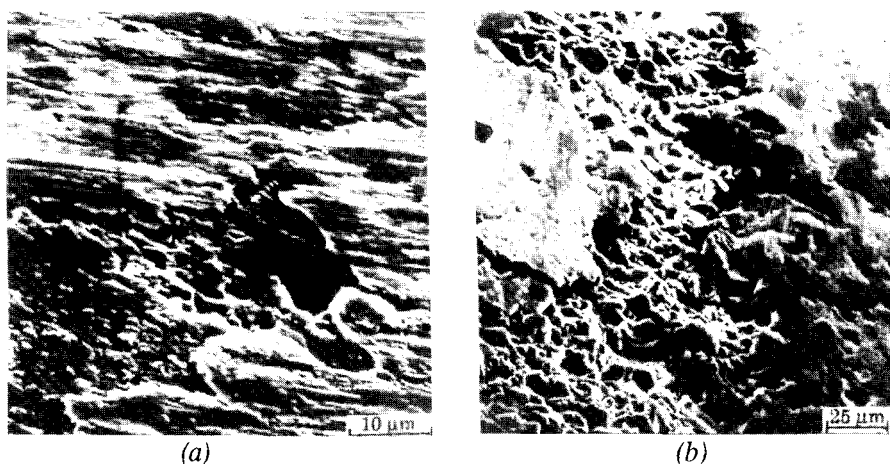


Figure 4 - Aspect multicouche du transfert métallique sur l'alumine avant le seuil de charge (a), léger transfert métallique après le seuil de charge (b).

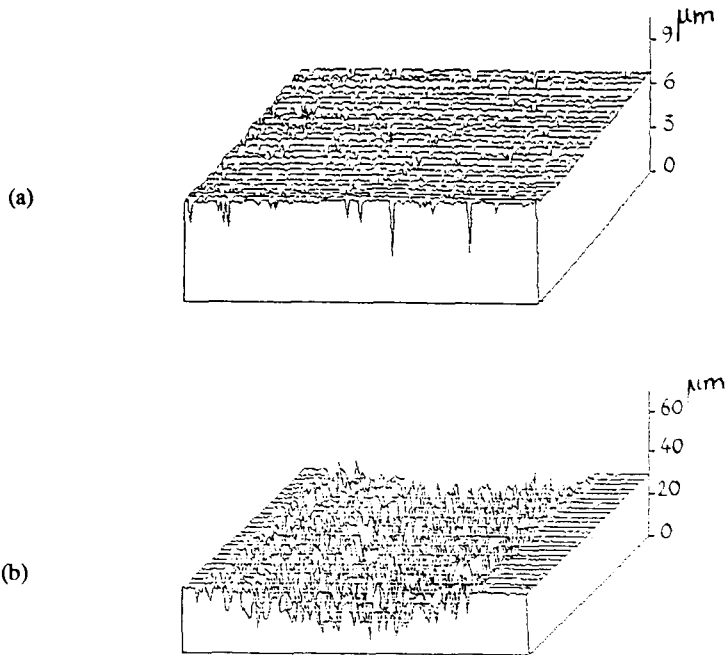


Figure 5 - Surface de l'alumine en deçà du seuil de dégradation (a) et au delà (b) (AISI 316 L/alumine, 10N, 3 m/s, eau).

De même, en dépit de l'aptitude à la passivation de l'alliage de titane TA6V en milieu aqueux, un contact polyéthylène/TA6V utilisé dans les composants prothétiques - où la formation de débris tolérés par les contacts est intolérable médicalement - se dégrade par formation de particules de titane et de polyéthylène dans le contact [14]. Dans ce cas où les phénomènes adhésifs sont très importants, il a été montré que des revêtements durs par nitruration sont très favorables. Mais, trop rugueux, ils accroissent la dégradation du polyéthylène et il faut leur préférer l'implantation ionique d'azote.

Ainsi, dans cet exemple, la fonction "résistance à la corrosion" n'est toujours pas primordiale. En effet, comme le titane se repassive rapidement après dépassivation mécanique, cette fonction n'influe que très peu sur la dégradation des surfaces qui dépend en revanche de la structure cristalline du titane ; la multiplicité des systèmes de glissement de ce matériau le rend sensible à la formation de débris. Inversement, un alliage CoCrMo de type stellite ou l'acier inoxydable AISI 316 L, -au demeurant moins passivables-, sont moins susceptibles de former des particules par dégradation de surface, sous l'effet des contraintes de cisaillement.

Enfin, en présence d'un milieu électrochimique agressif, outre le choix des matériaux, la modification des conditions électrochimiques peut être profitable. Ainsi, le taux d'usure d'un contact glissant à antagonistes en acier inoxydable diminue sous l'effet d'une protection cathodique et croît sous l'effet d'une protection anodique [15]. Plus la charge croît, plus le courant de corrosion et le taux d'usure

augmentent [16]. En effet, l'aire réelle de contact, comme les aires de métal passivée et dépassivée, est proportionnelle à la charge appliquée.

Il découle de cet exemple que les contacts de métaux à l'état actif - sous réserve des risques de corrosion galvanique pour des antagonistes différents - se protègent généralement mieux que les contacts de métaux à l'état passif.

Ces exemples montrent que les règles de sélection des matériaux et des revêtements pour répondre à la fonction "résistance à la corrosion" ne sont pas obligatoirement applicables pour protéger un contact mécanique de l'endommagement dans un environnement chimique.

Dans ce contexte où l'on connaît mal les effets conjugués de la corrosion et de l'usure - que nous préférons désigner "processus de dégradation des surfaces"- corrosionnistes et tribologues doivent utilement conjuguer leurs efforts pour étudier, comprendre et résoudre ce qui ne peut être que le problème d'un contact mécanique, quel que soit l'environnement de ce contact.

IV. Conclusion.

Par une démarche authentiquement pluridisciplinaire, on peut établir les bases d'un formalisme de la dégradation et de la santé des contacts mécaniques.

Le développement récent d'un certain nombre de concepts a permis de préciser les mécanismes d'accommodation dans le contact et les propriétés des matériaux nécessaires à la prévision des comportements à long terme.

Dans ce contexte, la démarche à suivre débute obligatoirement par une analyse fine du contact et de son environnement mécanique, voire chimique. Elle fédère les apports de la tribologie moderne et de la science de la corrosion dans leurs contributions à la tribologie des surfaces et des interfaces.

Ainsi, contrairement à l'idée reçue, la corrosion peut contribuer à la vie saine d'un contact mécanique. Il en découle qu'un matériau ou revêtement, bon pour sa résistance à la corrosion, ne l'est pas forcément pour une application tribologique et inversement.

Références.

- [1] BERTHIER Y., Thèse Dr. es Sc. INSA Lyon (1988) N°88 ISAL 0050.
- [2] GODET M., *Wear* **100** (1984) 437.
- [3] WATERHOUSE R.B., *Fretting corrosion*, Pergamon Press, Oxford (1972).
- [4] WATERHOUSE R.B., *Fretting fatigue*, Applied Science Publishers, London (1981).
- [5] VINCENT L., BERTHIER Y., GODET M., Journée de Printemps, Société Française de Métallurgie - Paris (30 et 31 mai 1989).
- [6] BERTHIER Y., VINCENT L., GODET M., *Tribol. Int.*, **22**, (1989) 235.
- [7] VINCENT L., BERTHIER Y., DUBOURG M.C., GODET M., dans 18ème Leeds Lyon Symp. Dowson D. et al. Edts. (1991).
- [8] PELLERIN V., Thèse Doctorat, ECL Lyon (1990) n° 90-01.
- [9] BLANCHARD P., Thèse Doctorat, ECL Lyon (1991).

- [10] CHIVERS T.C., GORDELIER S.C., *Proc. Instn. Mech. Eng.*, **199**, (1985) 325.
- [11] *Metals Handbook*, **13**, Corrosion, 9 th edition, A.S.M.Int. (1987) p.333.
- [12] COLOMBIE C., VINCENT L., BERTHIER Y., GODET M., *Mat. Techn.*, (1986) 361.
- [13] DENAPE J., GUILMARD Y., PETIT J.A., *Mat. Techn.*, (1991) 32.
- [14] BOHER C., PETIT J.A., POUX X., BLANQUAERT D., Journées Société Tribologique de France, Tarbes, (Avril 1991).
- [15] IJZERMANS A.B., *Wear*, **14**, (1969) 397.
- [16] WIEGAND H. et al. ; *Werkst. Korros.*, **23**, (1972) 87.

Corrosion sous frottement

J. Galland et P. Ponthiaux

I. Introduction.

Lorsqu'un métal est au contact d'un environnement liquide ou gazeux, l'interface formée atteint, en l'absence de toute perturbation, un état stationnaire. Celui-ci dépend de la nature des deux composants formant l'interface qui influent, en particulier, sur les caractéristiques du film superficiel présent sur le solide. Le comportement du métal, vis-à-vis du milieu dans lequel il est plongé, dépend fortement du rôle de barrière que peut jouer ce film dans les interactions chimiques (ou électrochimiques) entre les deux phases en présence.

Lorsque l'interface métal-environnement subit une perturbation de nature quelconque qui conduit à la rupture, - localisée ou non -, du film superficiel, la réponse du système peut être scindée en deux parties concernant :

- la reprise des phénomènes d'attaque du métal par l'environnement,
- le processus dû à la reconstitution du film superficiel stable dans les conditions imposées et dont la cinétique rend l'attaque précédente plus ou moins importante.

Les modifications de l'état superficiel naturel dans un environnement donné peuvent être liées aussi bien aux conditions imposées au solide qu'à celles provenant du milieu ambiant. C'est ainsi que les cinétiques de restauration doivent tenir compte des deux composants formant l'interface. Par exemple, pour choisir un couple de frottement, il faut non seulement étudier la compatibilité des matériaux antagonistes, mais aussi le faire en fonction de l'environnement, et pour une cinétique de contact dynamique donnée, comme nous le verrons par la suite.

II. Dépassivation mécanique des surfaces.

Le tableau I présente un certain nombre de méthodes utilisables pour renouveler une interface métal-environnement. Elles permettent de créer une surface "nue", qui évoluera ensuite en fonction du temps, compte tenu de l'environnement.

On a distingué sur ce tableau des modes d'actions mécanique, chimique, électrochimique ou physique, en cherchant à caractériser schématiquement les surfaces ainsi créées.

La notion de surface "nue" apparaît lorsque la méthode utilisée provoque la rupture plus ou moins localisée du film superficiel.

Les sept premiers cas du tableau font intervenir un processus mécanique et apparaître une surface *nue* d'importance relative variable. Il faut encore distinguer deux catégories dans ces méthodes :

Tableau I : Elaboration de surfaces "nues"

Mode d'élaboration (par action mécanique)	Caractérisation de la surface
<ul style="list-style-type: none"> - élongation - rupture - fatigue - rayage - frottement - abrasion - "fretting" 	<ul style="list-style-type: none"> évolutive instantanée cumulative transitoire stationnaire écrouie confinée
<ul style="list-style-type: none"> - érosion (phase liquide) - érosion (sous vide) 	<ul style="list-style-type: none"> hétérogène vierge

- celles où le film superficiel est détruit par la déformation du métal sous-jacent provenant d'une contrainte s'exerçant dans le volume de la phase solide ; ceci est par exemple le cas des essais de traction (élongation), de résilience ou de fatigue ;
- celles où le film superficiel est détruit par une action mécanique, exercée côté électrolyte, sur la surface du matériau. Ces dernières méthodes mettent alors en jeu un contact avec un autre solide, que ce dernier soit en phase dispersée (abrasion ou fretting) ou compacte (rayage ou frottement).

Par la suite, l'environnement joue un rôle essentiel sur la restauration du film superficiel, le plus généralement par action électrochimique.

Dans cette étude, nous nous intéresserons essentiellement au rôle d'un contact permanent macroscopique et continu tel qu'il est réalisé dans le cas d'un frottement solide/solide.

III. Rupture du film superficiel et comportement électrochimique.

Les mesures électrochimiques caractéristiques d'un processus de corrosion concernent les deux paramètres suivants :

- suivi d'un potentiel en fonction du temps et des conditions d'essai,
- mesure d'un courant traversant l'interface au potentiel considéré.

Ce dernier paramètre est plus difficile à atteindre car l'essai nécessite un matériel plus sophistiqué. L'évolution d'un potentiel tel que le potentiel de corrosion, - bien que plus simple à mesurer -, est par contre beaucoup plus difficile à interpréter car l'interface n'est généralement pas le siège d'un processus électrochimique unique : il existe un couplage entre au moins deux mécanismes élémentaires anodique et cathodique, et toute variation du potentiel de corrosion implique une modification de chacun d'eux aussi bien que de leur compensation réciproque.

Lorsque les mesures sont faites à potentiel imposé, le courant mesuré caractérise les cinétiques des réactions électrochimiques individuelles ; il dépend de :

- la vitesse de rupture du film superficiel,
- la vitesse de dissolution du métal sous-jacent,

- la cinétique de restauration du film superficiel.

Le premier facteur est de nature essentiellement mécanique et s'exprime généralement à l'aide de modèles simples à partir des conditions de sollicitations mécaniques telles que la vitesse de déformation du métal ou de rayage de la surface.

Les réactions, ayant lieu au droit de la surface nue, provoquent un régime transitoire qui prend naissance juste après la rupture du film et s'achève lorsque l'état superficiel est restauré. Ce régime transitoire est la résultante des deux composantes:

- reprise des processus chimiques ou électrochimiques au droit de la surface nue,
- reconstruction du film superficiel stable dans les conditions où l'interface est située.

IV. Relation générale entre vitesse de rupture du film, cinétique électrochimique et courant mesuré.

La figure 1 présente un formalisme général permettant d'exprimer le courant résultant en fonction de la création de surface nue et des cinétiques électrochimiques associées. Les deux premières courbes, (a) et (b), représentent le cas d'un accroissement élémentaire d'une surface nue à laquelle correspond une évolution du courant $i_r(t)$, caractéristique d'une repassivation. Dans un cas quelconque (courbes c et d), il est possible de décomposer la surface nue créée en une succession d'échelons très petits et de considérer qu'à chaque instant t_i , apparaît un élément de surface dS_i , proportionnel à la dérivée $S'(t_i)$, qui, à l'instant ultérieur, contribue au courant i pour une valeur :

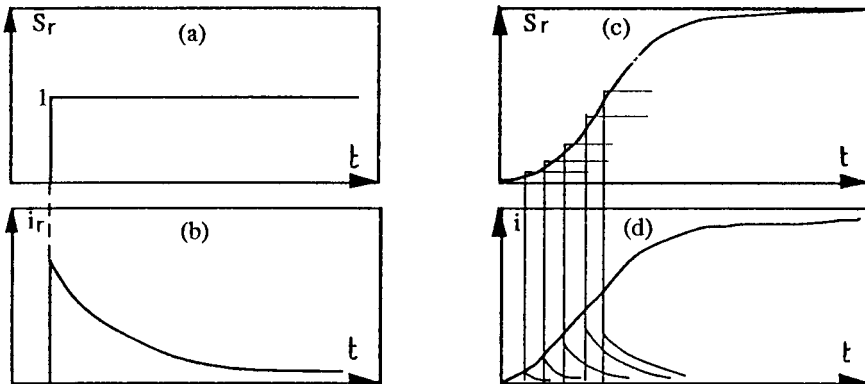


Figure 1. Création de surface nue et courant résultant - a, b : cas d'un échelon unité - c, d : cas d'une croissance quelconque : décomposition en échelons élémentaires.

$$di = S'(\tau_i) i_r(t - \tau_i) d\tau \quad dS_i = S'(\tau_i) d\tau \quad (1)$$

ce qui conduit, à l'instant t , à un courant total, défini par le produit de convolution suivant :

$$i(t) = \int_0^t S'(\tau) i_r(t - \tau) d\tau \quad (2)$$

L'interprétation des résultats passe soit par des hypothèses concernant les deux fonctions, $S(t)$ et $i_r(t)$, soit par une mesure directe de chacune d'elles.

Il résulte de tels essais qu'une mesure de quantité d'électricité $Q(t) = \int i(t)dt$ doit fournir des informations quantitatives sur la cinétique de restauration du film superficiel.

IV.1 Rupture par élancement.

Dans les études de corrosion localisée sur la rupture du film superficiel par élancement de l'échantillon [1] (méthode par traction), le courant théorique instantané est proportionnel à la force de traction [2], (Fig. 2).

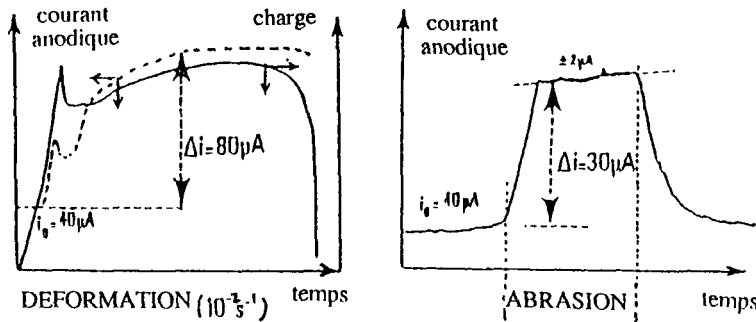


Figure 2. Evolution temporelle du courant, sur du fer passivé, en fonction de l'élancement ou de l'abrasion.

En comparant ces résultats à ceux observés dans le cas de l'abrasion, on constate un même ordre de grandeur des courants observés dans les deux cas et une perturbation similaire de l'état passif.

D'autres études [3] ont montré que le courant était proportionnel à la vitesse d'allongement de l'éprouvette. Lorsque celle-ci est constante, un courant à peu près stationnaire peut être atteint après un temps assez long, en particulier dans le domaine passif,

Avec une vitesse d'élancement pour laquelle le modèle de proportionnalité est vérifié, une loi de repassivation du type :

$$i_r(t) = i_0 \exp(-\beta t^n) \quad (4)$$

a été testée par des essais d'arrêts brusques de la traction ; ils permettent d'obtenir des renseignements sur β et n en fonction de paramètres tels que le pH ou la composition de l'électrolyte.

Cependant, il apparaît un certain nombre de limitations à ce type d'études. Les données, obtenues sur les lois de restauration $i_r(t)$ par les essais d'arrêts brusques de traction, ne sont pas toujours très sûres ; il est assez difficile de bien maîtriser l'état initial de la restauration. De plus, au processus de restauration proprement dit, vient se superposer le phénomène de relaxation de la contrainte, liée à la déformation plastique, qui risque de contrôler le courant transitoire.

La non-validité du modèle de proportionnalité peut venir de ce que la vitesse d'allongement peut influencer sur la déformation plastique et le mode de glissement et, par conséquent, sur les modalités de rupture du film superficiel. Des facteurs correctifs doivent être introduits pour prendre en compte la variation totale de la surface de l'échantillon au cours de l'allongement ainsi que l'état de surface dans la relation liant la vitesse macroscopique d'élongation et la vitesse réelle de rupture du film.

IV.2 Rupture par rayage.

Le principe de ces mesures est simple. Un stylet dur et électrochimiquement inerte, se déplace très rapidement sur la surface de l'échantillon. Deux techniques principales se sont développées :

- l'échantillon tourne à des vitesses importantes tandis que le frotteur vient s'appuyer sur la surface pendant des durées très courtes, rompant le film superficiel selon un arc de cercle ;
- l'échantillon est immobile, et le frotteur est en mouvement rectiligne.

La durée de tels essais est souvent trop courte pour qu'un état stationnaire puisse être observé. Il est donc nécessaire de procéder à des acquisitions très rapides de données, pouvant provoquer une critique des résultats obtenus.

Certains auteurs considèrent que cette méthode permet d'évaluer les vitesses des processus électrochimiques sur des surfaces métalliques mises à nu. Une récente controverse [4] [5] [6] a remis en cause de telles conclusions. En effet, la détermination de la cinétique des processus électrochimiques élémentaires découle de l'analyse d'un courant que l'on doit séparer en deux termes :

- un courant faradique, lié à l'existence de réactions d'oxydation et de réduction à la surface du métal ,
- un courant non faradique, dû à la charge de capacité de double couche du métal mis à nu par l'action mécanique.

Suivant les techniques expérimentales utilisées, on n'observe pas les mêmes valeurs de courant et de constante de temps (durée de restauration du film superficiel) [7] même si le nombre de coulombs ainsi produits est du même ordre de grandeur, comme le montre le tableau II.

On peut aussi remarquer que les densités de courant observées par les techniques de rayage sont du même ordre de grandeur que celles observées dans les cinétiques de piqûration [1].

Tableau II : Critères de restauration d'une surface "nue"

	Densité de courant (A/cm ²)	Durée de restauration (ms)
rayage	1	10
rupture	0,01	1000

IV.3 Rupture par frottement.

Les méthodes, faisant appel au frottement comme générateur de la rupture du film superficiel, se distinguent des procédés précédents par la durée de l'action mécanique ; la surface de l'échantillon est soumise au frottement de doigts [8] ou d'un disque [9], de façon continue au cours de l'essai.

Les mesures de courant à potentiel imposé, conduites dans ces conditions, représentent alors "l'intégration" des résultats obtenus par les méthodes de rayage. Lors des essais de corrosion sous frottement, le courant mesuré dépend des conditions de rupture du film superficiel comme de la restauration de celui-ci et de la reprise des processus électrochimiques au droit de la surface nue.

Ces méthodes présentent aussi la possibilité de faire varier les poids respectifs des deux contributions au courant mesuré, $S(t)$ et $i_r(t)$ (voir relation 1), par une modification des paramètres mécaniques, soit de la vitesse de déplacement relatif entre les deux surfaces, soit de la pression de contact entre celles-ci.

V. Concepts tribologiques associés.

Les concepts tribologiques liés au frottement qui seront utilisés par la suite concernent *deux types d'appareillages* :

- En général, il faut utiliser un tribomètre spécialement adapté aux études électrochimiques. Nous présenterons des résultats obtenus à l'aide d'un tribomètre où un frottement plan/plan est réalisé par deux cylindres solidaires d'une tête en rotation ; ceux-ci sont diamétralement opposés et en contact avec une piste circulaire, la vitesse de rotation des frotteurs et la pression de contact entre frotteurs et piste pouvant être modifiées, ainsi que la nature des matériaux utilisés. Le frottement est réalisé dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes [8].

- A titre de comparaison, seront présentés quelques essais, effectués à l'aide d'un étai limeur modifié pour réaliser des études de corrosion avant ou après frottement [10]. Cependant, ce dernier appareil n'est pas adapté aux études de corrosion en cours de frottement, réalisées seulement sur le premier type de tribomètre. Les résultats obtenus seront présentés dans la dernière partie de cette étude.

A priori, les *deux paramètres du frottement (vitesse de balayage de la piste par les frotteurs et pression de contact)* n'ont pas des rôles identiques. En effet, si l'influence du premier paraît être, en première approximation, purement superficielle, l'intervention du second se situe à un double niveau :

- un rôle "*superficiel*", lié à la variation de l'aire réelle de contact entre les surfaces antagonistes,
- un rôle "*volumique*", se traduisant par des déformations plastiques, voire même des transformations structurales, de la couche accessible de l'échantillon.

Au cours d'un frottement, la surface est soumise simultanément à une force normale à la surface et à un effort tangentiel. Les aspérités ne sont alors plus soumises à un simple effet de compression mais subissent également une flexion vis-à-vis de laquelle la déformation des matériaux est généralement plus élevée (environ 3 fois). De ce fait, l'effort tangentiel augmente l'aire réelle de contact entre les deux surfaces antagonistes (cf. Fig. 3) et diminue donc la pression moyenne

s'exerçant sur les aspérités : il constitue un "amplificateur" par rapport à l'influence de l'effort normal.

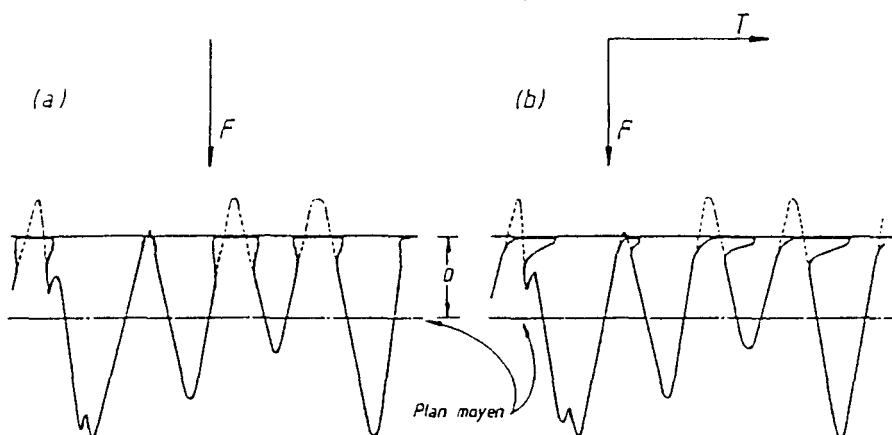


Figure 3. Contact statique entre surfaces rugueuses (a) effort normal, (b) effort tangentiel

VI. Frottement discontinu ou continu : conséquences sur les cinétiques de corrosion différentielle.

La présence d'un contact dynamique solide/solide perturbe localement la surface du métal et modifie en particulier le film superficiel résultant des interactions avec l'environnement.

- Les essais de rayage permettent d'étudier les cinétiques de repassivation à partir de la détermination de l'évolution temporelle du courant sur une surface qui est le siège de processus de passivation/repassivation. La modélisation du processus se fera sur des bases prenant en compte des facteurs géométriques et temporels.
- Les essais de frottement permettent d'étudier un état stationnaire moyen de dép passivation/repassivation, sur une surface hétérogène couplant l'existence d'états actif et passif. La modélisation du processus reposera ici sur des bases de cinétique électrochimique.

VI.1 Frottement discontinu : évolution du courant au cours du temps.

Il s'agit de déterminer la loi $i(t)$ en fonction de critères spatio-temporels. Pour cela, on considère la représentation schématique de la destruction/restauration d'un film passif, présenté à la figure 4.

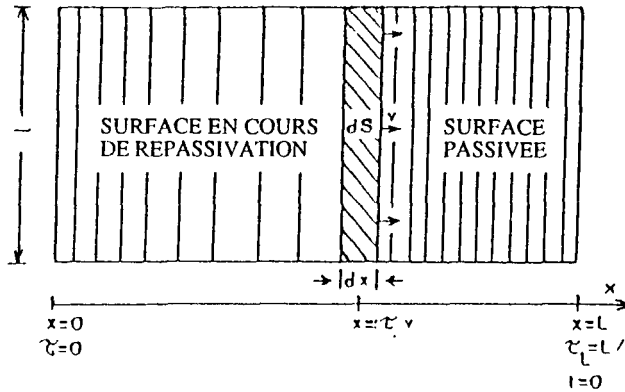


Figure 4. Modélisation d'un processus de dépassivation/repassivation par rayage. Origine des temps, soit : $\tau = 0$, début de rayage ; soit $t = 0$, fin de rayage ; v : vitesse constante de déplacement du frotteur de largeur l ; L : longueur totale de rayage ; dS : surface dépassivée pendant le temps $d\tau = dt$

On supposera que la surface est rayée avec une vitesse constante v et que chaque élément dS du métal mis à nu se repassive suivant une loi telle que :

$$i = at^{-b} \quad (1) \quad a, b, \text{ constantes}$$

Soit $J(\tau, x)$ la densité de courant au temps τ et à la distance x de l'origine du rayage :

$$di(\tau, x) = J(\tau, x)dS \quad (2)$$

Compte tenu de l'équation (1), on a : $i(\tau, x) = a [\tau - \tau(x)]^{-b}$ (3)

$\tau(x)$: temps nécessaire pour rayer la longueur x ; comme $v = \text{Cste}$, $\tau(x) = \frac{x^{-b}}{v}$

L'équation (3) devient : $J(\tau, x) = a \left(\tau - \frac{x}{v} \right)^{-b}$

En reportant dans l'équation (2) : $di(\tau, x) = a \left(\tau - \frac{x}{v} \right)^{-b} dS$

En intégrant cette équation pour des temps $\tau > \tau_L$, avec $\tau_L = L/v$, on obtient la valeur du courant après réalisation de la rayure :

$$i(\tau) = \int_0^L a \left(\tau - \frac{x}{v} \right)^{-b} dx \quad l : \text{largeur de la rayure}$$

$$\text{Si } b = 1 \quad i(\tau) = -\frac{a}{v} \operatorname{Ln} \left(1 - \frac{L}{\tau v} \right) \quad (4)$$

$$\text{Si } b \neq 1 \quad i(\tau) = -\frac{a}{v(1-b)} \left[\left(\tau - \frac{L}{v} \right)^{1-b} - \tau^{1-b} \right] \quad (5)$$

Il semble plus approprié de faire un changement d'origine du temps, prenant comme origine la fin du rayage, soit $t = \tau - L/v$.

Les équations (4) et (5) deviennent alors :

$$\text{pour } b = 1 \quad i(t) = -\frac{a}{v} \left[\operatorname{Ln} 1 - \frac{L}{v \left(t + \frac{L}{v} \right)} \right] \quad (6)$$

$$\text{pour } b \neq 1 \quad i(t) = -\frac{a}{v(1-v)} \left[t^{1-b} - \left(t + \frac{L}{v} \right)^{1-b} \right] \quad (7)$$

Pour généraliser ces lois à un système quelconque, on procède à un changement de variable : $y = t/(L/v)$ y : paramètre sans dimension.

Les deux équations (6) et (7) s'écrivent alors :

$$\text{pour } b = 1 \quad i(y) = -\frac{a}{v} \operatorname{Ln} \frac{y}{y+1} \quad (8)$$

$$\text{pour } b \neq 1 \quad i(y) = -\frac{a}{v(1-b)} \left(\frac{L}{v} \right)^{1-b} \left[\left(y^{1-b} - (y+1)^{1-b} \right) \right] \quad (9)$$

Pour $b \neq 1$, l'équation (9) est équivalente à l'équation (8), comme le montre d'ailleurs le développement en série entière de l'équation (9) :

$$i(y) = -\frac{a}{v} \left(\frac{L}{v} \right)^{1-b} \sum_{n=1,2,\dots} \frac{(1-b)^{n-1}}{n!} \left(\operatorname{Ln} \frac{y}{y+1} \right)^n \quad (10)$$

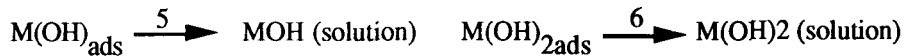
Si $1 - b \neq 0$, seul le premier terme de l'équation (10) est à conserver ; il est identique à l'équation (8).

Suivant les résultats expérimentaux, on peut ajuster la loi donnant l'évolution temporelle du courant, par une expression de la forme :

VI.2.2 Intervention du frottement.

Le frottement intervient sur la cinétique des réactions électrochimiques par l'écaillage et par un effet de "mise à nu" de la surface lié à la destruction des adsorbats sur l'aire réelle de contact.

En ce qui concerne l'écaillage, nous considérons qu'il modifie essentiellement les constantes de vitesse de la réaction de dissolution. Pour rendre compte de l'influence de la "mise à nu" de la surface, nous nous plaçons du point de vue d'un observateur lié à un frotteur. A vitesse et pression constantes, après le passage du frotteur, les couches adsorbées partiellement détruites tendent à se reformer. L'observateur voit donc à l'arrière du frotteur une distribution spatiale des états électrochimiques et le courant qui en résulte à chaque instant traduit le comportement moyen de la surface. En particulier, si le courant est stationnaire, cela signifie que cette distribution est stationnaire. Nous cherchons à rendre compte de l'effet du frottement sur ce comportement moyen de la surface sans prendre en compte l'évolution locale de celle-ci. Les taux de recouvrement θ_1 et θ_2 de $M(OH)_{ads}$ et $M(OH)_{2ads}$ apparaissent donc comme des taux moyens de recouvrement. On assimile la "mise à nu" de la surface par les frotteurs à des réactions de type chimique (indépendantes du potentiel) détruisant les adsorbats, telles que :



Les constantes de vitesse sont supposées identiques ($K_5 = K_6$). On considère que K_5 augmente avec la vitesse de frottement, puisque la fraction de surface "mise à nu" par unité de temps augmente ; il en est de même avec la pression puisque l'aire réelle de contact augmente.

VI.2.3 Cinétique de réaction.

Les constantes de vitesse K_i des étapes électrochimiques sont de la forme :

$$K_i = k_i e^{b_i E} \quad k_i, b_i : \text{ constantes}$$

Les équations d'évolution du système sont données par :

1) les équations du bilan de matière (cas général)

$$\frac{d\theta_1}{dt} = K_1(OH^-) \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2) - K_2 \cdot \theta_1 - K_3(OH^-) \cdot \theta_1 - K_5 \cdot \theta_1$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = K_3(OH^-) \cdot \theta_1 - K_4 \cdot \theta_2 - K_5 \cdot \theta_2$$

La vitesse d'adsorption $K_1(OH^-) \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2)$ est prise proportionnelle à la fraction de surface libre totale $[1 - \theta_1 - \theta_2]$. Les vitesses des réactions de destruction des adsorbats (5) et (6) suivent des lois identiques aux vitesses de désorption.

La concentration en OH^- est supposée constante (pas d'influence du transport de matière), ce qui permet d'écrire les équations sous la forme :

$$\frac{d\theta_1}{dt} = A_1 \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2) - A_2 \cdot \theta_1 - A_3 \cdot \theta_1 - A_5 \cdot \theta_1 \quad (1)$$

$$\frac{d\theta_2}{dt} = A_3 \cdot \theta_1 - A_4 \cdot \theta_2 - A_5 \cdot \theta_2 \quad (2)$$

2) l'expression de la densité de courant J , qui se déduit du bilan de charges

$$J = F \cdot [A_1 \cdot (1 - \theta_1 - \theta_2) + A_2 \cdot \theta_1 + A_3 \cdot \theta_1] \quad (3)$$

A l'état stationnaire : $\frac{d\theta_1}{dt} = \frac{d\theta_2}{dt} = 0$

Cela correspond aux valeurs stationnaires des taux de recouvrement θ_{1s} et θ_{2s} :

$$\theta_{1s} = [1 + (A_3/(A_4 + A_5)) + (A_2 + A_3 + A_4) / A_1]^{-1} \quad (4)$$

$$\theta_{2s} = [1 + ((A_4 + A_5) / A_3) + (A_4 + A_5) \cdot (A_2 + A_3 + A_5) / A_1 \cdot A_3]^{-1} \quad (5)$$

La densité de courant associée s'écrit alors :

$$J_s = 2F[(1 / (A_2 + A_3 + A_5)) + (A_3 / (A_2 + A_3 + A_5) \cdot (A_4 + A_5)) + 1 / A_1]^{-1} \quad (6)$$

Le cas correspondant à l'absence de frottement est obtenu en faisant $A_5 = 0$

L'expression (6) montre qu'il ne peut y avoir passivation (J_s petit) que si le rapport (A_2 / A_3) tend vers zéro lorsque le potentiel E tend vers l'infini, c'est à dire si les coefficients b_2 et b_3 sont tels que $b_2 - b_3 < 0$.

Dans ce cas, si E tend vers l'infini, J_s tend vers J_{sp} , densité de courant de passivation :

$$J_{sp} = 2F(A_4 + A_5) \quad (7)$$

On constate que J_{sp} est indépendant du potentiel (palier de passivation).

Sur le *palier de passivation*, lorsque les conditions de frottement deviennent plus sévères (pression et vitesse accrues), l'expression (5) montre que θ_{2s} diminue (destruction partielle du film) et que, simultanément, la densité de courant de passivation J_{sp} (équation 7) augmente proportionnellement à A_5 . Si l'on arrête le frottement, A_5 s'annule. On retrouve alors un courant de passivation sensiblement identique à celui mesuré avant frottement. Dans le cadre de ce modèle, on considère que A_4 est indépendant de l'écoulement.

Dans le *domaine d'activité*, l'influence du frottement se fait sentir de manière beaucoup plus complexe. Contrairement à ce qui se passe sur le palier de passivation, l'influence de l'écoulement doit être prise en compte. Expérimentalement, celui-ci diminue la réactivité de la surface. L'effet de l'écoulement doit donc être, a priori, considéré au niveau des constantes de vitesse

A_1, A_2 , et A_3 . Si l'on cherche à rendre compte de l'évolution expérimentale du courant en fonction de l'écaillage à l'aide de l'équation (6), on s'aperçoit qu'il est nécessaire de connaître de nombreux résultats expérimentaux pour préciser comment varient les différentes constantes de vitesse, étant donné la complexité de l'expression [6]. En effet, l'écaillage en modifiant la structure de la surface du métal et son état de contrainte, modifie vraisemblablement toutes les énergies d'interaction entre la surface et les divers adsorbats et, par conséquent, la valeur des constantes de vitesse mentionnées ci-dessus.

La coïncidence des résultats expérimentaux avec ces modèles théoriques peut être obtenue mais, compte tenu du nombre élevé de paramètres A_i , il est difficile de généraliser ensuite à d'autres systèmes en corrosion sous frottement.

VII. Exemples de corrosion sous frottement.

Nous nous limiterons ici à la présentation de résultats expérimentaux concernant des essais tribologiques de corrosion, c'est-à-dire montrant l'influence du frottement sur le comportement électrochimique de différents alliages passivables, avant, pendant ou après le frottement.

Les paramètres étudiés concernent la nature des matériaux (couples de frottement), l'influence de l'écaillage (déformation plastique due au frottement), les facteurs mécaniques (pression, vitesse de déplacement) et enfin la technologie (conceptions différentes des tribomètres). Sauf dans ce dernier cas, tous les essais présentés sont de "type ECP" c'est-à-dire qu'ils mettent en oeuvre un tribomètre [8] où, dans une cellule classique de corrosion à 3 électrodes, agissent deux pions cylindriques rotatifs se déplaçant sur une piste circulaire, réalisant un contact plan/plan ; le choix des matériaux constituant le couple de frottement est arbitraire. La surface active de la piste est de $2,35 \text{ cm}^2$ et la section droite des frotteurs de $0,75 \text{ cm}^2$. La vitesse de rotation peut être comprise entre 0,02 et 2,25 tours/s et la pression de contact varie entre 0,5 et 22 MPa.

VII.1 Influence du frottement sur le comportement de métaux passivables.

Ces études [10] ont été faites dans une solution NaCl 3%, pH = 8, à la température ambiante. Deux alliages ont été étudiés : un alliage base nickel, (Inconel 625) désigné alliage A et un acier "austénoferritique" duplex, Z2CND25-07 Az (Uranus 47N) désigné alliage B. Le frottement est réalisé, soit en utilisant des frotteurs inertes en alumine, la piste étant constituée du métal à étudier, soit en utilisant des frotteurs du métal antagoniste à celui de la piste tels que seule la partie frottante soit électrochimiquement active (cas d'un couplage galvanique entre les deux métaux). Le comportement électrochimique a été observé par le relevé des courbes de polarisation potentiocinétiques ($V = 10 \text{ mV/min}$).

Les figures 5 et 6 présentent les comportements des alliages A et B avant et après 3 heures de frottement au contact de frotteurs en alumine. Le potentiel d'abandon reste inchangé dans les deux cas, soit -285 mV/ECS pour l'alliage A et

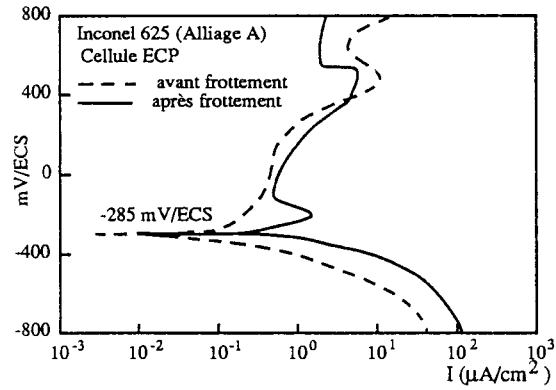


Figure 5. Courbes de polarisation de l'alliage A (Inconel 625) avant et après frottement

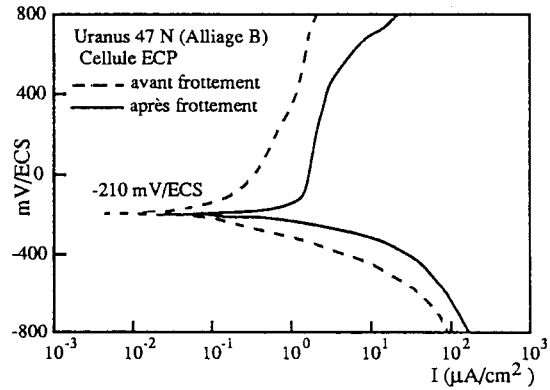


Figure 6. Courbes de polarisation de l'alliage B (Uranus 47N) avant et après frottement

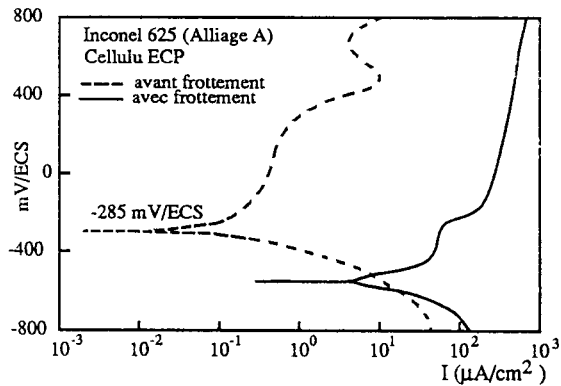


Figure 7. Courbes de polarisation de l'alliage A avant et pendant le frottement

-210 mV/ECS pour l'alliage B. On constate une légère augmentation du courant après frottement, dans le domaine cathodique comme dans le domaine anodique, ainsi que sur le palier de passivation. Après frottement, on voit apparaître un pic d'activité pour l'alliage A. On peut penser que les augmentations de courant sont dues à une réactivité accrue de la surface, par suite de l'écaillage provoqué par le frottement.

En cours de frottement, la présence d'une partie de la surface de la piste à l'état de métal "nu" correspond à un couplage actif/passif du métal considéré. Il en résulte non seulement une augmentation importante des courants de corrosion mais également un déplacement du potentiel d'abandon vers des valeurs plus négatives, comme le montrent les figures 7 et 8.

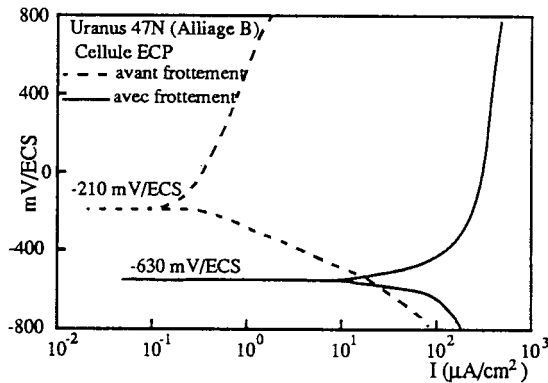


Figure 8. Courbes de polarisation de l'alliage B avant et pendant le frottement

Pour observer la cinétique de repassivation, il est possible de suivre l'évolution temporelle du courant lors d'un arrêt de frottement. La figure 9 présente l'évolution du courant sur une piste en Inconel, polarisée à 0 V/ECS, lorsque le frottement est interrompu, pour deux valeurs différentes de la pression de contact. On constate une repassivation rapide du métal, du type de celle observée par un essai de rayage. Il y a donc possibilité de corréler les essais de rayage et de frottement.

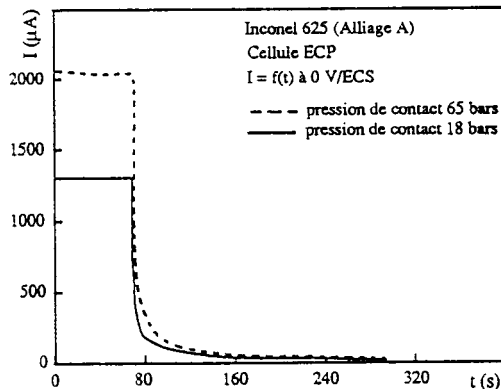


Figure 9. Evolution du courant en fonction du temps après arrêt du frottement. Alliage A. Conditions potentiostatiques : $V = 0V/ECS$. Influence de la pression de contact.

Il est également important d'observer non seulement l'effet intrinsèque du frottement sur un métal, en utilisant des frotteurs électrochimiquement inertes, mais aussi de connaître le comportement de deux métaux directement en contact sous frottement. C'est pourquoi cette étude a été poursuivie en couplant une piste et des frotteurs constitués respectivement d'alliages A et B.

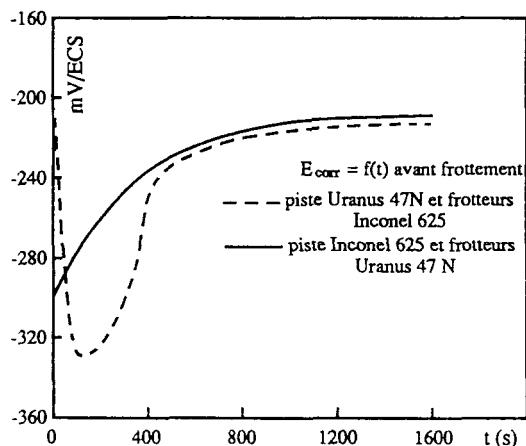


Figure 10. Couplages galvaniques des alliages A et B. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps avant frottement.

La figure 10 montre que le potentiel du couple tend vers le potentiel de l'acier (soit - 210 mV/ECS), quel que soit le couple considéré ; l'Inconel 625, alliage anodique du couple, tend à se passiver et, par conséquent, son action sur le couple diminue avec le temps.

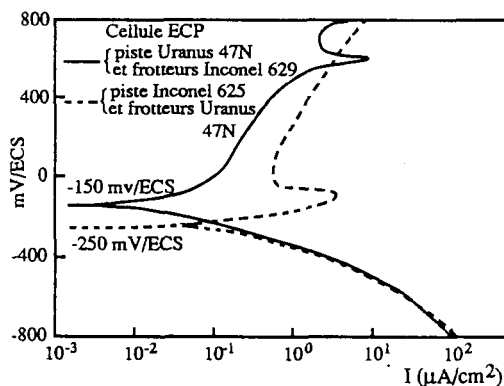


Figure 11. Courbes de polarisation, avant frottement, obtenues avec couplage galvanique des alliages A et B : rôles relatifs des deux métaux utilisés respectivement pour réaliser la piste et les frotteurs.

La figure 11, obtenue avant frottement, montre que les frotteurs en Inconel 625 modifient peu la courbe de polarisation de l'acier, alors que les courants sont plus élevés dans le domaine anodique si l'on inverse la nature du couple.

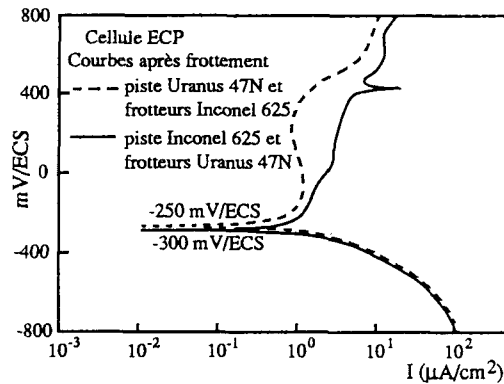


Figure 12. Courbes de polarisation, après frottement, obtenues avec couplage galvanique des alliages A et B : rôles relatifs des deux métaux utilisés respectivement pour réaliser la piste et les frotteurs.

La figure 12 présente les résultats obtenus après frottement, pour les deux couples étudiés : des frotteurs en acier freinent la passivation d'une piste en Inconel 625 et une piste réalisée avec cet acier a un comportement du type Inconel 625 après frottement.

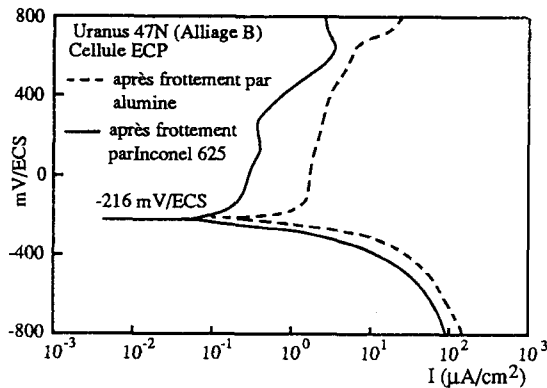


Figure 13. Comparaison pour l'Uranus 47N (alliage B) du rôle respectifs de frotteurs en alumine ou en Inconel 625 (alliage A) sur les courbes de polarisation.

Pour vérifier cet effet de "beurrage", dû au transfert par frottement d'une certaine quantité d'Inconel 625 sur la surface de l'acier, on a comparé l'action des frotteurs d'alumine ou d'Inconel 625 sur la piste d'acier (Fig. 13) ; on constate effectivement que la courbe obtenue après frottement se rapproche de celle obtenue pour l'Inconel (Fig. 5). Dans le cas d'un couplage entre les deux alliages sous frottement (piste acier, frotteurs Inconel 625), on constate la disparition du phénomène de passivation et un comportement plus proche de celui de l'Inconel que de l'acier (Fig. 14).

En définitive, on constate que de tels essais permettent de dégager des conclusions qualitatives mais également quantitatives sur le comportement en frottement-corrosion de matériaux passivables.

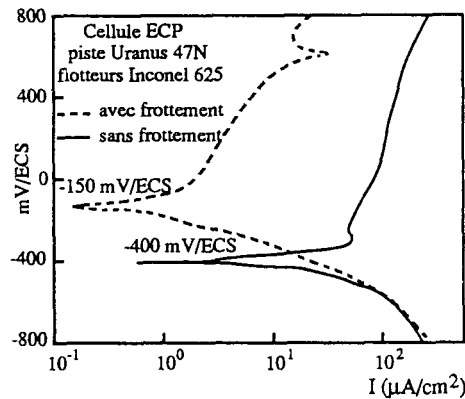


Figure 14. Courbes de polarisation, avant ou pendant le frottement, de l'Uranus 47N au contact de frotteurs en Inconel 625.

VII.2 Rôle de l'écroutissage induit par le frottement.

Le rôle de la déformation plastique (écroutissage) induite par le frottement sur la réactivité d'un matériau, peut être mis en évidence sur une structure austénitique instable, celle par exemple d'un alliage fer-nickel à 31% Ni [13].

Dans ces conditions, l'écroutissage induit une transformation martensitique dont on peut juger de l'importance par analyse cristallographique. Contrairement aux essais présentés ci-dessus, l'écroutissage limite le courant dans le domaine actif (Fig. 15). Il faut cependant noter que l'écroutissage s'accompagne ici d'une transformation structurale, ce qui n'était pas le cas précédemment.

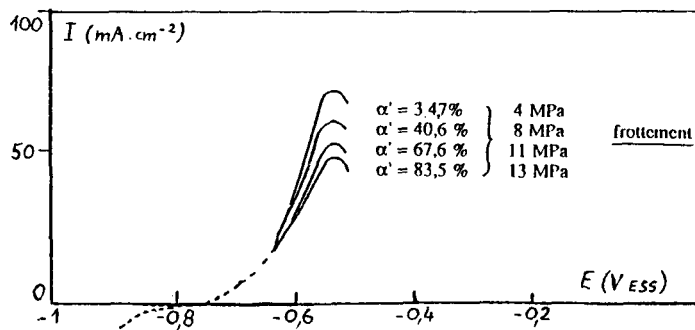


Figure 15. Courbes de polarisation anodique d'un alliage austénitique instable Fe-31% Ni après frottement, pour différentes valeurs de la pression. Rôle de la déformation plastique induite, avec formation de martensite d'écroutissage α' .

VII.3 Rôle des paramètres mécaniques : pression de contact, vitesse de déplacement.

Le tribomètre permet de faire varier la charge exercée par les frotteurs et la vitesse de déplacement de ceux-ci sur la piste. Pour juger de l'influence de ces facteurs, des

courbes de polarisation ont été réalisées sur l'alliage Fe Ni en cours de frottement pour différentes valeurs de la pression (Fig. 16). L'allure générale des courbes de polarisation n'est pas modifiée ni la valeur du potentiel de corrosion. L'augmentation de pression diminue régulièrement la valeur du courant dans le domaine actif, comme dans le cas des essais décrits à la figure 15, et a peu d'influence dans le domaine passif.

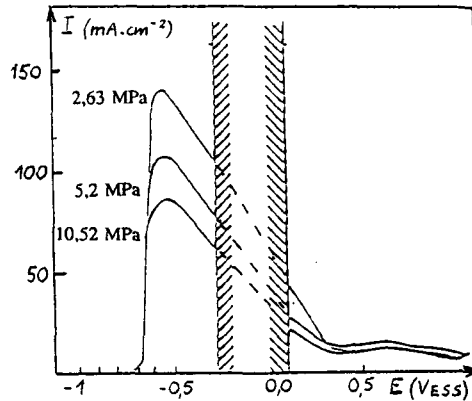


Figure 16. Courbes de polarisation anodique d'un alliage Fe 31 % Ni au voisinage du pic d'activité et dans le domaine passif, pour différentes valeurs de la pression de contact frotteur (alumine)/piste (métal).

L'influence du paramètre "vitesse" est présentée dans le cas de la corrosion en cours de frottement sur un acier inoxydable AISI 304L, (Fig. 17) [14]. On constate une augmentation régulière du courant de passivation avec la vitesse de frottement, caractérisant un pourcentage de "surface nue" plus important lorsque la vitesse augmente.

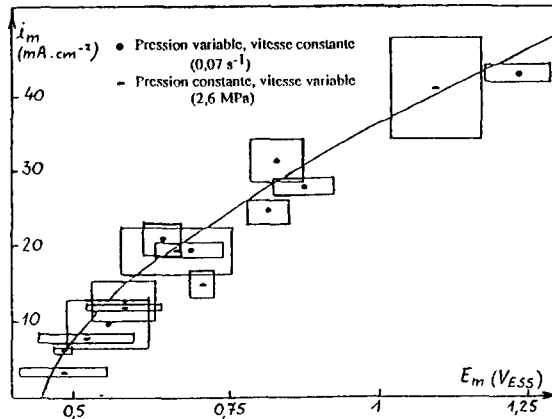


Figure 17. Courbes de polarisation anodique d'un acier inoxydable AISI 304L pour différentes vitesses de déplacement de frotteurs en alumine.

Il n'est pas toujours facile de séparer les actions de la pression et de la vitesse dont l'accroissement agit parfois dans le même sens. La figure 18, obtenue sur le nickel, [14] présente le lieu du minimum de courant anodique sur la courbe de

polarisation en cours de frottement, caractérisant la passivation maximale en fonction des paramètres "pression" et "vitesse". Cette figure montre qu'il n'est pas possible ici de distinguer l'action de l'un ou de l'autre de ces deux facteurs.

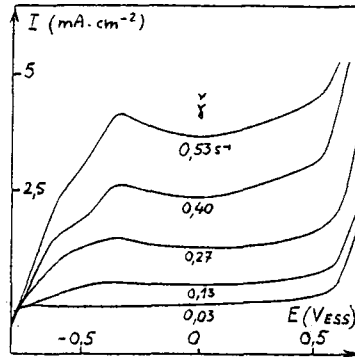


Figure 18. Lieu du minimum de courant de passivation, observé sur du nickel, en fonction des paramètres tribologiques, pression de contact et vitesse de déplacement.

VII.4 Comparaison des études électrochimiques en fonction de différents montages tribologiques.

Il existe de nombreuses façons de concevoir et de réaliser un couple de frottement. Afin de juger si la technologie utilisée a une certaine importance, l'Inconel 625 (Alliage A) et l'acier Z2CND25-07 Az (Alliage B) ont été comparés en utilisant le dispositif du "tribomètre ECP" déjà mentionné et celui du type "étai limageur ETCA" où le frotteur agit suivant un mouvement alternatif, avec une course du frotteur de 42 mm et une fréquence de 20 cycles/minute [10]. Les valeurs du coefficient de frottement à sec Inconel/alumine étaient les mêmes pour les deux tribomètres ($f \approx 0,53$), les valeurs de vitesse et de pression également, ainsi que la nature de l'environnement et la durée de l'essai de corrosion sous frottement. Seuls étaient différents le mode de frottement (alternatif ou rotatif) et la géométrie des éprouvettes.

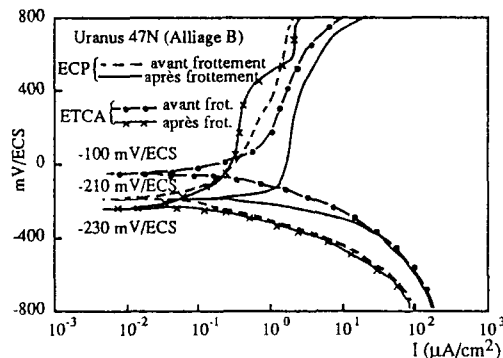


Figure 19. Comparaison entre les courbes de polarisation (alliage B) obtenus pour différentes technologies de tribomètre : mouvement circulaire continu (ECP), mouvement alternatif répétitif (ETCA). Noter également que les géométries des cellules électrochimiques sont différentes.

Dans ces conditions, on a observé que les conséquences du frottement sur les courbes de polarisation n'étaient pas les mêmes sur les deux types de tribomètre. La figure 19 permet de comparer, sur l'acier, les courbes de polarisation obtenues avant et après frottement, sur le tribomètre ECP et le tribomètre ETCA. Pour ce dernier, on observe en particulier une modification du potentiel d'abandon, non observée dans l'autre cas et qui pourrait être provoquée par un processus d'arrachement des débris métalliques (usure) différent dans les deux cas, comme l'observation visuelle de ceux-ci l'a montré.

VIII. Conclusions

Les techniques de dépassivation mécanique des surfaces métalliques au contact d'un environnement agressif induisent la création de surfaces nues. Une cinétique de repassivation se déclenche sur ces surfaces. On observe donc un phénomène de corrosion localisée, dans l'espace et dans le temps, non corrélable directement à des aspects microstructuraux du matériau.

De nombreuses techniques permettent la "mise à nu" d'un métal et de créer ainsi une hétérogénéité locale entre états passif, actif et intermédiaire. Les techniques de *rayage* concernent une succession d'événements localisés, temporaires et indépendants. Les techniques de *frottement* induisent un état stationnaire moyen du métal, représentatif d'une distribution spatiale d'états hétérogènes. Les techniques *électrochimiques* permettent d'observer le comportement d'un métal dans ces conditions, et son éventuelle évolution au cours du temps. Dans le cas du frottement, la conception de tribomètres spécialement adaptés pour travailler en milieu corrosif, mettant en oeuvre une cellule électrochimique classique à trois électrodes, permet d'obtenir des données qualitatives et quantitatives sur les mécanismes de corrosion sous frottement.

Les approches théoriques que l'on peut faire à l'aide de modélisations restent d'utilisation délicate, compte tenu du très grand nombre de facteurs à prendre en compte dans l'interprétation des résultats.

La réalisation de ce chapitre a bénéficié d'un certain nombre de résultats originaux sur la corrosion sous frottement de l'Inconel 625 et de l'acier obtenues dans le cadre d'une collaboration entre l'ECP et l'ETCA (M. Celati). Que ce dernier en soit remercié.

Références

- [1] SCULLY J.C., *Corros. Sci.*, **20** (1980) 997
- [2] KEDDAM M., OLTRA R., COLSON J.C., DESESTRET A., *Corros. Sci.*, **23** (1983) 441
- [3] OLTRA R., DESESTRET A., COLSON J.C., *Mem. Sci. Rev. Met.* (1980) 1003.
- [4] WEI R.P., GAO M., XY P.Y., *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1835.
- [5] KELLY R.G., NEWMAN R.C., *J. Electrochem. Soc.*, **137**, (1990) 357.
- [6] WEI R.P., GAO M., *J. Electrochem. Soc.*, **138**, (1991) 2601

- [7] WEI R.P., GAO M., *Corrosion*, **47**, (1991) 948.
- [8] BOUTARD D., CHENE J., GALLAND J., *Met. Corr. Ind.*, **594**, (1975) 56
- [9] TOMASHOV N.D., VERSHININGA L.P., *Electrochim. Acta*, **15** (1970) 510.
- [10] COURCOUX A., Rapport d'étude ETCA (1992).
- [11] BARBOSA M. *Corrosion* , **43** (1987), 309.
- [12] BARBOSA M., *Corrosion*, **44**, (1988), 149.
- [13] PONTIAUX P., Thèse de Doctorat, E.C.P., Paris (1990).
- [14] BOUTARD D., Thèse Doct. ès Sc., Université Paris 6, (1983).

Autres formes de corrosion localisée

Corrosion galvanique et corrosion sélective

H. Mazille

I. La corrosion galvanique.

I.1 Introduction.

C'est à partir d'une observation fortuite faite en 1780 sur une grenouille disséquée que Luigi Galvani (1737-1798) publia en 1791 son mémoire "*De viribus electricitatis in motu musculari*", attribuant les contractions musculaires observées à l'*électricité animale* créée entre l'armature interne (le nerf) et l'armature externe (le muscle) [1]. Volta accepta tout d'abord cette théorie puis la rejeta en montrant que les muscles de la grenouille ne se contractaient pas si le circuit électrique était constitué d'un métal unique, bien recuit. Il interpréta l'expérience par un *effet de pile* et ébaucha alors la première classification "électrique" des métaux et les premières notions à la base des principes généraux de la corrosion électrochimique.

La *corrosion galvanique* se définit depuis simplement par l'effet de corrosion résultant du contact de deux métaux ou alliages différents, immergés dans un environnement corrosif conducteur. On utilise aussi le terme de *bimétallisme*.

I.2 Généralités et rappels.

Lorsqu'un métal est immergé dans une solution électrolytique quelconque, on peut mesurer son potentiel libre de dissolution (potentiel d'abandon ou de corrosion naturelle) à l'aide d'une électrode de référence et d'un millivoltmètre à haute impédance d'entrée. Dans chaque solution, il est alors possible d'établir la *série galvanique*, c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages selon le potentiel expérimental mesuré.

La figure 1 illustre, à titre d'exemple, les séries relevées en solution de salive artificielle et en eau de mer. Lors d'un couplage (contact ou liaison électrique externe) entre deux alliages différents, il s'établit un courant électronique entre eux, résultant de leur différence de potentiel. On a, généralement, accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble (anodique) et diminution, voire suppression, de la corrosion de l'alliage le plus noble (cathodique).

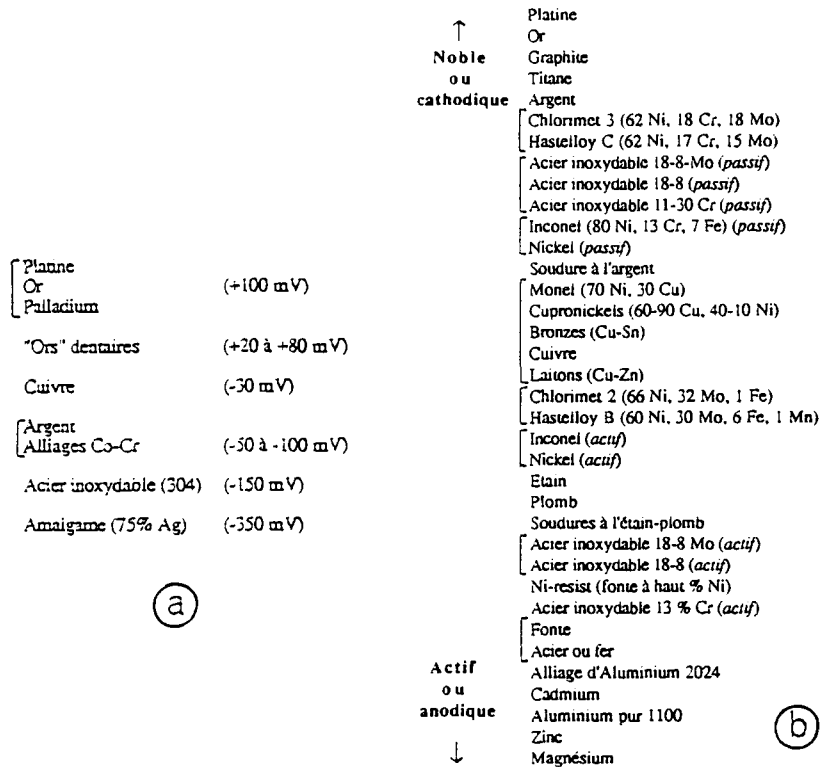


Figure 1. Série galvanique de quelques métaux et alliages - (a) en solution de salive artificielle (potentiels exprimés en mV/ECS [2]) - (b) en eau de mer (d'après Fontana [3])

Par exemple, lors du couplage en bouche d'une restauration à l'amalgame et d'une couronne en "or" : $E_{d_{\text{amalg.}}} \# -400 \text{ mV/ecs}$ et $E_{d_{\text{Or}}} \# +100 \text{ mV/ecs}$. Un contact conducteur, temporaire ou permanent, va déplacer les potentiels de ces deux alliages jusqu'à une valeur commune (mixte) E_M intermédiaire entre $E_{d_{\text{amalg.}}}$ et $E_{d_{\text{Or}}}$. Le potentiel de l'amalgame croît avec passage d'ions métalliques en solution (et/ou dans le tissu gingival) entraînant des signes "subjectifs" en bouche (sensation de goût métallique) ou plus "objectifs" (coloration et inflammation locale des muqueuses dues à des concentrations ioniques pouvant être toxiques, accompagnées de ternissement ou "piqueté" des zones anodiques, nuisibles pour la durabilité de la restauration et sur le plan esthétique). La cinétique de dissolution de l'amalgame est fortement accélérée car le "frein naturel sur le moteur de la corrosion" (diffusion limitée de l'oxygène dissous en milieu salivaire à travers les produits de corrosion formés sur l'amalgame) ne joue plus son rôle : la réaction cathodique de réduction : $1/2 \text{ O}_2 + 2e^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{ OH}^-$ a lieu préférentiellement sur la couronne en or et elle s'effectue d'autant plus facilement que la surface

disponible (cathode) est importante et le milieu salivaire saturé en oxygène. Le courant électronique entre les deux alliages peut être élevé et conduire à une forte augmentation de la vitesse de corrosion de l'amalgame, comme l'illustrent les valeurs des densités de courant galvanique que nous avons déterminées en solution de salive artificielle [2] :

$$I_1 \approx \frac{I_2}{10} \approx \frac{I_3}{100} \approx \frac{I_4}{500}$$

avec :

I_1 : couplage Or type II - Soudure en "or"

I_2 : couplage Or type II - Acier inoxydable (type AISI 304) ou stellite (Co 65-Cr 30-Mo 5)

I_3 : couplage Or type II - Amalgame (Hg 50-Ag 35-Sn 15)

I_4 : couplage Or type II - Amalgame (ce dernier étant placé en solution désaérée).

I.3 Description semi-quantitative à l'aide des courbes de polarisation.

La description la plus simple du mécanisme de couplage s'appuie sur la notion de *potentiel mixte* et ne prend en compte que deux réactions, l'une *anodique*, localisée sur le métal le moins noble ($M \rightarrow M^{n+} + n e^-$) et l'autre *cathodique*, se produisant à la même vitesse et localisée sur le métal le plus noble (en général $1/2 O_2 + 2 e^- + H_2O \rightarrow 2 OH^-$ ou $2H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$).

Cette description est très utile pour représenter qualitativement les phénomènes de couplage galvanique et préciser le type de contrôle sur la cinétique du processus (anodique, cathodique mixte ou par résistance ohmique) (Fig.2).

En réalité, le schéma est plus complexe. Il dérive de l'équation de Butler-Volmer avec prise en compte d'approximations conduisant par exemple aux tracés de Tafel lorsque seuls les transferts de charge sont considérés (pas de transfert de masse)[4-5]

La figure 3 illustre l'application du concept de potentiel mixte à un métal se corrodant dans un acide désaéré avec l'approximation de Tafel utilisée aussi bien pour la réaction anodique de dissolution du métal que pour la réaction cathodique de réduction du proton en hydrogène gazeux. Le couplage avec un second métal introduit au moins deux réactions supplémentaires (anodique et cathodique), ce qui conduit à considérer au minimum quatre réactions. La figure 4 est relative au couplage de deux métaux en milieu acide avec les mêmes hypothèses simplificatrices que pour la figure 3. Là encore, aucune contribution ohmique ou de transfert de masse (diffusion en phase liquide ou à travers une couche de produits de corrosion) n'est prise en compte. De plus, la disposition relative des courbes dépend tout autant de la conductivité du milieu, de son agitation ou de la nature plus ou moins restrictive des contacts entre les deux métaux et en particulier de leur évolution dans le temps, que, bien évidemment, du rapport des surfaces anodes/cathodes et de leur distribution géométrique. Le nombre important de paramètres susceptibles d'intervenir justifie, à posteriori, le vocable restrictif "semi-quantitatif" utilisé dans le titre de ce paragraphe. On notera en particulier que le

courant de corrosion réel du métal le moins noble peut être plus élevé que le courant de couplage déterminé par intersection des courbes de polarisation.

Remarque : le rapport $\frac{s.R_p}{l}$, appelé aussi *nombre de Wagner* (du nom de son auteur) est souvent utilisé pour les études de galvanisme avec s : conductivité du milieu, R_p : résistance de polarisation et l : longueur du système étudié [6]. Ce nombre est une grandeur sans dimension qui doit être maintenue constante dans toute modélisation ou représentation à l'échelle, d'un problème pratique. Si ce nombre est élevé, le comportement du système est de type "microscopique" c'est-à-dire que la densité de courant est relativement uniforme sur chacune des électrodes du couple. Si par contre, ce nombre est petit, le comportement est dit "macroscopique" et la densité de courant varie de façon significative sur toute la surface du couple (cf. § I.6).

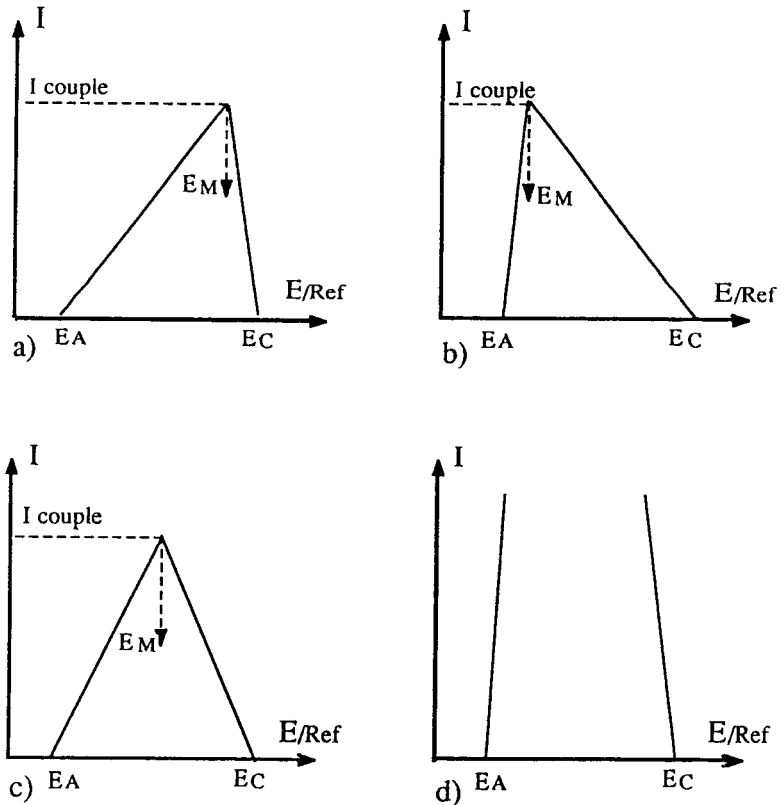


Figure 2. Courbes schématiques basées sur le concept du potentiel mixte et permettant d'apprécier le type de contrôle en corrosion galvanique : (a) contrôle anodique - (b) contrôle cathodique - (c) contrôle mixte - (d) contrôle par résistance (milieu peu conducteur ou contacts très résistifs)

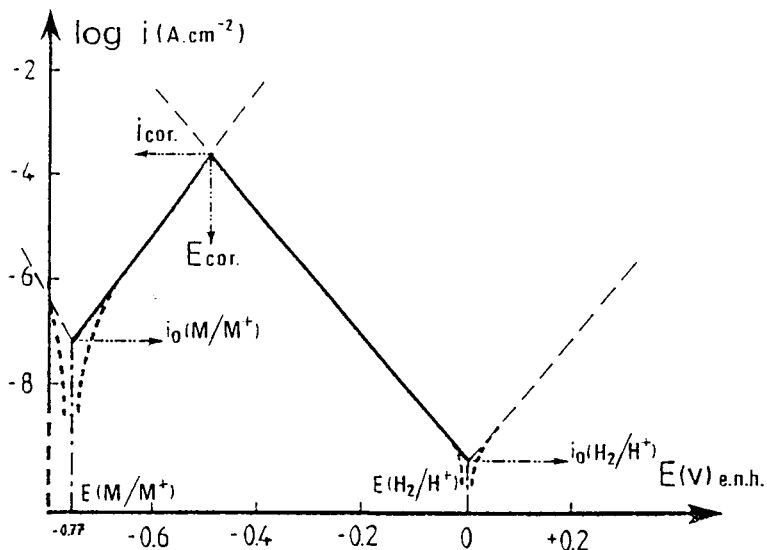


Figure 3. Comportement électrochimique schématique d'un métal M en milieu acide non oxydant et désaéré (ex: Zn dans HCl) [6].

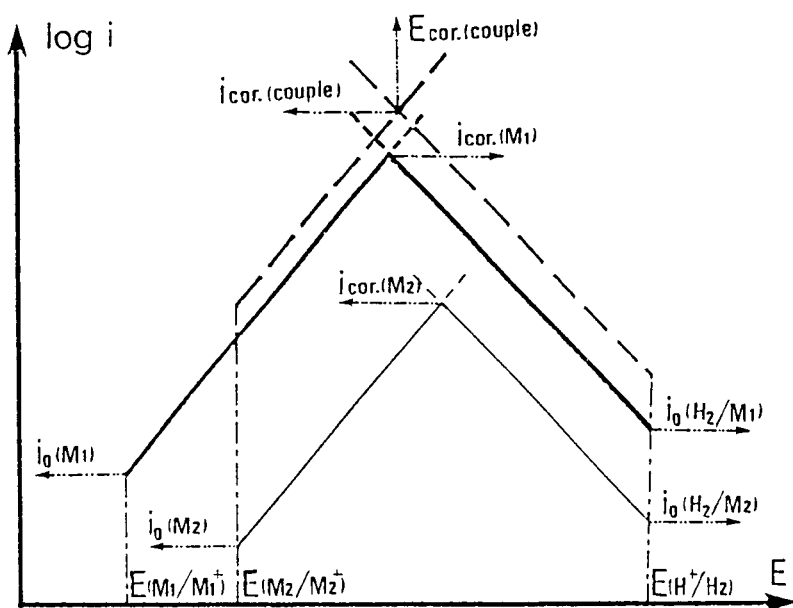


Figure 4. Couplage galvanique entre deux métaux M1 et M2 en milieu acide non oxydant et désaéré [6].

I.4 Facteurs affectant la corrosion galvanique.

La figure 5 résume les principaux facteurs. Ils ne sont pas indépendants et leur influence respective doit être déterminée soit mathématiquement, soit expérimentalement, lors de toute tentative de modélisation ou de prédiction de vitesse de corrosion, lors d'un couplage galvanique.

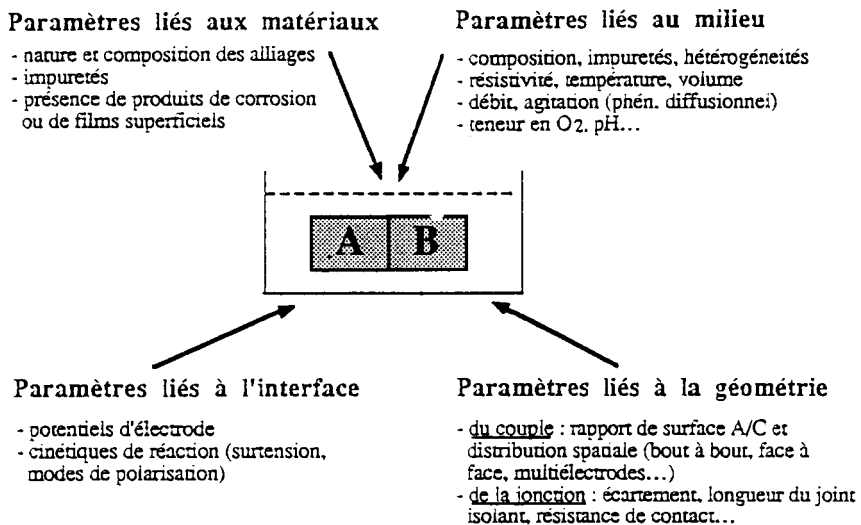


Figure 5. Principaux paramètres de la corrosion galvanique.

1.4.1 Influence du milieu.

Nous avons souligné l'utilité des séries galvaniques pour prévoir les risques de couplages. Il nous faut insister sur le fait que ces prévisions sont seulement valables pour un milieu et des conditions de mesure données et qu'elles ne donnent aucune information sur la cinétique du phénomène.

Celle-ci augmente avec l'agressivité du milieu. Par exemple :

- un acier galvanisé est plus résistant en atmosphère rurale qu'en atmosphère industrielle ou marine.
- un couplage acier au carbone - aluminium est beaucoup plus nocif en ambiance marine qu'en atmosphère plus douce (urbaine ou rurale).
- l'absence d'oxygène dissous dans l'eau d'un circuit fermé (installation de chauffage central) permet de coupler sans risque majeur, les alliages base cuivre et l'acier ordinaire : la réaction directe de l'eau sur l'acier est suffisamment lente dans les conditions normales de fonctionnement. Ce n'est plus le cas si le milieu contient d'autres espèces oxydantes ou si l'installation est en alliage d'aluminium.

La résistivité du milieu et sa température sont aussi des facteurs importants. En eau de mer par exemple (forte conductivité), l'attaque du métal le moins noble peut se développer sur une grande surface, même assez éloignée du contact et par suite conduire à des conséquences moins sévères qu'en eau douce plus résistive, ou en condition atmosphérique (condensation). Dans ces derniers cas, l'attaque sera localisée au voisinage du contact et peut s'avérer alors plus dangereuse.

D'éventuelles modifications de l'électrolyte peuvent conduire à des changements de nature ou de composition des produits ou films de corrosion formés en surface des métaux couplés. On peut obtenir ainsi d'apparentes inversions de potentiel dans une même série. Par exemple :

- couplage zinc-acier : le comportement de l'acier galvanisé varie selon la température, la salinité et surtout le caractère calcocarbonique de l'eau (problème des chauffe-eau domestiques [3] [7].
- couplage étain-fer : le comportement du fer étamé varie selon l'aération et l'acidité des milieux aqueux ou organiques (problèmes des boîtes de conserve en fer blanc).
- couplage tantale-fonte fortement alliée au silicium : dans l'acide sulfurique concentré, l'inversion de polarité se situe aux environs de 145°C, le tantale devenant anodique pour les températures plus élevées.

1.4.2 Influence du potentiel d'électrode.

On considère généralement que la corrosion galvanique n'est pas à craindre lors du couplage d'alliages dont la différence de potentiel libre n'excède par 50 mV dans le milieu considéré. C'est le cas des alliages placés sous un même crochet dans la figure 1. Dans la pratique, on relève cependant quelques exceptions, en particulier si le rapport des surfaces anode/cathode est très défavorable.

A noter aussi qu'un même alliage peut occuper des positions très éloignées dans la même série selon son état "actif" ou "passif". Cela permet d'expliquer la stabilité spatiale et temporelle des sites anodiques et cathodiques lors de l'étape de propagation de la plupart des phénomènes de corrosion localisée (piqûre, crevasse, attaque intergranulaire...). D'ailleurs, l'étape d'amorçage du phénomène résulte aussi souvent d'un couplage galvanique (provoqué par une hétérogénéité locale au niveau de la surface métallique ou du milieu) entre une petite zone anodique et le reste de la surface cathodique. Cet aspect est amplement développé dans les autres chapitres de ce même ouvrage.

1.4.3 Influence du rapport de surface anode/cathode (S_A/S_C).

Pour un courant de couplage donné entre deux métaux différents, la densité de courant anodique et, par suite, la vitesse de dissolution du métal le moins noble seront d'autant plus élevées que la surface de ce dernier est petite (cas d'un contrôle cathodique). Pour des rapports de surface S_A/S_C faibles, la vitesse de corrosion peut être multipliée par des facteurs de 100 à 1000 par rapport au même couple dont les surfaces S_A et S_C sont du même ordre de grandeur, (Figs. 6a et 6b). En conséquence, les organes de liaison de pièces sollicitées mécaniquement (écrous,

rivets, boulons, goupilles, soudures, brasures...) doivent toujours être plus nobles, ou au moins de même nature, que le matériau de base.

L'utilisation de rapports de surface défavorables a conduit à des déboires très coûteux et parfois spectaculaires. Par exemple :

- coque de yacht en monel avec rivets en acier,
- réservoirs peints intérieurement, dont le fond était réalisé en tôle plaquée acier ordinaire - acier inoxydable.

Ce dernier exemple est utilisé par Fontana [3] pour illustrer l'axiome important : *Si deux alliages différents sont en contact dans un milieu corrosif et que seul l'un d'eux doit être peint ou recouvert d'une couche isolante, alors il faut recouvrir le plus noble, c'est-à-dire le plus résistant à la corrosion.*

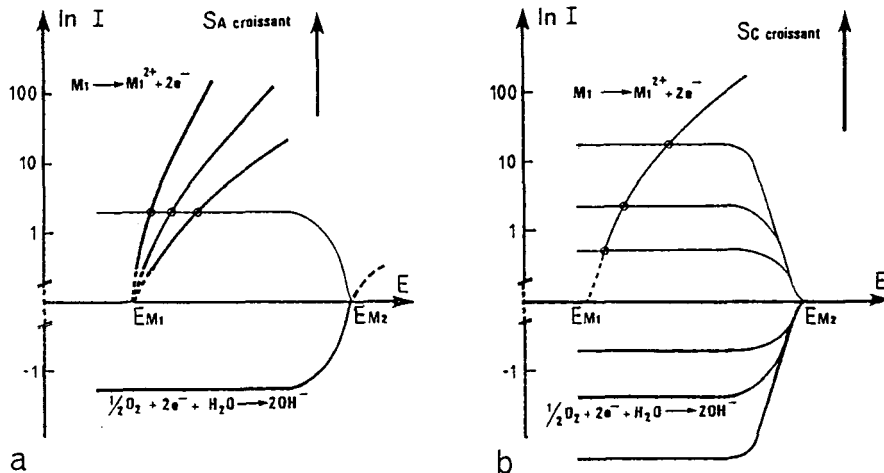


Figure 6. Influence du rapport de surface Anode/Cathode - (a) L'augmentation de S_A (à S_C constant) ne modifie pratiquement pas l'intensité de courant de couplage, mais diminue fortement la densité de courant anodique et donc la vitesse de corrosion due au "galvanisme". - (b) L'augmentation de S_C (à S_A constant) conduit à une augmentation de la vitesse de corrosion du métal le moins noble.

Application : choix des méthodes de contrôle des revêtements métalliques protecteurs [8]. Ces revêtements sont de deux types.

1.4.3.1 Revêtements anodiques ou "sacrificiels"

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger, par exemple zinc ou cadmium sur acier. La protection est assurée par effet du couplage électrochimique favorable (protection cathodique) même en cas de discontinuité du revêtement (épaisseur trop faible, fissures, porosité...) ; par contre la durée de

protection est limitée. Elle est directement liée à la durée de vie du revêtement, c'est-à-dire à son épaisseur (Figs. 7 et 8). *La mesure de la continuité (porosité) d'un revêtement anodique présente assez peu d'intérêt. La mesure d'épaisseur est beaucoup plus importante.*

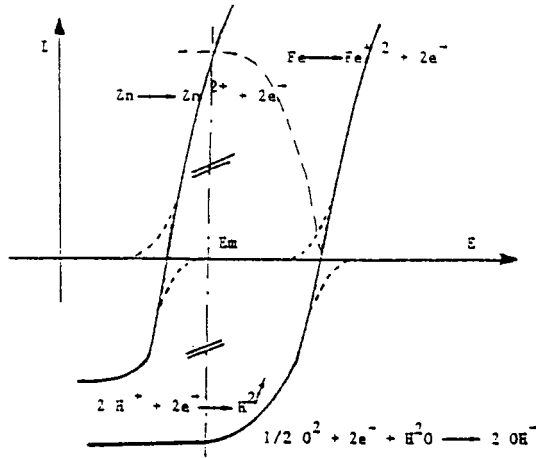


Figure 7. Protection cathodique du fer par anode réactive de zinc.

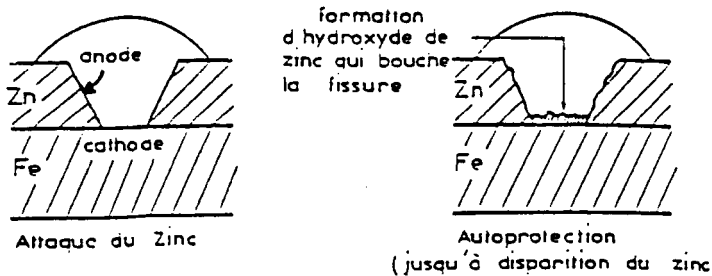


Figure 8. Schéma d'une corrosion de revêtement anodique - exemple: zinc sur fer avec discontinuité dans le revêtement.

1.4.3.2. Revêtements cathodiques.

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger, par exemple nickel ou chrome sur acier. Si dans ce dépôt il existe une fissure pénétrant jusqu'au substrat, l'agent corrosif provoque la formation d'une pile avec attaque de ce substrat, c'est-à-dire l'acier. Le rapport de surface anode (acier)/cathode (nickel) est très défavorable et peut entraîner une vitesse de corrosion locale très importante du substrat,

provoquant un décollement rapide du revêtement, par ailleurs inattaqué (Fig.9). La qualité essentielle d'un revêtement cathodique est l'absence de défaut et porosité. Pour les revêtements cathodiques, la mesure de l'épaisseur est importante, mais les contrôles de continuité et d'homogénéité de la couche sont impératifs.

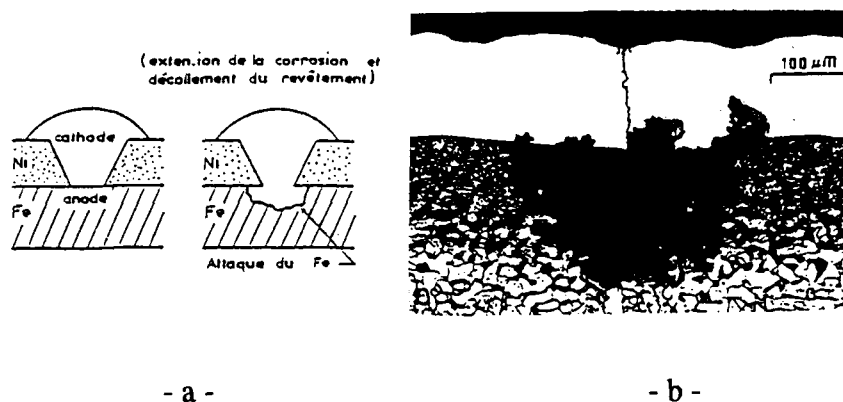


Figure 9. Corrosion d'un revêtement cathodique avec discontinuité dans le revêtement : (a) représentation schématique : nickel sur fer - (b) exemple : revêtement de nickel chimique sur acier, refondu par faisceau laser

1.4.4 Influence de la cinétique de réaction.

Les caractéristiques de polarisation au niveau de chacune des surfaces du couple varient selon la nature et la composition des deux matériaux en présence et selon l'environnement.

Le titane par exemple, en milieu eau de mer aérée, provoque des couplages souvent moins nocifs pour l'acier ordinaire que le cuivre. Cependant dans ces conditions, la différence de potentiel du couple titane-acier est plus élevée que celle du couple cuivre-acier. Cette possibilité est schématisée sur la figure 10.

1.4.5 Quelques exemples de conséquences liées à la corrosion galvanique.

a) Le cuivre peut provoquer la corrosion galvanique des alliages d'aluminium ou de zinc (acier galvanisé) même lorsqu'il n'est pas en contact direct avec ces matériaux. En eau chaude sanitaire, le cuivre peut subir une attaque localisée (pitting type II) conduisant à la mise en solution d'ions Cu^{++} qui viendront se réduire à l'état métallique sur les surfaces moins nobles du circuit. Ils constituent alors d'efficaces petites cathodes et les piles galvaniques ainsi constituées se traduisent par de sévères attaques localisées.

b) Le couplage d'un métal anodique M1 avec un métal plus noble M2 ne conduit pas nécessairement à une aggravation de la corrosion de M1. La figure 11 illustre le cas d'un métal M1 passivable avec un important pic anodique. Selon la surface

de M2 mise en jeu ou la cinétique de la réaction cathodique sur cette surface, le couplage peut soit aggraver fortement la corrosion de M1, soit au contraire amener le potentiel de ce dernier dans une zone de passivité très stable et diminuer les risques de corrosion. Divers exemples pratiques concernant des couplages d'alliages nobles (base Ni, Ti...) en milieu acide, éventuellement oxydant, sont analysés par Sridhar [9].

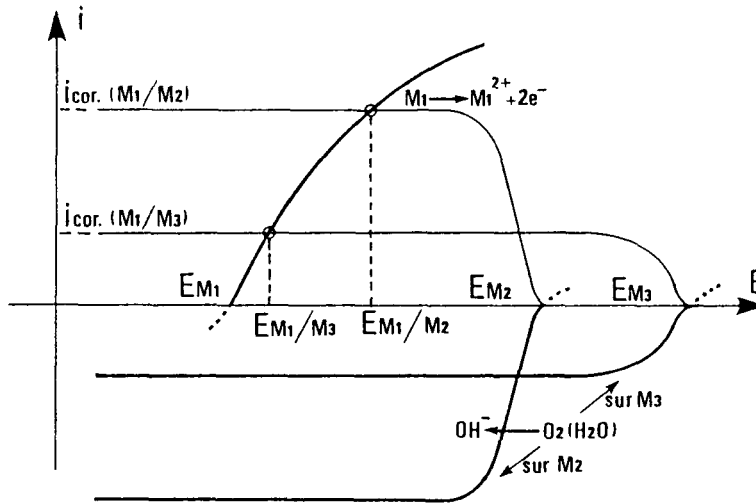


Figure 10. Influence de la cinétique de réaction. (par ex, la cinétique de réduction de l'oxygène dissous n'est pas la même sur M2 et M3).

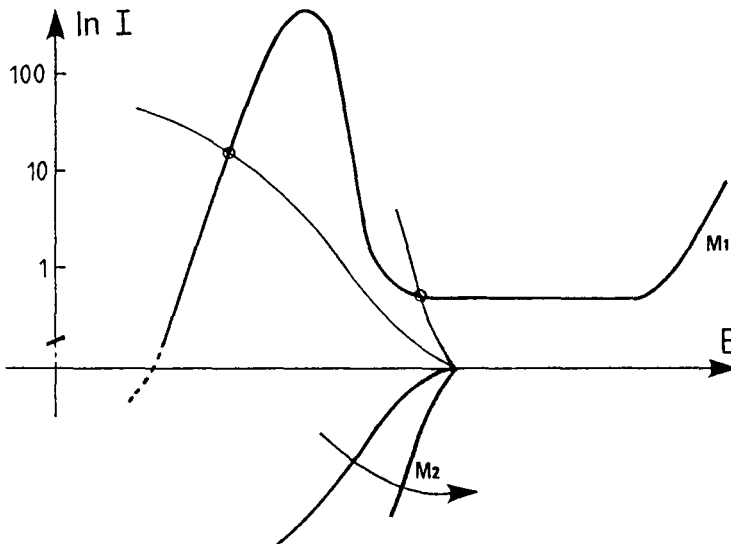


Figure 11. Représentation schématique du couplage galvanique entre un métal M1 (courbe anodique) et un métal plus noble M2 (courbes cathodiques).

c) Les alliages Ni-Mo à forte teneur en molybdène (Hastelloy B) ont une excellente résistance à la corrosion en milieu acide chlorhydrique même concentré et chaud et sont souvent utilisés dans ces conditions malgré leur coût élevé. Ce bon comportement n'est pas la conséquence d'une éventuelle passivité dans ce milieu. Il résulte de la forte surtension de réduction du proton sur le molybdène et les alliages à forte teneur en molybdène. Cependant, la présence d'un autre agent oxydant dans le milieu (Fe^{+3} , Cu^{+2} , O_2 dissous...) ou le couplage avec un matériau très noble, comme le graphite, modifie complètement le comportement de ce type d'alliage, avec une destruction souvent extrêmement rapide des pièces concernées < 1 >.

- couplage HB-graphite dans l'acide sulfurique [10]

- couplage HB-acier inoxydable austénitique dans l'eau aérée (échangeur HCl - eau) [11].

d) Les aciers inoxydables austénitiques au molybdène (type AISI 316) ont un comportement satisfaisant au contact des solutions neutres et très faiblement chargées en chlorure, en particulier pour des durées de process limitées. Si, par contre, le métal est en contact permanent avec du charbon actif (cas de la régénération de solvants aqueux ou organiques) le potentiel de couplage peut devenir supérieur au potentiel de piqûre de l'acier, entraînant une rapide et forte corrosion localisée de ce dernier [12].

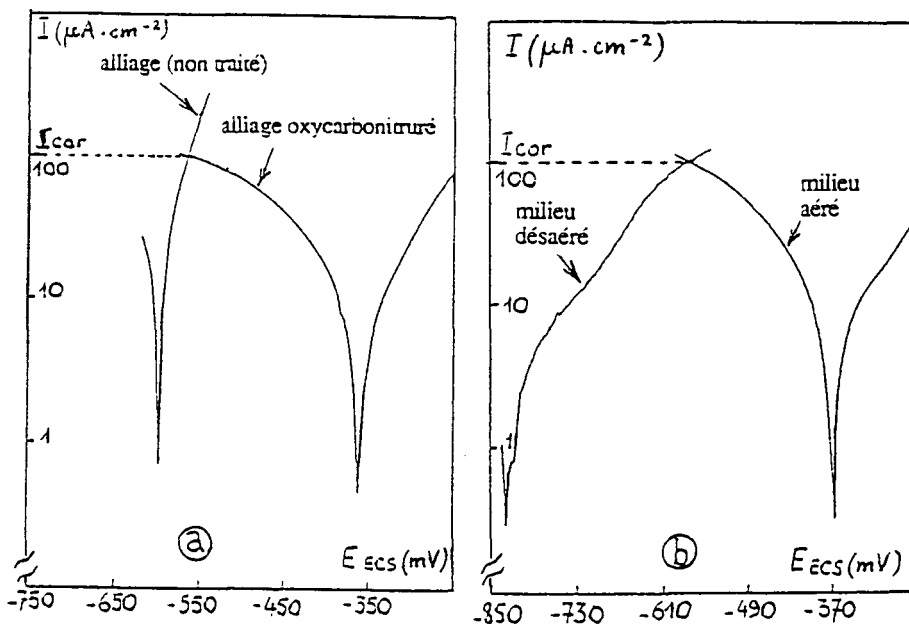


Figure 12. Détermination du risque de corrosion galvanique en milieu salin aéré - (a) couplage acier non traité - acier oxycarbonitruré ($S_A/S_C = 1$) -- (b) acier traité : couplage milieu désaéré - milieu aéré ($S_A/S_C = 1$)

e) L'industrie aéronautique fait de plus en plus appel à des structures composites mettant en oeuvre des associations d'alliages d'aluminium avec des matériaux à matrice organique ou métallique renforcée avec du graphite. La différence de potentiel aluminium-graphite est très élevée, ce qui aggrave fortement les risques d'attaque de l'aluminium au niveau des contacts. Le choix de jonctions isolantes devient nécessaire (lorsque c'est possible) et là aussi, il importe d'utiliser des revêtements étanches et protecteurs sur le matériau le plus noble.

f) Les traitements de nitruration par voie ionique (oxycarbonitruration par PVD) se sont développés récemment pour des applications dans l'industrie automobile, en raison de l'amélioration considérable de la résistance à la corrosion atmosphérique des aciers au carbone traités. Cependant, en solution saline aérée, la présence d'une couche de nitrure ϵ aggrave le risque de couplage galvanique avec l'acier de base si la couche contient des défauts : la différence de potentiel d'abandon acier-nitrure est importante. De plus, les couplages entre les portions plus ou moins aérées d'une même pièce nitrurée peuvent induire des détériorations rapides des zones désaérées [13] (Fig.12).

g) Le tantale et le zirconium ne doivent pas être couplés en milieu acide avec des matériaux très anodiques comme l'acier ordinaire. Ils deviennent, dans ces conditions, le support privilégié de la réaction cathodique de réduction des protons et, à ce titre, se fragilisent rapidement par formation d'hydrures friables.

1.5 La corrosion galvanique en milieu marin.

On relève un nombre considérable d'études expérimentales relatives à ce milieu en raison de l'importance pratique du problème. La plupart des études utilisent soit la méthode des diagrammes d'Evans (intersection des courbes individuelles de polarisation), soit les mesures de perte de poids sur des dispositifs couplés, soit enfin des mesures directes de courant galvanique [14-18]. Les paramètres tels que la nature des alliages couplés, la composition du milieu (eau de mer synthétique ou réelle, aérée ou désaérée...) la température, le rapport de surface S_A/S_C et la durée d'exposition ont fait l'objet d'études particulières. On retiendra les points suivants :

- les potentiels libres des métaux et donc les intensités des courants de couplage évoluent dans le temps, surtout en eau de mer vive dans laquelle l'activité biologique intervient rapidement sur la nature des films et produits de corrosion formés [18].

- les alliages nobles à base de nickel (Inconel 625), les aciers inoxydables suprausténitiques (Z2 NCDU 25.20.05), l'alliage de titane TA6V, les dépôts base Co-Cr (stellites) sont compatibles en milieu marin. Les risques de couplage galvanique sont faibles ou nuls (en dehors d'éventuels autres phénomènes d'attaque localisée pouvant apparaître pour des durées prolongées [18]).

- les cuproalliages (CuAl, CuNi) ne présentent qu'un léger couplage galvanique avec les aciers inoxydables ou le titane lors de l'immersion, mais le risque s'accroît considérablement ($\times 10$ à 100) après quelques jours. Les alliages Cu-Al sont très sensibles à la biocorrosion. Un rapport de surface défavorable est aussi très nocif [15] [18] (Fig. 13).

- les aciers au carbone ou faiblement alliés subissent un couplage galvanique important quel que soit le matériau noble antagoniste. L'augmentation du rapport de surface S_C/S_A est aussi très pénalisante [18].

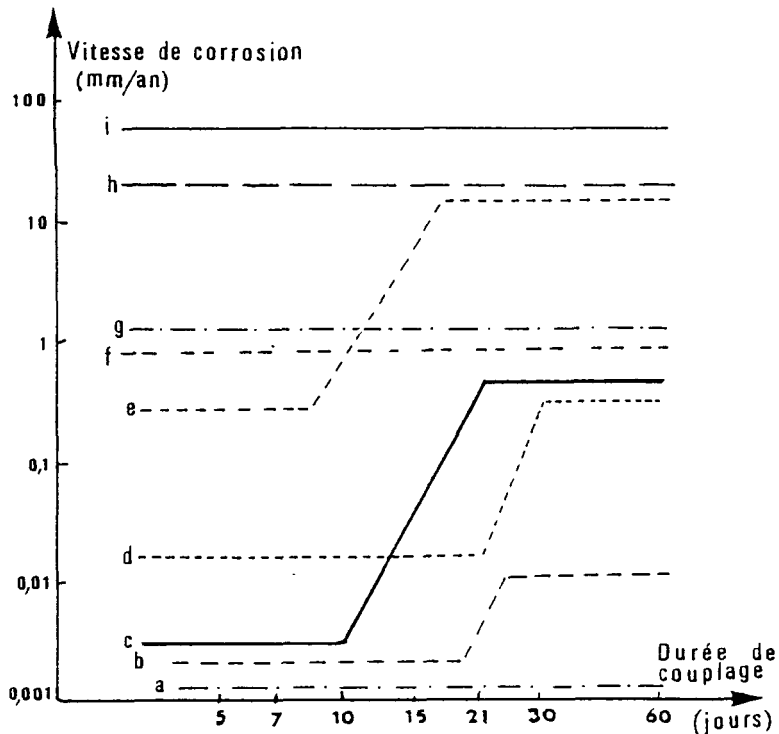


Figure 13. Importance du couplage galvanique en eau de mer vive. (d'après [18]) : (a) A : Inco 625 - C : B6, TA6V ou Stellite - (b) A : Cu-Al - C : TA6V - (c) A : Cu-Ni - C : Inco 625 ou B6 - (d) A : Cu-Al ou Cu-Ni - C : Graphite - (e) A : Cu-Al - C : B6 (x50) - (f) A : 15NC18 - C : B6 ou TA6V - (g) A : AG4 - C : 15NC18 ou TA6V - (h) A : 15NC18 - C : TA6V ou Graphite (x50) - (i) A : AG4 - C : TA6V (x50)

- Les alliages d'aluminium sans protection particulière supplémentaire sont incompatibles en eau de mer vive avec la plupart des autres matériaux métalliques (sauf le zinc) bien que leur résistance puisse être satisfaisante, voire bonne, en absence de couplage galvanique [17][18]. Il est intéressant de noter que, pour les alliages d'aluminium, le classement des potentiels libres peut être inversé par rapport à celui prévu : l'addition de un pour cent d'élément lithium, magnésium ou zinc (classés à potentiel croissant pour les métaux purs) conduit à l'alliage Al-Zn le plus anodique et Al-Li le plus noble. En fait, les éléments les plus "actifs" sont ceux qui diminuent le plus le pouvoir protecteur de la couche d'oxyde naturel [17].

- La figure 14 résume schématiquement les diagrammes d'Evans relevés pour des couplages alliages légers - aciers en eau de mer artificielle A3. Le couplage des deux alliages 1050 et 5086 avec l'acier inoxydable est plus néfaste qu'avec l'acier

ordinaire, mais dans le cas de l'alliage 5086 le potentiel de couplage est déplacé bien au-dessus du potentiel de piqûre, ce qui aggrave considérablement la situation. En fait, même si le couplage aluminium-acier inoxydable apparaît comme le plus dangereux, il en va autrement dans la pratique lorsqu'il s'agit d'assurer la fiabilité dans le temps d'une installation composite aluminium-acier en atmosphère naturelle. En corrosion atmosphérique par exemple, l'effet de protection cathodique sur l'acier ordinaire n'est assuré que sur une très faible distance à partir de la jonction avec l'aluminium. L'acier rouille rapidement et la couche d'hydroxyde ou d'oxyde poreuse, très hygroscopique, facilite la condensation et le piégeage de l'humidité. L'assemblage sera alors détruit par "autocorrosion" de l'acier. Dans ces mêmes conditions, en particulier en atmosphère rurale et urbaine, le contact acier inoxydable - aluminium n'entraîne pas une corrosion sélective sévère de l'aluminium. L'expérience de l'assemblage de nombreuses menuiseries métalliques aluminium avec de la visserie "inox" est là pour le confirmer. Cependant, en cas d'immersion complète ou en atmosphère marine, il sera nécessaire d'isoler parfaitement les contacts [17].

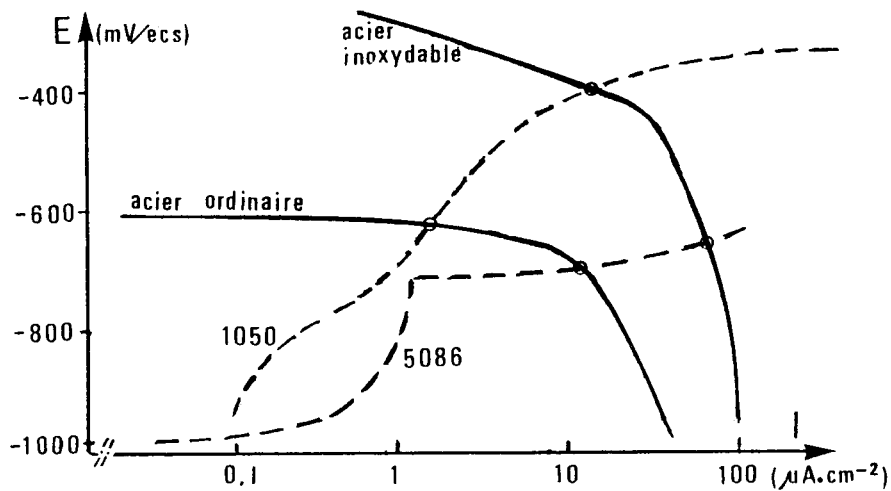


Figure 14. Diagrammes d'Evans tracés à partir des courbes potentiostatiques relevées en eau de mer artificielle A3 (d'après [17]). - cathodiques (-----) en milieu aéré sur acier ordinaire et acier inoxydable austénitique type AISI 316. - anodiques (- - -) en milieu désaéré sur alliages 1050 et 5086 (Al-Mg)

I.6 Modélisation de la corrosion galvanique.

De nombreuses tentatives de modélisation ont été publiées au cours de la dernière décennie. Elles ont pour but la prévision des risques de corrosion galvanique pour des systèmes ou installations particulières, ou la mise en place de dispositifs de

protection cathodique. En effet ces derniers ne fonctionnent que grâce à l'utilisation de courants "protecteurs" générés par un dispositif annexe ou, le plus souvent, par un *couplage galvanique* avec un métal moins noble que la structure à protéger (dispositifs à anodes solubles ou anodes sacrificielles).

Toute modélisation doit prendre en compte :

- la taille et la description géométrique de l'assemblage étudié (distribution spatiale des éléments du couple, nature et taille des joints...)
- la caractérisation électrique du milieu (résistivité, volume, écoulement...)
- les relations et les distributions intensité-potential entre chaque partenaire du couple et le milieu. Ces dernières sont souvent complexes, non linéaires. Elles s'appuient sur l'équation de Laplace en tenant compte des conditions aux limites particulières à chaque système, en particulier du nombre de Wagner [6].

Les solutions de ces systèmes d'équations ne sont pas triviales, même pour une géométrie simple et les solutions analytiques sont souvent impossibles. Diverses approches de résolution numérique ont été développées.

1.6.1 Les méthodes analytiques.

Elles restent utilisables pour des géométries et des conditions aux limites très simples, avec une distribution unidirectionnelle de lignes de courant par exemple (nombre de Wagner élevé). Les solutions mathématiquement exactes sont instructives mais elles sont d'un apport pratique assez limité, compte tenu des hypothèses fortement restrictives précédemment évoquées.

1.6.2 Les méthodes par différences finies.

Elles permettent l'étude de situations moins restrictives. Cependant, les géométries prises en compte sont encore relativement simples.

1.6.3 Les méthodes par éléments finis (F.E.M) ou par éléments de frontières (B.E.M).

Elles permettent d'appréhender des conditions aux limites mettant en jeu des géométries et donc des distributions de lignes de courant ainsi que des relations de polarisation plus complexes.

La précision des résultats pour ces trois méthodes d'analyse numérique (différence finie, éléments finis, éléments de frontières) dépend en grande partie de la puissance de calcul de l'outil informatique pour déterminer le nombre de "différences" ou "d'éléments" (taille et géométrie) mis en jeu. Dans la méthode FEM, la distribution de potentiel est calculée dans le milieu corrosif et donc l'élément maille et les noeuds concernent des éléments de volume de l'environnement. Dans la méthode BEM, la distribution de potentiel est calculée sur la surface de contact matériau-milieu et donc l'élément maille devient une surface, ce qui diminue le nombre d'éléments ainsi que le nombre de noeuds

correspondants. A précision égale, la puissance nécessaire ou le temps de calcul de l'outil informatique sont moins importants.

Le programme Galvkorrr par exemple développé par Sintef (Norvège) [19] [20] utilise la méthode des éléments de frontières (BEM) pour prévoir les risques de corrosion galvanique dans le cas d'une géométrie plane (2 dimensions, la 3ème étant supposée infinie) ou tubulaire (bout à bout avec présence éventuelle d'une longueur d'isolant). Divers modes d'écoulement (monophasique, stratifié avec film d'eau d'épaisseur variable, triphasique...) sont envisageables. L'application du programme conduit à des *critères de prévision généraux* (en fonction de la différence de potentiel, du rapport de surface, des matériaux couplés et de l'application possible d'un revêtement) mais aussi à des *critères spécifiques* propres à chaque système (selon sa géométrie, le milieu et le mode d'écoulement). Par exemple, c'est en tube plein que le risque est le plus élevé et il peut atteindre, pour le métal le moins noble, 3 à 5 fois la "corrosivité potentielle" du milieu. Il s'étale sur plusieurs dizaines de centimètres (Fig.15) ce qui nécessite le choix de manchettes isolantes de plusieurs mètres. En écoulement stratifié, le risque est sensiblement le même dès que l'épaisseur du film d'eau excède 1 à 2 cm. En écoulement triphasique les risques dépendent de la teneur en eau de gisement (BSW). Ces risques sont à prendre en compte lorsque le BSW devient supérieur à 50 %.

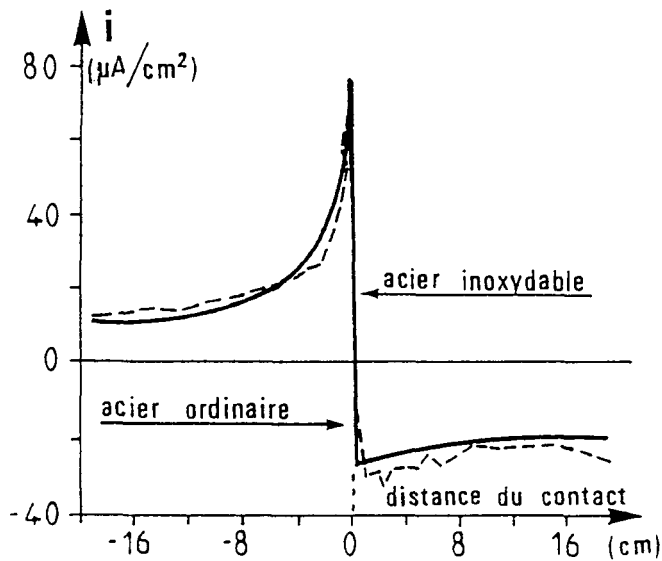


Figure 15. Densité de courant galvanique mesurée (- - -) et calculée (-----) par la méthode BEM, pour un couplage plan acier inoxydable - acier ordinaire dans un électrolyte en condition stagnante de 360 Ω .cm de résistivité [20]

Le logiciel Procor développé par Ifremer, Snea(p) et le Cetim permet le dimensionnement des systèmes de protection cathodique des ouvrages en mer [21]. La modélisation de la répartition des équipotentielles et des densités de courant sur la structure est basée sur une méthode 3D des intégrales de surface (éléments de frontières). Peuvent être prises en compte les conditions spécifiques à :

- l'environnement (salinité, température, vitesse des courants, concentration en oxygène dissous, nature des salissures biologiques ou formation d'un dépôt calcomagnésien...).
- la structure (géométrie, taille, durée de vie escomptée...)
- les matériaux sacrificiels (nature, taille et géométrie, caractéristiques électrochimiques, rendement...).

Le lecteur intéressé par ces diverses méthodes d'analyse numérique, appliquées à la corrosion galvanique pourra trouver d'autres exemples et des compléments d'information dans l'ouvrage Galvanic Corrosion, Ref <3>, en particulier :

- Use of the Microcomputer for Calculation of the Distribution of Galvanic Corrosion and Cathodic Protection in Seawater Systems : Astley D.J. p.53 (Résolutions analytiques dans le cas de géométries et d'équations simples).
- Galvanic Corrosion Prediction and Experiments Assisted by Numerical Analysis : Fu J.W. p.79 (Principes et applications des méthodes FEM et BEM).
- Computer Modelling of Galvanic Corrosion : Adey R.A. and Niku S.M. p.96 (Principes et modélisation à partir de la méthode BEM).
- Prediction of Tube-Tubesheet Galvanic Corrosion Using Finite Element and Wagner Number Analyses : Scully J.R. and Hack H.P. p.136. (Application de ces deux méthodes au problème des échangeurs tubes/plaque et comparaison avec des déterminations in situ).

I.7 Moyens pour réduire ou éviter la corrosion galvanique.

Ces moyens sont nombreux, mais l'application d'un seul d'entre eux peut s'avérer parfois insuffisante. On aura toujours intérêt à :

- choisir des métaux et alliages aussi proches que possible dans la série galvanique correspondante. On peut aussi se référer aux nombreux tableaux de compatibilité publiés dans la littérature pour quelques environnements classiques (eau de mer, corrosion atmosphérique...). Ces tableaux prennent généralement en compte le rapport de surface S_A/S_C et les conditions plus ou moins sévères de service.
- éviter un rapport de surface S_A/S_C défavorable, en particulier dans les assemblages (Fig.16).
- éviter, dans la mesure du possible, le contact direct de deux métaux différents à l'aide de joints isolants (gamitures, plaques, canons et rondelles) (Fig.17).
- utiliser les revêtements avec précaution et veiller à recouvrir aussi et *surtout* le matériau le plus noble.
- réduire l'agressivité du milieu (température, oxygène dissous, addition d'inhibiteurs...).

- disposer un troisième métal en contact avec les deux précédents et le choisir moins noble de façon qu'il joue le rôle d'anode sacrificielle pour les deux autres.

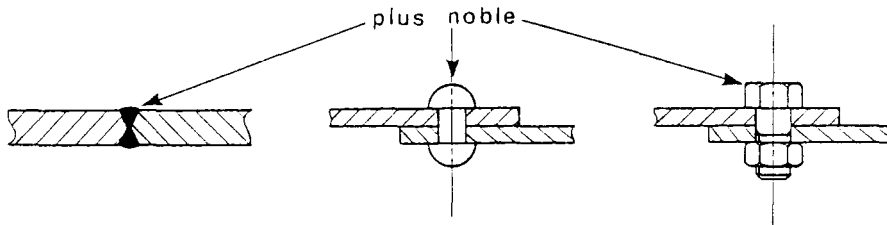


Figure 16. Eviter les rapports de surface S_A/S_C défavorables lors des assemblages.

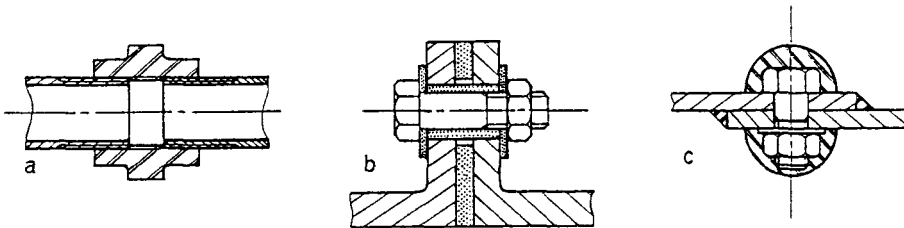


Figure 17. Utilisation de raccord isolant (a), de joints et rondelles isolantes (b) lors de l'assemblage de deux métaux différents. Utilisation d'un mastic ou d'un cache d'isolation et de joints d'étanchéité lorsqu'il n'est pas possible de mettre un joint isolant (c).

I.8 Intérêt de la corrosion galvanique.

Nous avons déjà souligné le rôle bénéfique et très important dans la pratique industrielle de la corrosion galvanique pour les dispositifs de protection cathodique par anode consommable.

Les piles sèches et les batteries fonctionnent parce qu'une réaction d'oxydation se produit au niveau de l'anode, accompagnée généralement de la "corrosion" de l'électrode, lors du couplage sur un dispositif externe (ampoule, résistance, récepteur,...).

Enfin, le nettoyage domestique de l'argenterie est facilité par la simple réduction du sulfure d'argent en argent métallique lors d'une immersion dans une casserole en aluminium contenant de l'eau chaude sodée (conductrice).

II. La corrosion sélective.

II.1. Introduction.

Comme son nom l'indique, ce mode de corrosion se définit comme la *dissolution préférentielle* de l'un des éléments constituant l'alliage s'il est homogène, ou l'une des phases de cet alliage s'il est hétérogène.

L'exemple le plus classique est celui de la *dézincification des laitons*. L'alliage prend la couleur rouge du cuivre et il devient spongieux et très fragile sans que les dimensions de la pièce soient modifiées. De nombreux autres alliages sont sensibles dans certaines conditions à la corrosion sélective. On utilise par exemple les vocables de *dénickelisation* pour les alliages Cu-Ni, de *désaluminisation* pour les bronzes d'aluminium, de *graphitisation* pour les fontes grises, etc...

II.2. Les alliages base cuivre.

II.2.1 La dézincification des laitons.

La superposition des diagrammes potentiel-pH du zinc et du cuivre (dans l'eau à la température ambiante) confirme l'existence de domaines dans lesquels le zinc peut se dissoudre alors que le cuivre est dans son état d'immunité. Il s'agit en particulier de milieux acides ou légèrement alcalins ($10,5 < \text{pH} < 12,5$) : cette attaque préférentielle résulte du caractère amphotère de l'élément zinc.

En fait, cette explication est trop simpliste car chaque élément est couplé avec son partenaire et les potentiels d'abandon ne sont pas ceux prévus à l'état "métal pur". De plus, ils évoluent au cours du temps. Enfin, le domaine de passivation du zinc est très sensible à la nature du milieu : la présence éventuelle de gaz carbonique ou d'anhydride sulfureux dissous, l'élévation de température, le manque d'aération, la stagnation, la présence de chlorure sont autant de facteurs aggravants de la dézincification des laitons.

Deux mécanismes sont toujours proposés dans la littérature [22-26].

- Dissolution simultanée du cuivre et du zinc puis, chaque élément reprenant son "autonomie", redéposition du cuivre sous forme d'une couche adhérente mais poreuse. Le zinc reste soit à l'état dissous, soit reprécipite sous forme d'hydroxyde ou d'hydroxycarbonate, ce qui conduit à une dézincification uniforme (stratifiée) ou localisée (par plages).

- Dissolution préférentielle du zinc avec création de lacunes en surface (en particulier de bilacunes). Un double mécanisme diffusional inverse correspondant d'une part à la diffusion en volume des atomes de zinc à travers la couche "désalliée" jusqu'à la surface, et d'autre part à la diffusion en sens inverse des bilacunes, permet d'expliquer l'apparition de gradients de concentration avec enrichissement progressif en cuivre, voire la formation de nouvelles phases riches en cuivre.

Ce mécanisme a été proposé initialement par Pickering et Wagner [24] à partir d'observations sur un alliage Au-Cu pour lequel ils n'ont pas pu mettre en évidence

la dissolution puis le redépôt de l'or. Il a été confirmé par la suite avec d'autres alliages base cuivre [25], en particulier avec un alliage Cu-Mn pour lequel Keir et Pryor ont observé l'attaque sélective du manganèse [26]. Dans le cas des alliages Au-Cu, d'autres mécanismes de corrosion sélective ont été proposés. Cassagne, par exemple, signale des mécanismes faisant appel à la diffusion superficielle d'atomes métalliques selon un processus de percolation ou de germination et croissance superficielle d'îlots d'or [27].

Dans le cas des laitons, la dissolution sélective du zinc ne nécessite pas obligatoirement la présence d'oxygène puisque la réaction directe du zinc sur l'eau est possible avec dégagement d'hydrogène. La présence d'oxygène ne peut qu'accélérer le mécanisme en introduisant une réaction cathodique supplémentaire accompagnée de formation d'oxyde de cuivre poreux et conducteur permettant ainsi la poursuite de la réaction.

Le mécanisme par diffusion inverse bilacunes - atomes de zinc permet de justifier l'observation du phénomène de dézincification sur des profondeurs appréciables, difficile à comprendre par la seule diffusion en phase liquide des ions zinc vers le milieu et du milieu vers la surface réactive à travers les étroits et sinueux "canaux" de la couche désalliée.

Les alliages monophasés à forte teneur en zinc, ainsi que les alliages biphasés sont très sensibles à ce mode d'attaque. La présence de fer et/ou de manganèse dans l'alliage accélère le processus [23]. Une solution simple et efficace consiste donc à abaisser la teneur en zinc de l'alliage jusqu'à des valeurs inférieures à 15 % en poids. Industriellement, on utilise aussi de faibles additions d'étain (#1%), de phosphore, d'antimoine ou d'arsenic (de 0,05 à 0,1%) (laiton amirauté), très bénéfiques en particulier pour les alliages monophasés. L'arsenic est certainement "l'inhibiteur" le plus efficace et le plus utilisé (0,05 % dans le laiton amirauté contenant 1 % d'étain). Selon certains auteurs, une teneur même aussi faible serait suffisante pour permettre la formation d'une fine couche d'élément redéposé, bloquant ainsi la dissolution du zinc < 1 >. D'autres mécanismes ont aussi été proposés [25]. Cependant on ne comprend toujours pas pourquoi l'arsenic, le phosphore ou l'antimoine ont un rôle favorable, alors que le bismuth, pourtant proche chimiquement, accélère la dézincification de l'alliage Muntz (40% Zn) < 4 >.

II.2.2 Autres alliages de cuivre, de cobalt ou de nickel.

Pour les bronzes à l'aluminium et plus généralement les alliages cupro-aluminium, en contact avec de l'eau de mer ou des eaux polluées, on constate que les risques de désaluminisation disparaissent lorsque la teneur en aluminium respecte la relation :

$$\text{Al (\%)} \leq 8,5 + \frac{\text{Ni}}{2} \quad [23]$$

La présence d'arsenic (0,05 %) dans des laitons à l'aluminium (de type 76Cu, 22Zn, 2Al) conduit à un excellent comportement <4>. Les bronzes au silicium sont aussi sensibles à l'attaque sélective avec mise en solution du silicium. La

"dénickelisation" de certains cupronickels (70-90 Cu) ou monels (60-70 Ni) ainsi que la "décobaltisation" d'alliages Co-Cr-W, ont été signalées par divers auteurs mais dans des conditions bien spécifiques, en particulier en milieu stagnant.

II.3 La graphitisation des fontes.

Dans le cas des fontes grises, la matrice ferritique se dissout progressivement en ne laissant qu'un enchevêtrement poreux de lamelles de graphite, très facilement dégradable mécaniquement. L'action galvanique due aux piles locales fer-graphite est particulièrement intense, compte tenu de la différence de potentiel entre ces deux éléments et cela, quel que soit le milieu, même peu agressif comme les eaux domestiques ou le sol humide.

Ce type d'attaque est beaucoup moins sensible sur les fontes ductiles dans lesquelles le graphite se trouve sous forme sphéroïdale et non sous forme de lamelles enchevêtrées avec de grandes surfaces de contact. Il ne se produit pas sur les fontes blanches (alliages cémentite + ferrite).

II.4. Attaque sélective des aciers inoxydables austénoferritiques.

L'attaque sélective due aux effets galvaniques entre la phase ferritique et la phase austénitique des aciers inoxydables duplex a été étudiée par plusieurs auteurs [28]. Il apparaît que :

- dans les milieux fortement agressifs ou ceux conduisant à une acidification locale par hydrolyse des sels métalliques (sous dépôt ou dans une zone stagnante), la phase la moins noble est la ferrite. Dans ce cas, le matériau se trouve alors déplacé dans son domaine actif et l'effet galvanique entre les deux phases α et γ prend de l'importance.
- à l'état passif, les risques de corrosion sélective sont très limités, voire inexistantes.
- dans la pratique industrielle, ce type de détérioration se rencontre parfois associé à d'autres modes (piqûre, corrosion sous contrainte). Selon les conditions locales, les deux phases α ou γ peuvent être l'objet de l'attaque sélective, compte tenu de la différence de composition, en particulier en chrome, nickel et molybdène de ces deux phases.

A titre d'exemple, nous illustrerons le cas d'une attaque sélective de la ferrite après une acidification locale sous dépôt, en milieu solvant organique chloré chaud.

Dans une étude assez complète sur des aciers duplex Fe-Cr-10 % Ni, Yau et Streicher [29] ont montré que, dans les acides réducteurs, la ferrite constitue toujours la phase la moins noble. Sa vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la teneur en chrome et la diminution de la teneur en nickel. La corrosion est aggravée par le couplage défavorable avec la phase austénitique cathodique. Cette aggravation dépend naturellement de la répartition des surfaces relatives α/γ en contact avec le milieu et cet effet de rapport de surface est d'ailleurs plus important que le gradient de composition entre les deux phases.

Par contre, Dundas et Bond [30] rapportent l'effet inverse, c'est-à-dire l'attaque préférentielle de l'austénite dans deux milieux différents portés à l'ébullition (NaCl 25 % et H₂SO₄ 10 %).

III. Corrosion feuilletante.

La corrosion *feuilletante* ou *exfoliante* est une forme de corrosion localisée sous forme de feuillets, c'est-à-dire de plans parallèles se développant presque exclusivement sur les alliages d'aluminium.

A ce titre, elle sera traitée dans un chapitre ultérieur auxquels nous renvoyons le lecteur.

A. Références d'ouvrages généraux.

- <1> FONTANA M.G. et GREENE N.D., Corrosion Engineering, Mac GrawHill (1967).
- <2> BERANGER G. et DABOSI F., Corrosion et Protection des Métaux - Ecole CNRS - Les Houches, Editions du CNRS, Toulouse (1982).
- <3> HACK H.P., Galvanic Corrosion, ASTM STP 978 (1988).
- <4> UHLIG H.H., Corrosion Handbook, J. Wiley and Sons, NY (1955).

B. Références d'articles.

- [1] Histoire générale des Sciences. Publiée sous la direction de R. TATON, Tome 3, Chap. IV, Presses Universitaires de France, Paris (1961) p. 204.
- [2] MAZILLE H., BRUGIRARD, dans J. Congrès Int. de Métallurgie Dentaire, P. Guiraldenq et J. Blanc Benon Edts, Pyc Edition Paris (1981) p. 289
- [3] FONTANA M.G., GREENE N.D., The Eight Forms of Corrosion Ref <1>, Chap. 3, p. 28
- [4] WEST J.M., Electrodeposition and Corrosion process. D. Van Nostrand Edt. London (1965).
- [5] FROMENT M., Cinétique électrochimique, Ref <2>, p. 65
- [6] OLDFIELD J.W., Electrochemical theory of Galvanic Corrosion, Ref <3>, p.5
- [7] VON FRAUNHOFER J.A., LUBINSKI A.T. *Corros. Sci.*, **14** (1974) 225
- [8] MAZILLE H., AUDISIO S., Les revêtements métalliques et couches de conversion, Ref <2>, p. 276
- [9] SRIDHAR N., KOLTS J. Evaluation and Prediction of Galvanic Corrosion in Oxidizing Solutions, Ref <3>, p. 203
- [10] DEVORE P., *Corrosion et anticorrosion*, **11**, 7/8 (1963) 272

- [11] MAZILLE H., Corrosion et Génie Industriel - CAST Edt. - Trav. Prat.(1991).
- [12] MILLET J.P., MAZILLE H., dans Corrosion Prevention in the Process Industries, NACE Int. Symposium Amsterdam (1988) Proc., p. 45
- [13] MILLET J.P., CHECHIRLIAN S., CHEN Z, MAZILLE H., 10th Int.Cong.Met. Cor., Tome 2, Madras (1987) p.1299
- [14] CHWERDTFEGER W.J., *Materials Res. and Stand.* **10**, 3 (1970) 22
- [15] HALABY L.A., *Corros. Sci.*, **11** (1971) 767
- [16] MANSFELD F., HENGSTENBERG D.H., KENKEL J.V., *Corrosion*, **30**, 10 (1974) 343
- [17] REBOUL M., *Corrosion*, **35**, 9 (1979) 423 et *Rev. Alu.* (1977) 405
- [18] LE GUYADER H., *Méca. Mat. Elect. Revue du GAMI* **442** (1992) 33
- [19] CROLET J.L., ELF Aquitaine, Pau - Communication personnelle.
- [20] BARDAL E., JOHNSEN R., GARTLAND P.O., *Corrosion* , **40**, 12 (1984) 628
- [21] CHAUCHOT P., BIGOURDAN B., LEMOINE L., - Corrosion /89, paper 1, NACE (1989).
- [22] REVIE R.W., UHLIG H.H., *Corros. Sci.*, **12** (1972) 669
- [23] FUVELLE C., Introduction à la Corrosion - Formes et prévention,CETIM(1979).
- [24] PICKERING H., WAGNER C., *J. Electrochem. Soc.*, **114** (1967) 698.
- [25] PRYOR M.J., KAR-KHENG GIAM, *J. Electrochem Soc.*, **129** (1982)2157.
- [26] KEIR D.S., PRYOR M.J., *J. Electrochem Soc.*, **127** (1980) 2138.
- [27] CASSAGNE T., dans Corrosion sous contrainte, Phénoménologie et mécanismes Ecole CNRS - Bombannes, D. Desjardins et R. Oltra Edts. Les Editions de Physique, Les Ulis, (1991) p. 685.
- [28] BERNHARDSSON S., dans Congrès Duplex Stainless Steels - Beaune (1991).
Les Editions de Physique, Les Ulis, p. 184
- [29] YAU Y.H., STREICHER M.A. Galvanic Corrosion of Duplex Fe-Cr - 10 % Ni alloys in Reducing Acids, Ref <3> 220.
- [30] DUNDAS J.J., BOND A.P., *Mat. Perform.* (Oct. 1985) 54.

Du mécanisme général aux mécanismes particuliers de la corrosion localisée

J.L. Crolet

I. Introduction.

I.1 La solitude du corrosionniste face à ses responsabilités.

Dans tout milieu, les deux extrêmes de la corrosion sont, d'un côté, les métaux dont même la vitesse de dissolution uniforme est inacceptable et, à l'opposé, les métaux à comportement "noble" pour lesquels toute dissolution ne peut être que résiduelle. Entre les deux, l'inconvénient souvent important de la corrosion localisée est la contre-partie inéluctable de l'avantage tout aussi important d'une bonne tenue à la corrosion uniforme. L'origine de cette bonne tenue peut être multiple. Il peut s'agir de couches de passivité explicites, mais aussi de tout autre phénomène de surface se traduisant par une "protection". Cette protection peut elle-même être naturelle (dépôts de corrosion solides, couches de "barrage" visqueuses) ou artificielle (inhibiteur de corrosion). Dans ce contexte, la corrosion localisée n'est pas une simple perte locale de la protection, ce qui conduirait à ne retrouver localement que le cas de base de la corrosion uniforme avant protection. La corrosion localisée est fondamentalement une aggravation de ce cas de base, par corrosion galvanique entre la petite anode locale et la grande cathode qui l'entoure.

Une première conséquence est que, de par la multiplicité des milieux corrosifs et des mécanismes de protection, il existe potentiellement une quasi-infinité de mécanismes possibles de corrosion localisée. Sous cet angle, les "grands" mécanismes des chapitres précédents doivent donc être pris pour ce qu'ils sont, c'est-à-dire essentiellement des "succès de librairie", partiellement sensibles aux modes.

Pour un professeur de médecine, il est en effet parfaitement légitime de marquer une différence entre les "grandes" maladies et les autres. Par contre, ce n'est pas parce qu'elle est plus rare qu'une "petite" maladie ne peut pas être tout aussi grave qu'une grande. Pour le malade à l'inverse, son intérêt va d'abord à la maladie qu'il a, ou à celles que son terrain spécifique risque de lui faire contracter. De la même façon en corrosion, il faut distinguer l'intérêt collectif, lié à la fréquence statistique, et les intérêts individuels, tout aussi légitimes.

L'expérience montre cependant que les ingénieurs-conseils ignorent en général tout de ces mécanismes particuliers, et que les Universitaires ne s'y intéressent pas

davantage. Le corrosionniste (le vrai !), responsable de ses installations, se retrouve donc seul en face de ses problèmes. Il doit alors être conscient qu'au delà des mécanismes tout faits, disponibles "sur étagère", il existe également toute une gamme de mécanismes "à faire soi-même".

Avant de se lancer ainsi à faire tout seul, il faut naturellement d'abord connaître ce qui a déjà été fait ; d'où les chapitres précédents. Avant de construire l'Histoire à son tour, il faut également connaître l'histoire passée, et surtout l'analyser avec un maximum d'esprit critique. En particulier, il nous faut nous garder de la religion des grands Anciens, et ne pas oublier que l'adulation d'Aristote a conduit aux médecins de Molière.

1.2 Le poids culturel des métaux passivables.

L'étude et la compréhension du mécanisme de corrosion localisée ont été particulièrement développées dans le cas des métaux passivables. Il faut reconnaître qu'il y a là d'excellentes raisons, ne serait-ce que le poids économique des aciers inoxydables et des alliages d'aluminium. Il faut dire aussi que la passivité et sa conséquence, la perte locale de passivité, constituent certainement le moyen le plus puissant pour établir des contrastes de propriétés électrochimiques très tranchés. Enfin, il faut ajouter la parenté qui existe pour ces alliages entre les trois types fondamentaux de corrosion localisée [1]. En corrosion par piqûres, corrosion cavernueuse ou corrosion sous contraintes, la dérive chimique du milieu occlus est en effet toujours la même. Elle a, en outre, une portée très générale, et une applicabilité presque universelle, puisqu'il s'agit là de l'instabilité fondamentale du produit de corrosion primaire en milieu aqueux, engendrant hydrolyse et acidification locale.

Pour toutes ces raisons, on a tendance aujourd'hui à considérer un peu vite la corrosion localisée comme une spécificité des métaux passivables. Or, ceci est loin d'être le cas. On peut même dire qu'historiquement, les premiers mécanismes à avoir été élucidés concernent des métaux non passivables : corrosion cavernueuse du fer et du cuivre.

Il faut rappeler également que la passivité n'est pas l'apanage des "métaux passivables". Les métaux dits passivables sont les alliages que l'on utilise d'une manière systématique pour leur passivité [2]. Il n'en reste pas moins qu'en dehors des métaux alcalins, la totalité des métaux corrodables dans l'eau sont également susceptibles de se passer dans certaines conditions, même si celles-ci sont rares. Dans ces conditions-là, bien évidemment, ces métaux suivront par définition les mêmes règles générales que les métaux passivables. C'est le cas, notamment, de la corrosion sous contrainte des aciers ordinaires dans les milieux alcalins, en présence de chlorures, ou dans les milieux neutres en présence de nitrates.

En dehors de ces quelques exemples historiques, le cas certainement le plus délicat est celui de la corrosion par piqûres, dans la mesure où le vocabulaire n'est pas parfaitement fixé dans ce cas.

I.3 Le poids du vocabulaire.

Le vocabulaire est le support de nos pensées. Si nous voulons garder les idées claires, il nous faut donc définir les mots avec précision, et nous efforcer de les garder "propres". Dans ce domaine, la première tâche consiste alors à définir le sens de l'adjectif "localisée".

A titre d'exemple, il arrive que la corrosion dite uniforme soit extrêmement sensible à certains paramètres d'environnement (comme la vitesse d'écoulement ou l'agitation). En service, où rien n'est jamais parfaitement défini, on pourra donc observer des phénomènes de corrosion dite uniforme, mais dont les faciès seront très loin d'être homogènes. Dans des situations plus complexes, il peut même arriver que les conditions réellement corrosives n'existent que par endroits (réacteurs et milieux réactionnels instables [3]). Dans ce cas, ce même phénomène de corrosion, dite aussi généralisée, ne sera observé que localement.

Inversement, la corrosion par piqûres ou la corrosion sous contrainte sont des phénomènes de corrosion dite localisée, mais que l'on peut très bien rencontrer partout dans une même installation, et avec une distribution parfaitement uniforme et généralisée.

La conclusion de cette discussion est que le concept-même de corrosion localisée n'est pas lié à l'hétérogénéité des faciès d'attaque, mais à l'existence intrinsèque de couples galvaniques actifs entre les petites zones anodiques, fortement attaquées, et les grandes zones cathodiques très peu attaquées (ou en tout cas beaucoup moins).

Pour autant, toute hétérogénéité d'attaque liée à un couplage galvanique n'est pas à classer nécessairement "corrosion localisée", en particulier s'il s'agit d'hétérogénéités à l'échelle microscopique (aux grossissements 100 ou 1 000 000, rien n'est plus jamais homogène !). A l'échelle macroscopique, qui est la nôtre et celle de Monsieur Tout Le Monde, une dissolution sélective de phase n'est jamais qu'une forme dérivée de corrosion uniforme.

De même, une corrosion intergranulaire peut être tout aussi bien une forme dérivée de corrosion uniforme, s'il y a dissolution continue des joints de grains, ou de corrosion par piqûres, s'il y a germination de piqûres sur les joints, ou encore de corrosion sous contrainte, s'il y a cheminement des fissures le long des joints. La corrosion galvanique elle-même n'est pas une corrosion localisée, mais une conjugaison à l'infini de toutes les formes possibles de corrosion.

En résumé, pour les métaux non passivables comme pour les métaux passivables, on peut définir un mécanisme de corrosion localisée comme une forte hétérogénéité d'attaque à l'échelle macroscopique, s'amorçant dans des conditions initialement homogènes (au moins en apparence), et due à l'autostabilisation d'un couple galvanique entre zones attaquées et non attaquées.

Sur le plan des faciès, la corrosion cavernueuse et la corrosion sous contrainte des métaux non passivables sont souvent très proches de celles observées sur métaux passivables. La corrosion par piqûres en revanche peut aller des piqûres "d'aiguilles" ("*pinholes*") aux piqûres larges à fond plat ("*shallow pits*").

Au total, la langue française et la corrosion sont ainsi faites qu'elles peuvent nous amener à parler de corrosion "généralisée" par endroits, et de corrosion "localisée" partout [4].

Pour le reste, les corrosions localisées des métaux non passivables n'ont pas la généralité de celles des métaux passivables. D'où leur large absence des chapitres précédents. De même, la chimie spécifique du milieu corrosif est largement absente des thèmes mécanistiques. Or, c'est bien par essence cette chimie qui est à l'origine de la corrosion. Sa variabilité engendre donc un certain nombre de mécanismes dérivés, à construire soi-même à partir des précédents.

Dans ce chapitre, nous traiterons donc deux catégories de mécanismes particuliers :

- *Les mécanismes "en kit"*, pour lesquels le jeu de construction existe : "il n'y a plus" qu'à en assembler les éléments.
- *Les mécanismes totalement inédits*, pour lesquels l'étape la plus difficile est sans doute la prise de conscience de leur existence, en sachant lire correctement les faciès de corrosion en service.

II. Les mécanismes en kit.

La construction de tels mécanismes est le lot de toute expertise de corrosion. Simplement, certaines avaries sont plus répétitives que d'autres, à commencer par la corrosion cavernueuse.

II.1 Corrosion cavernueuse des métaux non passivables.

II.1.1 Mécanisme général.

Comme pour les métaux passivables, le fondement de toute corrosion cavernueuse des métaux non passivables est la dérive progressive de la composition chimique du milieu corrosif ayant pénétré dans les interstices. Le moteur de cette dérive est double :

- *Echange de matières inexistant* (ou très réduit) entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne : aucun transport par convection dans un espace capillaire ; transport par diffusion très peu efficace au-delà de très courtes distances.
- *Rapport volume/surface très faible* : pour un contact métal/métal d'un jeu très raisonnable de 0,1 à 0,01 mm, ce rapport V/S n'est déjà que 0,005 à 0,0005 cm³/cm². Sous un joint en caoutchouc, on peut sans doute trouver des valeurs beaucoup plus faibles.

Le résultat est que tout phénomène électrochimique sur la surface interne de la caverne aboutit très rapidement à des modifications considérables de la composition chimique du volume de liquide. D'où l'instauration de piles de concentration entre l'intérieur et l'extérieur.

II.1.2 Le mythe de l'aération différentielle.

La teneur en oxygène d'une eau aérée est d'environ 8 ppm, soit 0,25 mmole/l, ou 1 meq/l, ou encore 10^{-6} faraday/cm³, ou enfin 0,1 C/cm³.

Une vitesse de corrosion même résiduelle de 0,1 mm/an correspond à un courant de corrosion d'environ 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, soit 10 $\mu\text{C}/\text{s}\cdot\text{cm}^2$. Avec un rapport V/S de 0,001 cm³/cm², un interstice de largeur 20 μm est ainsi totalement désaéré en moins de 10 s !

L'instauration de la célèbre "pile d'aération différentielle" [5] est donc quasiment instantanée. Pour autant, elle ne suffit pas à expliquer à elle seule la corrosion cavernreuse.

La figure 1 représente en effet la courbe cathodique K_e du milieu extérieur aéré (réduction de l'oxygène, ici en polarisation de diffusion), la courbe cathodique K_i dans le milieu intérieur désaéré (réduction de l'eau, en polarisation d'activation) et enfin, une droite de Tafel anodique A_e dans le milieu extérieur. Le potentiel de corrosion de la surface extérieure sans caverne est U_{oe} .

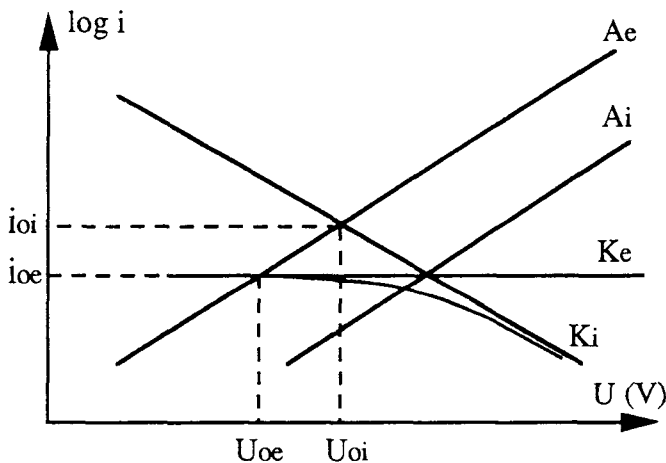


Figure 1. Schéma électrochimique de la pile d'aération différentielle

La nature de la réaction cathodique n'interagissant pas à priori avec la réaction anodique, A_e devrait donc rester la courbe de polarisation anodique de la surface intérieure. Au demeurant, on sait qu'il faut du temps pour modifier des dépôts de corrosion [6]. Dix secondes après la mise en place d'une caverne, la désaération est donc déjà totale, mais A_e est encore inchangée. Dans ces conditions, si la surface intérieure désaérée était électriquement isolée, son potentiel serait $U_{oi} < U_{oe}$. Il y a donc bien couplage galvanique et donc "pile d'aération différentielle" entre l'intérieur et l'extérieur. Pour autant, il n'y a pas corrosion galvanique. Même avec un milieu parfaitement conducteur et une cathode infiniment grande, si la courbe anodique

intérieure ne change pas, la pile d'aération différentielle ne peut au pire que maintenir sur la surface intérieure désaérée la vitesse de corrosion de la surface extérieure. Or, celle-ci, par définition, est acceptable dans ce cas.

En d'autres termes, pour expliquer la corrosion caverneuse, il faut nécessairement une modification de la courbe de polarisation anodique dans la caverne. Or, le niveau d'aération local n'a aucun lien direct conceptuel avec la réaction anodique. C'est donc nécessairement des effets chimiques autres qui sont la véritable cause de la corrosion caverneuse.

En conclusion, pour les métaux non passivables comme pour les métaux passivables, la célèbre pile d'aération différentielle n'est pas le moteur de la corrosion caverneuse, mais tout au plus celui de son processus d'incubation [7].

Au passage, les enseignants professionnels s'interrogeront avec profit sur les mécanismes psychosociologiques qui ont permis la pérennisation de cette fausse bonne idée durant plus de 60 ans. En effet, il se sera écoulé près de 7 décennies entre l'invention de l'aération différentielle par Evans en 1925 [5] et la prise de conscience de la figure 1 [7]. Entre les deux, seuls Fontana et Greene ont, semble-t-il, eu l'intuition de l'insuffisance fondamentale de l'aération différentielle. Toutefois, comme à leur époque, on ne faisait pas encore la distinction entre corrosion et incubation (imaginée seulement en 1972 [8]) ; ils n'étaient pas allés jusqu'au terme de leur raisonnement.

II.1.3 Cas de l'acier ordinaire dans les eaux aérées.

Par acier "ordinaire", on entend ici toute la famille d'alliages qui va du fer doux aux aciers peu alliés de construction.

On vient de voir que la corrosion caverneuse repose en fait sur le déplacement de la courbe anodique de A_e en A_i . Il n'est pas sûr que l'élucidation des causes de ce déplacement présente un grand intérêt technologique. Néanmoins, on peut avancer trois possibilités :

II.1.3.1 Acidification locale par hydrolyse.

A un potentiel quelconque U_{oe} , on ne peut avoir coexistence de Fe^0 , Fe^{II} et Fe^{III} . On doit donc conclure à la prééminence de l'ion Fe^{2+} dans la caverne. A l'image de Cr^{3+} , mais avec un décalage de 5 unités de pH, l'hydrolyse de Fe^{2+} entraîne donc certainement une légère acidification locale.

On sait que la vitesse de corrosion de l'acier ordinaire est extrêmement sensible à la moindre acidification. On sait aussi que l'ordre de la seule réaction anodique par rapport à H^+ est -1 [9]. A potentiel U_{oe} constant, l'acidification locale ne peut donc pas entraîner le déplacement de A_e et A_i dans le sens nécessaire.

II.1.3.2 Modification du caractère protecteur des dépôts de corrosion.

La réduction cathodique de l'oxygène, avec production d'ions OH^- , participe à la définition de la chimie locale de l'électrolyte imprégnant les dépôts de corrosion. Elle

est donc un élément du mécanisme de protection et de la régulation du caractère protecteur [6]. Il en résulte que toute polarisation externe, même de quelques mV, peut modifier à la longue ce caractère protecteur [10]. Il n'est, en effet, pas indifférent de produire Fe^{2+} et OH^- au même endroit, ou sur deux surfaces différentes.

Dans cette optique, le rôle de la pile d'aération différentielle n'est plus le "triangle d'Evans", mais une interférence avec le mécanisme de la corrosion uniforme sous dépôts de corrosion [6,10].

II.1.3.3 Modification du dépôt de corrosion.

La conjugaison d'une forte concentration en Fe^{2+} , par dissolution anodique, et d'une forte concentration en Cl^- , par électromigration [11] peut amener à remplacer les dépôts de corrosion d'origine par un nouveau dépôt de FeCl_2 solide. Or on sait, par la corrosion par piqûres, qu'un tel dépôt est totalement non protecteur [12]. D'où, à nouveau, le déplacement de Ac en Ai dans le sens requis.

Au total, cette corrosion cavernreuse que l'on avait cru bien comprendre en 1925 ne l'est certainement pas en 1992. La vraie question est alors : a-t-on vraiment besoin de tout comprendre dans le plus extrême détail ? La vraie réponse ne peut être qu'une autre question, qu'il est plus facile de formuler en anglais : "*How good is good enough ?*".

II.1.4 Cas du cuivre dans les eaux aérées.

Il est montré par ailleurs combien la corrosion uniforme du cuivre est complexe, et étroitement imbriquée avec la chimie de l'eau. D'où la complexité induite de la corrosion par piqûres, avec les types I, II et aujourd'hui "1,5". La corrosion cavernreuse ne peut être que pire.

On se contentera donc d'en indiquer l'élément essentiel, à savoir qu'elle est inversée : aucune corrosion dans la caverne elle-même, mais uniquement sur la surface extérieure, au débouché de cette caverne. Sans doute faut-il y voir une distribution locale malencontreuse entre les formes Cu^{I} et Cu^{II} en solution.

Il est là encore plus honnête d'admettre que, comme pour l'acier ordinaire, la corrosion cavernreuse du cuivre est loin d'être totalement comprise. Fort heureusement, on n'a pas vraiment l'usage, et donc le besoin, de cette compréhension.

II.2 Piqûre et inhibition.

II.2.1 Définition du caractère anodique ou cathodique des inhibiteurs de corrosion.

Dans la pratique, tout utilisateur d'inhibiteur sait que les inhibiteurs dits anodiques sont dangereux, car générateurs potentiels de piqûres par perte locale d'inhibition. En revanche, bien peu savent réellement donner un sens précis à cet adjectif "anodique", ce qui entraîne l'impossibilité de gérer ce risque correctement.

Dans les années d'Evans (à nouveau !), on a qualifié d'anodiques les chromates, en invoquant un mode d'action associé à une interaction avec le produit de la réaction anodique (chromate de fer insoluble). De même, on a qualifié les sels de zinc de cathodiques, en considérant que leur mode d'action impliquait une interaction avec les ions OH^- produits par la réaction cathodique ($\text{Zn}(\text{OH})_2$ insoluble). Jusque là rien à redire. Tout ceci est vrai, même si c'est en dehors du sujet.

Par la suite, pour faire moderne, on a traduit ceci en disant que ces inhibiteurs agissaient sur les sites respectivement anodiques et cathodiques. Cette fois par contre, tout devient faux.

Que dire en effet d'un inhibiteur filmogène agissant par physi- ou chimisorption ? En corrosion uniforme, il y a superposition, à tout instant et en tout lieu, des réactions anodique et cathodique (Bockris et Reddy). Il n'y a donc pas de "sites anodiques" ou "cathodiques" définis. Notre connaissance réelle de l'interface métal-eau nous interdit au demeurant de dépendre de concepts aussi peu établis.

Par ailleurs, en inhibition, toute référence à des courbes de polarisation anodique ou cathodique est potentiellement dangereuse. En effet, dans des conditions réelles (et non pas arrangées), le tracé de celles-ci sur plus de quelques dizaines de mV peut s'avérer totalement destructif, et donc inapte à l'étude de l'inhibition. La référence à des courbes de polarisation peut donc être utile lorsque l'on est sûr que celles-ci sont bien significatives. En revanche, elle ne saurait avoir un usage général.

Au total, la seule définition universelle du caractère anodique ou cathodique d'un inhibiteur de corrosion repose sur le déplacement du potentiel libre de corrosion, respectivement vers le haut ou vers le bas. Un inhibiteur anodique est ainsi un inhibiteur qui inhibe plus la réaction anodique que la réaction cathodique. Le potentiel de corrosion augmente alors avec le degré d'inhibition, de sorte qu'une surface non inhibée serait anodique par rapport à une surface inhibée. D'où le risque de corrosion par piqûres en cas de perte locale de l'inhibition.

III.2.2 Gestion du risque de piqûre.

Cette gestion peut s'illustrer par deux cas opposés, celui des silicates et celui des amines :

II.2.2.1 Cas des silicates.

Les silicates sont des inhibiteurs violemment anodiques. Sans inhibition, la courbe de polarisation anodique du fer dans l'eau tend vers celle d'un acier inoxydable, alors que rien n'est changé pour la courbe cathodique. En cas de perte locale d'inhibition, la corrosion par piqûre correspondante serait donc foudroyante.

Par bonheur, les silicates sont aussi des produits bon marché et inoffensifs (inhibiteur d'eau potable). On peut donc sans inconvénient en utiliser de fortes doses.

Dans le cas des silicates, la gestion du risque de piqûre consiste alors à surdoser systématiquement par rapport à ce qui serait strictement nécessaire pour la corrosion uniforme.

Toutefois, le problème peut également ressurgir tout seul avec la présence naturelle et insoupçonnée de silicates, en dose suffisante pour inhiber la corrosion uniforme, mais pas le risque de piqûres.

II.2.2.2 Cas des amines.

A l'inverse, les amines dans les eaux pétrolières désaérées sont des inhibiteurs à peu près mixtes, mais pas parfaitement mixtes. Beaucoup se prétendent cathodiques sur la brochure technique (clause de style publicitaire), alors qu'il sont en réalité légèrement anodiques.

La meilleure évaluation de cet écart à la mixité consiste à tracer des courbes de "pseudo-polarisation" (Fig. 2). Dans le même référentiel de Tafel que les courbes de polarisation, il s'agit là de la trajectoire du point de corrosion libre, pour des doses d'inhibiteurs croissantes. Les inhibiteurs cathodiques sont alors ceux dont la courbe se trouve dans le quadrant C ; les inhibiteurs anodiques, quant à eux, sont au-dessus. Avec des pentes de droites de Tafel de 40 mV par décade, quelques dizaines de mV entre le potentiel sous inhibition et le point 0 sans inhibition peuvent se traduire, en cas de perte locale d'inhibition, par des vitesses de piqûre de plusieurs fois la vitesse de corrosion uniforme sans inhibition.

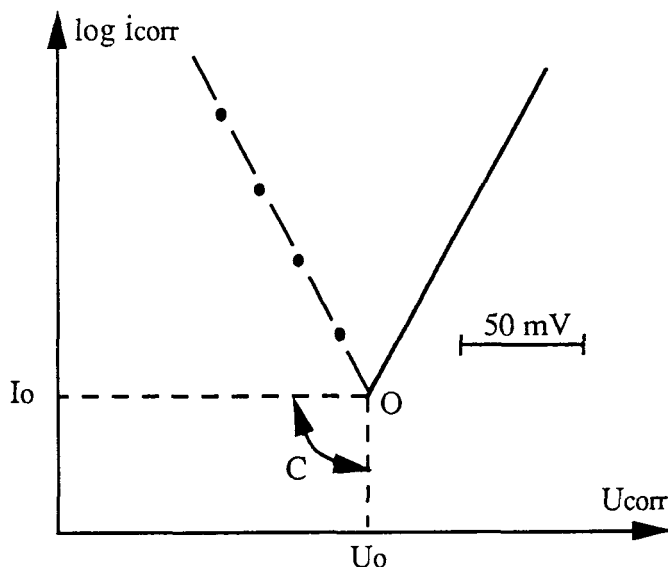


Figure. 2. Courbes de pseudopolarisation sur inhibiteurs anodique (--•----•-) et cathodique (—)

Malheureusement, les amines sont des produits chers et toxiques (mais difficilement remplaçables). Il n'est donc pas question de trop surdoser. La gestion du risque de piqûre consiste alors à formuler les produits judicieusement, pour amener

leurs courbes de pseudo-polarisation dans le quadrant C, ou à évaluer dans le plus grand détail les causes de perte locale d'inhibition et la sensibilité des différents produits à ces causes (et pourquoi pas les deux à la fois).

II.3 Corrosion bactérienne et aciers inoxydables.

Jusqu'à aujourd'hui, on n'a encore jamais mis en évidence de mécanisme spécifique de corrosion bactérienne sur aciers inoxydables. Ceci ne signifie naturellement pas qu'il n'y ait jamais d'interaction entre biologie et tenue à la corrosion des aciers inoxydables. La corrosion cavernueuse sous balanes dans la mer en est un premier exemple. Le problème est simplement que les microbes sont moins voyants que les espèces supérieures, et surtout moins bien connus du grand public.

Il en résulte que la chimie locale du milieu corrosif sous biofilm peut être très sensiblement différente de ce que l'on imagine par simple référence à un milieu homologue stérile. Les prétendues avaries de corrosion bactérienne sur acier inoxydable ne sont en fait que des erreurs d'appréciation de la réalité du milieu corrosif, ayant entraîné les erreurs correspondantes dans le choix de matériaux [13].

Ainsi, sous un biofilm aérobic, l'activité cathodique de l'oxygène est très supérieure à ce que l'on connaît dans des milieux équivalents stériles (probablement par phénomène de "transport d'oxygène"). Ceci est bien connu pour la demande de courant en protection cathodique. Sur acier inoxydable, ceci entraîne que le potentiel libre est plus élevé qu'en milieu stérile [14]. En conséquence, il faut donc choisir des nuances à potentiel de piqure plus élevé.

Autre exemple classique, un biofilm anaérobie riche en bactéries sulfato-réductrices (BSR) produit une teneur locale non négligeable en espèces sulfurées, H_2S et HS^- . Or, on sait depuis les années 70 que la passivité des aciers inoxydables est gravement contrariée par les sulfures, probablement par compétition ou confusion entre les ions OH^- et HS^- , électriquement très proches. Il en résulte que des traces de sulfure diminuent sensiblement le potentiel de piqure, et augmentent considérablement le pH de dépassivation de toutes les nuances n'ayant pas une très forte teneur en molybdène [15].

La désaération des cavernes favorisant le développement des BSR, il est clair que, toutes choses égales par ailleurs, la tenue à la corrosion cavernueuse en eau de mer demande des nuances plus alliées en eau de mer vivante qu'en eau de mer stérile. De même, la terre armée expérimentale réalisée dans les années 70 à partir de terre aérée séchée, débarrassée de ses BSR, s'était révélée infiniment moins sévère que la terre armée réelle, réalisée à partir de glaise désaérée fraîche, à la flore microbienne intacte et vivace.

En conclusion, s'il n'y a pas de mécanisme spécifique de corrosion bactérienne sur acier inoxydable, on peut en revanche observer des influences considérables de la flore bactérienne sur la chimie locale exacte des milieux corrosifs et donc en fin de compte sur leur sévérité vis-à-vis de la corrosion localisée des aciers inoxydables.

III. Mécanismes inédits.

Par définition, tous les mécanismes bien connus aujourd'hui ont été inédits un jour. La plupart ont été découverts dans l'industrie (à contre coeur !!) à l'occasion d'évolutions technologiques ayant entraîné des avaries imprévues. Brennert, corrosionniste d'Alfa Laval, se serait sans doute bien passé de découvrir le potentiel de piqûre en 1935 [16], alors qu'à l'inverse, tant de chercheurs fondamentaux rêvent (au moins officiellement) de problèmes vierges, tout en s'acharnant sur les derniers détails de phénomènes connus.

Pour notre part, à Elf Aquitaine, la même mésaventure que celle d'Alfa-Laval vient de se produire par deux fois, avec la corrosion par CO₂ et la corrosion bactérienne des aciers ordinaires.

III.1 Corrosion localisée des aciers ordinaires par CO₂.

III.1.1 *Prise de conscience de la localisation.*

La dissolution de CO₂ sous pression acidifie les "eaux de production", accompagnant la production de pétrole et de gaz dans les puits. Les pH in situ varient de 6,5 à 3, en fonction du pouvoir tampon de ces eaux et de la pression partielle de CO₂ contrôlant la dissolution de celui-ci dans l'eau. Durant de nombreuses années, les gens ont donc pensé "acide carbonique", et mesuré des "mm/an", sans prendre conscience que, ce faisant, ils introduisaient également l'hypothèse implicite d'une corrosion strictement uniforme.

Naturellement, une telle corrosion uniforme existe. Cependant, de par sa vitesse limitée, elle n'est réellement déterminante que pour les canalisations de surface [17], dont les durées de vie attendues sont très longues (30 à 70 ans). Dans les puits en revanche, avec une politique d'optimisation de la production d'hydrocarbures entraînant un remplacement de l'équipement tous les 10 ans, on s'est aperçu que seules des corrosions localisées pouvaient mettre en péril l'intégrité fonctionnelle des tubages de production.

On s'est mis alors à essayer de "raisonner acier inoxydable", bien que l'on n'ait ni chrome, ni couche passive, ni effet des chlorures. On savait en effet que les produits de corrosion peuvent être très protecteurs en milieu CO₂ (couches de FeCO₃). En effet, deux tiers des champs à CO₂ ne sont pas considérés comme "corrosifs", car les tubages tiennent 10 ans dans les puits sans aucune mesure anticorrosion. On savait aussi la corrosion localisée très aléatoire, avec une extrême variété de faciès :

- "Mesa attack" ou corrosion "en canyon" (mesa : nom du plateau autour d'un canyon) avec de larges plages attaquées, à fonds plats et bords abrupts.
- Piqûres et dentelles diverses, de formes infiniment variées mais toujours à bords abrupts.
- Corrosions galvaniques considérables, et apparemment sans raison (à l'intérieur d'une même nuance d'acier).
- Attaque des traces d'outils de calibrage ("caliper tracks").

- Forts effets de turbulence, mais sans faciès d'érosion-corrosion.

Les trois derniers aspects portent en eux-mêmes la signature du couple galvanique. L'hypothèse a été avancée que le même couple devait exister également pour les deux premiers, ce que l'on a cherché à mettre en évidence [18].

III.1.2 Etablissement du mécanisme.

Sur acier inoxydable, la germination aléatoire d'une piqûre reste encore une difficulté expérimentale, 50 ans après la découverte du potentiel de piqûre. Sur acier ordinaire en milieu CO_2 , et sans aucun support théorique, cette voie a été abandonnée.

L'effort s'est porté sur l'étude de la stabilité dynamique de couples galvaniques qui auraient été créés artificiellement en laboratoire. Avec un montage en galvanostat, on oblige ainsi un petit et un grand échantillon, initialement identiques, à être anode et cathode. Après un certain temps de conditionnement, on transforme le branchement du potentiostat en ampèremètre à résistance nulle, et l'on suit l'évolution du courant de couplage naturel $i = f(t)$ (Fig. 3). On observe ainsi qu'avec certaines compositions d'eaux le courant retourne à zéro en quelques heures. Dans d'autres cas au contraire, le courant se stabilise à une valeur *non nulle* [18].

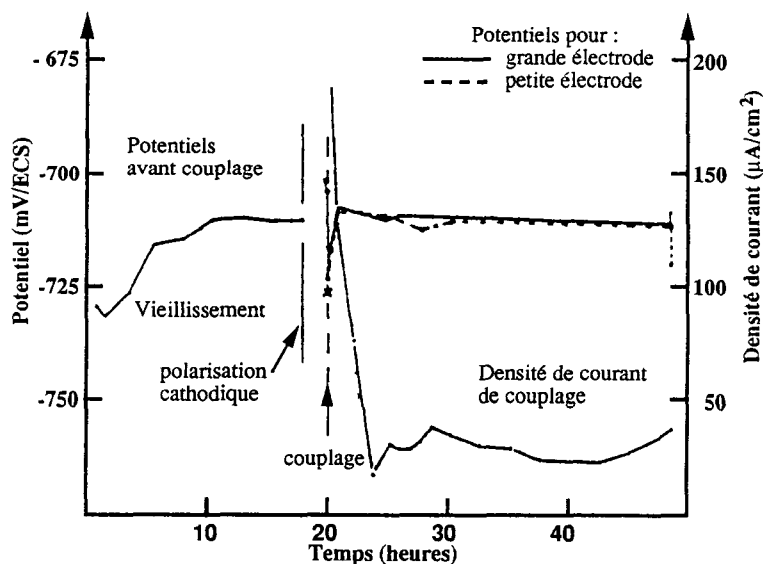


Figure 3. Evolution des potentiels et du courant de couplage entre deux échantillons, dans une solution CaCl_2 0,25M + NaHCO_3 0,005M, à 60 °C, sous 1 bar de CO_2 .

Il y a ainsi interaction entre le sens du courant qui passe et le caractère protecteur des dépôts de surface, avec autostabilisation de dépôts moins protecteurs par un courant anodique, et/ou de dépôts plus protecteurs par un courant cathodique. Il y a donc bien là un mécanisme de germination et croissance de piqûres. En l'absence d'autostabilisation, toute velleité d'anode ne peut être qu'éphémère : dès que la cause

disparaît, l'anode se résorbe. Au contraire, en présence du mécanisme d'autostabilisation, toute anode accidentelle est définitivement figée à l'état d'anode .

Le mécanisme de cette stabilisation des piqûres n'est pas encore clairement établi. Plusieurs hypothèses peuvent être considérées :

- Incorporation d'espèces différentes [18], comme CaCO_3 dans FeCO_3 (Fig. 4).
- Séparation géographique entre les productions de cations et d'anions précipitables, Fe^{++} sur l'anode et HCO_3^- sur la cathode, alors qu'en corrosion uniforme, ils sont produits au même endroit en proportions rigoureusement stoechiométriques.
- Plus généralement, interaction entre courant électrochimique net et mécanisme de régulation des dépôts de corrosion [10].

On ne sait d'ailleurs même pas [17] s'il s'agit là d'une corrosion à deux vitesses, différente entre plateau et canyon (Fig. 5), ou seulement d'un couplage galvanique strictement limité à la zone de contact, aboutissant simplement à un déplacement latéral des falaises.

EAU DE FORMATION

(Ca^{++} , CO_2 , HCO_3^- , Ac^- , pH)

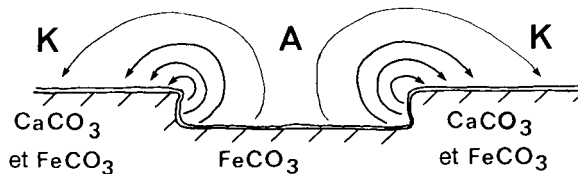


Figure 4. Mécanisme de corrosion localisée dans les puits produisant de l'eau réservoir.

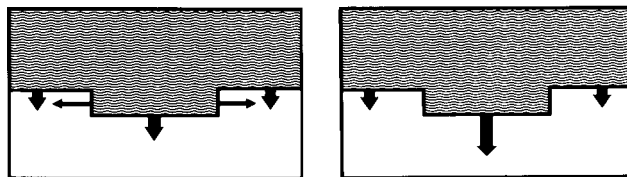


Figure 5. Modèle de corrosion à deux vitesses

III.1.3 Application et bilan.

Quoi qu'il en soit, la compréhension a été suffisante pour identifier en laboratoire des paramètres de milieu potentiellement sensibles : pH, HCO_3^- , Ca^{++} , CO_2 , acides organiques. Ensuite, on a essayé de rechercher et de quantifier des seuils dans les

données de terrain sur ces mêmes paramètres [19]. En final, on a ainsi abouti à un outil de prévision de la corrosivité des puits [20], permettant de prévoir immédiatement si, grâce à l'absence de corrosion localisée, la durée de vie naturelle d'un tubage de production atteindra ou non les dix années attendues.

Dans le développement de nouveaux champs de pétrole ou de gaz, les puits prévus non corrosifs sont alors équipés en acier ordinaire, comme d'habitude. Par contre, les puits prévus corrosifs sont équipés d'emblée en acier inoxydable (en général Z20 C13). En anticipant à bon escient l'usage de "tubing inox", Elf Aquitaine et ses associés ont économisé de la sorte plus d'un GF en 10 ans.

Le coût de cette recherche (environ 15 MF) s'est ainsi avéré un excellent investissement : la bonne gestion de la connaissance scientifique est donc sans aucun doute de la bonne gestion tout court.

La mauvaise aussi !

III.2 Corrosion par piqûres des aciers ordinaires par les bactéries sulfato-réductrices dans des eaux désaérées.

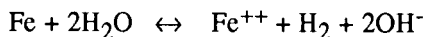
III.2.1 Prise de conscience de la localisation.

Les mécanismes de la corrosion bactérienne des aciers ordinaires par les bactéries sulfato-réductrices (BSR) ont surtout été étudiés par des microbiologistes, en France comme à l'étranger. Il en a résulté un grave déficit de pluridisciplinarité, dans un domaine où tout peut devenir décisif, la biologie comme la corrosion [13]. En sens inverse, la lutte sur le terrain contre la corrosion bactérienne est restée jusqu'à très récemment l'apanage des corrosionnistes, avec le même déficit que précédemment. Il en résulte que ni les uns ni les autres n'ont pu mettre en oeuvre la dialectique et l'esprit critique nécessaires pour comprendre véritablement la nature du problème.

Aujourd'hui, la prise de conscience de la localisation de la corrosion n'est finalement que l'aboutissement d'une longue série de remises en cause, commençant par les concepts même de la corrosion uniforme.

III.2.1.1 Le mythe de la "dépolérisation cathodique" [13].

Cette théorie, proposée en 1924, est un vestige fossile de l'époque du "hiatus nernstien" (Bockris et Reddy). A cette époque, on écrivait la corrosion comme un équilibre :



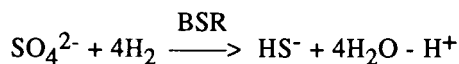
La loi de Le Chatelier, appliquée à cet "équilibre", avait alors fait penser que la consommation d'hydrogène par des BSR pouvait favoriser la corrosion.

On sait aujourd'hui que la corrosion est un phénomène irréversible, et qu'elle est constituée de deux chaînes de réactions, anodique et cathodique, avec chacune un "stade déterminant la vitesse" quelque part. La consommation éventuelle d'hydrogène

intervient alors trop tard pour modifier rétroactivement la cinétique cathodique et, à travers elle, la corrosion.

Là encore, on peut sans doute s'interroger pour comprendre comment le corps enseignant international a pu pérenniser cette erreur historique durant 20 à 40 ans (CITCE en 1949 ; Bockris et Reddy en 1970).

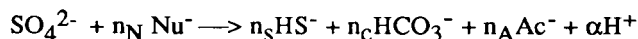
Aujourd'hui, si l'on s'en tient à des chaînes de causalité compatibles avec la physique et la microbiologie moderne, il reste simplement que, par un complément local de désaération, la corrosion de l'acier sous-jacent peut favoriser la croissance de bactéries anaérobies dans les biofilms, et donc de BSR, et que par la fourniture d'hydrogène, la corrosion peut aussi favoriser les souches ou les métabolismes dits "mixotrophes", c'est-à-dire utilisant l'hydrogène comme source d'énergie :



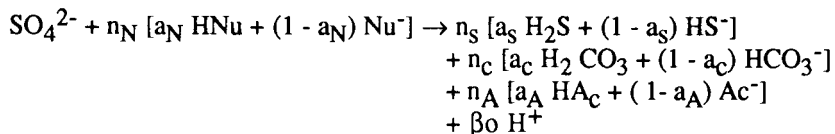
III.2.1.2 Chimie du métabolisme [13].

La convention de langage des microbiologistes a coutume d'identifier les anions d'acides organiques à l'acide lui-même (même radical), exactement de la même façon que les chimistes peuvent identifier le métal ou la base dans le nom d'un sel. A l'abus de langage "acétate de soude" pour acétate de sodium, anodin en chimie, correspond l'abus "acide acétique" pour anion acétate, anodin en microbiologie.

Le problème est que ce dernier n'est pas anodin du tout en chimie. L'information reçue des biologistes sous la forme "les BSR produisent CO_2 , H_2S et l'acide acétique", doit donc être traduite pour nous par "espèces carboniques, sulfurées et acétiques". A pH neutre, cela donnerait le métabolisme suivant :



où Nu^- représente le nutriment et Ac^- l'anion acétate. Par contre, aux pH rencontrés sous gaz acides CO_2 et H_2S (pH 3 à 8), tous les acides faibles existent potentiellement sous leurs deux formes, associée et dissociée. Tous les métabolismes de BSR décrits par les microbiologistes doivent donc être réécrits sous la forme complète suivante [21] :



avec $\beta_0 = \alpha + n_N a_N - (n_S a_S + n_C a_C + n_A a_A)$, et où les degrés d'association a_i dépendent du pH.

Il en résulte [21] qu'en fonction du pH ambiant imposé, les BSR sont à même de produire *ou* de consommer de l'acidité (Fig. 6). En pH libre, elles tendent alors à réguler le pH de leur environnement à la valeur pH_0 correspondant à une production nulle d'acidité.

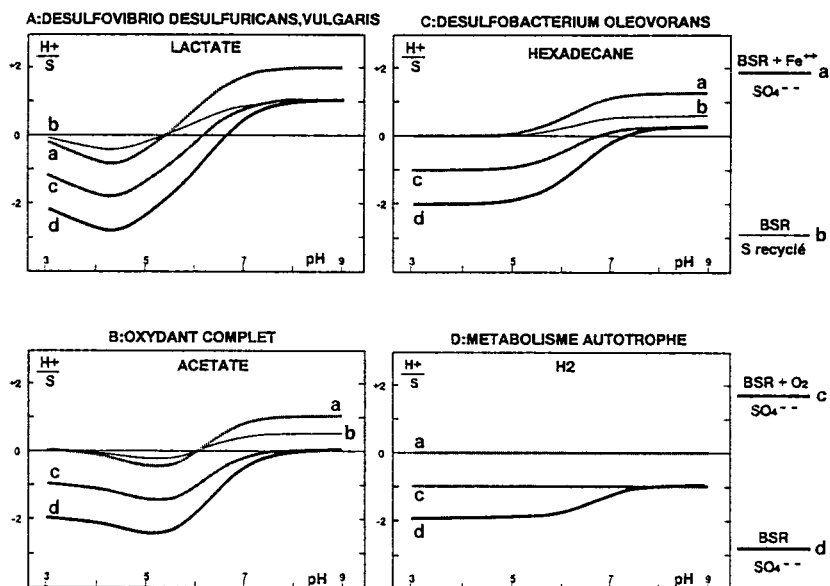


Figure 6. Influence du pH sur la production nette d'acidité par les bactéries sulfato-réductrices : rôle de la souche, du nutriment et des réactions secondaires avec Fe^{2+} , O_2 pour une respiration de sulfate.

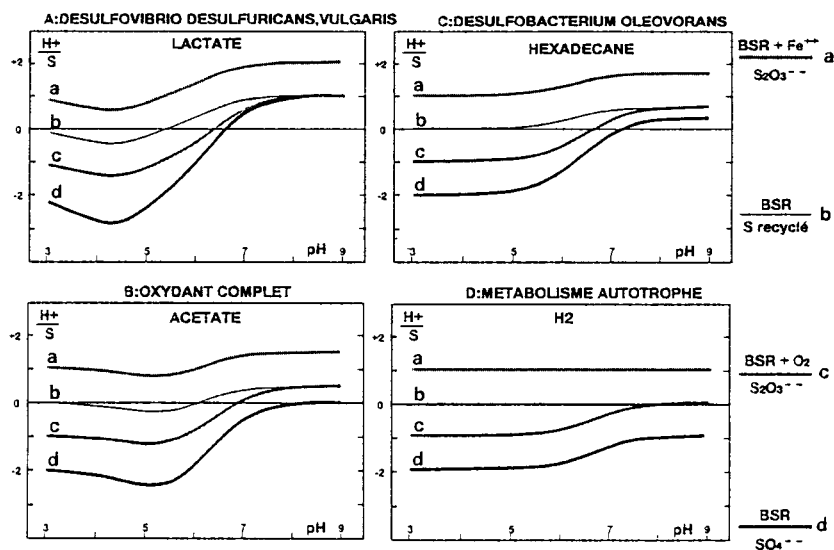


Figure 7. Influence du pH sur la production nette d'acidité par les bactéries sulfato-réductrices : rôle de la souche, du nutriment et des réactions secondaires avec Fe^{2+} , O_2 pour une respiration de thiosulfate.

Différents métabolismes utilisant différents nutriments carbonés, ou aucun nutriment, auront donc des potentialités d'acidification très différentes (Fig. 7). De même, l'utilisation d'espèces soufrées différentes change profondément le potentiel d'acidification locale (sulfate SO_4^{2-} , différent du thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, différent du sulfite SO_3^{2-} , différent du soufre élémentaire S_8). La coexistence de telles espèces à côté du sulfate ne peut en effet être exclue, notamment en présence d'entrées ou de traces d'oxygène.

Or, si la corrosion ne peut pas être sensible à la consommation d'hydrogène par les BSR, on sait qu'elle est au contraire extrêmement sensible aux sulfurations de surface et aux pH locaux. Il se trouve ainsi que la mixotrophie (consommation d'hydrogène) se traduit aussi par une chimie du métabolisme plus acidifiante, et donc probablement plus dangereuse. Les nombreuses observations expérimentales sur le rôle de l'hydrogenase en corrosion bactérienne gardent donc plus que jamais toute leur valeur. Seule leur interprétation est remise en cause [13], la production d'acidité par le métabolisme mixotrophe remplaçant l'obsolète dépolarisation cathodique.

III.2.1.3 Structure en mosaïque des biofilms [22].

Les biofilms ne sont pas des revêtements de surface. Ils ne sont en effet ni homogènes, ni étanches : ils se traversent en quelques minutes par simple diffusion en phase liquide, et ils sont constitués d'îlots ou de colonies, biologiquement homogènes, avec des "tailles de grains" d'environ 100 μm [22].

Cette mosaïque biologique se traduit pour le métal sous-jacent par une mosaïque chimique du milieu corrosif local. D'où inévitablement des couples galvaniques locaux. Ces couples locaux, qui existent à l'échelle microscopique, ne sont naturellement pas visibles dans des essais d'exposition simple de coupons ou dans des mesures électrochimiques de vitesse de corrosion (résistance ou courbes de polarisation). Ils ne sont en fait détectables [23] que par la toute nouvelle méthode de cartographie de courant par micro-électrode vibrante (SVET : Scanning Vibrating Electrode Technique).

Pour autant, ces couples locaux ne sont pas encore à l'origine de processus de corrosion localisée. Ils peuvent représenter simplement une fluctuation aléatoire propre à la corrosion uniforme. Ils peuvent aussi constituer un mécanisme de germination de piqure, parmi tant d'autres. En réalité, comme pour la corrosion par CO_2 , tant que ces couples locaux ne seront pas stabilisés, dans le temps et dans l'espace, ils ne sauraient être confondus avec un mécanisme de corrosion localisée.

III.2.1.4 Analyse des avaries en service.

La corrosion bactérienne par les BSR a toujours été perçue comme non uniforme, avec un mélange de plages diversement attaquées. Toutefois, comme les biofilms eux-mêmes ne sont jamais uniformes, on a qualifié les plages plus attaquées de "chancres bactériens". Ce faisant, on attribuait implicitement tout le processus de localisation à la biologie, et on considérait le chancre bactérien comme une "corrosion uniforme par endroit" (Cf. § I.3).

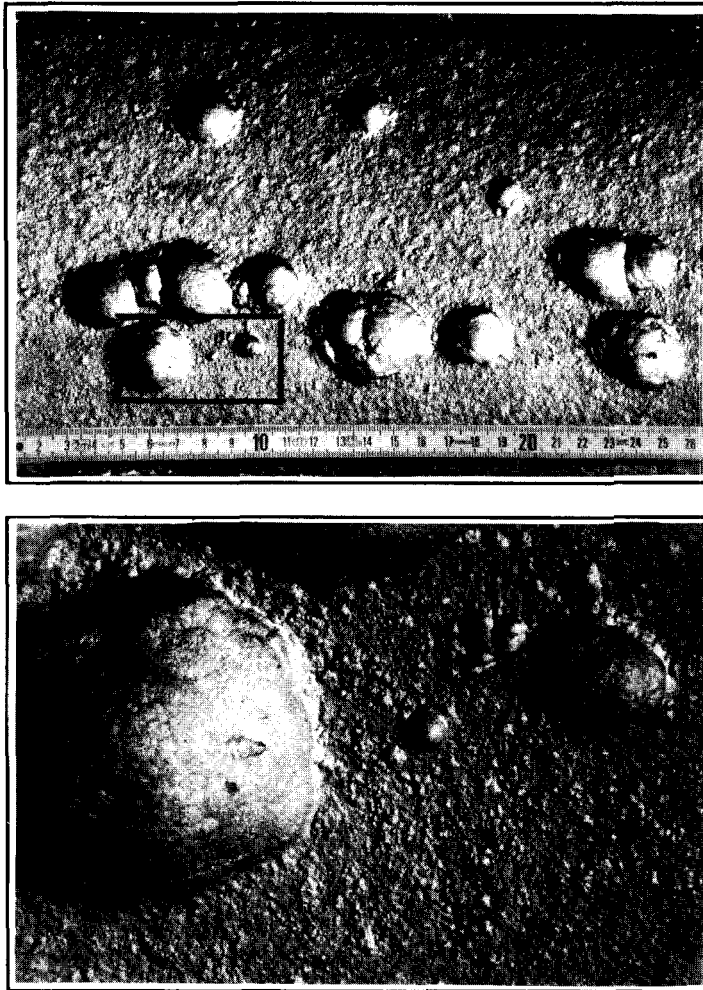


Figure 8. Piqûres de corrosion bactérienne sur pipe-line en acier au carbone. Milieu eau de production, CO_2 et H_2S , traces d'oxygène. Vitesse de pénétration 1cm/an.

Or, on a observé récemment quelques avaries très sévères avec des vitesses de pénétration très rapides (jusqu'à 1 cm/an) et des faciès typiques de corrosion par piqûres. La figure 8 montre ainsi :

- Des bords d'attaque abrupts, peu compatibles avec une transition simplement biologique.
- Une différence de morphologie de surface entre intérieur et extérieur de la piqûre, suggérant là aussi une différence de processus électrochimique.
- Une attaque sélective d'inclusions ("tunnelling"), probablement de MnS , typique de la corrosion bactérienne [24], mais aussi des attaques en milieux acides (décapage).

Certaines piqûres sont remplies de sulfures solides, mais les plus rapides sont vides (FeS soluble à bas pH).

- A l'extérieur des piqûres macroscopiques, une intense germination de micro-piqûres (mosaïque du biofilm) luttant par le potentiel pour l'accès au courant cathodique. Les moyennes ont d'abord tué les petites, en générant une protection cathodique dans leur zone d'influence. Elles ont alors grossi en s'appropriant tout le courant cathodique de leur zone. De même, les grosses ont ensuite tué les moyennes, pour finalement concentrer toute la dissolution de fer sur quelques cm².

Cette évidence morphologique de l'existence d'une corrosion par piqûres explicite permet en outre d'expliquer de nombreux paradoxes, et notamment l'absence de corrélation entre la sévérité de la corrosion bactérienne et l'intensité de la contamination. Il existe en effet entre les deux un facteur de risque supplémentaire qui est la stabilisation d'une corrosion par piqûres.

Ainsi, l'avarie de la figure 8 correspond à une contamination sans doute faible, car en présence de traitements bactéricides (hélas insuffisants !). Inversement, on connaît des biofilms considérables ne conduisant qu'à des corrosions uniformes très faibles [25], sans même parler de "passivation par les BSR" [26].

Il est donc clair que le noeud de l'affaire réside sans aucun doute dans cette corrosion par piqûres bactérienne.

Encore faut-il en établir le mécanisme expérimentalement.

III.2.2 Etablissement du mécanisme.

III.2.2.1 Aspects électrochimiques.

Le principe de la démonstration est le même que pour la corrosion par CO₂. On initie un couple galvanique entre une petite anode et une grande cathode :

- soit en imposant temporairement un certain courant entre anode et cathode [27],
- soit en appliquant temporairement une forte protection cathodique à la future cathode [28].

Dans les deux cas, les résultats sont similaires. La figure 9 [28] montre ainsi qu'en présence de BSR seules dans une eau de mer de type ASTM relativement désaérée, le courant de couplage tend vers une limite stationnaire non nulle. Dans le même milieu stérile, ou contenant des bactéries productrices d'acide (APB), ou encore un mélange d'APB majoritaires et de BSR minoritaires, le courant de couplage initial disparaît rapidement et totalement.

Les BSR sont donc effectivement capables de stabiliser une corrosion par piqûres de l'acier ordinaire dans des eaux désaérées. Cette stabilisation est bien due au métabolisme des BSR, et la simple présence de BSR (à forte dilution) dans une autre flore reste sans effet.

Par ailleurs, cette simple expérience permet également d'éliminer deux hypothèses, la sulfuration de la surface et le rôle de l'hydrogénase :

- La sulfuration de la surface est présente partout. Elle permet donc d'expliquer la corrosion uniforme [12], mais pas la corrosion par piqûres.

- Les BSR sont autant présentes sur l'anode que sur la cathode [27]. Il n'y a donc apparemment pas eu d'interaction particulière à la cathode. Au reste, la réaction cathodique est plus ou moins présente partout (Bockris et Reddy). Or, cette pile fonctionne sous quelques mV à peine, et la production locale d'hydrogène cathodique n'est sans doute pratiquement pas modifiée par l'écart de potentiel.

Ce n'est donc pas du côté cathodique qu'il faut chercher l'explication de la corrosion par piqûres, mais plutôt du côté anodique. De par le rapport de surface entre anode et cathode, c'est en effet là que se situent les plus forts contrastes, notamment en matière de production et de chimie des produits de corrosion.

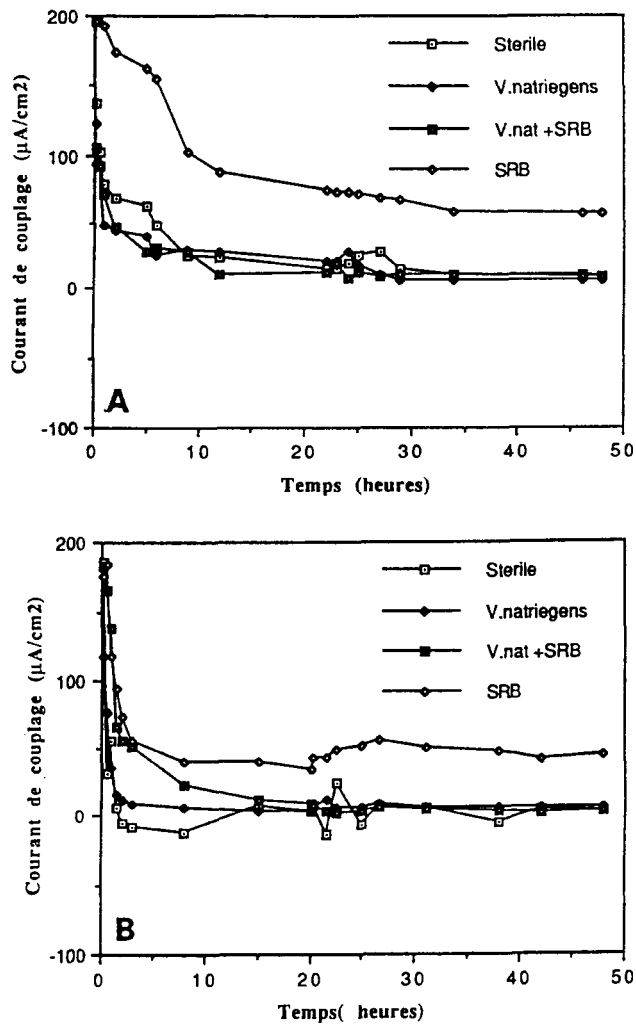
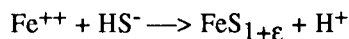


Figure 9. Evolution du courant de couplage. Inoculation avant (A) et après (B) mise en place de la polarisation cathodique.

III.2.2.2 Aspects chimiques.

Sur la cathode, la réaction cathodique n'est pas foncièrement différente de ce qu'elle est en corrosion uniforme, et l'on sait que cette dernière n'est jamais très forte. Il n'y a donc pas alcalinisation de la surface (d'ailleurs, les dépôts calco-magnésiens initialement formés par forte polarisation dans [28] se redissolvent par la suite). Par ailleurs, de par la protection cathodique de l'anode, le relâchement d'ions fer est négligeable. Le seul processus capable de fixer le pH du biofilm sur la cathode est donc le métabolisme bactérien lui-même et toutes ses variantes liées au nutriment et/ou à l'espèce soufrée.

Sur l'anode au contraire, la production de fer ferreux est considérable. Le métabolisme bactérien s'y déroule donc en présence d'un excès de Fe^{++} . Toute la production bactérienne d' " H_2S " est alors précipitée sous forme de sous-sulfure FeS :



On ne trouve effectivement jamais de pyrite FeS_2 en corrosion bactérienne [29].

Cette réaction, s'ajoutant au métabolisme bactérien, abaisse alors la valeur du pH de production nulle d'acidité par le biofilm à une valeur $\text{pH}_1 < \text{pH}_0$ (Figs 6 et 7). Dans certains cas, pH_1 devient même inférieur aux limites du modèle. L'acidification de l'anode est alors illimitée.

En conclusion, la présence d'un excès de produits de corrosion accentue de une à plusieurs unités de pH le potentiel d'acidification du métabolisme des BSR [21]

Sous un biofilm de BSR sur acier ordinaire, on retrouve alors la même réaction en chaîne que pour les métaux passivables : une anode accidentelle acidifie le milieu local, ce qui favorise en retour la dissolution anodique en milieu H_2S . Suivant les conditions, la réaction en chaîne s'amorce ou s'arrête. Si elle s'amorce, il y a corrosion par piqûres ; si elle s'arrête, il y a corrosion uniforme.

La différence entre ces deux situations constitue le véritable facteur de risque séparant contamination bactérienne et corrosion bactérienne.

III.2.3 Perspectives.

La compréhension du mécanisme de la corrosion par piqûres bactérienne n'en est encore qu'aux balbutiements. Toutefois, l'enjeu économique est d'ores et déjà considérable.

On dépense, en effet, dans le monde des centaines de millions de francs en traitements bactéricides, pour des pipes-lines qui ne risquent peut-être rien. Comme cela coûte cher, on essaie d'utiliser les doses les plus faibles possible de bactéricides. Le résultat est que l'on perd régulièrement quelques pipes-lines insuffisamment traités, ce qui coûte encore plus cher.

La prévision du risque réel, c'est-à-dire de la corrosion par piqûres bactérienne, permettrait alors de traiter à bon escient, c'est-à-dire fortement, les installations en danger, et beaucoup moins, ou différemment, ou pas du tout les installations sans risque.

Le facteur de risque se trouve sans doute à la fois dans la chimie du milieu corrosif et dans la biologie :

- Chimie: pH, pouvoir tampon, teneur en nutriment, teneur en H₂S (toxique pour les BSR), entrées d'oxygène (oxydation de H₂S en espèces soufrées autres que SO₄²⁻).
- Biologie : espèces de BSR (épidémiologie), variété métabolique (espèces soufrées, mixotrophie).

Toutes les BSR peuvent corroder un peu. En revanche, les espèces Hase + pourraient corroder beaucoup plus, du moins si elles sont amenées à utiliser effectivement leur métabolisme mixotrophe [30].

En résumé, l'élucidation du ou des mécanismes de la corrosion par piqûres bactérienne représente un besoin impérieux de recherche fondamentale, initiée par l'industrie pétrolière, et dont elle attend beaucoup.

IV Conclusions.

Il est clair qu'un corrosionniste universitaire peut difficilement s'intéresser à tous les mécanismes particuliers de corrosion localisée, qui n'ont ni la portée, ni les vertus pédagogiques des mécanismes généraux. En outre, leur approche nécessite une connaissance complète et détaillée des conditions de service, et de préférence directe. Tout témoignage indirect porte en effet en lui-même un début d'interprétation, ce qui rend l'accès au fait brut encore plus difficile.

A l'inverse, le corrosionniste industriel n'a pas de problèmes avec les mécanismes généraux, largement décrits dans la littérature. En revanche, il rencontre également une légion de mécanismes particuliers, qu'il doit traiter par lui-même, et sans escompter beaucoup d'aide extérieure. Fort heureusement, la plupart d'entre eux sont de simples conjugaisons entre les mécanismes généraux et des conditions particulières de milieux corrosifs.

Néanmoins, il arrive aussi parfois que l'on rencontre un mécanisme totalement inédit. Il faut alors d'abord en prendre conscience, et ensuite essayer de refaire avec lui en très peu d'années le même chemin qui a pris des dizaines d'années pour les mécanismes généraux. Ce peut être moralement décourageant, financièrement épuisant, mais intellectuellement passionnant.

Références.

- [1] CROLET J.L., *Mét. Corr. Ind.*, 52, n° 628, (1977) 415
- [2] CROLET J.L., Techniques de l'ingénieur, Article M153
- [3] ROBERT G. CROLET J.L., *Informations Chimie*, n° 316 (1990) 160
- [4] CROLET J.L., Journées d'études AIAC (1981) Cité par l'*Usine Nouvelle* (08.10.1981) 92

- [5] EVANS U.R., *Indust. Eng. Chem.*, **117** (1925) 363
- [6] CROLET J.L., *Met. Corr. Ind.*, **63**, n° 757 (1988) 279
- [7] CROLET J.L., proposé à *Mem. Et. Sci. Rev. Met.*
- [8] CROLET J.L. DEFRANOUX, J.M., Rapports Techniques du Cebelcor, **122**, n° 210/3 (1972)
- [9] EPELBOIN I., GABRIELLI C., KEDDAM M., TAKENOUTI H., *Electrochim. Acta*, **20**, 11 (1975) 913
- [10] CROLET J.L., *Métaux Corr. Ind.*, **64**, n° 764 (1989) 91
- [11] CROLET J.L., SERAPHIN L., TRICOT R., *Mem. Sci. Rev. Mét.*, **73**, 1 (1976) 1
- [12] VETTER K.J., STREHBLOW H.H., *Ber. der Bunsen Gesellschaft*, **74** (1970) 1024
- [13] CROLET J.L., *Mat. Techn.*, numéro spécial Biocorrosion, (Décembre 1990) 9
- [14] DEFRANOUX J.M., dans 1er Cong. Int.. Corrosion Marine et Salissures, Cannes (1964) p. 57
- [15] CROLET J.L., *Mét. Corr. Ind.*, **51**, n° 616 (1976) 415
- [16] BRENNERT S., *Jernkontorets Annaler*, **119** (1935) 281 *J. Iron Steel Inst.* **135** (1937) 101
- [17] CROLET J.L., BONIS M.R., *SPE Production Engineering*, **6**, 4 (1991) 449
- [18] BONIS M.R., CROLET J.L., *Mat. Techn.*, **73**, 2 (1985) 55
- [19] CROLET J.L., BONIS M.R., *Mat. Perform.*, **26**, 3 (1986) 41
- [20] BONIS M.R., CROLET J.L., *Mat. Techn.*, **78**, 718 (1990) 3
- [21] CROLET J.L., DAUMAS S., MAGOT M., dans Congrès U.K. Corrosion (1992)
- [22] COSTERTON J.W., dans 2nd European Workshop of the European Fed. of Corr. on microbial corrosion, (March 3-6 1991)
- [23] FRANKLIN M.J., WHITE D.C., ISAACS H.S., dans NACE Annual Conf. Corrosion 91, paper 115, CINCINATTI, (March 11-15 1991)
- [24] POPE D.H., ZINTAL T.P., SIEBERT O.W., HENNON J., dans NACE Annual Conf. Corrosion 78, Paper n° 79, St LOUIS Mo, (March 21-25 1988)
- [25] FREITER E., dans NACE Annual Conf. Corrosion 91, paper 584, CINCINATTI, (March 11-15 1991)
- [26] GABORIAU-SOUBRIER C., SINICKI C., *Biocorrosion, Biodeterioration Soc. Occaso Publ.* n° 5 (1988) 53
- [27] CAMPAIGNOLLE X., GUEZENNEC J., MITTELMAN M.W., BULLEN J., WHITE D.C., CROLET J.L., dans NACE Annual Conf. Corrosion 93, New-Orleans (1993)
- [28] GUEZENNEC J., MITTELMAN M.W., BULLEN J., WHITE D.C. CROLET J.L., dans Congrès U.K. Corrosion (1992)
- [29] Mc NEIL M., dans NACE Annual Conf. Corrosion 91, paper 580, CINCINATTI, (March 11-15 1991)
- [30] BRYANT R.D., JANSEN W., BOIVIN J., LAISLEY E.J., COSTERTON J.W., *Appl. and Envir. Microb.*, **57**, n°10 (1991) 2804

Corrosion localisée à haute température

J.R. Nicholls et M. Lambertin

I. Introduction.

Dans une très grande majorité de cas, l'exposition à *haute température* d'un matériau dans une *atmosphère agressive* se traduit par une dégradation sensiblement homogène sur toute la surface de ce matériau. Lorsqu'il s'agit d'un métal ou d'un alliage, cette dégradation entraîne très souvent l'établissement d'une couche continue à sa surface. La vitesse de corrosion peut être estimée de diverses manières : mesure de l'épaisseur (ou de la masse) de métal perdue, mesure du gain de masse, mesure de l'épaisseur x de la couche formée en fonction du temps t . Dans une grande majorité des cas, la loi cinétique observée est de type *parabolique* :

$$x^2 = kt + \text{cte} \quad (1)$$

Une telle loi signifie que la vitesse de corrosion est inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche formée :

$$\frac{dx}{dt} = \frac{k'}{x} \quad (2)$$

Ce résultat indique que la *couche est protectrice*. Elle ne le demeure pas toujours totalement. On constate souvent qu'après une durée plus ou moins longue, la vitesse tend à devenir constante. Des défauts (porosités, fissures) sont apparus qui procurent un accès aisé vers le métal aux espèces agressives. Si ces défauts sont peu nombreux, on observera une attaque plus rapide, localisée à leur aplomb (Fig. 1).

D'autres circonstances permettent également de développer une corrosion localisée. Nous nous proposons, dans ce chapitre, de décrire un certain nombre de ces cas observables à haute température et de justifier leur apparition.

D'autre part, les lois cinétiques classiques ne permettent plus de décrire de manière convenable l'évolution de la dégradation. Il est en particulier impossible de réaliser la prédiction d'une durée de vie par simple extrapolation. Nous nous proposons donc, dans une seconde partie, de montrer comment une analyse statistique des phénomènes peut permettre de développer des modèles prédictifs.

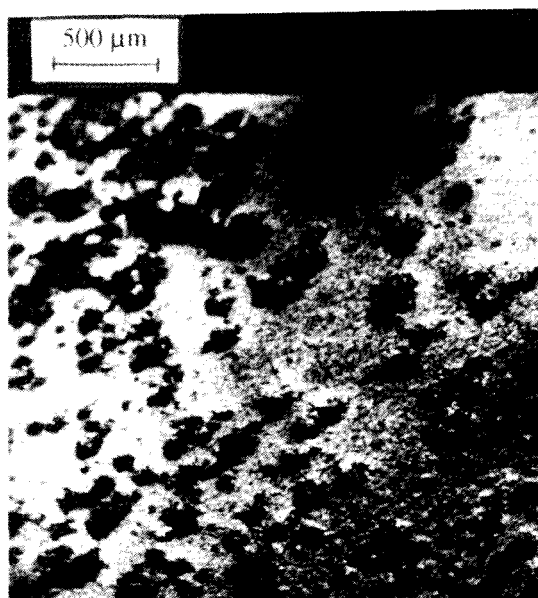
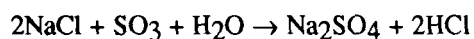
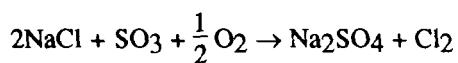


Figure 1. Nodules de sulfure formés à l'aplomb de fissures sur une couche d'alumine

II. Quelques exemples de corrosion localisée.

II.1 Corrosion de type II.

La présence de polluants dans les combustibles et dans l'air conduit à la formation de dépôts solides ou liquides sur les parties les moins chaudes des installations. Dans une grande majorité des cas, ce dépôt est du sulfate de sodium dont la formation à haute température résulte de la réaction du soufre présent dans les combustibles fossiles et du sodium apporté, la plupart du temps, sous forme de NaCl. Diverses réactions peuvent conduire à l'obtention du sulfate de sodium :



Son point de fusion de 884°C sera abaissé par la présence de NaCl [1-3].

Par ailleurs, l'anhydride sulfurique SO_3 formé par la combustion du soufre peut réagir avec les oxydes initialement formés tels NiO et CoO (le nickel et le cobalt sont les constituants essentiels des superalliages) et donner naissance à du sulfate de nickel (ou de cobalt). Il va donc apparaître un eutectique de sulfates à bas point de fusion (685°C pour $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NiSO}_4$ et 565°C pour $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{CoSO}_4$). SO_3 pourra diffuser rapidement dans ce milieu liquide et contribuera à une propagation rapide de la corrosion localisée à l'aplomb des dépôts [4].

Lorsque l'on examine la vitesse de corrosion des aubes de turbines dans une large plage de températures, on constate qu'il existe deux domaines dans lesquels l'attaque est anormalement rapide (Fig. 2). La *corrosion de type I* apparaît à des températures relativement élevées ($800 - 950^\circ\text{C}$ environ). Il s'agit d'une attaque généralisée qui n'entre donc pas dans le champ de ce chapitre.

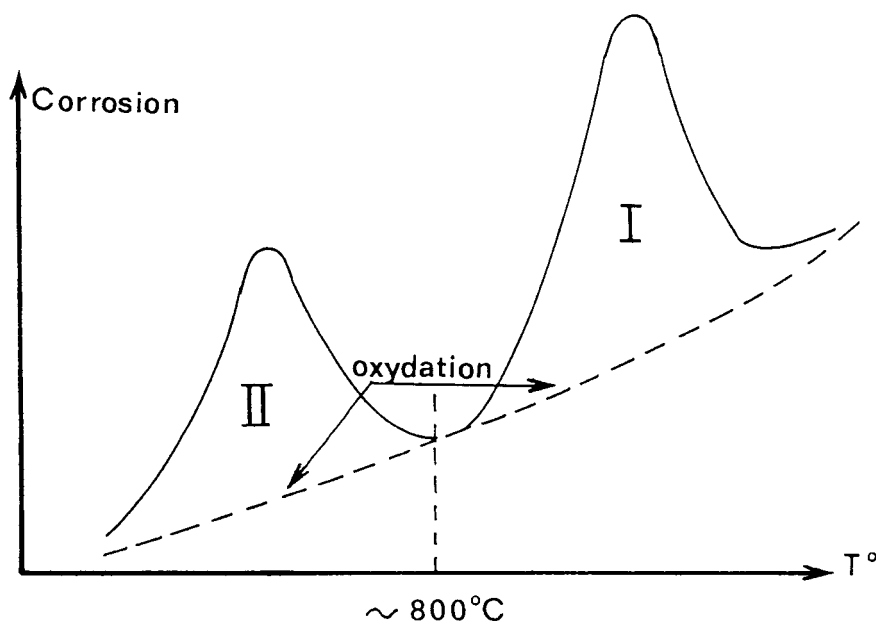


Figure 2. Evolution de la vitesse de corrosion des superalliages en fonction de la température

Par contre la *corrosion de type II* correspond à un domaine de températures plus faibles ($< 800^\circ\text{C}$) et se manifeste dans des environnements riches en soufre et (relativement) en NaCl (cas des turbines marines). Elle se traduit par des piqûres remplies d'oxydes qui pénètrent dans le substrat (Fig.3). Une frontière de sulfures métalliques sépare les oxydes du matériau non attaqué.

Une illustration de ce type de corrosion localisée est fournie par la figure 4. La corrosion en présence de vanadium est un cas particulier de la corrosion de type II. Par oxydation il se forme effectivement des cendres à bas point de fusion ($T_f(V_2O_5) = 710^\circ C$), susceptibles de dissoudre les couches protectrices d'oxyde formées.

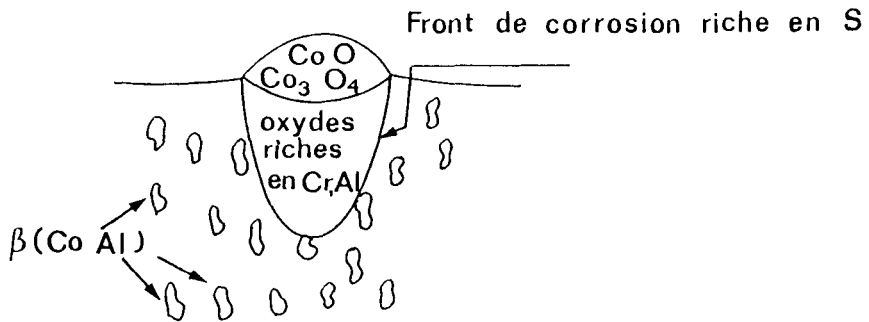


Figure 3. Schéma d'une attaque par corrosion de type II

II.2 "Metal dusting".

Parmi les problèmes qui se posent dans la mise au point et l'emploi de matériaux destinés à l'industrie chimique (et particulièrement la pétrochimie) et aux systèmes de conversion d'énergie, l'un des plus importants est probablement leur aptitude à résister à la carburation ou plus précisément à l'agression de milieux contenant des espèces carbonées. Deux types de dégradations sont susceptibles de se produire :

- une modification de la structure et de la composition de l'alliage
- une destruction physique du matériau

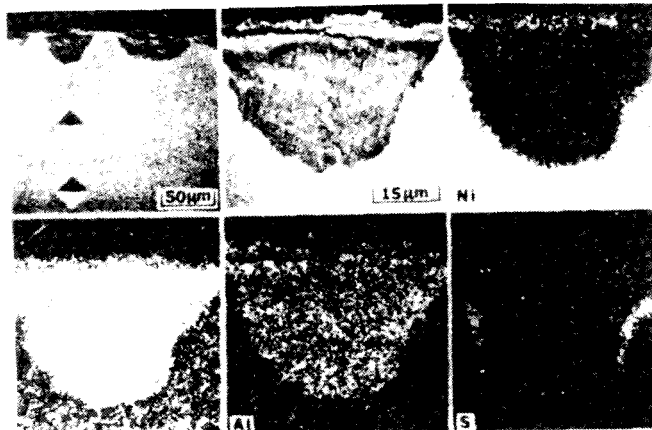


Figure 4. Attaque localisée d'un superalliage NiCrAl : corrosion de type II (d'après [5])

Ces deux phénomènes ne sont d'ailleurs pas exclusifs et peuvent intervenir simultanément. Dans le premier des cas, il s'agit d'une *carburation interne* qui produit généralement un réseau intergranulaire de carbures fragiles (Fig.5). Ce mode de corrosion implique une diffusion interne du carbone dans l'alliage entraînant la précipitation des carbures aux joints de grains. C'est cette étape de migration qui sera généralement limitante bien que la réaction de surface puisse le devenir si le flux de carbone est élevé [7]. Le danger majeur de ce type de corrosion provient de l'abaissement des caractéristiques mécaniques du métal (fragilisation).

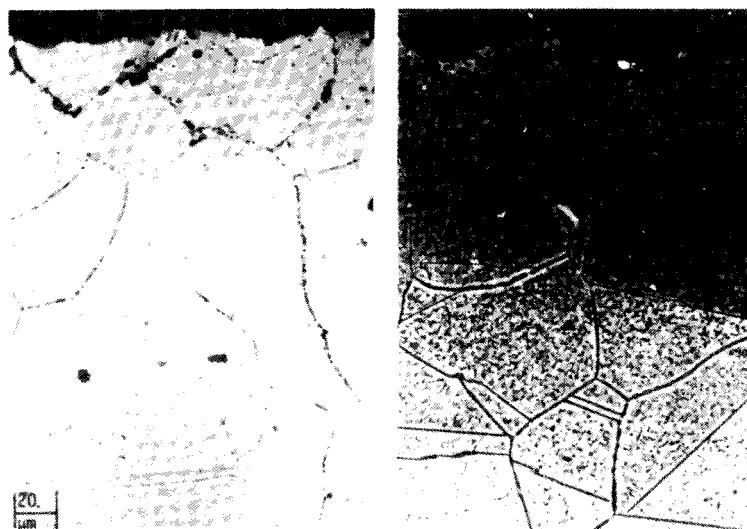


Figure 5. Carburation intergranulaire : (a) alliage avec couche superficielle d'oxyde ; (b) alliage non protégé (d'après [6])

Le second mode de dégradation en atmosphère carburante est celui connu sous le nom de "*metal dusting*", autrement dit *mise en poudre du métal*. Il s'agit d'une attaque localisée (Fig. 6) dont les premières mentions précises dans la littérature datent d'une cinquantaine d'années [8] bien que le phénomène ait été signalé antérieurement.

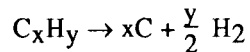
Cette corrosion est habituellement localisée sous forme de piqûres et les produits de corrosion sont assez typiques : il s'agit d'une poussière constituée de graphite et de métal (ou de carbure ou d'oxyde).

Bien que les processus qui interviennent ne soient pas encore parfaitement compris, le mécanisme suivant est proposé (et admis) pour expliquer cette attaque : la phase gazeuse s'adsorbe à la surface et se décompose. Le carbone passe en solution dans la région proche de la surface. Cette étape est d'ailleurs très rapide puisqu'on n'observe généralement pas de dépôt de carbone. Lorsque la couche superficielle est saturée, un carbure métastable se forme qui croît jusqu'à atteindre une taille critique où il devient thermodynamiquement instable. Il se décompose alors très rapidement avec précipitation de métal et de carbone.

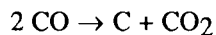
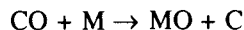


Figure 6. Illustration d'une corrosion par "metal dusting" (d'après [6])

Divers facteurs vont intervenir. Le premier d'entre eux est la nature de l'atmosphère gazeuse. Le phénomène pourra naturellement se produire dans des atmosphères réductrices où le carbone proviendra de la décomposition d'hydrocarbures :



C'est le cas des dégradations observées dans l'industrie pétrochimique. Dans les installations de transformation d'énergie, l'atmosphère est plutôt oxydante :



Cette corrosion peut se produire même si une couche d'oxyde protectrice (oxyde de chrome par exemple) s'est initialement formée. Dans ce cas, on doit imaginer un mécanisme où le monoxyde de carbone migre dans la couche par les défauts tels les fissures ou les porosités ouvertes, semblable à celui décrit pour justifier la formation de sulfures sous les couches d'oxydes [9].

La pression est également un paramètre important. Son accroissement augmente la vitesse de réaction [10] sans cependant exercer une grande influence sur la température de réactivité maximale.

La nature de la matrice métallique joue également un rôle non négligeable. Le fer, le nickel et le cobalt sont des catalyseurs de décomposition et de formation du carbone tandis que le chrome, le molybdène et le tungstène sont des éléments peu actifs [11]. Le cuivre est apparemment l'un des rares métaux à être insensible à ce type de corrosion, d'où son utilisation comme revêtement protecteur.

Certains éléments présents dans la phase gazeuse peuvent jouer un rôle d'inhibiteur : tel est le cas de la vapeur d'eau, de l'ammoniac, du soufre (sous forme de H_2S) [12]. Le rôle de la vapeur d'eau se justifie aisément par son pouvoir oxydant. Par contre l'effet du soufre (Fig.7) s'explique par un blocage des sites d'adsorption superficiels et une diminution de la vitesse de dissolution du carbone dans le métal [13]. Il a également été trouvé [10] que le soufre peut se substituer au carbone dans certains composés, formant des phases du type $Fe_3(C,S)$, plus stables que le carbure, ce qui empêche leur décomposition ultérieure.

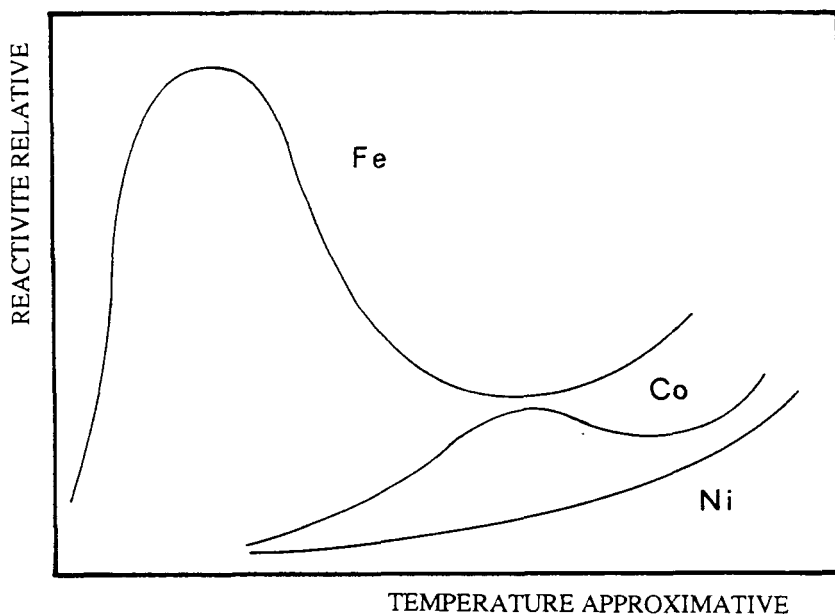


Figure 7. Influence du soufre sur la vitesse de corrosion par "metal dusting" (d'après [10])

En résumé, pour conclure ce paragraphe, on peut donc dire que la corrosion connue sous le nom de "metal dusting" est un phénomène complexe, malheureusement encore imparfaitement connu mais qui, compte tenu des dégâts qu'il est susceptible de provoquer, mérite les nombreuses études qui s'y sont rapportées.

III. Etablissement d'un modèle prévisionnel.

Comme il a été clairement montré au cours de la précédente partie, de nombreux environnements peuvent conduire à des vitesses de corrosion localisée élevées. Dans des conditions réductrices, les réactions de carburation catastrophique (metal dusting) en constituent un exemple. Dans un environnement oxydant, la présence de cendres fondues à caractère acide peut entraîner des dégâts rapides, souvent sous forme de piquûres : la corrosion de type II dans les turbines en est une illustration. Un second exemple est la formation de "gouttières" dans les soupapes de moteurs diesel (Fig. 8) lorsque le carburant contient des impuretés résiduelles telles que le vanadium. Cette gouttière a une structure caractéristique résultant de l'association d'un écoulement rapide du gaz chaud, d'une surtempérature locale et de la formation d'un dépôt de vanadate fondu [14]. La sévérité de cette forme de corrosion est telle qu'à des températures théoriques aussi faibles que 470°C , 5 % des soupapes sont hors d'usage après 2 500 heures [15] et plus de 95 % ont dû être remplacées après 14 000 heures de service.



Figure 8. Corrosion en gouttière sur une soupape de moteur diesel

Nous nous proposons de passer en revue les méthodes utilisées pour développer un modèle statistique de prédiction de durée de vie. Puis, grâce aux données obtenues par des tests de laboratoire [16,17], nous montrerons comment on peut prévoir les vitesses maximales d'attaque [18] et estimer ainsi les durées de vie des soupapes.

III.1 Méthode statistique d'évaluation de la perte de métal.

Pour modéliser la corrosion localisée, il est nécessaire de développer des méthodes prenant en compte la vitesse de croissance des piqûres et la nature aléatoire de ce type d'attaque. Les concepts de base datent du début des années 80 [19,20]. La mesure de la perte moyenne de section et/ou de la pénétration maximale ne peut s'appliquer valablement. Une approche statistique a été proposée par Nicholls et Hancock [19] et employée pour développer des modèles prévisionnels [18,20,21].

Dans un premier temps, des mesures des pertes de section en nombre le plus important possible (24 au minimum) sont effectuées au hasard, le long de la surface corrodée. Ces données, classées par valeurs croissantes d'attaque, permettent de tracer des courbes telles que celles présentées sur la figure 9 : la probabilité d'excéder la valeur de l'attaque de rang i est donnée par $i/n+1$, où n représente le nombre total de mesures.

III.2 Modélisation de la corrosion maximale.

La vitesse de corrosion limitant la durée de vie est associée à la croissance des piqûres les plus profondes. En ce qui concerne les cas faisant l'objet de la figure 9, on considérera 5 % des données représentant les pertes les plus importantes. En multipliant les essais dans des conditions différentes (dans l'exemple choisi, des taux de pollution en Na et V variables ont été considérés), on obtiendra un ensemble de valeurs telles celles reportées dans le Tableau I [17].

Tableau I. Quelques valeurs de pertes de section extrêmes (stellite 6) ; (d'après [17])

V (ppm)	Na (ppm)	x1	x2	x3	x4	Moyenne (μm)	Déviati on standard (μm)
50	16	14,5	14,7	14,8	15,3	14,83	0,34
50	33	14,3	14,3	14,9	17,0	15,13	1,28
50	50	18,7	20,6	22,2	26,5	22,00	3,32
100	16	37,5	44,6	48,9	51,0	45,50	5,96
100	33	34,2	35,6	36,1	40,0	36,48	2,48
100	50	38,0	40,5	43,2	44,0	41,42	2,73
150	16	44,9	52,2	64,1	67,0	57,05	10,33
150	33	62,4	68,9	71,5	76,2	69,75	5,76
150	50	42,5	43,0	49,3	53,6	47,10	5,32

x1, x2, x3, x4 : valeurs extrêmes de perte de section (μm) mesurées en divers endroits

Un modèle statistique que nous ne développerons pas ici [19,20] permet alors, pour chacune des conditions, de calculer une valeur moyenne de pénétration maximale théorique ainsi que la déviation standard correspondante. On peut également, grâce à ce même modèle, calculer la valeur x_e d'attaque que l'on n'a que 5 % de risques de dépasser (Tab. II).

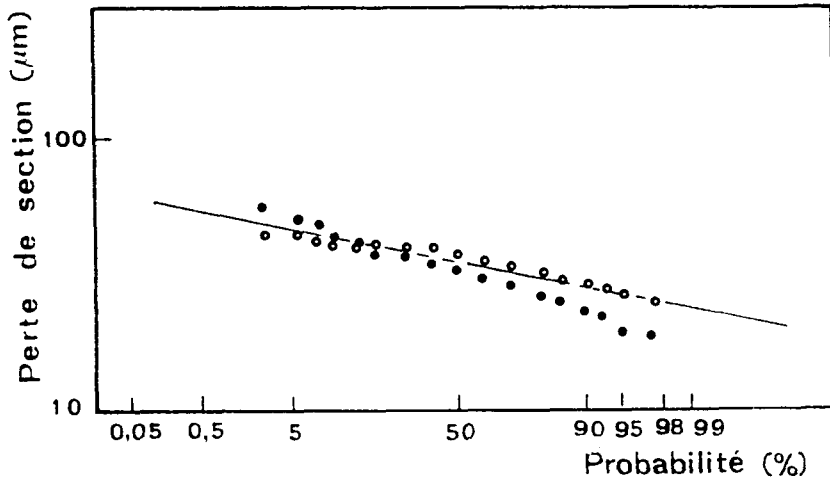


Figure 9. Distribution des probabilités de perte de section lors de la corrosion après 100h d'exposition à 600°C en environnement de combustion pollué (Stellite 6 ; 100ppm V ; 50ppm Na) (d'après [17])

Tableau II .Calcul des pertes extrêmes n'ayant que 5% de risques d'être dépassées (Stellite 6) (d'après [18])

V (ppm)	Na (ppm)	x_e (μm)
50	16	15,32
50	33	16,72
50	50	27,27
100	16	58,19
100	33	40,07
100	50	46,98
150	16	76,73
150	33	81,38
150	50	55,67

III.3 Développement d'un modèle de prédiction de durée de vie.

Dans les conditions de laboratoire, la corrosion vanadique est souvent décrite comme obéissant à la loi parabolique [22-24]. Cependant, dans des conditions de service simulées, une loi (quasi) linéaire est souvent observée [16,25,26], ce qui est également le cas dans les turbines [27].

Conformément aux valeurs déterminées par Kvernes et al.[25], il est alors admis que la destruction est effective lorsqu'une attaque de 0,1 mm de profondeur est obtenue. En considérant une cinétique linéaire, le temps nécessaire sera alors :

$$t_f = 10^4/x_e \text{ (heures)} \quad (3)$$

avec x_e mesurée en micromètres.

Dans le cas de la corrosion vanadique, la plupart des études antérieures ont montré une influence significative des teneurs en éléments contaminants [18,22,24]. Rathnamma et Bonnell n'ont, par contre, détecté aucun effet dans le cas de faibles concentrations en vanadium. Il existe en fait un seuil observé également dans le cas de la corrosion à chaud [27] ; la relation entre la durée de vie estimée et la teneur en impuretés suit une loi puissance (Fig.10). Nicholls et Triner [18] ont montré que les paramètres les plus influents, dans le cas de la corrosion des soupapes, sont :

- la teneur en vanadium du combustible .
- le rapport des teneurs en vanadium et en soufre

Les valeurs expérimentales montrent que :

$$t_f = 5,54.10^4 (X_v/X_{Na})^{-0,028} (X_v)^{-0,20} \quad (4)$$

avec X_v et X_{Na} exprimées en ppm.

III.4 Influence de la température.

Les études des mécanismes de corrosion localisée, en particulier de la corrosion vanadique lorsqu'elle est contrôlée par le transport dans un vanadate fondu [16,17,22,25], ont montré que l'influence de la température sur la vitesse de réaction se traduit par une loi de type Arrhénius. Ces résultats ont été confirmés par les études concernant les performances de soupapes d'échappement [15,28]. On peut donc écrire :

$$K = K_0 \exp (-E/RT) = K_0 \exp (-20940/T) \quad (5)$$

le rapport E/R ayant été déduit de certaines études de laboratoire [16] ou de performances réelles [15].

L'équation (4) devient alors :

$$t_f = 2,12.10^{-6} (X_v/X_{Na})^{-0,028} (X_v)^{-0,20} \exp (20940/T) \quad (6)$$

La limitation la plus importante pour l'application de ce modèle est la nécessité de connaître la température locale maximale des sièges de soupapes. Cet obstacle peut toutefois être surmonté en établissant, grâce à des mesures préalables, une fonction fournissant la relation entre température maximale et température moyenne.

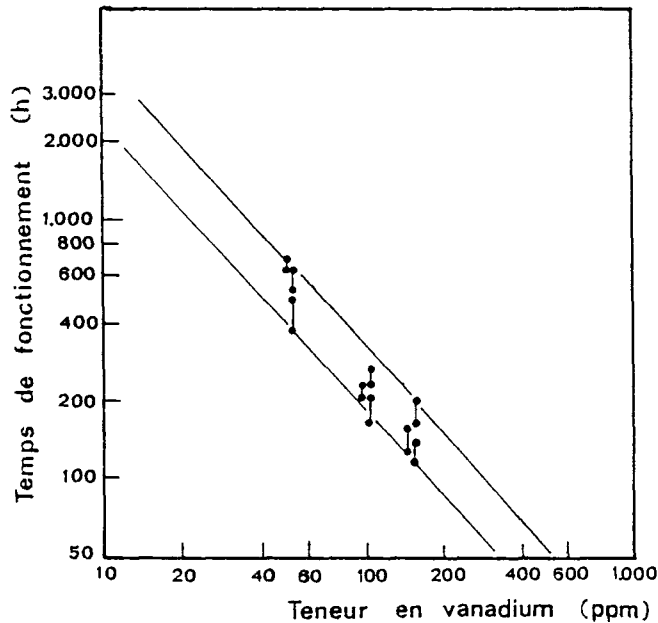


Figure 10. Prédiction de la durée de vie à 600°C en fonction du niveau de pollution en vanadium (d'après [18])

III.5 Validation du modèle.

Les courbes obtenues avec le modèle statistique que nous venons de développer peuvent être comparées avec les données fournies par Dragsted et Lindhardt [15]. Les valeurs correspondant à 95 % de probabilité de destruction ont été sélectionnées et reportées sur les courbes tracées à l'aide de l'équation (6) (Fig. 11). On constate une concordance excellente, compte tenu des données disponibles tant sur les températures de fonctionnement que sur les teneurs en impuretés dans les fuels. Cette concordance entre valeurs expérimentales et valeurs déduites du modèle permettent sans ambiguïté de conclure à la validité de ce dernier, tout du moins dans le cas que nous venons d'exposer.

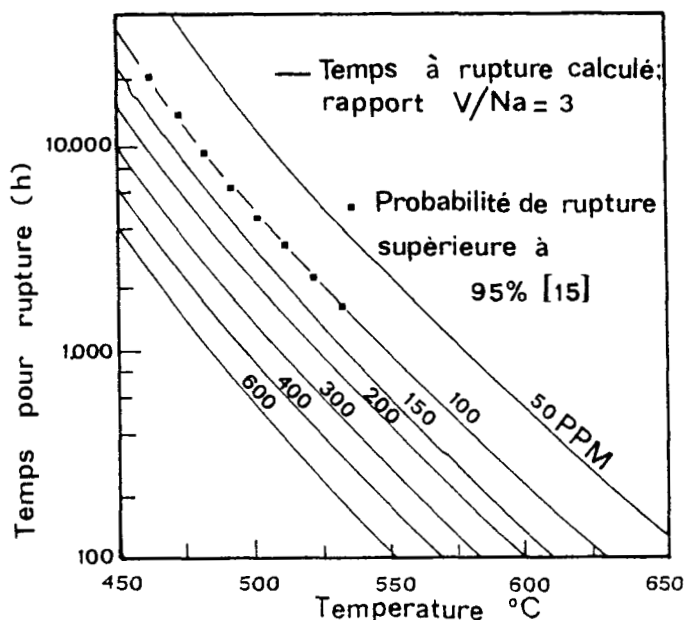


Figure 11. Comparaison entre durée de vie calculée et durée de vie expérimentale dans le cas de la Stellite 6 (d'après [18])

Références

- [1] JONES R.L. dans Proc. Metal Slag Gas Reactions and Processes, Forouli Z.A. et Smeltzer W.W. Edts., Electrochem. Soc., (1975) p. 762
- [2] FOGGO J.G. , NORDMAN D.B. , JONES R.L. , *J. Electrochem. Soc.*, **131**, (1984) 515
- [3] DECRESCENTE M.A. , BORNSTEIN N.S. , *Corrosion*, **24**, (1968) 127
- [4] LUTHRA K.L. , *Met. Trans.*, **13A**, (1982) 1843
- [5] BARKALOW R.H. , GOWARD G.W. , dans High Temperature Corrosion, Rapp R.A. Ed., NACE, (1983) p. 502
- [6] PERKINS R.A. , COONS W.C. , RADD F.J. , dans Proc. of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, Forouli Z.A. et Pettit F.S. Edts., Electrochem. Soc., (1976) p. 733
- [7] PERKINS R.A. , dans Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, Metals Society, Londres, (1980) p. 617
- [8] CAMP E. , PHILLIPS C. , GROSS L. , *Corrosion*, **10**, (1945) 149
- [9] MROWEC S. , Metallic Corrosion, Proc. 8th ICMC, DECHEMA, Francfort/Main, (1981) p. 2110

- [10] HOCHMAN R.F. , dans Proceed. of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys, Foroulis Z.A. et Pettit F.S. Edts., Electrochem. Soc., (1976) p. 715
- [11] STRAFFORD K.N. , dans High Temperature Alloys. Their Exploitable Potential, Elsevier Applied Science, Londres, (1986) p. 53
- [12] GRABKE H.J. , MÖLLER R. , SCHNAAS A. , dans Behaviour of High Temperature Alloys in Aggressive Environments, Metals Society, Londres, (1980) p. 759
- [13] GRABKE H.J. , PAULITSCHKE W. , TAUBER G. , VIEFHAUS H. , *Surf. Sci.*, **63**, (1977) 377
- [14] UMLAND F. , RITZKOPF M. , *MTZ*, **36**, 7/8, (1975) 191
- [15] DRAGSTED, LINDHART, "*CIMAC*", (1983) 103
- [16] NICHOLLS J.R. , STEPHENSON D.J. , dans Hot corrosion tests on candidates diesel valve materials, Prentice Hall, New Jersey, (1974) p. 47
- [17] SAUNDERS S.J., SPENCER NICHOLLS J.P., dans The influence of fuel consumption on lives of current valve materials for diesel engines. Metallurgical and mechanistic studies, Prentice Hall, New Jersey, (1974) p. 111
- [18] NICHOLLS J.R. , TRINER D.A. , Diesel Engine Combustion Chamber Materials for Heavy Fuel Operation, Inst. of Marine Engineers, (1990) 121
- [19] NICHOLLS J.R. , HANCOCK P. , dans High Temperature Corrosion - NACE 6, R.A. Rapp Ed., NACE, Houston (TX), (1983) p. 198
- [20] NICHOLLS J.R. , HANCOCK P. , dans Plant Corrosion. Prediction of Materials Performance, . Strutt J.E et Nicholls J.R. Edts, Ellis Horwood Ltd, Chicester, (1987) p. 257
- [21] NICHOLLS J.R, STEPHENSON D.J., *Corros. Sci.*, **33**, (1992) 1313
- [22] HANCOCK P. , *Corros. Sci.*, **22**, (1982) 51
- [23] KOFSTAD P. , High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, Londres, (1988) 494
- [24] RHYS-JONEST.N., NICHOLLS J.R. , HANCOCK P. ; dans Plant Corrosion. Prediction of Materials Performance, Strutt J.E. et Nicholls J.R. Edts, Ellis Horwood Ltd, Chicester, (1987) 289
- [25] KVERNES I. , KOFSTAD P., SEIERSTEN M. , dans Energy Sources Technology Conference, ASME, New Orleans, (Mars 1982)
- [26] RATHNAMMA D.V. ,BONNELL D.W. , dans High Temperature Alloys for Gas Turbines and other Applications, Betz W. et al. Edts, D. Reidel Publishing Co., Dordrecht, (1986) p. 1105
- [27] HEFNER W.J. , LORDI F.D. , General Electric Co Report GER-3110A
- [28] SUKOV, IGI, NOZAKI, "*CIMAC*", (1977) A1

TROISIEME PARTIE

MOYENS D'ETUDE, DE PREVENTION ET DE LUTTE

Moyens de prévention et de lutte

R.C. Newman

Control of localized corrosion relies on an understanding of the electrochemistry of initiation and propagation. The most conservative (and expensive) criteria involve the absence of stable propagation. This is a problem in coupled electrode kinetics and mass transport. Alternatively one may adopt an initiation criterion, but here there are difficult probabilistic problems. These and other factors are discussed within the context of corrosion control, considering the following variables : solid solution composition, metallurgical transformations, non-metallic inclusions, surface finish including oxidation, deposits, crevices, chloride ions, cathodic reactions, galvanic coupling, temperature, flow, inhibitors, activators, and microbial effects. Most of the discussion relates to stainless steels, but generalizations to other materials are made wherever possible.

I. Introduction.

Localized corrosion of various metals and alloys has been discussed by the other authors at this School. There is no clear distinction between *science* and *engineering* in this field : almost every scientific investigation of localized corrosion has some implications for corrosion *control*. In this contribution we hope to show that scientific principles can be applied to extend the life of components or structures made of passive metals or alloys. Since stainless steels are the most important passive alloys, most of our discussion will revolve around these and related materials, with only brief digressions into aluminium and copper. From the educational point of view, stainless steels have the advantage of a sharp dividing line between active and passive behaviour, and a long history of electrochemical kinetic investigations. These factors enable us to illustrate the mechanisms of corrosion control, at least qualitatively, in terms of recognized analyses of the coupling between reaction kinetics and mass transport. Aluminium and especially copper, are much more obscure in this respect.

Methods of corrosion control will be discussed under the following heading :

<i>Metallurgy</i>	Solid-solution alloying
	Phase transformations
	Non-metallic inclusions

<i>Geometry and Surface Finish</i>	Crevices
	Deposits including biofouling
	High-temperature oxidation
	Aqueous etching, polishing or passivation
<i>Environment</i>	Cathodic reactions
	Chloride ions
	Galvanic coupling
	Temperature
	Flow
	Inhibitors, e.g. SO_4^{2-}
	Activators, e.g. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, H_2S (including SRB, sulfato reductor bacteria))

So far as stainless steels are concerned, the *worst case* is: welded type 304 stainless steel with moderate sulphur content, exposed to natural, stagnant seawater with patchy biofouling and possible SRB activity, at a high ambient temperature. We may then ask :

- (1) How may this corrosion *disaster* be mitigated without spending too much money?
 - (2) What is the basis of each method of improving localized corrosion resistance?
- So let us proceed with a brief analysis of localized corrosion control.

II. Metallurgical methods of localized corrosion control.

II.1 Solid solution alloying.

Since this topic has been treated in detail by other authors, we shall discuss it only briefly. In stainless steels the main beneficial elements are chromium, molybdenum and nitrogen, with significant but less clear effects of tungsten, copper and silicon. Since chromium is a ferrite stabilizer, its beneficial effects are best obtained, for a given raw material cost, by accepting a duplex or even ferritic structure. For example, cheap duplex steels such as 23Cr-4Ni-0.2Cu-0.2Mo-0.1N have similar pitting resistance to AISI 316L stainless steel with 16-18 Cr and 2-3 Mo [1]. The effects of molybdenum are well known, as is the additional benefit derived from nitrogen alloying of austenitic or duplex (not ferritic) steels. It is often stated that molybdenum and nitrogen have a *synergistic* action, in the sense that a multiplicative term ($\text{Mo} \times \text{N}$) is needed in regression analyses of localized corrosion properties. The mechanistic meaning of this is not clear, but Newman and Shahrabi [2] have given a microscopic interpretation wherein the beneficial effect of nitrogen arises from enrichment in elemental form (Fig. 1) ; according to this model, any element such as molybdenum that strongly inhibits active dissolution will appear to act synergistically with nitrogen, since there is more

chance of reaching, without pit initiation, the potential where nitrogen no longer dissolves cathodically as NH_4^+ .

Nitrogen alloying can be expected to have less benefit for crevice corrosion or sulphur-stabilized pitting than for conventional pitting, since both these phenomena appear to be triggered by unstable or *metastable* pitting [3-5], which is less affected by nitrogen alloying than stable pitting [6,7]. Another way of looking at this is to note that nitrogen inhibits dissolution above a particular anodic current density [2] ; since crevices propagate slower than pits, they are less likely to sample the current densities where the beneficial effect occurs.

Nitrogen can be used successfully as a shielding gas for welding of duplex stainless steels, where its incorporation into the weld pool allows control of phase balance and some improvement in corrosion properties [8]. More progress can be expected in this area.

In certain applications, no localized corrosion can be tolerated, either because it triggers stress-corrosion cracking (SCC) or because the required component lifetime is extremely long (as in nuclear waste containers). A very thorough study of alloying effects on crevice corrosion and SCC of austenitic stainless steels has been done by Tsujikawa and colleagues at the University of Tokyo [9]. They used systematic measurements of repassivation potentials and propagation rates of crevices at 80°C, varying the content of phosphorus, silicon, manganese, aluminium, molybdenum and copper in a 14Cr-16Ni steel. The best SCC resistance did not necessarily correspond to the best crevice corrosion resistance, since one criterion for immunity to SCC (upper critical potential) was the propagation of crevice corrosion *faster* than a crack. However, their data show that low levels of several alloying elements in combination can be used to modify greatly the localized corrosion behaviour of stainless steel.

II.2 Modification or elimination of inclusions.

The pitting of stainless steels is dominated by the effects of sulphide inclusions, even more than was suspected until quite recently, and since metastable pitting is widely thought to nucleate crevice corrosion [3,4], an equally dominant role of sulphides may emerge for crevice corrosion. Two recent pieces of work will be highlighted to emphasize this point. First, Stewart et al [10] showed that when AISI 304 stainless steel was laser-surface-melted *and re-abraded* (not removing the whole of the melted layer), there was not only the expected improvement in *stable* pitting resistance but a remarkable reduction in the number of *unstable* (metastable) pits. The manganese-rich sulphides in the remelted material were shown to be extremely small and globular, compared with the large inclusions in the as-received steel. This was the first demonstration that pit *nucleation*, as opposed to stable propagation, occurs exclusively at inclusions. Second, Baroux and others [11] have revealed the remarkable pitting resistance of ferritic steels with 17 Cr and sufficient titanium to react with sulfur as well as carbon and nitrogen. TiS_2 , perhaps because it forms a passivating titanium oxide layer, is inactive in comparison with MnS as a site for pit nucleation. These steels have higher *pitting*

potentials than more expensive austenitic steels. An interesting area for further work is the resistance of these steels to pitting in solutions containing HS^- or $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, ions that may supply the active sulphur no longer available from MnS inclusions.

Successful surface modification treatments may work by affecting sulphide inclusions, rather than the alloy surface as a whole. This is true of both nitric acid *passivation* (etching) and modern methods such as ion implantation. These will be discussed in detail later.

The effects of elimination of non-metallic inclusions and intermetallics are measurable in aluminium, where it is well known that pits like to nucleate at particle/matrix interfaces. This is less significant industrially than the stainless steel/sulphide situation, since aluminium alloys are designed for mechanical properties, not corrosion resistance, for which most alloying elements are detrimental.

II.3 Welding and phase transformations.

Stainless steel weld metal is always less resistant to localized corrosion than annealed, single or dual-phase parent material. In austenitic steels the main reason is the dendritic segregation of beneficial alloying elements (chromium, molybdenum) during solidification, leaving adjacent regions denuded of these elements. Often this is associated with δ -ferrite precipitation, which depletes Cr and Mo. This problem can be overcome by using a more resistant material for the weld metal (obviously not in autogenous welds), or by ensuring that the weld metal sees enough heat to heal the depleted regions. To some extent the latter can be achieved in weld *roots* without applying a separate heat treatment, but if the weld cap is going to be exposed to an aggressive environment then a separate annealing treatment is desirable.

Gooch [12] has given an admirable survey of the factors affecting pitting resistance of duplex stainless steel welds. Since these materials solidify as ferrite, and ferrite has high substitutional diffusivities at high temperature, there is usually no trace of dendritic segregation in the cooled ferrite. Differences in corrosion performance, in the absence of intermetallic precipitates, are associated with different γ/α elemental partitioning in the weld - specifically a failure of the ferrite to acquire its normal elevated chromium and molybdenum contents. This may render it susceptible to selective pitting, especially in nitrogen-containing steels where the austenite performs better owing to its nitrogen content (normally pitting occurs selectively in the austenite). These and other weld-related corrosion problems can be mitigated by control of heat input.

An interesting aspect of weld-metal corrosion is the *connectivity* of susceptible regions such as chromium- or molybdenum-depleted zones. Depending on the extent to which these can be regarded as random, this may be a domain of percolation theory [13,14]. A promising way of controlling weld-metal corrosion in autogenous welds of *super* austenitic steels may be to apply just enough heat to disconnect these zones at the weld root.

III. Geometry and surface finish.

III.1 Crevices.

One of the basic ways of controlling localized corrosion in stainless steels is the avoidance of structural crevices (as opposed to those created by deposits). This subject has been very well covered by others [14,15], and crevice corrosion has been successfully modelled by reaction/transport schemes such as that of Oldfield and Sutton [16], recently modified to include ion migration, homogeneous reaction and concentrated-electrolyte effects [17]. The mechanism of crevice corrosion initiation is, however, in doubt and metastable pitting [3,4] is often a more important trigger than the passive current [16,17].

Structural crevices that cause corrosion in stainless steels are normally contact areas ; metal/metal and metal/polymer crevices can both be aggressive. Glassy polymers creep under pressure below T_g and can form very tight crevices, though not as tight as those formed by rubbers. Line or point contacts with hard materials such as glass beads are not particularly aggressive as they have no *depth*. In terms of propagation rate, self-tightening rubber/metal crevices are very aggressive as they provide shallow, tight crevices. Very deep, very tight crevices initiate easily but propagate extremely slowly, especially in relatively dilute chloride solutions. This is due to a simple ohmic effect ; this solution resistance limitation accounts for the well-known *absence* of crevice corrosion at low $[Cl^-]$.

III.2 Deposits and films.

Anything that acts like a structural crevice can have the same effect, i.e. concentration of ions by passive dissolution [16] or more likely stabilization of *metastable* pits [3,4]. Deposits can be metallic, inorganic, or organic including biogenic material or actual organisms. Removing them is a key method of corrosion control for stainless steels.

The most important *metallic* deposit is weld spatter. These particles of rapidly solidified weld metal are partially bonded to the virgin material surface and create micro-crevices as well as being potentially depleted or segregated in terms of beneficial alloying elements (chromium, molybdenum, nitrogen). They should be removed to ensure good corrosion performance.

A second kind of metallic deposit is iron, resulting from mill contamination or contact with non-stainless steels in service. This creates unsightly stains when it rusts, but more importantly can trigger pitting in atmospheric or immersed conditions. This is often believed to result from the formation of *ferric chloride*, but modern understanding of atmospheric corrosion rules this out ; the concentration of dissolved Fe^{3+} in the thin-layer electrolyte does not become significantly higher than that of oxygen. The real mechanism of corrosion enhancement must be associated with the rust itself stabilizing pit growth. This is probably an example of Sato's ion-selective membrane effect [18,19], where anion

selectivity of the rust deposit allows accumulation of Cl^- while not allowing escape of cations from the pit. Anion-selective membranes act as *super-crevices*, since they can be simultaneously very *tight* (low escape of cations) while having a very low resistance compared with a conventional crevice. Removal of iron contamination is an important corrosion control measure.

A special kind of aggressive metal deposit is cathodically generated copper (or silver) on aluminium. This can result from low levels of cationic contamination in process water. The metal deposit catalyzes oxygen reduction and leads to an enhanced pit propagation rate.

Deposits of inorganic compounds can be classified in terms of their stability in the acidic pit environment. Even $\text{Fe}(\text{OH})_3$, mentioned already, can theoretically counteract this acidity by dissolving into the pit. Compounds such as CaCO_3 (in scales) and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (in cement) dissolve readily in acid and may be considered good inhibiting coatings for stainless steel ; however in particular circumstances the crevice effect of a deposit may outweigh its inhibiting effect. Silica and aluminosilicates probably have little or no inhibiting effect, and therefore tend to be aggressive. This is a poorly understood area ; sometimes a scale may be good for corrosion resistance, but normally it is undesirable.

Organic materials such as lacquers may be expected to act like crevices and should probably be excluded from stainless steel surfaces ; on the other hand, aluminium is much more corrodible and needs to be protected by chemical (phosphate etc.) treatment followed by organic coating. For stainless steels the situation is not always clear, and it is widely thought in industry that the risk of chloride-induced stress-corrosion cracking of AISI 304 or AISI 316 grades can be reduced by a layer of primer.

The other kind of important organic material is the biofilm that forms in many natural or process waters. This normally consists of bacteria and their extracellular material including protein, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (for iron-oxidizing bacteria) etc. Diatoms are important constituents in seawater. Biofilms can act as *super-crevices*, and in the case of biogenic $\text{Fe}(\text{OH})_3$ the corrosion mechanism may be the same as that of inorganically formed rust layers. A particularly aggressive situation is the creation of locally anaerobic conditions within the biofilm, leading to proliferation of sulphate-reducing bacteria (SRB). Provided oxygen has access elsewhere on the surface (to raise the corrosion potential), this can lead to rapid pitting corrosion [20-22]. Finally, biofilms formed in natural seawater (and probably other waters) have the peculiar property of catalyzing oxygen reduction [23,24]. This is due to diatoms but the mechanism is not yet understood. For all these problems the message is : most biofilms are bad, and removal of them (or not letting them form in the first place) is a good method of corrosion control. This is obviously closely linked to the effects of *flow*, discussed later. Yet maybe there are *good* biofilms that inhibit localized corrosion. This subject has hardly been investigated, but organisms that precipitate CaCO_3 are obviously potential *inhibitors* for stainless steel.

We discussed earlier the idea of metastable pitting being geometrically stabilized, leading to crevice corrosion. Surface deposits can do the same thing,

either in the same purely geometrical way, or with the assistance of ion selectivity, or by increasing the corrosion potential, or by producing H_2S .

A special kind of deposit is the oxide film produced by high-temperature air-oxidation of stainless steel. This normally occurs near welds, and such films should be removed to prevent serious corrosion problems. The mechanism is the familiar stabilization of metastable pits. Normally a pit repassivates owing to collapse (possibly due to osmotic pressure) and/or partial dissolution of the passive film over the pit, but the high-temperature oxide is more resistant to both these forms of failure. It is also possible that slight chromium depletion under the high-temperature oxide assists pit initiation, but since all practical pits initiate at inclusions, one must consider the situation at the inclusion, not on some idealized surface.

III.3 Surface finish and treatment.

Most laboratory work on localized corrosion is done on abraded or mechanically polished surfaces, but only a few practical components are treated in this way. The main surface-finish variables in the corrosion performance of stainless steels are surface roughness, nature and geometry of sulphide inclusion outcrops, oxide films due to exposure to high temperatures (see III.2), and acid treatment.

Surface roughness is really a matter of microcrevicing and cannot be defined by a single parameter - for example, a surface that has been subject to sliding of a hard material may be shiny and even polished, but can have tight laps that act as microcrevices. The most likely site of pit nucleation is a large manganese-containing sulphide inclusion inside one of these microcrevices. The size of grit used for abrasion has been shown to have a systematic effect on pit nucleation rate [26] with the smoothest surfaces being the most resistant. This has important implications for corrosion control. In food or biotechnology applications, polishing is used to minimize fouling that can lead to loss of sterility ; this also has an *incidental* effect on corrosion performance.

The geometry of active sulphide inclusions exposed to the environment is affected by grinding, abrasion or polishing. Any treatment that leaves shattered but trapped inclusions is detrimental. *Acid treatment*, e.g. in 50% nitric acid, dissolves active inclusions and widens or removes microcrevices ; this is probably the main reason for its alleged beneficial effect. The use of the term *passivation* for this kind of treatment is inappropriate for the cheaper grades of steel such as AISI 316L, since these are active, not passive, in this environment. In fact the benefits of nitric acid treatment are disputed, and in some industries (for example bulk chemical carriage) warm air is considered just as good. For *acid carriage* (e.g. phosphoric acid) there is no reason to believe that nitric acid is beneficial, but for seawater service a combination of nitric acid followed by dry air is probably best. More clean laboratory work is needed on this subject ! No-one has combined insights from studies of metastable pitting [26-28] with a systematic study of industrial surface-treatment variables, so as to optimize the performance of inexpensive stainless steels.

In our laboratory, we have observed surprising susceptibility of some acid-treated steels to stable pit propagation. This seems to be due to a gel-like layer on top of the passive film, that remains intact during early pit growth. This recalls the work of Isaacs and Kissel on the differences between electropolished and abraded surfaces in FeCl_3 solution [29].

IV. Environmental aspects.

IV.1 The cathodic reaction.

In localized corrosion, the cathodic reaction is just as important as the anodic reaction. In fact, if we consider major instances of localized corrosion failure, a larger number are due to an unusually high corrosion potential (catalysis of the cathode) than are due to catalysis of the anode. Here is a list of some of the more obvious examples:

- Aluminium in water contaminated with Cu^{2+} or Ag^+ . This was discussed in III.2.
- Copper with graphitic carbon residues from tube-drawing lubricants [30,31].
- 90-10 cupronickel in seawater contaminated with sulphide or SRB [32,33].
- Stainless steel (or other passive metals) in natural seawater where a biofilm is formed [23,24].
- Cast iron in water containing passivating inhibitors.
- Copper-containing precipitation-hardened stainless steels.

In every case, the cathodic reaction is oxygen reduction, but the kinetics of this activation-controlled reaction are enhanced by something that bridges or coats the passive film : copper or silver, graphite, nickel sulphide (?), some product of diatom activity, graphite, and copper clusters or particles, respectively.

A different situation arises when the cathode surface is a bare passive film, but there is a different oxidant present, e.g. Cl_2 , ClO_2 , OCl^- , H_2O_2 . These problems are most often found in bleaching processes in the pulp and paper industry [34], or in biocidal applications. These compounds are soluble to a much greater extent than oxygen, and if present at high concentrations can lead to very high corrosion potentials up to 1 V (SCE).

Localized corrosion of stainless steels never occurs with a predominant hydrogen evolution cathode, except possibly at high temperature or in the advanced stages of crevice corrosion, but it is possible for pitting or crevice corrosion to occur with a slightly more oxidizing cathode (by 170 mV): S^0/HS^- . This is the normal cathodic reaction in sour gas systems, even when elemental sulphur is nominally absent [21,35]. Solid elemental sulphur in contact with the metal surface is much more aggressive than dissolved S^0 , and liquid sulphur at temperatures $>120^\circ\text{C}$ can be devastating owing to its combination of crevice action, oxidant action, and production of H_2S by its reduction. Some of these processes may be relevant to SRB-influenced pitting of stainless steels [20-22].

Obviously, the recognition of the nature of the cathodic reaction, and any possible catalytic effects, is the basis of important methods of corrosion control. For example, FeSO_4 dosing of seawater condensers has a cathodic inhibitor effect, according to Pourbaix [36] ; graphite layers on copper tubes have to be removed [31] ; there are warnings against using copper and aluminium together in uninhibited or poorly inhibited water systems ; oxygen is rigorously excluded from high-temperature water used in boilers, including nuclear steam generators, etc.

IV.2 Chloride ions.

At a given temperature, it is theoretically possible to ensure immunity of stainless steel to pitting by ensuring that the corrosion potential (determined by the passive current and the cathode kinetics discussed in IV.1) is more negative than the *pitting potential*. It is tempting to reject this as simplistic, and to launch into a detailed discussion of the stochastic nature of pitting ; however, this would miss the opportunity to make a simple, strong point : provided the *pitting potential* is defined pragmatically for the given system, this is not only a useful but an essential part of the corrosion engineer's thinking. Leaving statistics aside for a moment, we obtain the well-known formula [37] :

$$E_{\text{corr}} < A - B \log(\text{Cl}^-)$$

guaranteeing *immunity*. The microscopic origin of the log-dependence of the pitting potential on chloride activity is an ohmic effect within pit nuclei [37,38]. For AISI 316L stainless steel at room temperature, long-term values of E_{corr} (without marine biofouling -see IV.1) are about +100 mV (SCE) in aerated water. Depending on the sulphur content and nature of inclusions, this may be above or below the pitting potential at molar concentrations of chloride, but is always below it at millimolar concentrations.

The sensitivity of pits to repassivation by turbulent flow, or even natural convection, increases at low chloride concentrations [25], where the pit derives part of its stability from an enrichment of dissolved cations (and Cl^-) *outside* its mouth. Practical cases of pitting at low (Cl^-) always involve deposits.

This is a good moment to mention pit growth kinetics. Literature surveyed by Smialowska [39] indicates that pit growth laws tend to be of the form $r \sim t^m$, where r is the pit radius and m is 0.3-0.5. For potentiostatic pit growth under solution resistance *or* cation diffusion control, we expect $m = 0.5$ [25]. Values of m less than 0.5 imply the development of an additional resistance or diffusion barrier (deposited corrosion product); values greater than 0.5 imply the widening of an initially narrow opening [25]. Now let us consider free-corrosion conditions. If we assume that the dissolved cation concentration at the pit base needs to be above some very high value (true for stainless steel) then there is little or no continuous potential dependence of the pit growth rate (anodic current density). In this case we just need to know the value of m to analyze the stability of a population of hemispherical pits under free corrosion conditions. If $m < 0.33$, the pit *current*

I_{pit} , where:

$$I_{\text{pit}} \sim r^2 \frac{dr}{dt}$$

decreases with time and the metal can support an arbitrarily large population of pits growing above their repassivation potentials. If $m > 0.33$, I_{pit} increases with time and all pits are unstable ; the result is a kind of *survival of the fittest* followed by eventual repassivation of even the champion pit ; the process of pit nucleation, growth and repassivation then repeats in a cyclical fashion.

IV.3 Non-chloride anions.

A very important guide to the pitting resistance of stainless steels in media of moderate chloride content (i.e. not seawater) is the relative content of non-chloride anions that act as inhibitors. A large number of these have been studied with the following general result (adapted from Smialowska [39] - warning, there are several major errors in this section of her book) :

$$\log(X)^* = a \cdot \log(\text{Cl}^-) + b$$

giving the critical activity of inhibiting anion (X)* required to inhibit pitting *at all potentials* up to the onset of transpassivity. Values of a and b for AISI 304-type stainless steels were given by Matsuda and Uhlig [40] as shown by Table I.

Table I. Values of parameters a and b in critical activity rule of inhibiting anions

anions	a	b
OH ⁻	0,62	-1,14
NO ₃ ⁻	0,53	-0,63
SO ₄ ²⁻	1,18	0,06
ClO ₄ ⁻	1,20	0,53
CH ₃ COO ⁻	0,88	-0,05

With other data given by Smialowska [39], these show that an educated guess is : a = 1, b = 0. Nitrate is complicated, as it tends to allow pitting over a range of potentials, i.e. becomes *more* beneficial in extremely oxidizing media [41,42]. The same is true of perchlorate, though less obviously so ; this was missed by Uhlig. This was shown particularly dramatically in one study using very aggressive galvanostatic polarization [43], where nitrate and perchlorate were shown to be effective at very low concentrations. According to Newman and Ajjawi [42], this is because these ions cause passivation under salt films above a critical thickness, but are ineffective (or relatively so) on active pit dissolution.

The mechanism of action of inhibiting anions must be understood in terms of their electromigration, along with Cl⁻, into pit nuclei [37,44]. This reduces the attainable Cl⁻ concentration at the pit surface, and in some cases there is an

additional buffer effect. Arguments that invoke adsorption on the passive film do not stand up to experimental testing. Passivating inhibitors for iron corrosion act in exactly the same way, though once again the literature contains many adsorption arguments [45]. Smialowska [39] displays very well the similarity between iron and stainless steel, except that in one case sulphate and nitrate are aggressive while in the other they are inhibiting.

The most effective inhibitor is OH^- . This is not because it reacts with pit acidity more efficiently - any weak acid anion should be equally effective. The most likely reason is simply its mobility, which is 3-5 times that of other common anions [46], so it is more efficiently enriched inside pits by electromigration.

Non-chloride anions are less effective at preventing crevice corrosion than they are at preventing pitting [47], and less effective at arresting growing pits than they are at preventing pit initiation [48]. This is open to a simple interpretation [7,48,49] : the inhibitor anion reduces the critical current density for passivation (i_{crit}) in the local environment, and since crevices or mature pits need lower anodic current densities than micro-pits, they are more likely to be able to exist with the inhibitor present.

Activators of localized corrosion are generally reduced sulphur anions : specifically HS^- (or H_2S) and $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (thiosulphate). The mechanism of activation involves chemisorption of S^0 , according to Marcus [50,51]. The remarkable effects of thiosulphate were first demonstrated by Newman, Isaacs and Alman [52], who showed that it was more aggressive than sulphide at low concentrations, owing to its ability to electromigrate (sulphide is uncharged in acid). Paper machine failures led to a number of further investigations [53-56], which showed the extraordinary ability of thiosulphate to catalyze pitting of type AISI 304 and similar steels in low-ionic-strength media. Control of thiosulphate-related corrosion problems relies on molybdenum : AISI 316L has performed very well in paper machines [56]. Marcus [57] and Newman [58] have shown that this is more than just an additive effect : molybdenum *specifically counteracts* the effect of adsorbed S^0 by removing (desorbing) it or reacting with it [57-59]. Austenitic stainless steels of the type 6Mo - 0.2N are particularly resistant to thiosulphate corrosion, and can be applied in desulphurization plant where thiosulphate is deliberately added. Another method of control uses hydrogen peroxide to oxidize the thiosulphate to harmless (inhibiting) sulphate [60].

IV.4 Temperature.

The effect of temperature on pitting of stainless steels is remarkable, and has not yet received an unequivocal kinetic interpretation. The variation of pit initiation potential with temperature is remarkably steep around the so-called *critical pitting temperature* (T_C). If a crevice or propagating pit is present, the critical temperature is lower [61]. The measurement of T_C using FeCl_3 solution has been standardized [62]. Recently, it has been shown, using a special crevice-free electrode mount, that the pitting potential really does increase extremely steeply with decreasing

temperature just above T_c [63].

The value of T_c lies more in alloy ranking, alloy development and weld evaluation than in selection for service performance. Nevertheless T_c is a useful guide to performance and hence to corrosion control. Obviously the formation of deposits will lower T_c towards or even below the critical *crevice corrosion temperature*, defined for PTFE crevices.

A simple kinetic theory of T_c proposes that an alloy surface has pre-existing defects or metastable pits with a certain diffusion length, δ . The critical current density (i_{crit}) in the most aggressive pit environment increases with increasing temperature. The cation diffusivity (D) and saturation concentration of metal salt (C_s) vary less steeply with temperature and may be considered relatively constant. Pitting will occur above a temperature T_c , where :

$$i_{crit}(T_c) = \frac{nFD C_s}{\delta}$$

Crevicees have larger δ , so have a smaller i_{crit} and a higher T_c . This is the same argument that was used in C3 regarding inhibiting ion concentration.

IV.5 Galvanic coupling.

This section should be read in conjunction with IV.1, as many of the concepts are the same. Galvanic series for various conditions in seawater are well known [64] ; in theory any material above the material of interest will raise its potential and increase the likelihood of pitting. This is true, and no-one would wish to downgrade the importance of such a fundamental part of corrosion science. However, it is also true that some passive materials, including titanium alloys, are *exceptionally* passive with passive current densities of a few nA cm⁻². Such a material may polarize a fully passive stainless steel anodically by (say) 100 mV, but will be unable to support localized corrosion of the latter by delivering high current densities of oxygen reduction, since the potential would need to drop by several hundred mV. So unless the area ratio is particularly unfavourable, passive alloys may not be particularly damaging to each other. The really damaging cases of galvanic localized corrosion arise when the cathode of the couple not only has a high potential but a high exchange current density for oxygen reduction - for instance, silver or graphite. These are to be avoided at all costs. Copper alloys, even though they may have lower or similar potentials to fully passive stainless steel, may be very good cathodes once localized corrosion of the steel has already started. This situation is not covered by normal textbook theories of galvanic corrosion.

Stainless steels can be protected in a variety of environments by coupling them to a sufficient area of actively corroding carbon steel. This method of corrosion control can be the basis of ingenious, cheap structural protection.

Potentiostatic or pseudo-potentiostatic cathodic polarization is an important corrosion control measure in bleached pulp washers in the pulp and paper industry [34]. Type AISI 317 stainless steel performs well in pH 2, 200 ppm Cl₂ media if

its potential is controlled between the passivation potential and the pitting potential. The technology is similar to that used for anodic protection, with a platinized anode and a reference electrode.

IV.6 Flow.

It is well-known in industry that stainless steel equipment is more likely to pit in stagnant than in flowing media, and that a modest degree of turbulence is highly beneficial. This is partly due to dislodging of deposits, including biofouling, but there is also a strong effect on bare surfaces. There are two somewhat different interpretations of this effect. One, rather naively, proposes that pits are literally washed out by the flowing solution. The other, more subtly, recognizes that the diffusion/migration-induced enrichment of ionic concentrations lies partly *outside* the pits in a low-velocity fluid, so if this material is washed away the ohmic resistance to the pit increases and the concentration gradient simultaneously steepens [25,65]. This has a strong repassivation effect, and at high fluid velocities guarantees that no pits make the transition from metastability to stability.

Few principles in corrosion are generally applicable, and flow effects are no exception. In brass condenser tubes exposed to seawater, high flow rates *induce* a form of pitting known as impingement attack [66]. The difference between this and the stainless steel situation just discussed may be that the copper alloy is not truly passive at very high mass transfer rates, and dissolution of Cu_2O and CuCl occurs (producing soluble CuCl_2^-). In this material, intermediate flow rates give the best corrosion resistance (not much help in a seawater condenser).

Not much is known about the effects of flow on aluminium alloy corrosion. Generally the rule with aluminium is *try not to get it wet!*

V. Exotic surface treatments and metastable alloys.

Ion implantation is the most widely investigated *advanced* method of improving stainless steels corrosion resistance [67-70]. Some of the results are impressive, though the applications are limited. Implanted species of interest include chromium, molybdenum, nitrogen, zirconium, tungsten, etc... There are interesting possibilities in surgical implants and other small-scale components. Two obvious drawbacks are that the ion implantation may not reach re-entrant defects or damaged inclusion interfaces, and that the affected layer is thin and easily penetrated by *metastable* pits. In the latter case, the presence of an inactive metallic layer over the growing pit may greatly increase its stability by retaining the pit environment [69].

Ion implantation is a sensible route to improvement of the corrosion properties of aluminium, since all the beneficial alloying elements one would like to use are insoluble in ingot-processed, or even sprayed and extruded, products. Very large increases in pitting potential have been demonstrated by adding elements such as

chromium, molybdenum and tantalum [71,72]. Recently a great deal of work has been done on co-sputtered metastable solid solutions such as Al-Cr, Al-Mo, Al-Ta and especially Al-W [73-77]. Some of these truly deserve to be called *stainless aluminium*. The challenge now is to achieve lesser but significant improvements in co-sprayed products or other rapidly solidified bulk materials.

VI. Further comments and conclusion.

In these lecture notes we have tried to give the broadest possible definition of *corrosion control* for passive metals and alloys. Perhaps the students expected headings such as *coatings*, *inhibitors*, and *cathodic protection*. These are inappropriate for localized corrosion of passive materials. We have used a different approach, centred on *variables* in the localized corrosion process. Each variable (chromium content.. chloride concentration.. presence of bacteria) can then be the basis of one or more methods of corrosion control. Some of these are trivial (add 30% chromium... remove chloride.. kill bacteria) but operationally impossible. Others are subtle and require a detailed knowledge of the literature, or even completely novel approaches. The goal is low-cost reliability, with the definition of reliability ranging from reflectivity in a building or artwork, to tissue compatibility in an implant, to lack of perforation in a container for toxic material.

Acknowledgements

The author has learned more about localized corrosion from his students' endeavours than from his own insights. Particular thanks are due to Drs H Ezuber and M I Suleiman.

References.

- [1] BERNHARDSSON S., in Duplex Stainless Steels 91, Edts. Charles J. and Bernhardsson S., vol. 1, Les Editions de Physique, Les Ulis (1991) p. 137.
- [2] NEWMAN R.C., SHAHRABI T., *Corros. Sci.*, **27** (1987) 827.
- [3] STOCKERT L., BÖHNI H., in Advances in Localized Corrosion, Edts. Isaacs H.S., Bertocci U., Kruger J. and Smialowska S., NACE, Houston (1990) p. 467.
- [4] STOCKERT L., BÖHNI H., *Materials Science Forum* **44/45** (1989) 313.
- [5] NEWMAN R.C., *Corrosion*, **41** (1985) 450.
- [6] OSOZAWA K., OKATO N., in Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys, Edts. Staehle R.W., Okada H., NACE, Houston (1976) p. 135.

- [7] EZUBER H., NEWMAN R.C., in *Critical Factors in Localized Corrosion*, Edts. Frankel G.S. and Newman R.C., Electrochemical Society, Pennington, NJ, USA (1992) p. 120.
- [8] BONNEFOIS B., SOULIGNAC P., CHARLES J., in ref. [1], p.469.
- [9] TSUJIKAWA S., SHINOHARA T., CHENGHAO LIANG, in *Stainless Steels 91*, Iron and Steel Institute of Japan, Tokyo (1991) p. 196.
- [10] STEWART J., WILLIAMS D.E., *Corros. Sci.* **33** (1992) 457.
- [11] BAROUX B., unpublished research.
- [12] GOOCH T.G., in ref. [1], p.325.
- [13] WELLS D.B., STEWART J., HERBERT A.W., SCOTT P.M., WILLIAMS D.E., *Corrosion* **45** (1989) 649.
- [14] ELLIS O.B., LA QUE F., *Corrosion* **7** (1951) 362.
- [15] OLDFIELD J.W., *Corrosion* **46** (1990) 574.
- [16] OLDFIELD J.W., SUTTON W.H., *Brit. Corros. J.* **13** (1978) 13; **13** (1978) 103, **15** (1980) 31.
- [17] SHARLAND S.M., *Corros. Sci.* **33** (1992) 183.
- [18] SATO N., *Corros. Sci.* **27** (1987) 421.
- [19] SULEIMAN M., RAGAULT I., NEWMAN R.C., *Corros. Sci.* (submitted).
- [20] TATNALL R.E., *Mat. Perform.* **20** (1981) 32.
- [21] NEWMAN R.C., WEBSTER B.J., KELLY R.G., *ISIJ International* **31** (1991) 201.
- [22] BRENNENSTUHL A.M., GENDRON T.S., CLELAND R., in *Advances in Corrosion and Protection Proc. of UMIST conference*, (1992).
- [23] DEXTER S.C., GAO G.Y., *Corrosion* **44** (1988) 717.
- [24] MOTODA S., SUZUKI Y., SHINOHARA T., TSUJIKAWA S., *Corros. Sci.* **31** (1990) 515
- [25] WILLIAMS D.E., STEWART J., BALKWILL P.H., in ref. [7], p.36.
- [26] WILLIAMS D.E., WESTCOTT C., FLEISCHMANN M., *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 1804; **132** (1985) 1796.
- [27] BALKWILL P.H., FLEISCHMANN M., WESTCOTT C., WILLIAMS D.E., in ref. [4], p.289.
- [28] BALKWILL P.H., STEWART J., WELLS D.B., WESTCOTT C., WILLIAMS D.E., in *Corrosion Science and Engineering: Marcel Pourbaix 85th Birthday Symposium*, Edts. Rapp R.A., Gokcen N.A., Pourbaix A., CEBELCOR, Brussels (1989) p. 295.
- [29] ISAACS H.S., KISSEL G., *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1628.
- [30] CAMPBELL H.S., *J. Appl. Chem.* **4** (1954) 633.
- [31] CAMPBELL H.S., *Proc. of the U.R. Evans Conference on Localized Corrosion* (Williamsburg 1971) NACE, Houston (1974) p. 625.
- [32] KATO C., PICKERING H.W., CASTLE J.E., *J. Electrochem. Soc.* **131** (1984) 1225.
- [33] SCHIFFRIN D.J., DE SANCHEZ S.R., *Corrosion* **41** (1985) 31.

- [34] THOMPSON C.B., GARNER A., in Proc. of the 9th International Conference on Metallic Corrosion Toronto, (1984) vol. 3, NRC, Ottawa (1984) p. 62.
- [35] MIYASAKA A., DENPO K., OGAWA H., Environmental Aspects of SCC of High Alloys in Sour Environments, Corrosion/88, paper no. 70, NACE, Houston (1988).
- [36] POURBAIX M., in Electrochemical and Optical Techniques for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion, Edts. Ferreira M.G.S. and Melendres C.A., Kluwer, Dordrecht (1991) p. 1.
- [37] GALVELE J.R., *J. Electrochem. Soc.* **123** (1976) 464.
- [38] NEWMAN R.C., AJJAWI, M.A.A., EZUBER H., TURGOOSE S., *Corros. Sci.* **28** (1988) 471.
- [39] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Pitting Corrosion of Metals, NACE, Houston (1986).
- [40] MATSUDA M., UHLIG H.H., *J. Electrochem. Soc.* **111** (1964) 156.
- [41] LECKIE H.P., UHLIG H.H., *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 1261.
- [42] NEWMAN R.C., AJJAWI M.A.A., *Corros. Sci.* **26** (1986) 1057.
- [43] SCHWABE K., LE DANG ANK, *Zasch. Metall.* **9** (1973) 541 [quoted in ref. [39], p. 287].
- [44] GRAVANO S.M., GALVELE J.R., *Corros. Sci.* **24** (1984) 517.
- [45] ROZENFELD I.L., DANILOV I.S., *Corros. Sci.* **7** (1967) 129.
- [46] Handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition, p. D-168, CRC, Boca Raton, USA (1986).
- [47] Ref. [39], p.319.
- [48] NEWMAN R.C., EZUBER H., BETTS A.J., Electrochemical Kinetics within Localized Corrosion Cavities, in ref. [4], p.247.
- [49] NEWMAN R.C., BETTS A.J., in ref. [3], p.271.
- [50] OUDAR J., MARCUS P., *Appl. Surf. Sci.* **3** (1979) 48.
- [51] MARCUS P., PROTOPOPOFF E., *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 2709.
- [52] NEWMAN R.C., ISAACS H.S., ALMAN B., *Corrosion* **38** (1982) 261.
- [53] GARNER A., *Corrosion* **41** (1985) 587.
- [54] NEWMAN R.C., *Corrosion* **41** (1985) 450.
- [55] NEWMAN R.C., WONG W.P., GARNER A., *Corrosion* **42** (1986) 489.
- [56] NEWMAN R.C., WONG W.P., EZUBER H., GARNER A., *Corrosion* **45** (1989) 282.
- [57] MARCUS P., *C.R. Acad. Sci., Paris* **305** (1987) 675.
- [58] NEWMAN R.C., *Corros. Sci.* **25** (1985) 341.
- [59] ELBIACHE A., MARCUS P., *Corros. Sci.* **33** (1992) 261.
- [60] WEARING J., GARNER A., Pulp and Paper Research Institute of Canada, unpublished research.
- [61] NEWMAN R.C., LIEW K.H., *Corrosion* **43** (1987) 58.

- [62] ASTM G48 : Standard test methods for pitting and crevice corrosion resistance of stainless steels and related alloys by the use of ferric chloride solution, Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials.
- [63] QVARFORT R., *Corros. Sci.* 28 (1988) 135.
- [64] FONTANA M.G., Corrosion Engineering, p.43, 3rd Ed., McGraw-Hill, New York (1986).
- [65] HARB J.N., ALKIRE R.C., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 3568.
- [66] BENGOUGH G.D., MAY R., *J. Inst. Met.* 32 (1924) 81.
- [67] DURET-THUAL C., CHABROL C., DEVAUX R., DE BECDELIEVRE A.M., in ref. [7], p.340.
- [68] ASHWORTH V., GRANT W.A., PROCTER R.P.M., WELLINGTON T.C., *Corros. Sci.* 16 (1976) 393.
- [69] IVES M.B., AKANO U.G., LU Y.C., GUO R., SRIVASTAVA S.C., *Corros. Sci.* 31 (1990) 367.
- [70] BASZKIEWICZ J., KAMINSKI M., PODGORSKI A., JAGIELSKI J., GAWLIK G., *Corros. Sci.* 33 (1992) 815.
- [71] NATISHAN P.M., McCAFFERTY E., HUBLER G.K., *J. Electrochem. Soc.* 135 (1988) 321.
- [72] McCAFFERTY E., NATISHAN P.M., in ref. [7], p.299.
- [73] MOSHIER W.C., DAVIS G.D., AHEARN J.S., HOUGH H.F., *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2677.
- [74] FRANKEL G.S., RUSSAK M.A., JAHNES C.V., MIRZAMAANI M., BRUSIC V.A., *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1243.
- [75] SHAW B.A., DAVIS G.D., FRITZ T.L., REES B.J., MOSHIER W.C., in ref. [7], p.323.
- [76] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., *Corros. Sci.* 33 (1992) 1193.
- [77] YOSHIOKA H., HABAZAKI H., KAWASHIMA A., ASAMI K., HASHIMOTO K., *Corros. Sci.* 33 (1992) 425.

Moyens d'étude au laboratoire

Y. Roques

I. Introduction.

Les études de corrosion ont pour but, de façon générale, de déterminer quantitativement la dégradation d'un matériau au cours du temps. La méthode la plus ancienne, mais aussi la plus sûre, est la détermination de la perte de masse. Les techniques actuelles de dosage des éléments en solution (spectrophotométries) constituent une approche parallèle. Elles ont l'avantage d'une grande sensibilité (ppb) mais ne renseignent pas pour autant sur le type de corrosion et la morphologie de l'attaque.

Les phénomènes de corrosion en phase liquide (aqueuse ou organique) sont essentiellement de nature électrochimique. De ce fait, de nombreuses techniques de ce type ont été développées. La corrosion localisée est souvent difficile à contrôler dans l'espace et dans le temps. Ceci implique des dispositifs expérimentaux particuliers pour provoquer le type de corrosion étudié (crevasses par exemple) ou pour éviter d'avoir en présence simultanément deux types de corrosion (piqûres et crevasses).

La difficulté est de disposer au laboratoire de conditions expérimentales aussi représentatives que possible des conditions pratiques d'utilisation des matériaux.

Les techniques électrochimiques sont particulièrement bien adaptées à l'étude des phénomènes variables au cours du temps (enregistrement du potentiel ou du courant). Il est possible d'effectuer des mesures stationnaires ou transitoires. Actuellement, les limitations sont moins dues au matériel qu'aux connaissances des processus mis en jeu, c'est-à-dire à l'interprétation des mesures.

L'examen de la littérature révèle que, jusqu'aux années 80, la majeure partie des auteurs considérait le phénomène de corrosion localisée comme *déterministe*. En fait, il apparaît qu'il s'agit le plus souvent d'événements rares présentant un *caractère aléatoire*. Les méthodes électrochimiques et celles de traitement des signaux sont tout à fait adaptées pour prendre en compte ces aspects du problème.

Une lacune, inhérente aux techniques électrochimiques, est qu'elles ne fournissent pas d'information dans l'espace. Ceci ne peut être obtenu que par un examen de la surface. Ainsi, la microscopie optique a-t-elle été utilisée de longue date pour caractériser le type d'attaque, la morphologie des piqûres ... Actuellement il existe un nombre très élevé de techniques d'analyse de surface ; généralement, elles sont pratiquées sous ultra-vide et concernent surtout l'étude de la composition des couches protectrices. Ce chapitre est limité, volontairement,

à la présentation de quelques techniques récentes utilisées pour l'étude de la corrosion localisée.

Les méthodes électrochimiques sont couramment développées au laboratoire car elles constituent, non seulement des méthodes de mesure mais aussi le moyen d'accélérer les phénomènes par rapport aux évolutions naturelles des matériaux. Leur mise en oeuvre nécessite la définition des conditions expérimentales selon le type de corrosion étudié.

II. Dispositifs expérimentaux.

II.1 Généralités.

La réalisation de dispositifs expérimentaux (cellules électrochimiques) conditionne la validité des résultats obtenus. Les corrosions localisées par piqûres ou par crevasses ont des origines différentes mais des modes de propagations semblables. L'existence de l'un ou l'autre de ces types de corrosion est fortement conditionnée par la géométrie de la cellule électrochimique utilisée.

La corrosion par piqûres intervient en des sites aléatoires (défauts de structure, inclusions) mais répartis uniformément si l'on se limite à un examen macroscopique (échantillons de 1 cm de diamètre).

La corrosion par crevasses sur un métal passivable intervient en raison de l'existence de zones confinées. Les échanges de matière avec la solution environnante sont faibles.

Les dispositifs expérimentaux, au laboratoire, visent à reproduire les conditions rencontrées dans la pratique : proximité de joints, de raccordements De ce fait, les montages proposés sont très divers. D'une façon générale, il s'agit d'imposer au niveau de l'échantillon une couche d'électrolyte de géométrie et d'épaisseur contrôlée.

Un exemple de dispositif est donné sur la figure 1 d'après [1] : une lentille de verre (j) est appliquée sur l'échantillon à l'aide d'un poids. La zone occluse (d'épaisseur variable) est reproductible et l'on peut déterminer dans celle-ci des paramètres physico-chimiques : pH, concentration en ions Cl^- ...

Dans le cas des études de corrosion par piqûres, il faut éviter au contraire toute zone occluse. Il n'existe pas de cellule standardisée. En fait, selon la sensibilité du matériau, on peut adopter un dispositif très simple (échantillon immergé dans une résine) ou faire appel à des techniques plus complexes de masquage [2] par pulvérisation d'une substance inerte en faible épaisseur (silice ...).

Un autre moyen efficace [3] est présenté sur la figure 2. La formation de crevasses à proximité du joint d'étanchéité est évitée par diminution de la teneur en chlorure par injection d'eau en faible quantité.

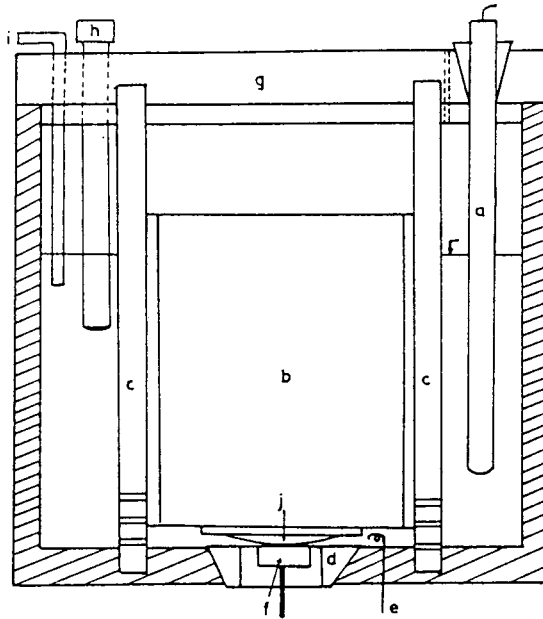


Figure 1 . Cellule d'étude de la corrosion cavernueuse a) électrode de référence b) poids c) guide d) cône PTFE e) contre-électrode f) électrode de travail h) électrode de mesure de pH... (d'après [1])

Les règles générales de conception des cellules électrochimiques doivent être respectées pour éviter toute distribution non uniforme des lignes de potentiel (cellules et contre-électrode de grandes dimensions...).

Les électrodes de référence doivent être situées à proximité maximale de la surface des échantillons pour diminuer les effets de chute ohmique (utilisation d'un capillaire de Haber-Luggin) et ne doivent pas modifier de façon significative la concentration ionique en ion agressif (Cl^-) qui pourrait favoriser la corrosion localisée. Les problèmes spécifiques liés aux électrodes de référence en milieu aqueux, non aqueux et sels fondus sont abordés dans l'ouvrage de Ives <1>.

Pour des études de corrosion-abrasion, il est nécessaire d'imposer l'écoulement du fluide chargé de particules. Il s'agit souvent d'un jet orienté perpendiculairement à l'échantillon ou de dispositifs où l'écoulement hydrodynamique est mieux défini (Fig. 3) d'après Lotz [4]. Il est possible également d'utiliser une électrode tournante [5].

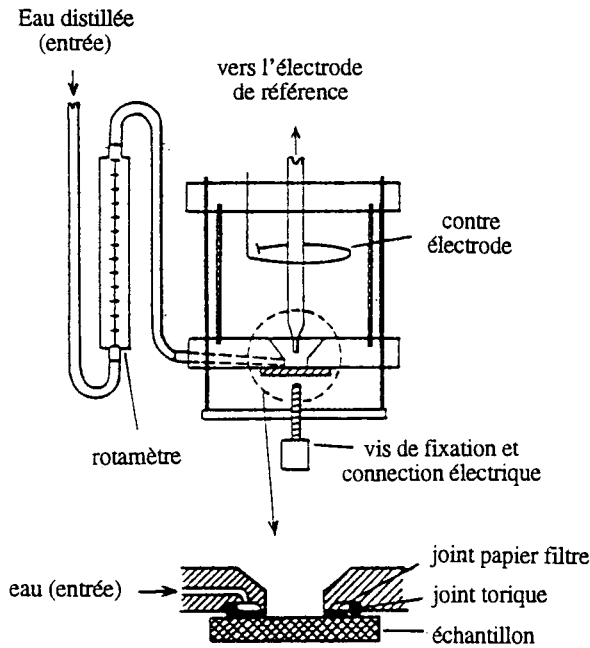


Figure 2. Cellule d'étude de la corrosion par piqûres évitant la corrosion par crevasses. (d'après [3])

II.2 Instrumentation.

Le matériel électronique dont on dispose actuellement est très performant. Les voltmètres électroniques les plus courants présentent une impédance d'entrée très élevée, ce qui permet aisément de mesurer l'évolution d'un potentiel de corrosion ou de tracer des courbes de polarisation sans modifier le potentiel de l'électrode de référence.

Les potentiostats bénéficient largement des progrès dans les domaines de l'électronique et de l'informatique. Les critères de choix sont la tension maximale (ce paramètre est critique seulement en milieu peu conducteur) et l'intensité maximale. Dans le cas de la corrosion cavernueuse ou par piqûres en phase de propagation, des valeurs élevées de l'intensité du courant sont atteintes (1 A/cm^2 sur les zones actives). Le temps de réponse des potentiostats est à considérer essentiellement pour les méthodes transitoires (impédance électrochimique).

La gestion des essais, le traitement des données et leur stockage sont facilités par l'association des potentiostats et des ordinateurs. La facilité apparente d'utilisation ne doit pas diminuer l'attention portée à la vérification de la validité des mesures (problèmes de stabilité, bruits, signaux parasites ...).

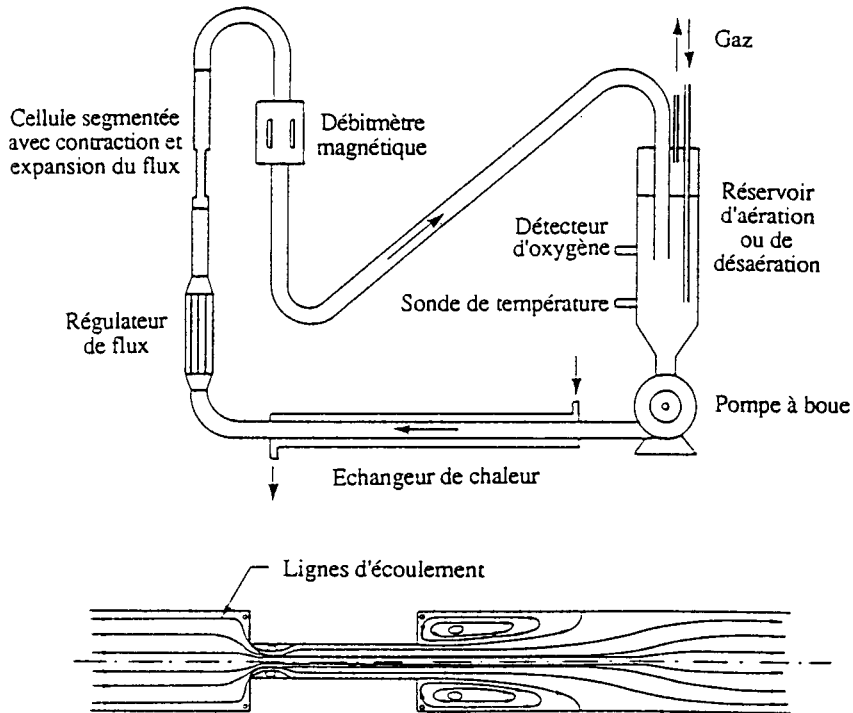


Figure 3. Ensemble de mesure de la corrosion-érosion - Structure du flux dans la veine liquide. (d'après [4])

III. Mesures électrochimiques.

Le comportement des matériaux en corrosion localisée est régi par les lois générales de l'électrochimie (couplage de réactions sur les sites cathodiques et anodiques) et du transport de matière. En fait, le problème est très complexe et la validité des mesures n'est assurée que si l'on a une connaissance assez précise des phénomènes étudiés.

Dans l'ouvrage de revue bibliographique de Szklarska-Smialowska <2> il n'est pratiquement pas fait mention du caractère aléatoire de la corrosion par piqûres et actuellement peu d'auteurs prennent en compte cet aspect lors des études de corrosion par crevasses, si ce n'est dans des publications récentes [5].

Il ne s'agit pas d'une mode mais d'une adaptation des méthodes à la nature même des processus mis en jeu. En conséquence, on peut classer les méthodes d'étude de la corrosion localisée en méthodes "*classiques*" et méthodes "*statistiques*".

III.1 Méthodes électrochimiques classiques.

Ces méthodes, utilisées depuis longtemps au laboratoire, constituent un outil essentiel pour effectuer un classement des matériaux et des milieux corrosifs. Leurs limites proviennent de l'interprétation des mesures c'est-à-dire, en fait, de la connaissance des processus mis en jeu.

D'une façon générale, il s'agit d'analyser les relations courant-tension. Un cas particulièrement simple, sur le plan expérimental, consiste à noter l'évolution du potentiel de corrosion ($i = 0$) en fonction du temps. La valeur de ce potentiel est la résultante des réactions cathodiques et anodiques à la surface. Une dépassivation d'une surface passive, en présence de chlorure par exemple ou d'une modification locale de pH, se traduit par une variation facilement mesurable

Une illustration dans le domaine de la corrosion bactérienne [6] est présentée sur la figure 4.

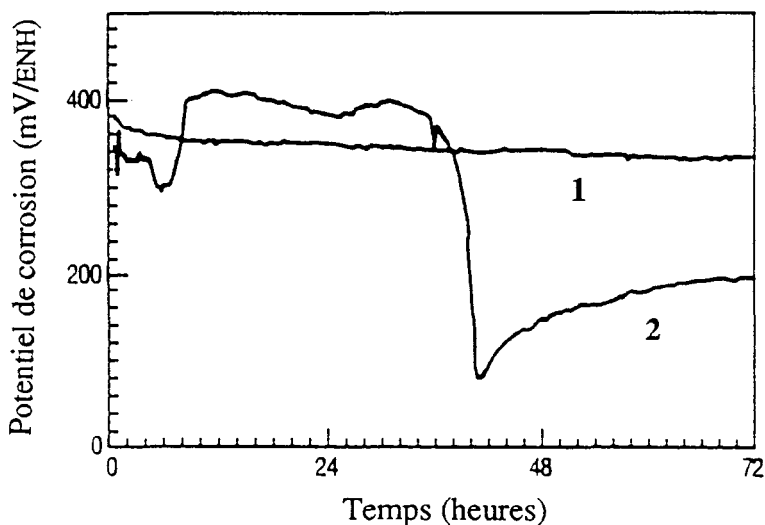


Figure 4. Variation du potentiel de corrosion avec le temps pour un alliage AISI 304
1) sans 2) avec milieu bactérien. (d'après [6])

Le tracé des courbes de polarisation, du potentiel de repos vers les valeurs anodiques, donne des informations sur la hauteur du pic d'activité, sur le courant de passivité et sur la zone de transpassivité. La comparaison de différentes courbes [7], selon la teneur en chrome d'une série d'aciers Fe-Cr-Ni en milieu sulfurique, traduit la sensibilisation à la corrosion intergranulaire (Fig. 5).

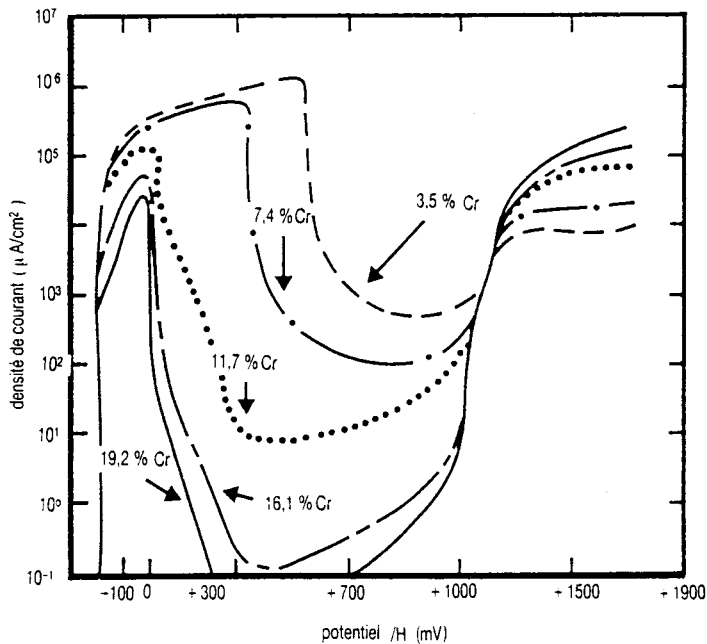


Figure 5. Mesure de la sensibilité à la corrosion intergranulaire : exemple de l'influence du chrome en milieu H_2SO_4 1 M à 90°C (d'après [7])

La technique EPR (electrochemical potentiokinetic reactivation) consiste à tracer une courbe à potentiel décroissant à partir du domaine passif et à mesurer la quantité de courant sous le pic d'activité. On obtient ainsi une mesure quantitative de la sensibilité à la corrosion intergranulaire [8,9].

Dans le cas de la corrosion par piqûres, on détermine sur une courbe de polarisation :

- le potentiel d'amorçage des piqûres E_p
- le potentiel de repassivation des piqûres E_{rp} , en traçant une courbe retour (balayage vers la zone cathodique) après obtention des piqûres.

Ainsi, un échantillon dont le potentiel E est inférieur à E_{rp} ne peut subir d'attaque par piqûre. Si une piqûre existait, elle se repassiverait. Ceci est vérifié en rayant une surface (dépassivation mécanique) et en mesurant la décroissance du courant au cours du temps.

- Un échantillon vérifiant $E > E_{rp}$ peut être l'objet d'une corrosion par piqûres si l'on attend suffisamment longtemps.-
- A potentiel élevé, supérieur à E_p , les piqûres apparaissent très rapidement.

Les études anciennes considéraient le potentiel E_p comme reproductible. En fait, ce potentiel, dans la majeure partie des cas, est aléatoire : il dépend du temps d'attente des événements (les piqûres).

Depuis les années 80, la plupart des auteurs prennent en compte ce facteur. Ainsi, ont été développées des techniques statistiques d'analyse de la corrosion par piqûres.

III. 2 Méthodes statistiques.

Le caractère aléatoire de la corrosion localisée apparaît si l'on mesure les évolutions du potentiel de corrosion au cours du temps. Dans une étude récente, Hashimoto et coll.[10] ont relié ce type de variation à la fréquence de germination des piqûres. (Fig. 6).

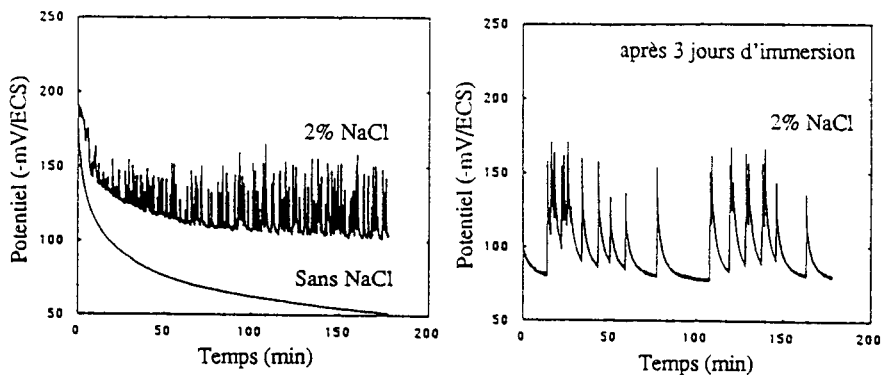


Figure 6. Fluctuations du potentiel de corrosion du fer pur en milieu sans et avec 2% de NaCl en présence de NaNO_2 . (d'après [10])

Gabrielli et coll. [11] ont présenté en 1990 un article de revue sur les aspects probabilistes de la corrosion localisée. On peut classer les différentes techniques en deux catégories :

- Les unes ont pour but de déterminer l'apparition de la première piqûre. Ceci est obtenu en imposant le potentiel de l'échantillon à une valeur élevée. Le nombre d'essais est répété pour effectuer un traitement statistique, d'où le qualificatif de "multipiqûre" attribué à ce type de technique.
- Les autres concernent l'ensemble des piqûres mais à bas potentiel imposé. Il s'agit en fait de prépiqûres. Les résultats sont examinés par analyse spectrale.

III.2.1 Méthode multipiqûre.

L'apparition de la première piqûre est décelée par l'augmentation brutale du courant au dessus du palier de passivité. Des dispositifs expérimentaux permettent d'effectuer des mesures sur 10 échantillons simultanément (Fig. 7). Les grandeurs considérées sont, soit le temps d'amorçage en mode de polarisation potentiostatique, soit le potentiel en mode potentiocinétique.

L'influence de l'épaisseur des films de passivité, mesurée par coulométrie et ellipsométrie, sur la sensibilité à la corrosion par piqûres est mise en évidence [12].

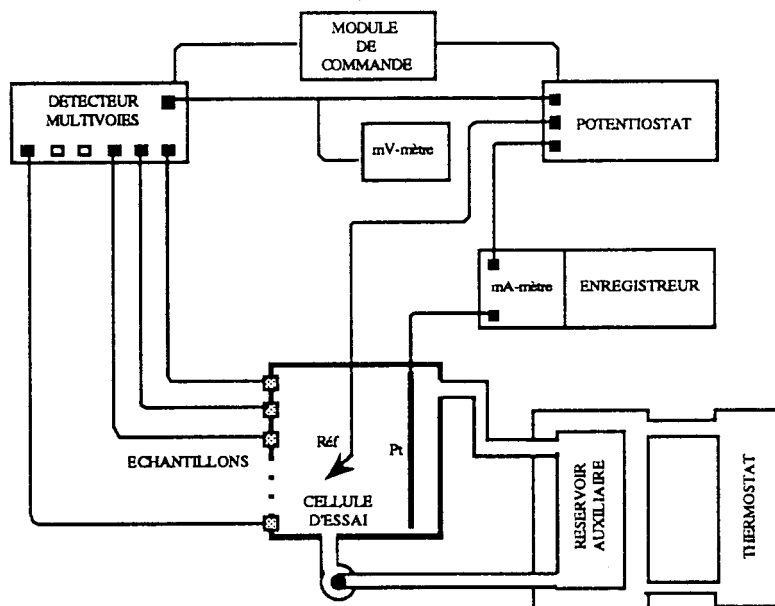


Figure 7. Dispositif de mesure multipièze.

Différents modes opératoires sont utilisés : incrément de potentiel ou balayage à vitesse constante [13], incrément de concentration en agent agressif, augmentation de température [14].

III.2.2 Méthodes transitoires.

L'enregistrement du courant à potentiel imposé peu élevé (proche du potentiel de repassivation) traduit l'existence de "prépiques" de faible dimension. Il y a dissolution locale du métal et repassivation. Ces événements apparaissent aléatoirement au cours du temps en des positions aléatoires à la surface de l'échantillon. L'intégration du courant par rapport au temps suppose une zone attaquée de l'ordre de $0,2 \mu\text{m}$ [15].

En complément d'une analyse individuelle des transitions de courant, il est possible d'examiner des caractéristiques globales en estimant la moyenne et l'écart-type.

L'information concernant la répartition dans le temps des événements est donnée par le spectre de bruit [16]. Gabrielli [17] a présenté une application de la dépassivation par érosion (Fig.8). Cette technique est délicate à pratiquer car il faut différencier le bruit dû à l'instrumentation de celui dû au phénomène étudié.

Les méthodes d'impédance électrochimique sont largement employées en corrosion. Dans le cas particulier de la corrosion localisée par piqûres, les difficultés de mise en oeuvre proviennent du caractère aléatoire de l'amorçage et surtout de l'absence d'état stationnaire lors de la propagation des piqûres. Oltra et coll. [18] ont montré le changement de diagramme lorsqu'une piqûre unique apparaît.

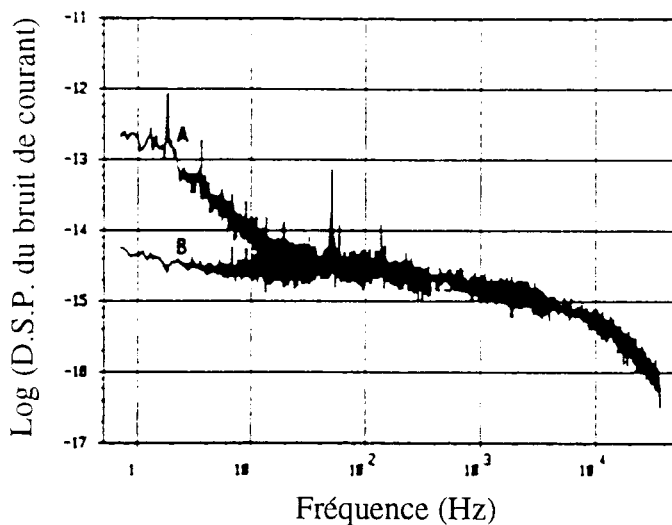


Figure 8. Spectre de puissance des fluctuations de courant pour du fer en milieu Cl^- 3.10^{-3} M. (d'après [17])

IV. Mesures locales de potentiel.

Pour déterminer les mécanismes de la corrosion localisée par piqûres et par crevasses, il est nécessaire d'effectuer des mesures de potentiel, de pH, de concentration dans la zone de dissolution active. A cet effet Valdes [19] a proposé un dispositif expérimental. Une crevasse est formée artificiellement ($10 \times 5 \times 0,5$ mm) et le potentiel est mesuré localement à l'aide d'une microélectrode de référence placée dans la crevasse. On obtient ainsi le profil du potentiel le long des parois de la crevasse. L'observation visuelle simultanée de la crevasse à travers une paroi en plexiglass permet d'établir une corrélation entre les zones de dissolution active, les zones passives et les valeurs du potentiel. Selon les conditions expérimentales, toute la paroi de la crevasse n'est pas active. Pickering [20] a montré, par cette technique, que la dissolution intervient si le potentiel dans la crevasse est inférieur au potentiel de Flade.

Dans le cas de la corrosion par piqûres, de telles mesures sont impossibles mais l'on peut penser que des mécanismes similaires interviennent.

V. Analyses de surface.

Les méthodes d'analyse de surface applicables au cas particulier de la corrosion localisée sont en nombre limité, surtout si l'on désire opérer *in situ*. Quelques exemples de techniques récentes sont présentés ci-dessous.

V.1 Méthodes électrochimiques d'analyse de surface.

Les méthodes électrochimiques classiques donnent une réponse qui résulte de l'ensemble des événements apparus sur un échantillon. Pour obtenir des informations locales, Tsuru [21] a proposé le dispositif de la figure 9. Une micro-électrode de référence à pointe capillaire est déplacée mécaniquement à une distance faible (0,3 mm) de l'échantillon. On peut obtenir ainsi le profil de potentiel de la surface.

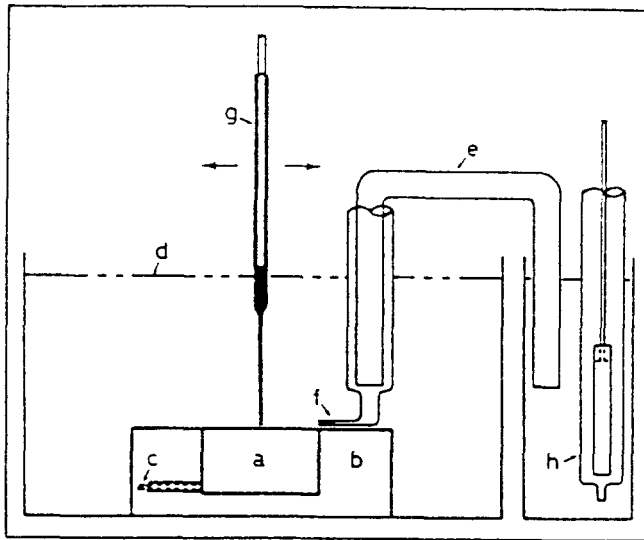


Figure 9. Dispositif expérimental de mesure du profil de potentiel.- a) échantillon. b) résine plastique. c) fil de plomb. d) électrolyte. e) pont salin. f) capillaire de Luggin. g) micro-électrode. h) électrode de référence. (d'après [21])

Pour s'affranchir du bruit et obtenir une meilleure résolution, Isaacs [22,23] a proposé d'utiliser une microélectrode de platine vibrante associée à une électrode de référence. On mesure alors la chute ohmique sur tous les points de la surface. Le signal est mesuré à l'aide d'un amplificateur à contrôle de phase et traité par un micro-ordinateur. Ce dernier gère également le déplacement en x, y à la surface de l'échantillon à l'aide de moteurs pas à pas. La résolution latérale obtenue est de 0,1 mm.

Un exemple des images obtenues est présenté sur la figure 10. Des zones de dissolution active correspondant à des piqûres sont mises en évidence. Au cours du temps, il y a repassivation et d'autres zones sont l'objet d'une attaque. Ceci montre le caractère dynamique de la corrosion par piqûres et la compétition entre les phénomènes de passivation et de dépassivation. Cette méthode est adaptée en particulier à l'étude de la corrosion localisée en présence de bactéries [23].

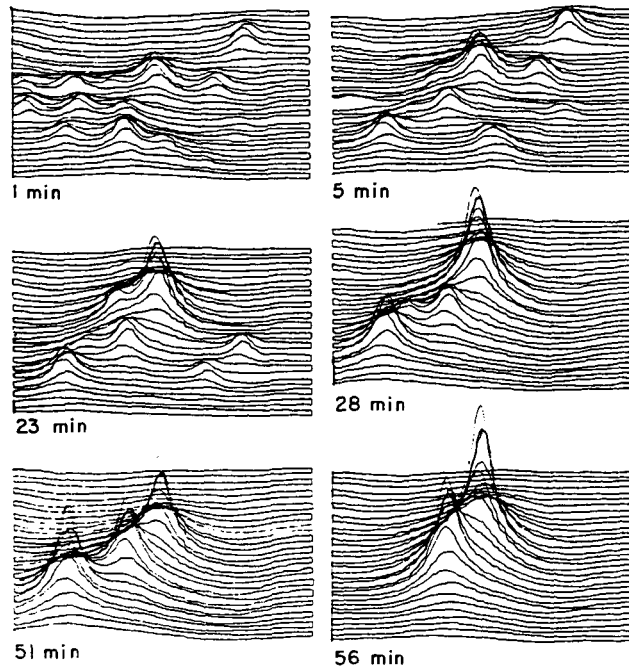


Figure 10. Variations de la densité de courant sur une surface d'alliage Type AISI 304 en solution de chlorure ferrique montrant le changement du nombre de piqûres actives avec le temps et l'augmentation du courant provenant des piqûres actives. (d'après [22])

V.2 Analyse d'images numérisées.

La méthode statistique de mesure "multipiqûre" nécessite un grand nombre d'échantillons (30 à 100) pour déterminer une valeur moyenne des temps ou des potentiels d'amorçage des piqûres.

Une méthode d'étude de la corrosion par piqûres en analysant l'image numérisée d'une surface en cours de corrosion a été développée [24]. La technique consiste à enregistrer au cours du temps, à l'aide d'une caméra couplée à un micro-ordinateur, l'image *in situ* de l'échantillon où se produit la corrosion localisée (en des points aléatoires et à des instants aléatoires). Le logiciel spécifique développé permet, d'une part, l'acquisition d'une image toutes les 3 secondes et, d'autre part, le traitement des images. Sur chacune d'elles on détermine pour chaque piqûre : le temps d'amorçage, la surface apparente dans le plan de l'échantillon, la position, le périmètre, l'indice de circularité. Ces informations sont utilisées pour établir une discrimination entre les piqûres réelles et des rayures ou des impuretés de la solution.

Les résultats obtenus pour un acier de type AISI 304 en milieu chloruré montrent l'indépendance des événements, le caractère poissonnien de l'amorçage des piqûres dans l'espace et dans le temps. Le principe de la mesure conduit à la

détermination de la cinétique de croissance de piqûres individuelles. Des études effectuées sur l'acier AISI 304 montrent l'influence de l'implantation ionique de molybdène [25]) et de l'inhibition de la corrosion par piqûres en présence de molybdates en solution [26]).

V.3 Profilométrie optique à haute résolution.

L'analyse quantitative de surfaces de formes complexes attaquées par érosion ou par piqûres est difficile avec les moyens conventionnels d'analyse (détérioration de la surface par un stylet de mesure mécanique). Grâce à une méthode optique, donc sans contact physique avec l'échantillon, il est possible d'effectuer une profilométrie tridimensionnelle.

La technique utilisée repose sur le principe de la détection de phase par interférométrie (Fig. 11). Un mini-interféromètre de Mirau (ou de Michelson) permet de comparer la lumière réfléchie par la surface à analyser à celle d'une

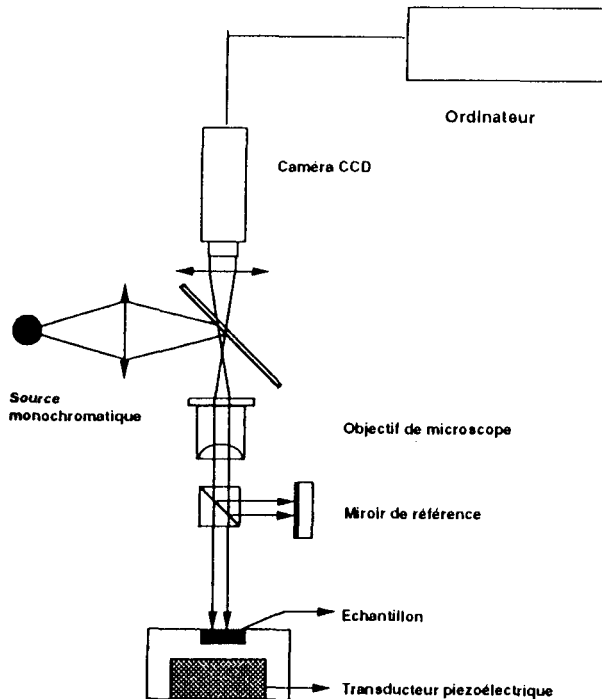


Figure 11. Dispositif de microscopie interférométrique.

surface de référence. Le phénomène d'interférence qui en résulte est enregistré par une caméra CCD (512 x 512 pixels). Le signal vidéo est numérisé et adressé à une carte mémoire. L'interféromètre est monté sur un quartz piézo-électrique qui, commandé par le calculateur, se déplace à quatre positions définies. Un algorithme traduit les variations d'intensité lumineuse en variations de hauteur.

La très haute résolution du système (1 nm) et sa rapidité de traitement (30 s. par image) en font un outil très performant.

La méthode est applicable à l'étude de la cavitation érosion [27]. Kragt et coll [28] ont étudié les phases initiales de la propagation d'une piqûre sur du fer pur.

Cette technique pour l'étude de la corrosion localisée est en développement [29]. Les phases initiales de l'attaque (prépiqûres) peuvent être mises en évidence. Un exemple de corrosion d'un acier AISI 304 immergé 38 heures dans NaCl 0,5 M est présenté sur la figure 12. Les zones attaquées sont représentées en relief inversé sous forme de pics. Il faut porter une attention particulière au rapport des échelles de représentation en profondeur et horizontalement (# 200). En fait, il s'agit de piqûres peu profondes qui sont à relier aux fluctuations de potentiel mesurées par les méthodes transitoires.

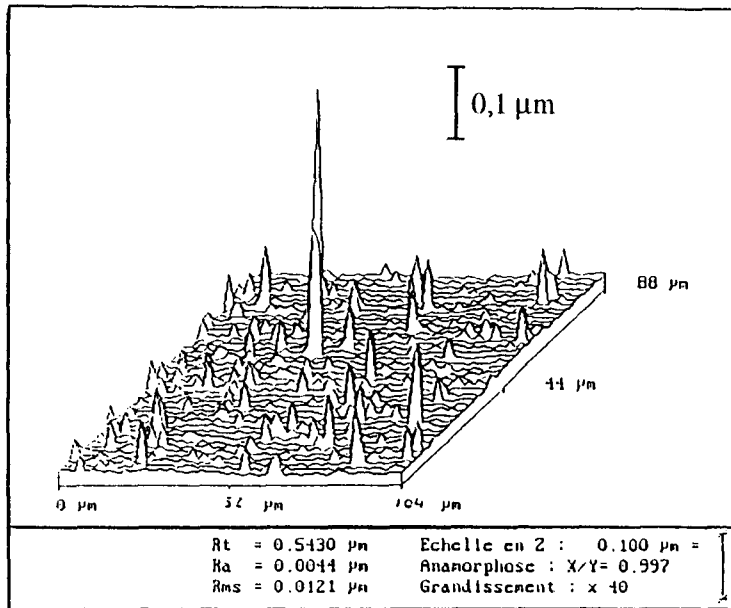


Figure 12. Profil (inversé) d'une surface d'acier Type 304 AISI immergé 38 h. dans NaCl 0,5 M.

L'intérêt de cette technique, outre la résolution élevée en profondeur, concerne la possibilité d'effectuer des déterminations sur chacune des piqûres d'un même échantillon. De plus, c'est une mesure géométrique ; les images traitées sont des images de phase et non d'intensité, ce qui permet de s'affranchir de l'influence de variations du pouvoir réflecteur des surfaces. Cette approche est complémentaire des techniques électrochimiques de formation d'images donnant des renseignements sur l'activité locale.

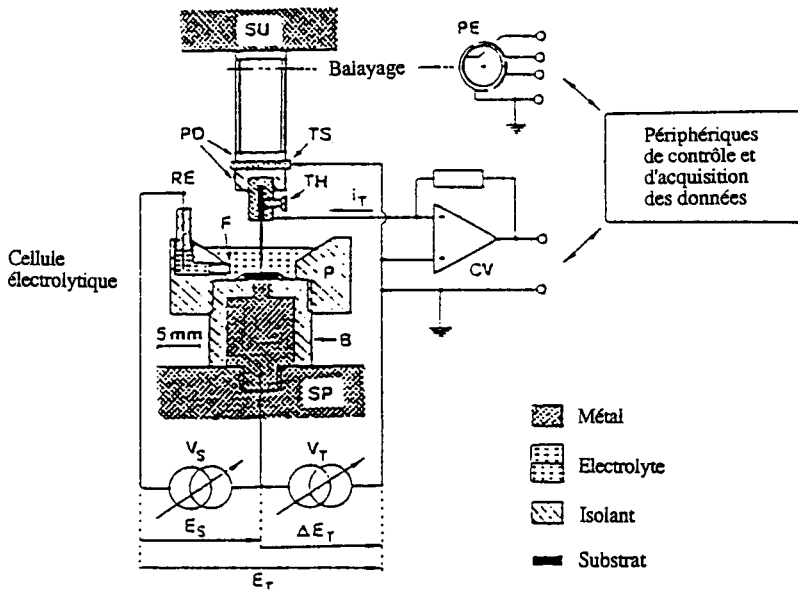


Figure 13. Dispositif de microscopie à balayage à effet tunnel : vue schématique du balayage piézo-électrique, de la cellule électrolytique et du circuit de contrôle du potentiel. (d'après [31])

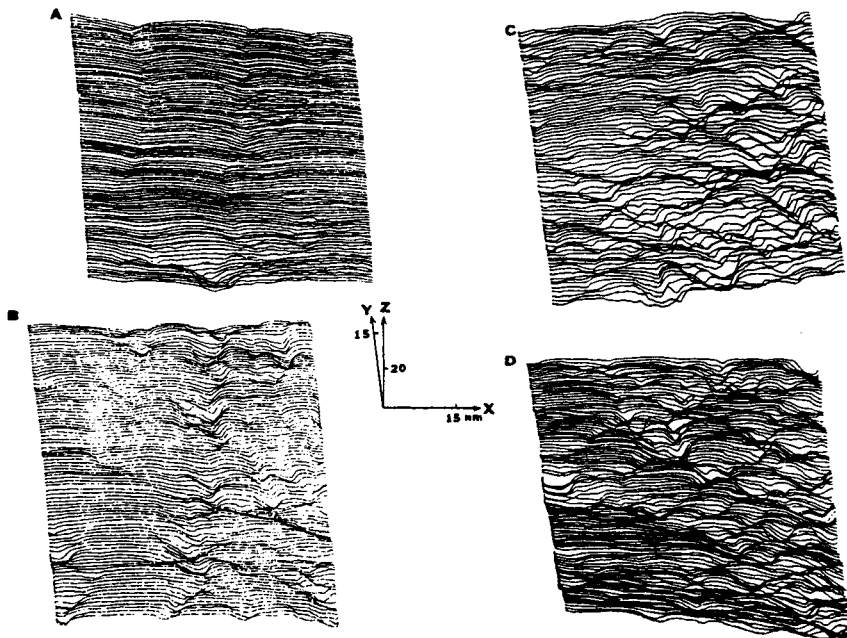


Figure 14 Images par microscopie à balayage à effet tunnel d'un alliage AISI 304L en solution 0,2 M Na_2SO_4 , 0,2 M NaCl et 0,2 M acétate de sodium. Temps d'immersion : A) 1 ; B) 2 ; C) 5 ; D) 17 h. (d'après [32])

V.4 Microscopie à balayage à effet tunnel.

De nouvelles techniques de microscopie à haute résolution ont vu le jour ces dernières années : microscopie à balayage à effet tunnel [30] et à force atomique.

Le principe de mesure repose sur la détermination de la position d'une pointe qui maintient un courant tunnel constant, lors du balayage de la surface.

La résolution obtenue est au niveau atomique. L'intérêt de ces techniques, dans le domaine de la corrosion, réside dans la possibilité de les utiliser *in situ* [31] dans un électrolyte où les conditions électrochimiques sont imposées (Fig. 13).

Une illustration des résultats obtenus par Fan et coll. [32] sur un acier AISI 304L en milieu chloruré est présentée sur la figure 14. On constate au cours du temps une augmentation de la rugosité de surface.

VI. Conclusion.

Les méthodes classiques électrochimiques constituent un moyen efficace de préciser les conditions de corrosion localisée. Une attention particulière doit être portée à la signification des grandeurs mesurées. On conçoit alors l'intérêt des études fondamentales pour une critique constructive et la justification des méthodes d'investigation. Le développement très important de nouvelles techniques d'analyse de surface ouvre un champ d'investigation très large dans un domaine où les mécanismes sont encore méconnus, en raison du caractère aléatoire dans l'espace et dans le temps de la corrosion localisée.

Références d'ouvrages généraux

- <1> IVES D.J.G., JANZ G.J., Reference electrodes- Theory and Practice, Academic Press, New-York, (1961).
- <2> SZKLARSKA - SMIALOWSKA S., Pitting corrosion of metals, NACE, Houston TX, (1986).

Références d'articles

- [1] SIMISON S.N., DE SANCHEZ S.R., SCHIFFIN D.J., *Corrosion*, **45** (1989) 967.
- [2] FRANKEL G.S., JAHNES C.V., RUSSAK M.A., *Corrosion*, **45** (1989) 630
- [3] QVARFORT R., *Corros. Sci.*, **28** (1988) 135
- [4] LOTZ U. POSTLETHWAITE J., *Corros. Sci.*, (1990) 95
- [5] DE SANCHEZ S.R., SCHIFFIN D.J., *Corros. Sci.*, **28** (1988) 141
- [6] MANSFELD F., LITTLE B., *Corros. Sci.*, **32** (1991) 247
- [7] OSOZAWA K., ENGELL H.J., *Corros. Sci.*, **6** (1966) 389.

- [8] BENEKE R. , SANDERBERGH R.F., *Corros. Sci.*, **29** (1989) 543
- [9] MAJIDI A.P., STREICHER M.A., *Corrosion*, **40** (1984) 393.
- [10] HASHIMOTO M., MIYAJIMA S., MURATA T., *Corros. Sci.*, **33** (1992) 885
- [11] GABRIELLI C., HUET F., KEDDAM M., OLTRA R., *Corrosion*, **46** (1990) 266
- [12] ROQUES Y., thèse Doctorat d'Etat, Institut National Polytechnique de Toulouse, n° 138 (1987).
- [13] BAROUX B., SALA B., JOSSIC T., PINARD J., *Mat. Techn.*, **4** (1985) 3
- [14] QVARFORT R., *Corros. Sci.*, **29** (1989) 987
- [15] RILEY A.M., WELLS D.B., WILLIAMS D.E., *Corros. Sci.*, **32** (1991) 1307
- [16] STEWART J., Ph D. Thesis, Southampton Univ (1990).
- [17] GABRIELLI C., HUET F., KEDDAM M., OLTRA R., PALLOTA C., *Passivity of Metals and Semiconductors*, Froment M. Edt. (Amsterdam, Elsevier, (1983), 293
- [18] OLTRA R., KEDDAM M., *Corros. Sci.*, **28** (1988) 1
- [19] VALDES A. , PICKERING H.W., in localized corrosion, Isaacs H.S., Bertocci U., Kruger J., Smialowska S. eds.,(NACE Houston, TX, 1989).
- [20] PICKERING H.W., *Corros. Sci.*, **29** (1989) 325
- [22] ISAACS H. S., *Corros. Sci.*, **29** (1989) 313
- [23] FRANKLIN M.J., WHITE D.C., ISAACS H. S., *Corros. Sci.*, **32** (1991) 945
- [24] FIEVET P., ROQUES Y., DABOSI F., *C.R. Acad. Sci. Paris*, **311** (1990) 1327
- [25] FIEVET P., ROQUES Y., DABOSI F., ABDELMONEIM A., LEMAITRE C., BERANGER G., *Mém. Sci. Rev. Mét.*, **9** (1991) 578.
- [26] LACOME I., ROQUES Y., DABOSI F., *La mutation des Matériaux*, Institute for Industrial Technology Transfer, Grenoble, 14-16 octobre (1992).
- [27] PIERALLI C., TRIBILLON G., *Sign. Process.*, **14** (1988) 69
- [28] KRAGT H.J., NORTON D.E.J.D., WHITE H.S., *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 1725
- [29] ESCALONA R., CALATRONI J., DEVILLERS R., TRIBILLON G., FIEVET P., ROQUES Y., DABOSI , *J. of Mat. Sci.*, **28** (1993) 999
- [30] BINNIG G., ROHRER H., *Phys. Rev. Lett.*, **56** (1986) 930.
- [31] LUSTENBERGER P., ROHRER H., *J. Electroanal. Chem.*, **243** (1988) 225
- [32] FAN F.F., BARD A.J., *J. Electrochem. Soc.*, **136** (1989) 166

La corrosion intergranulaire

Cas spécifique des aciers inoxydables

Les méthodes d'essais

V. Čihal et C. Cabrillac

I. Avant-propos.

La compréhension des mécanismes mis en jeu au cours des essais de corrosion intergranulaire, la bonne interprétation de leurs résultats, leurs limites d'application, impliquent une parfaite connaissance des phénomènes électrochimiques "initiateurs" et "pilotes", des évolutions et dégradations constatées de ces nuances d'acier. Aussi on se référera très utilement au chapitre "la corrosion intergranulaire", ainsi qu'à l'ouvrage "les aciers inoxydables" [20].

II. Rappels.

a) Pour un bon usage des essais de corrosion intergranulaire (ECI) et une interprétation rigoureuse de leurs résultats, il est nécessaire que certains éléments d'information, certes généraux et parfois succincts (se référer alors aux ouvrages déjà cités), soient rappelés.

b) Les aciers inoxydables, austénitiques ou ferritiques particulièrement, peuvent, dans certaines conditions d'exploitation (température élevée), être l'objet d'une déchromisation, résultat d'une précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ dans les joints de grains.

On sait qu'une teneur nominale en chrome égale ou supérieure à 18% en poids assure le maintien de l'acier en état de bonne passivité ; en-dessous de cette valeur, suivant l'agressivité du milieu, l'acier risque d'être en état d'activité et l'acier se trouve dans un état dit de "sensibilisation". Les régions appauvries en chrome seront sensibles à la corrosion dans le domaine passif ou à la limite des états passif/actif.

c) La corrosion intergranulaire des aciers inoxydables peut aussi résulter de la dissolution préférentielle des joints de grains, provoquée par la ségrégation d'impuretés (P, B, Si).

Dans le cas d'un acier non sensibilisé (hypertrempé), cette attaque peut se produire dans les milieux fortement oxydants et dans l'état transpassif.

III. Méthodes d'essais : appréciation-détection de la corrosion intergranulaire.

III.1 Méthodes et normes.

Nous disposons de trois méthodes principales pour la détermination de la résistance à la corrosion intergranulaire.

a) *aciers inoxydables austénitiques, ferritiques et austénoferritiques*. Essai en milieu acide sulfurique - sulfate de cuivre (Essai dit de Monypenny-Strauss) faisant l'objet des normes ISO 3651/2 et AFNOR NFA 05.159.

b) *aciers austénitiques*. Essai en milieu nitrique chaud (Essai dit de Huey) décrit dans les normes ISO 3651/1 et AFNOR NFA 05.160.

c) *aciers et alliages austénitiques*. Essai en milieu sulfurique - sulfate ferrique bouillant (Essai dit de Streicher) décrit dans les normes ASTM 262-68 (X)

Rappelons que ces essais consistent à imposer le potentiel d'un couple redox à l'échantillon (Tabl. I) (Fig. 1)

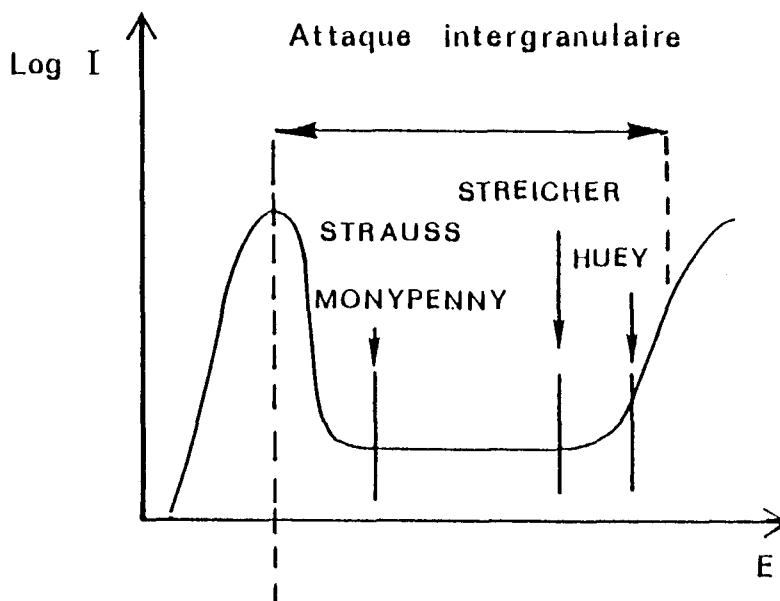


Figure 1. Signification électrochimique des tests normalisés de corrosion intergranulaire. Courbe schématique courant-tension et position redox des réactifs utilisés. (d'après Lacombe et al.[20])

Tableau I. Couples redox impliqués dans les tests

Couple redox	Test
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}/\text{Cu}^{\circ}$	Strauss Monypenny
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	Streicher
$\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}$	Huey

III.2 Comportement électrochimique d'échantillons d'aciers soumis aux tests définis ci-dessus.

Il est très important de bien distinguer les différents cas de corrosion intergranulaire, qui peuvent se présenter sur un même métal, parfois même simultanément. Il en est, en particulier, ainsi des essais conventionnels indiqués au paragraphe 3, c'est-à-dire pour :

- les solutions d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre, avec ou sans copeaux de cuivre en contact, pour les solutions d'acide sulfurique et de sulfate ferrique et les solutions à 65% de HNO_3 . La première solution maintient le métal à la limite activité / passivité, le potentiel évoluant de +510mV/ENH à +370mV/ENH en l'absence de cuivre, et restant fixé vers +300mV/ENH lorsque l'acier est au contact du cuivre. La solution ferrique maintient le potentiel entre +910mV (début de l'essai) et +770mV (fin) pour un acier 18/10 hypere trempé, ce potentiel pouvant descendre jusqu'à +700mV avec un métal fortement sensibilisé ; dans tous les cas, le métal reste dans le domaine passif. Enfin, la solution à 65% de HNO_3 impose des conditions à la limite passivité / transpassivité, les évolutions pouvant être diverses en raison de la complexité des processus d'oxydo-réduction. Nous allons essayer d'approfondir les mécanismes intervenant dans ce dernier milieu.

Les processus de corrosion, complexes, intervenant dans cette solution, ont fait l'objet de plusieurs études. Sur l'acier inoxydable se déroule la réduction de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ formé dans la solution, par l'oxydation de Cr^{+++} provenant de la dissolution de l'acier, et en particulier des phases riches en chrome, préférentiellement attaquées dans des conditions transpassives. La présence de ces phases modifie donc profondément les conditions oxydo-réductrices et les processus de corrosion : on constate que le potentiel d'un acier hypere trempé est sensiblement inférieur à celui d'un acier sensibilisé, la résistance de polarisation mesurée avec le premier étant au contraire plus élevée. Par contre, si l'essai a lieu avec renouvellement permanent de la solution, l'écart est moins important et les potentiels mesurés sont, dans tous les cas,

plus bas et les pertes en poids plus faibles. Le comportement de l'acier sensibilisé se distingue donc bien par l'évolution des conditions oxydo-réductrices, cette évolution dépendant surtout de l'état métallurgique de l'acier, mais aussi des conditions expérimentales. Au début, lorsque le potentiel est élevé, il se produit une attaque des joints de grains, et, si elles existent, des phases riches en chrome : dans ce dernier cas, le milieu devient de plus en plus oxydant au voisinage même du métal, si bien que l'attaque intergranulaire s'accélère. Dans ce test, les conditions ne sont donc pas aussi indépendantes du métal et de l'appareillage que dans le cas des solutions sulfuriques de sulfate de cuivre ou de sulfate ferrique : il peut en résulter des conditions trop défavorables pour des aciers peu sensibilisés si de grandes précautions ne sont pas prises.

Les phénomènes décrits ci-dessus dans le cas des aciers austénitiques se retrouvent avec les aciers ferritiques : précipitations de phases riches en chrome (carbures et nitrures) avec déchromisation. Les phénomènes sont cependant beaucoup plus rapides en raison des propriétés particulières du réseau cubique centré, la solubilité du carbone et de l'azote étant beaucoup plus faibles, et les vitesses de diffusion étant bien plus élevées.

La sensibilité à la corrosion intergranulaire peut être appréciée indirectement par l'étude des diagrammes TTS (Température, Temps, Sensibilisation) apparentés à des diagrammes TTT, puisqu'on en retrouve la forme simple (Fig. 2) ; ceci est conforme au fait que la corrosion intergranulaire dépend de la précipitation de carbures (associée à l'appauvrissement local en chrome de la matrice), elle-même régie par un phénomène de germination et croissance. Cependant, ces diagrammes ne constituent pas un diagramme de précipitation de ces composés métalliques ; ils ne révèlent que l'existence d'un phénomène qui résulte de cette précipitation.

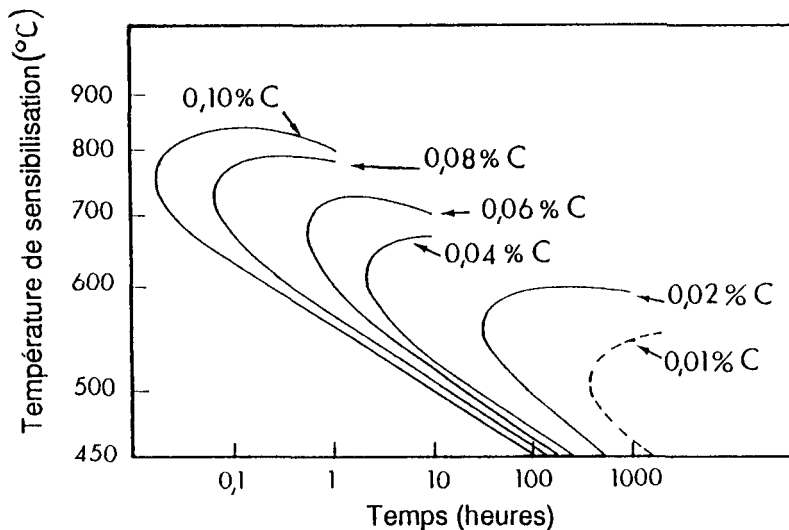


Figure 2. Exemple de diagrammes TTS relatifs à un acier inoxydable austénitique à différentes teneurs en carbone (d'après P. Lacombe et al.[20])

Les méthodes décrites ci-dessus s'appliquent donc aussi aux aciers ferritiques avec les adaptations nécessaires, l'absence de nickel modifiant les caractéristiques de passivité ; on peut alors mettre en évidence, par le test électrochimique potentiocinétique (voir § IV), de très faibles déchromisations et l'effet stabilisant de l'aluminium qui fixe l'azote, évitant ainsi la précipitation du nitrure de chrome. Les mêmes techniques d'étude peuvent être intéressantes pour les alliages inoxydables à base de nickel.

Les essais Strauss et Huey sont des essais conventionnels qui ne permettent que de caractériser une nuance d'acier définie dans des conditions d'essais précises et ne permettent aucune extrapolation de comportement dans un autre milieu.

L'annexe 1 rassemble les caractéristiques essentielles des essais normalisés de corrosion intergranulaire.

IV. Les essais électrochimiques - La méthode EPR.

IV.1 Généralités.

La sensibilisation a pour effet d'affecter profondément les caractéristiques anodiques de passivité des régions intergranulaires ; aussi a-t-on souvent pensé à utiliser les techniques potentiostatiques ou potentiocinétiques pour mettre en évidence des perturbations. (Fig. 3) Malheureusement, l'importance relative de la déchromisation est en général trop faible et peut apparaître sur les courbes courant-tension seulement pour de très fortes sensibilisations (Fig. 4). Par contre si après avoir tracé la courbe courant-tension par potentiel croissant (courbe aller), on relève ensuite la courbe par potentiel décroissant (courbe retour) dans des conditions bien définies, la sensibilité est fortement augmentée et de très faibles déchromisations peuvent alors être mises en évidence par l'apparition d'un pic de courant dit "de réactivation" dont la valeur ou l'aire, exprimée en unités arbitraires ou en millicoulombs, peut servir de mesure à l'importance de ces déchromisations ; ce pic est absent dans le cas de l'acier hypereffé. Le même essai effectué sur des alliages à teneurs en chrome variables, met en évidence un pic de réactivation lorsque la teneur en chrome est inférieure à 15%.

On peut ainsi détecter de très faibles sensibilisations, telles que celles pouvant se produire sur un acier à bas carbone ou stabilisé au titane, mais chauffé dans le domaine des températures critiques ; remarquons que ce test permet aussi de déceler la présence de carbure et de sulfure de titane, et d'en évaluer approximativement la proportion. On peut alors, en utilisant la passivité secondaire pour doser le carbone, dresser un bilan approximatif du titane et du carbone dissous ou précipité, si l'on connaît par ailleurs la teneur en azote et en soufre. La très bonne sensibilité de la mesure est due à l'attaque préalable des joints de grains et des carbures de chrome qui a lieu dans le domaine transpassif et qui augmente donc artificiellement l'importance des régions intergranulaires appauvries en chrome ; à cela s'ajoute la

formation d'une couche oxydée dont la composition dépend surtout de la teneur en chrome du métal sous-jacent.

Il est alors possible de mettre en évidence de faibles variations de cette teneur en chrome et de suivre avec précision les phénomènes de précipitation de carbures de chrome, avec les déchromisations qui en résultent, ainsi que la réhomogénéisation de la solution solide par diffusion du chrome.

IV.2 Principe.

Les essais Monypenny-Strauss et Huey sont d'une application longue et délicate. L'expression des résultats est difficilement quantitative : ces essais ne peuvent être considérés comme critère de qualité d'un produit. Ainsi, les méthodes électrochimiques consistant à appliquer un balayage en potentiel dans le sens cathodique, ou anodique (ou l'inverse) ont suscité un intérêt certain, les courbes de polarisation montrant nettement des différences entre acier sensibilisé ou non (Figs. 3 et 4).

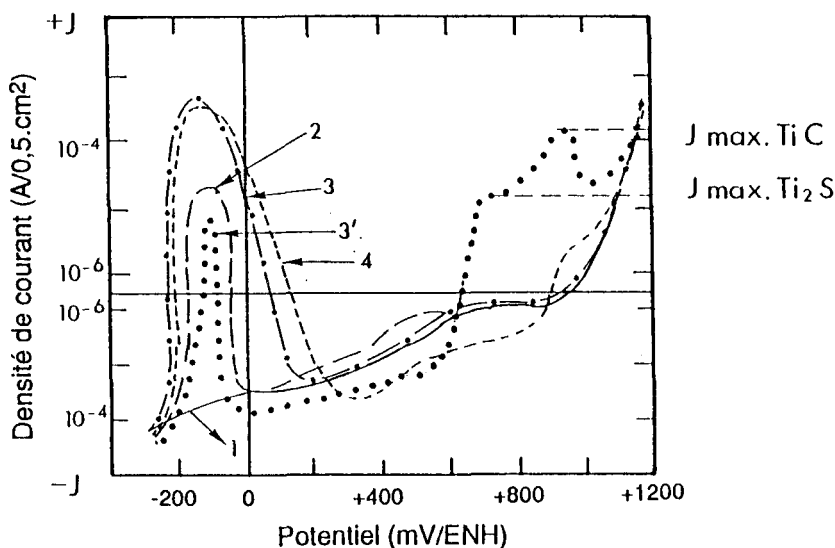


Figure 3. Courbes originales de polarisation potentiocinétiques tracées dans le sens des potentiels décroissants depuis le domaine transpassif ; acier inoxydable austénitique à faible teneur en carbone (courbes 1, 2, 3) et acier inoxydable austénitique stabilisé au titane (courbes 3', 4).

. Solution : H_2SO_4 , 2,5 mole à $70^\circ C$, $v = 9$ V/h

. Traitements de sensibilisation :

- 1) $1150^\circ C/20$ mn/ eau + $650^\circ C/1$ h/ eau 2) $1150^\circ C/20$ mn/ eau + $550^\circ C/20$ h / eau
 3) 3') $1150^\circ C/20$ mn/ eau + $550^\circ C/200$ h/ eau 4) $1300^\circ C/20$ mn / eau + $550^\circ C/200$ h / eau

Note : pour la nuance stabilisée on peut voir les domaines de la dissolution des carbures et sulfures de titane.

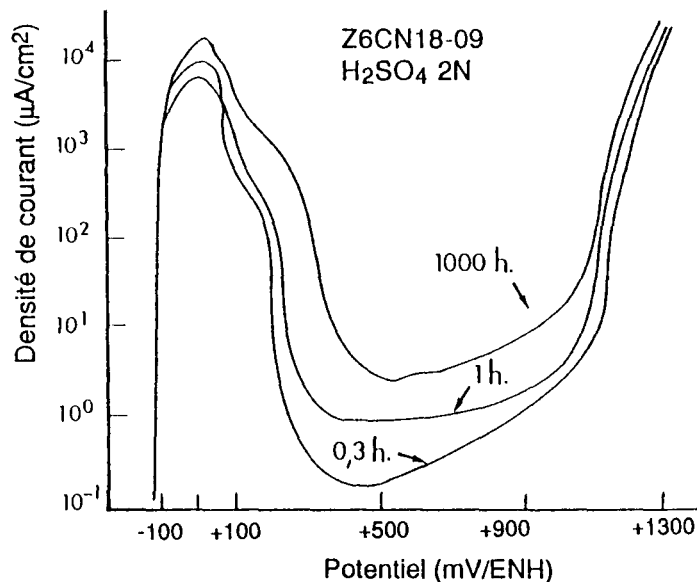


Figure 4. Comparaison des courbes électrochimiques d'un acier sensibilisé à une même température en fonction de la durée (0,3 à 1000h) (d'après Osozawa, Bohnenkamp et Engell) (cité dans P. Lacombe et al. [20])

L'essai consiste à tracer des courbes potentiocinétiques depuis le domaine passif ou transpassif vers le domaine actif (réactivation) dans un électrolyte soigneusement sélectionné, et à observer l'allure de la courbe dans le domaine actif (Fig. 3). Le film passif peut résister seulement pendant une durée limitée dans ce domaine : il s'agit d'un état métastable, tout défaut du film pouvant donner naissance à une attaque locale au bout d'un temps plus ou moins long. Un acier sensibilisé peut se passiver, dans un milieu convenablement choisi, presque normalement, mais lors du déplacement vers le domaine actif un courant anodique apparaît, qui correspond à la destruction localisée du film passif, sur les joints de grains. Pour un acier non sensibilisé, la dissolution du film se produit après une durée beaucoup plus longue, et il s'agit d'une dissolution générale.

Les critères permettant de caractériser les échantillons sensibilisés sont les suivants : charge ou densité de courant de réactivation, ou rapport entre la charge de réactivation et la charge de passivation Ca/Cp (en %) (Fig. 5) (Ces charges sont données par l'intégration de l'aire sous les pics de réactivation et de passivation respectivement) ou rapport entre la densité de courant de réactivation et la densité de courant critique de passivation aux pics, ou encore le potentiel critique de réactivation lorsque la courbe active remonte brusquement (potentiel de Flade). Les valeurs obtenues dépendent étroitement de la vitesse de variation du potentiel, et évidemment de la composition et de la température de l'électrolyte, ainsi que de la

composition de l'acier, et un peu moins de l'état de surface de l'échantillon. Les conditions de l'essai doivent donc être soigneusement déterminées et maintenues constantes. Pour parfaire la mesure, la valeur de la charge de réactivation doit être rapportée d'abord, évidemment, à l'aire de l'éprouvette, mais aussi à la grosseur de grain, pour prendre en compte la longueur des joints de grains. Cette présentation des résultats permet des comparaisons directes entre diverses courbes dont les grosseurs de grains correspondantes peuvent varier ; on obtient des valeurs différentes entre elles si on n'effectue pas cette normalisation. Les premières études utilisaient une solution 2,5 M de H_2SO_4 à $70^\circ C$. Une meilleure sensibilité pouvait être obtenue, surtout dans le cas des aciers austénitiques stabilisés au titane ou modifiés au molybdène par l'addition d'un "activateur" à la solution sulfurique (0,5 à 2,5 molaire) ; par exemple le thiocyanate de potassium ou d'ammonium. Ceci permet alors de conduire l'essai à température élevée ou à température ambiante, ce qui est un avantage, en utilisant cette méthode comme essai non destructif.

Il faut également ajuster la vitesse de variation du potentiel en fonction de la température de façon à obtenir la meilleure sensibilité ; les vitesses utilisées ont été 2-6V/h et 9-15V/h en raison des caractéristiques des appareils et de nuances d'aciers ou d'alliages. Le déroulement usuel de l'essai consiste à exposer à l'électrolyte un échantillon fraîchement poli, à le charger cathodiquement, puis à appliquer le potentiel de passivation suivant, par exemple, la séquence (- 0,7 V; + 0,5 V; - 0,7 V/ECS) pour déceler une éventuelle sensibilité à la corrosion intergranulaire.

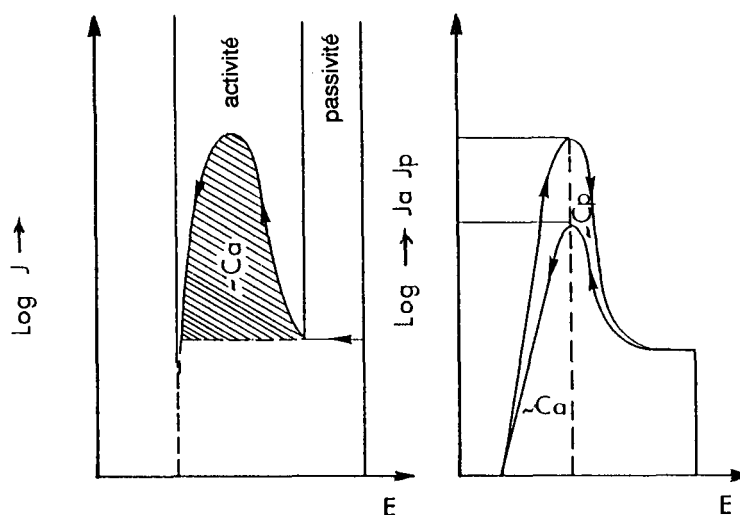


Figure 5. Schémas de principe des courbes de polarisation. Méthode de réactivation à simple "retour" et double "aller retour" ("single and double loop")
 C_a - charge de réactivation ; C_p - charge de passivation ; J_a - densité de courant de réactivation ; J_p - densité de courant critique de passivation

IV.3 Commentaire et conclusion sur la méthode E.P.R..

Pour essayer d'aborder les problèmes complexes rencontrés lors d'études générales sur la dissolution des composants de la microstructure des aciers inoxydables et des alliages de nickel, des conditions expérimentales ont été établies dans le but de mieux déterminer la sensibilité à la corrosion intergranulaire, en utilisant comme technique de base la "réactivation" à partir du domaine passif. Le critère le plus intéressant pour apprécier le degré de sensibilisation semble être obtenu en analysant toute la région où se produit la réactivation, en mesurant la charge électrique totale, ce qui caractérise l'effet essentiel de dissolution des joints de grains.

Le mode opératoire consistant à observer la réactivation à partir des régions de potentiels où la passivation est incomplète, permet de déceler des variations locales dans la composition chimique, surtout de la teneur en nickel, en relation avec les transformations de phases qui interviennent. Ceci aide à mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors des traitements thermiques dans le domaine des températures inter-critiques d'aciers biphasés, martensito-austénitiques. Les essais effectués sur des aciers inoxydables austénitiques, à faibles teneurs en carbone ou stabilisés, ou sur des aciers imparfaitement stabilisés, sur des aciers ferritiques, martensitiques, martensito-austénitiques ou encore sur des alliages de nickel ont été à la base de la méthode.

IV.4 Normalisation de la méthode.

L'intérêt de la méthode EPR est apparu tel que le Comité TC156 Corrosion Métallique (WG) Working Group 9 a inscrit cette méthode à son ordre du jour en vue de sa normalisation internationale.

Un document provisoire, le W.G.9, indique :

Domaine d'application : ce test a été largement accepté pour évaluer les effets de sensibilisation et de traitement thermique sur la corrosion localisée et intergranulaire et le comportement en corrosion sous contrainte.

Les essais décrits dans la Norme Internationale sont :

Méthode A : essai à simple retour (SL-EPR)

Méthode B : essai à double aller et retour (DL-EPR).

Des informations complémentaires contenues dans les normes ASTM G3 et G5 sont particulièrement utiles pour déterminer la configuration de la cellule d'essai ; on retiendra notamment celles concernant :

Potentiostat à balayage : le potentiostat doit être à même de contrôler le potentiel avec une précision de ± 5 mV dans tous les domaines de potentiel et de courant rencontré dans les mesures EPR. Le potentiostat doit avoir un domaine de potentiel de - 700 à + 1500 mV ainsi qu'un domaine de courant de 1 μ A à 100 mA. (Attention : lors du montage de l'échantillon, une trop forte pression peut entraîner la protection de l'électrode ou la rupture du porte-échantillon en verre, et une pression trop faible peut entraîner des fuites et, par conséquent, une corrosion caverneuse qui peut affecter les résultats de l'essai).

Contre-électrodes : on peut préparer les contre-électrodes à partir d'un barreau de platine de haute pureté, percé, taraudé et monté avec un joint de téflon. Une feuille de platine scellée dans un porte-échantillon en verre ou suspendue dans la solution d'essai est aussi acceptable. On peut également utiliser du titane ou du carbone de haute pureté à la place du platine pour la contre-électrode étant donné que cette dernière est toujours cathode lors de l'essai. On peut aussi utiliser des électrodes en graphite mais suivant la porosité du matériau, il peut y avoir un risque de contaminer les expériences ultérieures. Cette contamination peut être minimisée en utilisant du graphite à haute densité ou évitée en remplaçant de manière courante l'électrode en graphite.

Electrode de référence au calomel saturée : on recommande une électrode au calomel saturée avec un taux de fuites limité à environ 3 ml/h. Ce type d'électrode est durable, sûr et commercialement disponible. Des précautions devront être prises pour s'assurer qu'elle est maintenue dans une bonne condition. Le potentiel de l'électrode au calomel devra être vérifié à des intervalles réguliers pour assurer la précision de l'électrode.

Pour d'autres couples métal-électrolyte, on pourra préférer un autre type d'électrode de référence afin d'éviter la contamination de l'électrode de référence elle-même ou de l'électrolyte. Un soin particulier devra être apporté aux électrodes au calomel saturées utilisant une membrane semi-perméable ou un bouchon poreux à leur extrémité.

Le potentiel appliqué est changé soit automatiquement soit manuellement :

- a) en imposant le potentiel (en partant du potentiel en circuit ouvert ou du potentiel -0,7V) à une valeur située dans le domaine de passivation,
- b) et en réalisant un balayage aller-retour à une vitesse située entre 2 et 15 V/h.

Instruments de mesure du potentiel : le circuit de mesure de potentiel devrait avoir une haute impédance d'entrée de l'ordre de 10^{11} à 10^{14} ohms pour minimiser le courant de fuite durant les mesures. De tels circuits se trouvent sur la plupart des potentiostats. Les instruments devraient avoir une sensibilité et une précision suffisantes pour détecter un changement de 1,0 mV sur un domaine de potentiel situé entre - 700 à + 1500 mV (ECS). La sonde de potentiel est une électrode au calomel saturée (ECS).

Instruments de mesure du courant : les mesures de courant sont essentielles pour l'évaluation de la passivation et autres contrôles intermédiaires de la stabilité du système. La densité de courant obtenue dans l'essai EPR est comprise entre $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $100 \text{mA}/\text{cm}^2$. On recommande un instrument capable de mesurer un courant avec une précision de l'ordre de 1 % dans tout le domaine de courant mesuré pour un échantillon ayant une surface de 1 à 5cm^2 approximativement.

Cellule d'essai EPR : la cellule d'essai devra être conçue afin que les éléments suivants puissent être insérés dans la cellule : l'électrode de travail, une électrode auxiliaire, un capillaire de Luggin relié à l'électrode de référence par un pont électrolytique, et un thermomètre. La cellule d'essai devra être construite avec des matériaux qui ne se corroderont pas, ne se détérioreront pas et qui ne contamineront pas non plus la solution de l'essai. Du verre borosilicaté et les fluorocarbones TFE ont été utilisés avec succès.

Porte-échantillon : le porte-échantillon pour l'électrode de travail et la contre électrode sera un matériau inerte et ne doit pas permettre des infiltrations de solution. On peut empêcher les fuites en comprimant de façon adéquate un joint de téflon entre l'électrode et le porte échantillon.

V. Conclusion.

Les essais conventionnels, ayant fait l'objet de travaux normatifs (Normes ISO 3651/1 et 3652/2) ; NFA 05.159 et NFA 05.160 dont les applications industrielles sont limitées, ne peuvent être considérés comme critère absolu de qualité.

Comparativement à ces méthodes normalisées la méthode EPR peut être qualifiée de : rapide, présentant une bonne sensibilité ; ainsi le test sulfo-cuivrique NFA 05.159 décèle des états de sensibilisation pour des teneurs en carbone de 0,044 % pour des échantillons très sensibilisés alors que, pour ces mêmes échantillons, la méthode EPR décèle la sensibilisation pour des teneurs en carbone de 0,025 %. Une réserve cependant peut être formulée quant à la sensibilité de la méthode de préparation (donc à l'état de surface) des échantillons et à la composition -particulièrement à la stabilité des solutions utilisées ; de plus, l'attaque préalable des joints de grains dans le domaine transpassif augmente l'effet d'appauvrissement en chrome des zones intergranulaires. Malgré la possibilité d'appréciation non sélective de la méthode, ainsi que son caractère non-destructif, il convient de tenir compte qu'elle implique l'usage d'un appareillage coûteux, et exige qu'elle soit mise en oeuvre par un personnel qualifié.

Références.

- [1] BECKMAN J., PURRA T., 8th Scandinavian Corrosion Congress, Helsinki, Univ. of Technology, Proc. I (1978) p.1
- [2] BORRELO A., CASADIO S., SALTELLI A., SEIBONA G., *Corrosion*, **37** (1981) 498
- [3] CHARBONNIER J.C. , rapport IRSID COS 74/58, (1974)
- [4] CHUNG P., SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., *Corrosion* **37** (1981) 1431
- [5] CIHAL V , DESESTRET A. , FROMENT M., WAGNER G.H.,
Rapports CAFL 943, 958, (1969)
Corr. Trait. Prot. Finit., **18**, 17 (1970) 213
Ext'd Abst. of 21st Meeting of CITCE, Prague, (1970)
5th Corr. Fed., Paris, (1973) p. 249
23rd Meeting of ISE, Stockholm, (1972) p. 87
Kovové materiály, **11**, 86, (1973)
Zaschtchita metal., **10**, 279, (1974)
Masarik V.: candidates Dissert. paper, SVUOM, Prague, (1970)
Werkst. Korros **24** (1974) 330
- [6] CIHAL V., FURYCHOVA J., KUBELKA J.,
Werkst. Korros. **27**, (1976) 782
Kovové materiály **15**, (1977) 118

- Mat. Chem.* **2**, (1977) 121
Scand. J. Metal. **9**, (1980) 37.
Corrosion Sci. **20**, (1980) 737
- [7] CIHAL V., NOVAK P.,
Koroze a ochrana materialu **25**, 4 (1981) 69
Kovové materialy **20** (1982) 98
- [8] CIHAL V., Intergranular Corrosion of Steels and Alloys, SNTL, Prague (1978), Elsevier, N.Y., Amsterdam (1984)
- [9] CIHAL V., HUBACKOVA J., KUBELKA J., MAZANEC K.,
Kovové materialy **19**, (1981) 659
Kovové materialy **20**, (1982) 385
Kovové materialy **21** (1983) 131, 321 et 353
Strojirenstvi **33**, (1983) 494
Mat. Chem. Phys **11** (1984) 279
Corros. Sci. **24** (1984) 781
- [10] CIHAL V., MACEK K., PLUHAR J., Seminar on the Hardenable martensitic stainless steels, Rez u Prahy, (Sept. 1984)
- [11] CIHAL V. jun., Fundamental Physico-Metallurgical and Corrosion Characteristics of High Alloyed Austenitic Stainless Steel of Type Cr21Ni33TiAl, Thèse, VSB, FMMI, Ostrava, (1990)
- [12] *Method for EPR test* (Cihal'method), ISO/TC 156/WG9 N°180, Working Draft, Version 6, (1993) ; JISG standard 0580, (1986)
- [13] CLARKE W.L. et al.,
 4th Water reactor safety research information meeting, NBS, Gaithersburg, Maryland, (Sept. 1976)
 Seminars for BWR Safety, Palo Alto, (Jan. 1976), (1980)
 Corrosion/77, San Francisco, California, (March 1979) paper 80
 Corrosion/74, Atlanta, Georgia, (March 1979), paper 91 ; ASTM STP, p.99
Mat. Perform. **19** (1980) 11
- [14] DESESTRET A., Tests potentiocinétiques pratiqués au Centre de Recherches d'Unieux, IRSID Centre Commun
- [15] HANNINEN H., Rep. NKA Projet MAT 530, VTT Finland, (Sept. 1984)
- [16] HERBSLEB G., *Werkst.Korros.* **27** (1976) 145
- [17] JARGELIUS R.F.A., HERZMAN S., SYDENIOTIS E., HANNINEN H., AALTONEN R., *Corrosion* **40** (1991) 429
- [18] HAKKARAINEN T., Extended Abstracts of 6th European Congress on Metallic Corrosion, London, (Sept. 1977)
- [19] KEKKONEN T., Seminar on Intergranular Corrosion Testing, Stockholm, (Dec. 1983)
- [20] LACOMBE P., BAROUX B. et BERANGER G., *Les Aciers Inoxydables*, Editions. de Physique, Les Ulis (1990)
- [21] MAJIDI A.P., STREICHER M.A., *Corrosion* **40** (1984) 584
- [22] MEDVEDEVA L.A., KNYAZHEVA V.M., KOLOTYRKIN Ya.M. et al. :
Prot. Mat. **12**, (1976) 655
- [23] MIGNON A. et al., *Corrosion* **38** (1982) 390
- [24] NAZAROV A.A., *Voprosy Sudostrojenija, Metallurgija* **41** (1984) 37
- [25] NOVAK P., STEFEC R., FRANZ F., *Corrosion*, **31** (1975) 344
- [26] PURRA T., Eurotest Technical Bulletin E40, 12p, (1980)
- [27] SHAPIRO L.A. et al., *Ind. Lab.* **42** (1976) 849 ; *Prot. Mat.* **13** (1977) 229
- [28] SVENSON B.M., ROSBORG B., Seminar on Intergranular Corrosion Testing, Stockholm, (Dec. 1983)
- [29] VERNEAU M., LOJEWSKI C., CHARLES J., Conf. "Duplex Stainless Steels" "91", Editions de Physique, Les Ulis, vol. 2 (Oct. 1991)

Annexe I. Essais de corrosion intergranulaire et normes

ISO 3651/2	NF A 05.159	NF A 05.160	ASTM A 262	BS 5903	DIN 50.914	JIS 0575
<i>Traitement thermique de sensibilisation</i>						
(pour les aciers à bas carbone $C \leq 0,03\%$ et aciers stabilisés) 30 mn à $700 \pm$ 10°C + refroidis- sement rapide à l'eau	3 traite- ments dont celui de l'ISO	traitement éventuel selon spécifica- tion à la commande	traitement conseillé 1 h à 675°C	traitement spécifié lors de demande de l'essai	traitement réalisé par un cordon de soudure	2 h à 650°C + refroidis- sement

Annexe I. (Suite)

Réactif	Normes
<p><i>Milieu</i> : acide sulfurique-sulfate cuivrique bouillant (essai dit de Monypenny-Strauss) : 100-160 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans 700 cm^3 d'eau + 184 g (100 cm^3) de H_2SO_4 (1,84) (environ 10 %) et complété à 1000 cm^3 à l'aide d'eau distillée avec des copeaux de cuivre (environ 50 g) <i>Durée</i> : 15-24 h (72 h sans copeaux de cuivre) ; 8-10 h pour $250\text{-}300 \text{ cm}^3$ H_2SO_4 dans la même solution <i>Evaluation</i> : essais de pliage et d'aplatissement</p>	<p>ISO 3651/2 ASTM A 262-68, Practice E BS 5903 CSN 03 8169 DIN 50 914 GOST 6082 JIS G 0575 NFA 05.159 SIS 1171-05</p>
<p><i>Milieu aqueux</i> : acide nitrique bouillant (essai dit de Huey) 65 % \pm 0,2 % (en moles) HNO_3 <i>Durée</i> : 5 périodes de 48 heures <i>Evaluation</i> : perte moyenne de masse par période</p>	<p>ISO 3651/1 ASTM A 262-68, Practice C CSN 03 8169 JIS G 0573 NF A 05.160</p>

Annexe I. (Suite)

<p><i>Milieu aqueux</i> : d'acide nitrique + F⁻ :</p> <p>a) 10% HNO₃ + 3% HF (ou 2% NaF), 70°C</p> <p>b) 15-20% HNO₃ + 4% HF (évent. CaF₂ 9 g.l⁻¹)</p> <p>température ambiante</p> <p><i>Durée</i> : a) 1-2 h avec quelques périodes b) 5 h</p> <p><i>Evaluation</i> : essais de pliage et d'aplatissement, perte de masse ou métallographie</p>	<p>ASTM 262-68, Practice D</p>
<p><i>Milieu</i> : acide sulfurique-sulfate ferrique bouillant (essai dit de Streicher)</p> <p>50% H₂SO₄ + 25-50 g.l⁻¹ Fe₂(SO₄)₃ x H₂O</p> <p><i>Durée</i> : 120 h</p> <p><i>Evaluation</i> : perte de masse ou métallographie</p>	<p>ASTM 262-68 Practice G 28-72 (pour Ni-Cr alliage)</p>
<p><i>Milieu aqueux</i> : d'acide chlorhydrique bouillant : 10% HCl</p> <p><i>Durée</i> : 10 h</p> <p><i>Evaluation</i> : essais de pliage et d'aplatissement</p>	<p>(pour les alliages Ni-Mo)</p>

Annexe I : (suite)

<p><i>Attaque électrolytique</i> dans l'acide oxalique, température ambiante (après Streicher) 10 % acide oxylique, dissolution anodique avec densité de courant 1 A.cm^{-2}</p> <p><i>Durée</i> : 1,5 mn</p> <p><i>Evaluation</i> : microscopique sous un grandissement de 500X</p>	<p>ASTM A 262-68 Practice A</p>
<p><i>Méthode électrochimique</i> de polarisation en principe de réactivation (essai dit de Cihal) : 0, 5-3, 75 M H_2SO_4 + thiocyanate d'ammonium ou de potassium (10^{-4} - 10^{-2} M), température ambiante, vitesse de balayage $3-15 \text{ V h}^{-1}$ parmi - 0,7 + 0,5 V</p> <p><i>Durée</i> : 15-60 mn</p> <p><i>Evaluation</i> : mesure la quantité d'électricité de réactivation ou rapport des charges, ou densités de courant critiques de passivation (balayage en aller) et de réactivation (balayage en retour)</p>	<p>ISO en préparation ISO 156/WG9, working draft (conditions d'essai, choisir d'après la nuance d'acier ou d'alliage) ASTM en préparation JIS G 0580</p>
<p><i>Milieu</i> : des acides polythioniques ou tétrathionate de sodium (30, 62 g $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ par litre d'eau distillée aérée)</p> <p><i>Durée</i> : moins d'une heure à plusieurs centaines d'heures selon le degré de sensibilisation et d'alliage</p> <p><i>Evaluation</i> : contrôle de fissuration et du temps quand l'éprouvette est cassée</p>	<p>ASTM G 35 NF A 05.305</p>

Moyens d'étude sur site

F. de Kéroulas et M. Plagnol

I. Introduction.

L'exploitant ou l'utilisateur d'une installation industrielle, soucieux d'en assurer la disponibilité et la sûreté, doit régulièrement appliquer une politique de maintenance et d'entretien des matériels qui la composent. Pour ceci, il met en oeuvre au cours d'arrêts programmés des moyens de contrôle et de suivi des pièces les plus sollicitées. Les diverses méthodes de contrôles non destructifs utilisant les courants de Foucault, la radiographie ... sont ainsi largement utilisées.

Dans de nombreux cas, le besoin d'investigation plus approfondi est indispensable et prélever la pièce incriminée ou une partie de celle-ci pour un examen au Laboratoire n'est pas possible. Aussi, à côté des méthodes précédentes dont l'utilisation s'est rapidement développée avec les exigences industrielles, il existe des moyens d'examens et d'études très spécifiques qui peuvent être mis en oeuvre sur les pièces. Il s'agit en général de techniques de laboratoire qui ont été transformées ou adaptées à des interventions sur site industriel.

Durant les deux dernières décennies, la construction des centrales nucléaires et leur exploitation liées aux exigences de la sûreté et aux besoins de disponibilité ont conduit à développer des moyens d'expertises pour être utilisés directement sur les installations. On se propose ici de présenter quelques-unes des principales techniques actuellement utilisées dans le cas des interventions sur des matériels d'installations productrices d'électricité. Leur domaine d'application, leurs performances et leurs limites sont abordées. Quelques cas d'applications issus d'interventions réalisées sur des matériels d'Electricité de France servent d'illustration. Si ces techniques ici présentées sont utilisées pour le suivi et l'étude des phénomènes de corrosion localisée, les exemples choisis correspondent à des cas variés de dégradations de matériels. Ils sont issus de problèmes rencontrés ces dernières années. On abordera dans ce chapitre les moyens suivants d'étude sur site :

- examens télévisuels,
- examens et mesures sur empreintes,
- répliques micrographiques pour examens par microscopie optique,
- examens microscopiques,
- prélèvements de métal pour examens au laboratoire,

- diverses autres méthodes d'accès à la connaissance du matériau telles que mesures de dureté, mesures des teneurs en ferrite,...

II. Examens télévisuels.

Le premier examen mis en oeuvre est l'observation visuelle. Celle-ci s'effectue dans la plupart des cas à l'aide de différents moyens télévisuels. Dans les nombreux cas où les examens sont réalisés à partir de l'extérieur de la pièce, ils permettent le contrôle d'endroits d'accès difficile qui ne pourraient sinon être observés qu'à la suite de démontage entraînant des dépenses de main-d'oeuvre et des temps d'immobilisation coûteux. Les moyens sont, de plus, adaptés aux interventions en milieu hostile et leur essor dans l'industrie nucléaire est récent. Les exigences des contrôles liés à la sûreté des installations ont été à l'origine de nouveaux développements. L'apparition des fibres optiques en verre souple, le constant effort de miniaturisation, l'accroissement des performances, l'utilisation de moyens vidéoscopiques d'enregistrement haute définition ont favorisé ces développements rapides.

II.1 Appareillages mis en oeuvre.

L'appareillage mis en oeuvre est généralement formé de deux groupes de constituants :

Constituants optiques - Ceux-ci permettent d'accéder à la zone à examiner. Ils assurent l'éclairage, recueillent les images et les acheminent vers l'opérateur. Ils sont composés soit d'endoscopes rigides utilisables seulement quand les zones d'examen peuvent être atteintes suivant un parcours rectiligne de la lumière. Quand l'accès direct est impossible, il est nécessaire de recourir au fibroscope optique souple. La qualité des images est certes moindre, mais grâce à sa flexibilité et aux possibilités d'orientation de sa partie terminale, le fibroscope donne l'accès à un large domaine d'investigation visuelle. Ces derniers instruments comportent des faisceaux comprenant jusqu'à 120 000 fibres géométriquement ordonnées et ayant chacune un diamètre de 10 microns. Endoscopes et fibrosopes présentent diverses directions de visée qu'il faut adapter aux cas particuliers de configuration locale. Le grossissement de la surface à examiner n'est pas le premier objectif de ces types de matériel. L'étendue du champ à examiner et l'angle de visée sont leurs deux principales qualités.

Autres constituants - L'outillage mis en oeuvre comprend :

- . une source de lumière froide à haute intensité assurant une brillance élevée (lampe à arc et lampe au xénon),
- . un oculaire pouvant recevoir des caméras couleur haute définition qui permettent des enregistrements de haute qualité.

II.2. Types d'appareils spécifiques.

Différents outils spécifiques ou spécialement développés pour un examen télévisuel particulier ont été fabriqués.

II.2.1 Le vidéo-microscope portable.

L'appareil est constitué d'un microscope optique placé en extrémité d'un câble flexible qui assure l'éclairage de la zone examinée et le transfert des images vers un moniteur de contrôle associé à un magnétoscope pour enregistrement. Les grossissements théoriquement possibles sont compris entre 20 et 1000. En pratique, l'exploitation des surfaces est satisfaisante pour les grossissements compris entre 20 à 200. Cet appareil est, en fait, une caméra embarquée à grossissements importants qui autorise l'examen de surfaces brutes présentant des irrégularités de petites dimensions, comme ne le permettent pas les endoscopes et fibroscopes classiques.

II.2.2 Ensemble ORVET (Outil de Recherche de Visualisation et d'Expertise des Tubes).

Cet ensemble correspond au développement par Electricité de France et par la Société Inspectronic d'un appareillage spécifique pour le contrôle des tubes de générateurs de vapeur. Ces tubes de grande longueur (diamètres : 22,2 mm ; Longueur jusqu'à 25 m) peuvent présenter localement, après plusieurs années de service, des zones corrodées ou déformées. Un contrôle non destructif régulier des tubes est assuré par courants de Foucault. Il est toutefois nécessaire de développer spécialement un appareillage pour l'inspection télévisuelle de la surface interne des tubes au niveau des zones singulières affectées par des phénomènes de corrosion. L'outil est constitué d'une caméra CCD couleur haute définition à tête radiale interchangeable. La caméra permet de visualiser des défauts de structures de dimensions supérieures à 25 microns.

Les principales caractéristiques de la caméra sont : résolution (HxV) : 570 à 485 lignes ; grossissement : 30 ; angles de champ : 20° ; tête radiale : vitesse de rotation 10 s à 3 min/tour et rotation continue dans les deux sens sur 360° ; zone couverte (HxV) : 7 x 5 mm ; la translation de la caméra est assurée par un dispositif d'entraînement de type tireur-pousseur, placé à l'extérieur du composant.

II.2.3 Poste amovible d'examen du combustible en piscine.

Les contrôles et examens à réaliser sur les assemblages de combustible en piscine de désactivation répondent à trois besoins différents :

- vérifier que les conditions d'exploitation des réacteurs ne provoquent pas de dérive de la tenue du combustible,
- vérifier que les nouveaux modes de gestion du combustible n'ont pas d'incidence sur son comportement,

- qualifier de nouvelles fabrications ou des matériaux entrant dans la constitution d'assemblages destinés aux besoins de développement et de recherche.

En piscine de désactivation, un assemblage peut être soumis à :

- un examen visuel par caméra des 6 faces, enregistré sur magnéscope,
 - un examen dimensionnel comprenant, pour chaque face latérale, pour les crayons périphériques, la mesure de :

- . la distance entre embouts (allongement d'assemblage),
- . l'espace crayon-embout supérieur et crayon-embout inférieur ; ceci permet d'évaluer l'allongement du crayon,
- . l'espacement entre crayons périphériques à différents niveaux (fléchissement du crayon),
- . la flèche d'assemblage,
- . la torsion d'assemblage (rotation de l'embout supérieur par rapport à l'embout inférieur)

- une extraction de crayons suivie, dans certains cas, d'examens dimensionnels et d'une réinsertion avec mesure de la force exercée.

- une mesure de l'épaisseur de la couche d'oxyde des crayons périphériques.

Les examens visuels et dimensionnels sont réalisés à l'aide du *poste amovible d'examens du combustible*. Celui-ci est utilisé depuis 1985 dans toutes les centrales de 900 MW. Son originalité réside dans le fait qu'il soit amovible et de mise en oeuvre rapide et qu'il supporte lui-même l'assemblage examiné. Il libère ainsi les moyens de manutention du combustible. Ceci autorise des examens en temps masqué, pendant les phases de déchargement ou de rechargement du coeur.

II.3 Cas d'application des moyens télévisuels.

On peut retenir quelques exemples de mises en oeuvre des examens télévisuels sur des composants d'installations de production d'électricité.

II.3.1 Cas des réducteurs de vitesse des pompes de circulation d'eau (Figs. 1a, b et c).

Un ensemble composé d'un moteur, d'une pompe et d'un réducteur de vitesse intermédiaire (980 tr/min au moteur et 260 tr/min à la pompe) assure le refroidissement de l'installation à l'aide d'eau prélevée en mer ou dans un fleuve. Le réducteur est constitué d'un carter avec un pignon central moteur, 3 ou 4 pignons planétaires et deux couronnes extérieures. Le pignon central et les pignons planétaires ont une surface nitrurée ou cémentée. En service, le carter est rempli d'huile. Divers incidents survenus sur les réducteurs ont conduit à mettre en oeuvre des contrôles préventifs.

On peut retenir trois intérêts de l'examen télévisuel appliqué au contrôle préventif. Le carter vidangé, un fibroscope est introduit dans le mécanisme pour contrôler les surfaces actives des trains d'engrenage. Les dégradations de la couche nitrurée ou cémentée sont alors détectées. On vérifie le profil et l'usinage des fonds de dentures. Ces caractéristiques ont été à l'origine de la destruction rapide de

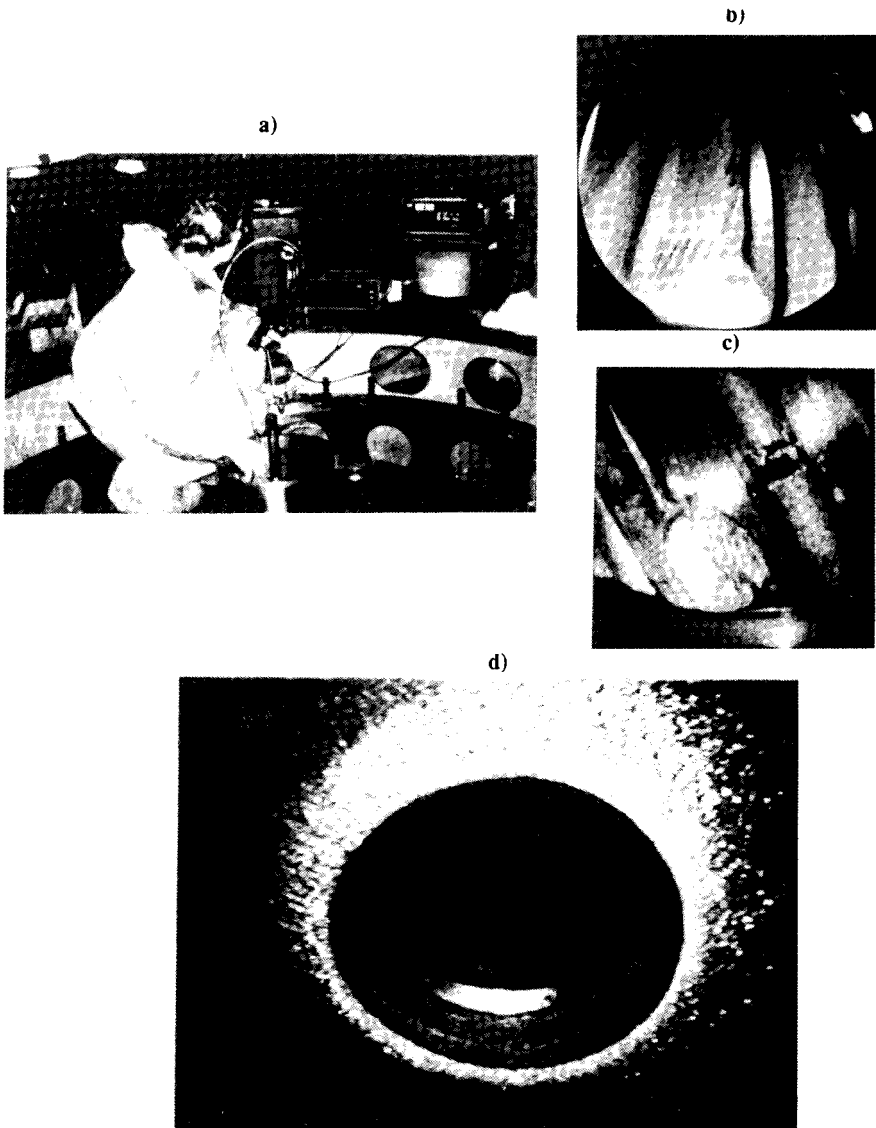


Figure 1. Examens télévisuels effectués sur site ; a) Intervention sur réducteur de vitesse de pompe ; b) et c) Aspect de la surface de dents d'engrenage de réducteur ; d) Phénomène d'érosion-corrosion sur la surface interne d'un tore d'alimentation d'eau de générateur de vapeur.

réducteurs. Enfin, on décèle des anomalies ponctuelles pouvant provoquer la rupture d'un fragment de dent.

Cet examen peut se faire en une intervention. Celle-ci est brève. Elle nécessite seulement le démontage du moteur. Il est programmé lors d'un arrêt court de la centrale et quand a été notée une dérive des paramètres de suivi du réducteur : augmentation de température, vibrations, niveau sonore. Le coût est peu élevé. L'appréciation de la dégradation des pièces nécessite un personnel compétent.

II.3.2 Cas du distributeur d'eau d'un générateur de vapeur.

L'inspection d'un distributeur d'eau alimentaire d'un générateur de vapeur a été mise en oeuvre dans les zones sensibles au phénomène de corrosion-érosion. L'examen télévisuel est ici, également, un complément des mesures d'épaisseur effectuées par ultrasons.

Le matériel de visualisation est constitué d'une vidéosonde à capteur CCD. Une micro-caméra est embarquée en extrémité d'un flexible souple. L'appréciation de l'épaisseur visible de métal restant est effectuée à l'aide d'une vidéosonde CCD à projection d'ombre. La mise en oeuvre du matériel en milieu hostile nécessite l'intervention d'opérateurs entraînés et spécialement formés. Elle nécessite aussi un aménagement particulier de l'intérieur de l'installation.

La photographie de la figure 1d illustre les types de défauts mis en évidence. Il s'agit de traces d'impact de jets d'eau (cas de peau d'orange). On note également que l'inspection a permis de préciser la nature de la surface de la paroi du tore d'alimentation, au niveau de piquages de tuyauteries sur le tore.

II.3.3 Cas des examens de surface interne des tubes de générateurs de vapeur des réacteurs à eau.

L'examen télévisuel à l'aide de la caméra ORVET est actuellement utilisé en complément aux contrôles par courants de Foucault ou par ultrasons pour caractériser des zones singulières de corrosion à la surface interne des tubes. La rapidité et la définition des examens permettent d'éviter des extractions de tube pour examen au laboratoire. Les photographies de la figure 2 montrent les conditions et moyens de réalisation d'un examen ainsi que des résultats d'observations de surface interne de tube après des maintiens en service de longue durée.

II.3.4 Cas des crayons d'assemblages de combustible.

Les examens télévisuels sur crayons de combustible en piscine permettent en particulier de suivre l'écaillage de la couche d'oxyde à la surface externe des gaines en zircaloy-4. Les examens sont faits régulièrement à chaque arrêt du réacteur pour rechargement sur des assemblages caractérisés, c'est-à-dire sur des assemblages témoins. La figure 3 représente l'installation d'examen en position de service dans une piscine de désactivation. Les photographies de la figure 4 montrent des cas de résultats d'aspects de surface de crayons périphériques d'assemblage après des séjours

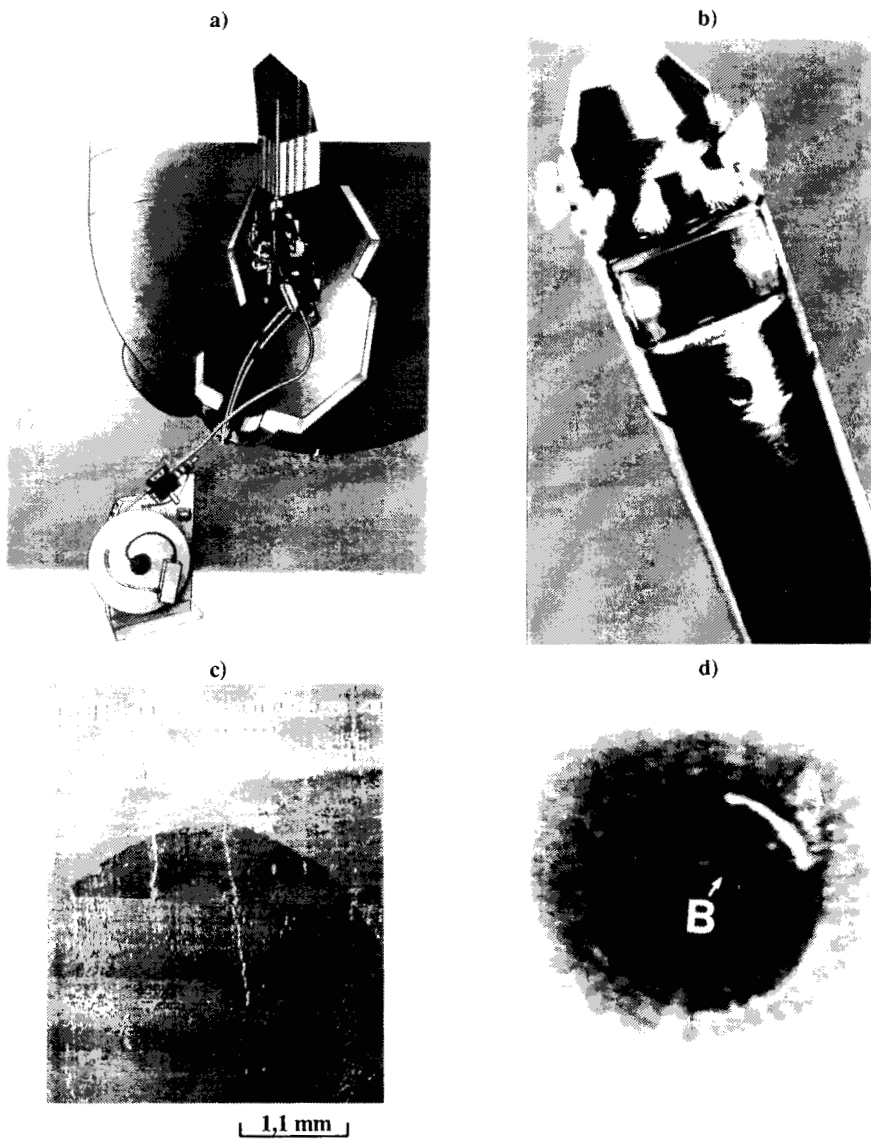


Figure 2. Examens télévisuels effectués sur site sur tubes de générateurs de vapeur de réacteurs à eau pressurisée - Caméra ORVET ; a) et b) Vue de l'appareil et cas de mise en oeuvre ; c) Défaut de corrosion vu en surface interne d'un tube ; d) Déformation de la paroi interne d'un tube.

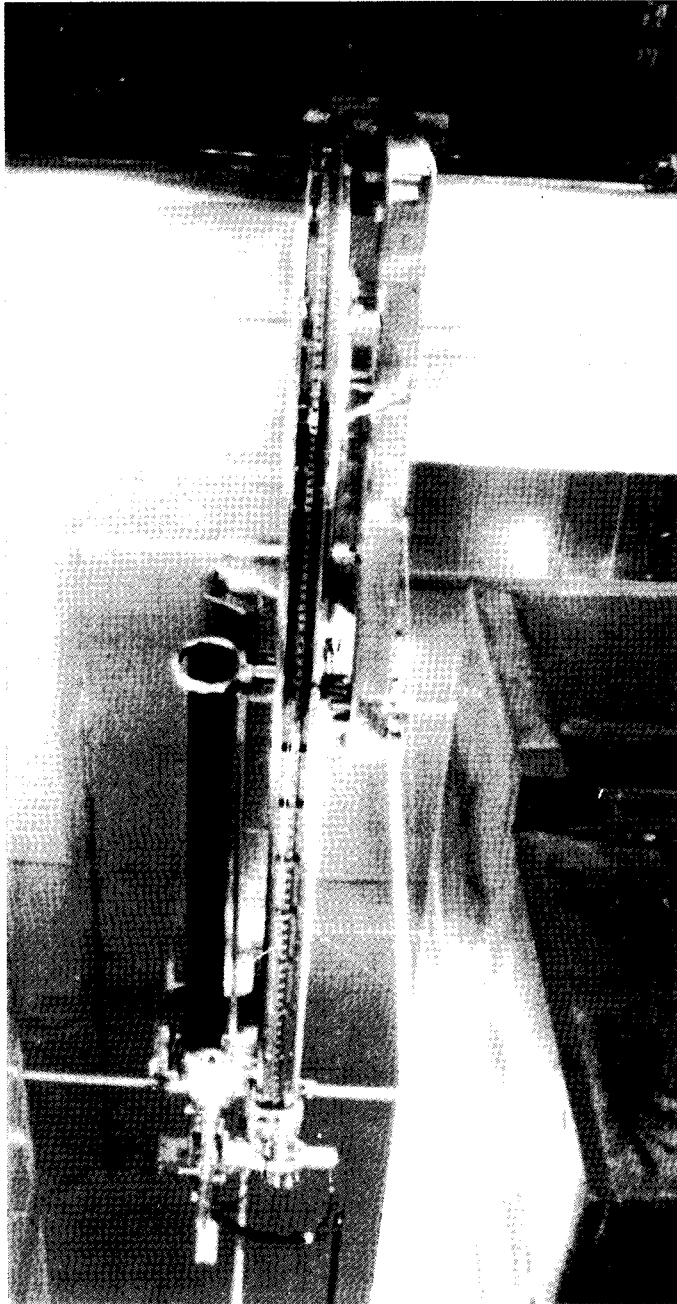


Figure 3. Aspect de l'installation du poste d'examen d'assemblage combustible en piscine de désactivation de centrale à eau pressurisée.

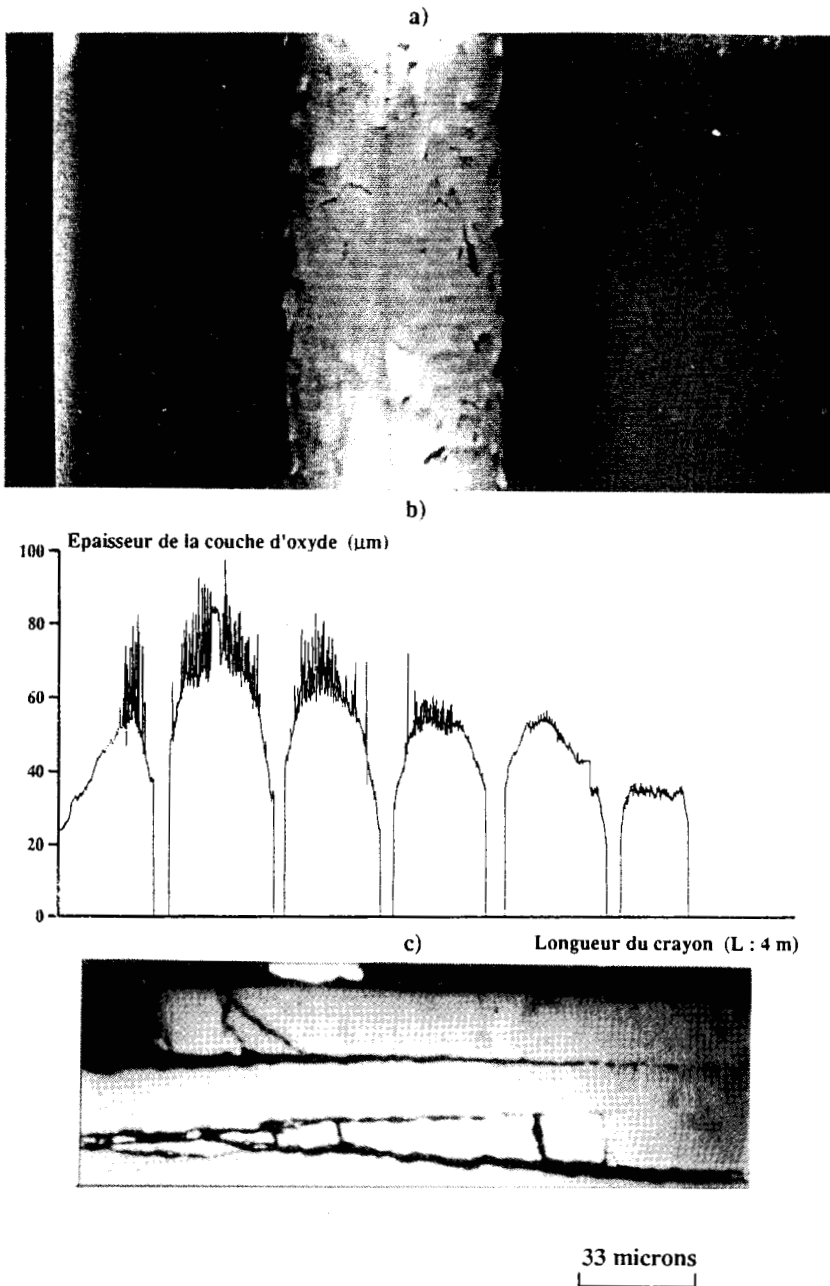


Figure 4. Suivi des aspects des surfaces de crayons d'assemblage combustible obtenu sur site ; a) Ecaillage des couches d'oxydes (4 cycles) ; b) Profil de l'épaisseur d'oxyde d'un crayon combustible après 4 cycles déterminé par courants de Foucault ; c) Ecaillage de la couche d'oxyde observé sur coupe micrographique au laboratoire.

de durée variable en réacteur. L'écaillage de la couche de zircone est particulièrement mis en évidence.

III. Empreinte élastomère.

L'utilisation de l'empreinte élastomère pour relever des défauts de surface ou des profils de pièces n'est pas récente. Les empreintes sont obtenues par coulée d'un élastomère à base de silicone à l'intérieur de pièces de géométrie cylindrique : tube, alésage ... Le procédé permet la restitution tridimensionnelle de l'élément moulé avec une finesse d'appréciation supérieure au 1/100ème de mm.

Cependant, de nombreuses applications récentes de cette technique ont vu le jour lorsqu'une exploitation des données d'évaluation des profils par la technique *d'ombroscopie par nappe laser* a été mise au point par Electricité de France. Le profil de l'empreinte obtenu sur site est analysé au laboratoire au moyen d'un capteur à nappe laser. A l'aide d'un ensemble mécanique pourvu de deux degrés de liberté, l'objet est déplacé selon deux axes par rapport à la nappe lumineuse. Capteur et mécanismes de déplacement de l'objet sont pilotés automatiquement par un micro-ordinateur selon une procédure de mesure définie.

Trois types de représentation des résultats de mesure sont aujourd'hui communément utilisés :

- . l'évolution du diamètre moyen et celle de l'ovalisation sur une longueur d'empreinte de référence,
- . les relevés d'écarts de crayons obtenus sur coupes radiales,
- . la représentation de l'empreinte en trois dimensions.

Pour toutes les représentations et pour chaque génératrice, on met en évidence les déformations par effet d'échelle en représentant les grandeurs mesurées par rapport à leur valeur minimale. Une valeur appelée "rayon de base" est retranchée de toutes les valeurs de rayon. Ces graphiques représentés sous forme de volume ne restituent alors qu'une couche de surface de l'empreinte. La technique permet de révéler d'infimes variations dimensionnelles et de profil, soit à l'échelle de la longueur de la pièce, soit très localement. La précision de la mesure est 0,005 mm.

Les photographies de la figure 5 illustrent la technique de l'exploitation de l'empreinte élastomère par ombroscopie par nappe laser et donnent les résultats obtenus sur empreinte prélevée dans une traversée cylindrique de couvercle de cuve de réacteur à eau.

IV. Examens métallurgiques par répliques micrographiques

La réplique permet d'effectuer, à partir d'empreinte à la surface des pièces, des examens micrographiques par microscopie optique similaires à ceux réalisés au laboratoire sur échantillons métallographiques. Ceci est donc fait sans procéder à un

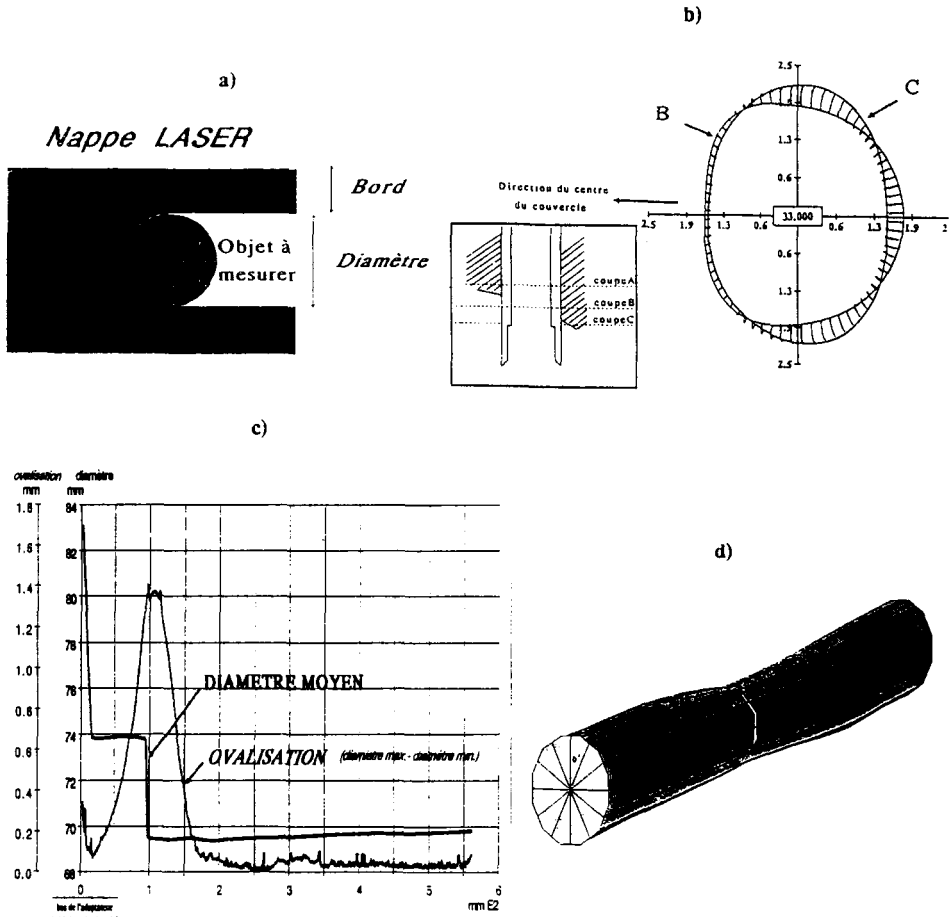


Figure 5. Utilisation de l'empreinte élastomère prélevée sur site pour suivre par exploitation par profilométrie laser l'évaluation des dimensions des pièces ; a) Détermination des profils par nappe laser ; b) Relevé d'écart de rayons obtenus sur coupe radiale (en mm) ; c) Evolution du diamètre moyen et de l'ovalisation le long d'une génératrice ; d) Représentation en trois dimensions.

prélèvement de métal. L'observation des phases, des constituants, de la structure métallurgique et l'identification de défauts ou celle d'autres anomalies de surface sont possibles. Il s'agit d'un examen de surface. La zone de la surface à examiner est choisie en fonction des défauts ou anomalies détectés préalablement par les contrôles non destructifs : examen télévisuel, essai de ressuage, magnétoscopie, ultrasons.

Un polissage local (zone de dimensions : 5 x 5 cm) particulièrement soigné de la surface est à faire. La rugosité finale est meilleure que R_a : 0,03 micron. Puis, une attaque du métal par voie chimique ou électrochimique est faite. L'empreinte, appelée réplique, est obtenue en déposant sur la surface soit un vernis cellulosique pelable après séchage (durée : environ 10 min). L'épaisseur d'une réplique est environ 0,1 mm. La durée totale de l'opération est de l'ordre de 1 heure et demie. Dans les deux cas, les reliefs superficiels obtenus par l'attaque révèlent la structure micrographique et sont relevés par la réplique. Celle-ci est examinée par transmission au microscope optique, soit directement sur le chantier, soit plus généralement au laboratoire.

Les performances pour caractériser les structures métallurgiques, les défauts ou toutes indications anormales de surface sont sensiblement identiques à celles obtenues à partir d'échantillons micrographiques dans le domaine des grossissements allant de 250 à 400, selon le type d'alliage. Si la méthode n'est pas nouvelle, elle est la seule qui, sur site, permette d'observer la structure métallurgique et de caractériser des défauts. Il s'agit d'une méthode peu coûteuse et universelle. Le matériel nécessaire pour sa mise en oeuvre est peu volumineux et l'accès à des endroits singuliers de matériels (congé, gorges, ...) est ainsi possible ; dans certains cas, elle a également été employée pour évaluer, en relation avec des essais de fluage, des évolutions structurales lentes.

Cependant, la qualité de la réplique est étroitement liée à l'expérience de l'opérateur. De plus, la coloration des constituants : oxydes, précipités, inclusions, n'est pas reproduite. Ceci peut provoquer des difficultés d'interprétation à l'examen. C'est, en particulier, le cas lorsque deux constituants ne sont pas ou sont peu révélés par l'attaque chimique. L'examen de la réplique ne permet pas alors, contrairement à l'examen sur échantillon micrographique, une caractérisation complète. Aussi, actuellement, d'autres techniques telles que les examens directs à l'aide de microscopes optiques directement installés sur les composants ou la pratique de prélèvements de métal de faible épaisseur sont de plus en plus employées.

Les photographies de la figure 6 sont une illustration de résultats d'observation de surface obtenus par utilisation de répliques. Il s'agit ici d'une prise de réplique effectuée au niveau d'un cordon soudé à l'intérieur d'une tuyauterie de gros diamètre d'un circuit de réacteur à eau 900 MW. Des défauts de soudage sont mis en évidence en différents points de la surface de la soudure.

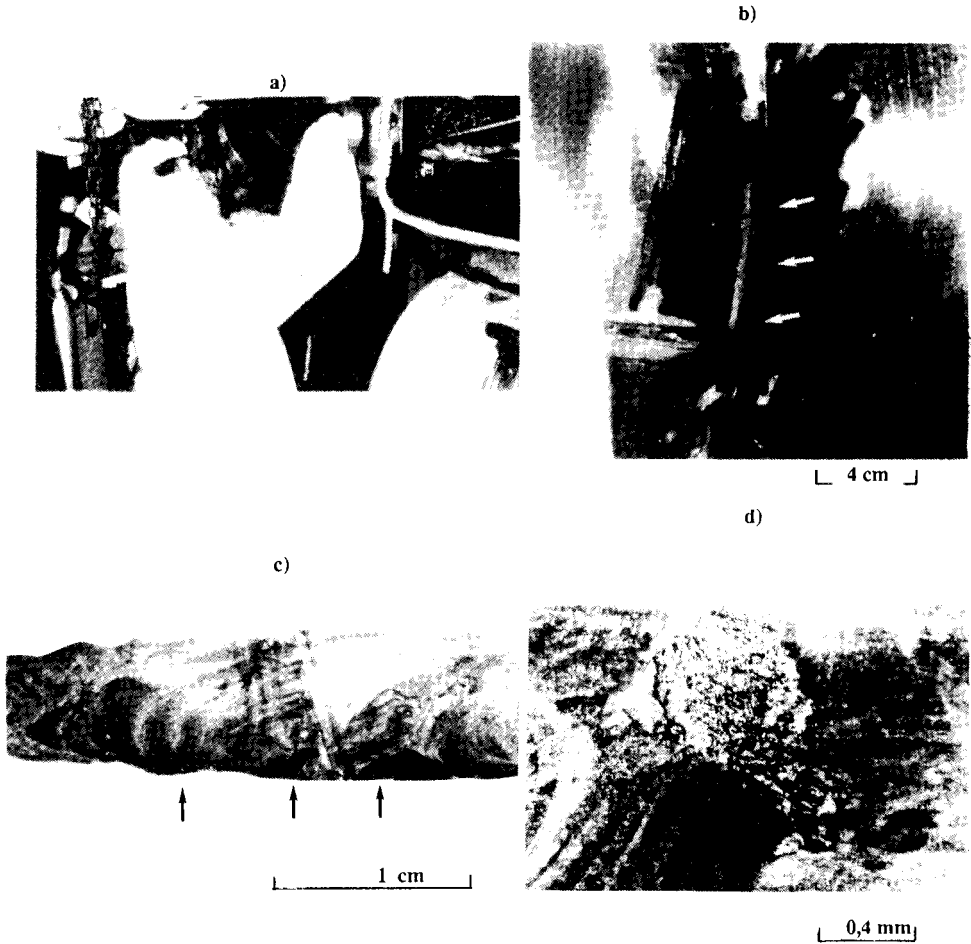


Figure 6. Examens métallurgiques à partir de répliques micrographiques prélevées à l'intérieur d'une tuyauterie d'un circuit de réacteur à eau ; a) et b) Préparation de surface avant prise de réplique ; c) Aspect d'un cordon de soudure ; d) Détail de défaut présent sur c).

V. Examens métallurgiques à l'aide d'un microscope optique monté sur la pièce à examiner.

L'appareillage développé est un microscope optique dont l'oculaire est remplacé par une caméra vidéo de haute définition. Les images sont restituées par l'intermédiaire d'une vidéo imprimante thermique. Cet outil permet de porter le grandissement jusqu'à 1000. Il permet de mieux séparer les phases et les constituants en augmentant le contraste dans le cas d'utilisation de caméra en noir et blanc. Un accroissement du pouvoir de résolution facilite l'identification des phases fines.

Cependant, l'encombrement de l'appareil n'autorise que le seul examen de surfaces facilement accessibles. Le domaine des faibles grandissements est écarté. Pour exploiter pleinement les performances de l'appareillage, il est nécessaire de disposer de surfaces avec des qualités de préparation équivalentes à celles obtenues en laboratoire.

En revanche, compte tenu du nombre d'examens à réaliser en milieu hostile en présence de rayonnement ionisant ou de risque de contamination, Electricité de France étudie la réalisation d'un tel microscope pouvant se fixer sur les composants et qui devra être piloté à distance. La sauvegarde des images sera réalisée sur des mémoires de type cartes mémoires, disque durs ou disques optiques. Ces techniques offrent l'avantage de stocker les images dans de bonnes conditions et permettent un traitement des images pendant et après leur acquisition.

Sur la figure 7 sont représentés :

- . une intervention sur un circuit primaire d'un réacteur à eau pressurisée. On notera en particulier les conditions dans lesquelles se fait l'observation : encombrement, installation du microscope,
- . un détail au grandissement x 145 de la structure métallurgique de la surface de la pièce. Il s'agit ici du cas d'une liaison soudée bimétallique.

VI. Prélèvements d'échantillons métalliques.

Dans certains cas, les défauts observés nécessitent des examens et une analyse complémentaire au laboratoire (mesures de dureté, examens fractographiques, analyse chimique, microanalyse X, ...) que n'autorisent pas les examens par répliques ni les examens par microscope optique sur chantier. Des prélèvements d'échantillons métalliques peuvent être alors réalisés.

Les prélèvements sont des pastilles de diamètre 20 mm et d'épaisseur 2,3 mmH ; ils sont obtenus à l'aide d'une machine de coupe de faible encombrement (diamètre : 70 mm et longueur : 450 mm). L'outil de prélèvement, monté sur un arbre flexible, est une demi-sphère creuse dont la lèvre est garnie de carbure de bore. La vitesse de rotation est 10000 tr/min.

Cette technique permet d'obtenir des prélèvements correspondant à une très faible quantité de matière. Elle peut être utilisée sur tout type de surface. Des prélèvements

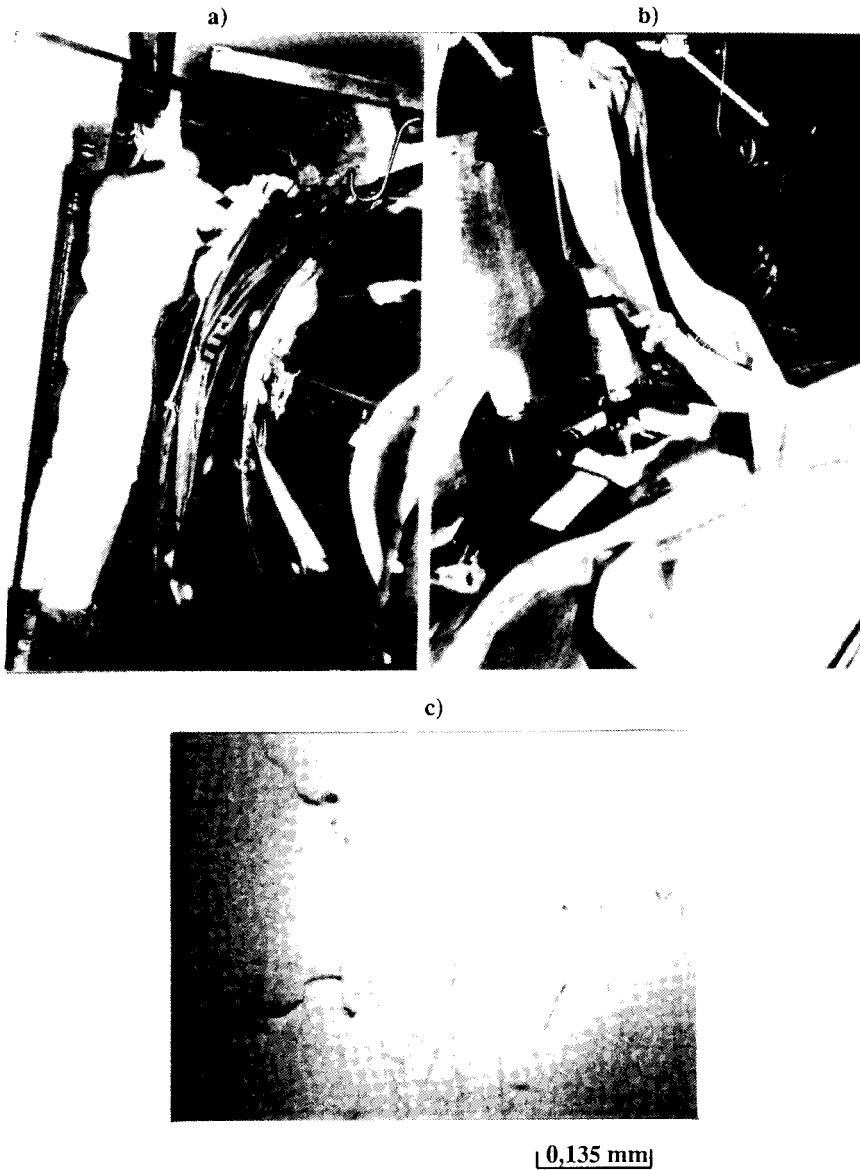


Figure 7. Examens métallurgiques à l'aide d'un microscope optique installé sur la pièce à examiner ; a) et b) Intervention sur site et aspect de l'installation sur circuit de réacteur à eau pressurisée ; c) Défaut métallurgique observé à la surface de la pièce.

ont surtout été effectués sur la surface interne et externe de tubes de forte épaisseur en acier ferritique ou en acier inoxydable austénitique. L'opération n'a pas conduit à un échauffement local ni à des modifications de structure. Il n'y a pas eu lieu de procéder à des réparations locales après prélèvement. Les photographies de la figure 8 illustrent le moyen de prélèvement, la dimension des pastilles extraites et l'aspect des défauts mis en évidence.

VII. Autres moyens d'études sur site.

D'autres techniques, habituellement utilisées au laboratoire, peuvent dans certains cas être mises en oeuvre sur chantier. On présente ici un cas où ont été effectués simultanément des mesures de dureté, des mesures de teneurs en ferrite, des répliques métallurgiques et des prélèvements de métal pour analyses chimiques. Il s'agit d'examen et mesures faits sur des circuits de gros diamètre (diamètre extérieur : 700 à 800 mm) de réacteurs à eau dont les coudes sont en acier moulé inoxydable austéno-ferritique.

Aux températures de service de 286°C pour les coudes "froids" et 323°C pour les coudes "chauds", se pose le problème de l'évolution structurale de l'alliage. Celle-ci peut conduire à une variation des caractéristiques mécaniques (résilience, ténacité). Il n'est pas possible de prélever des échantillons pour fabriquer des éprouvettes de résilience sans rendre l'installation indisponible et engendrer des coûts de réparation. Un programme de suivi de l'évolution des propriétés mécaniques des pièces a été mis en oeuvre. Il comprend l'utilisation des principales techniques de mesure et d'essai citées plus haut.

Les mesures de dureté sur site ont été faites à l'aide d'un appareil portatif spécial (type Equotip). Les valeurs de dureté ont été relevées sur les coudes après préparation de surface par meulage superficiel de 0,5 mm de profondeur pour éliminer l'érouissage de fabrication, avec polissage final jusqu'à l'utilisation de produit de granulométrie 2 microns.

Parallèlement au suivi sur site des caractéristiques mécaniques, un programme accéléré de l'étude du vieillissement au laboratoire sur des produits représentatifs des composants des centrales a été entrepris. La figure 9a représente la relation établie entre la résilience obtenue par les études et la dureté mesurée sur site.

Les mesures du taux de ferrite ont été effectuées à l'aide de plusieurs types d'appareils portatifs. Elles ont montré que les résultats pouvaient être influencés, selon le type d'appareil, par la macrostructure (zones à grains équiaxes ou basaltiques). Dans tous les cas, les résultats des mesures sur sites ont été comparés aux valeurs calculées, selon des formules fondées sur la composition chimique obtenue à la fabrication ou obtenue sur prélèvements de copeaux sur coudes en centrales. De plus, des évaluations de la teneur en ferrite par analyse d'images ont été réalisées sur répliques micrographiques.

Dans tous les cas, les valeurs mesurées sur site sont cohérentes avec les teneurs déterminées par les formules d'équivalence à partir de l'analyse chimique.

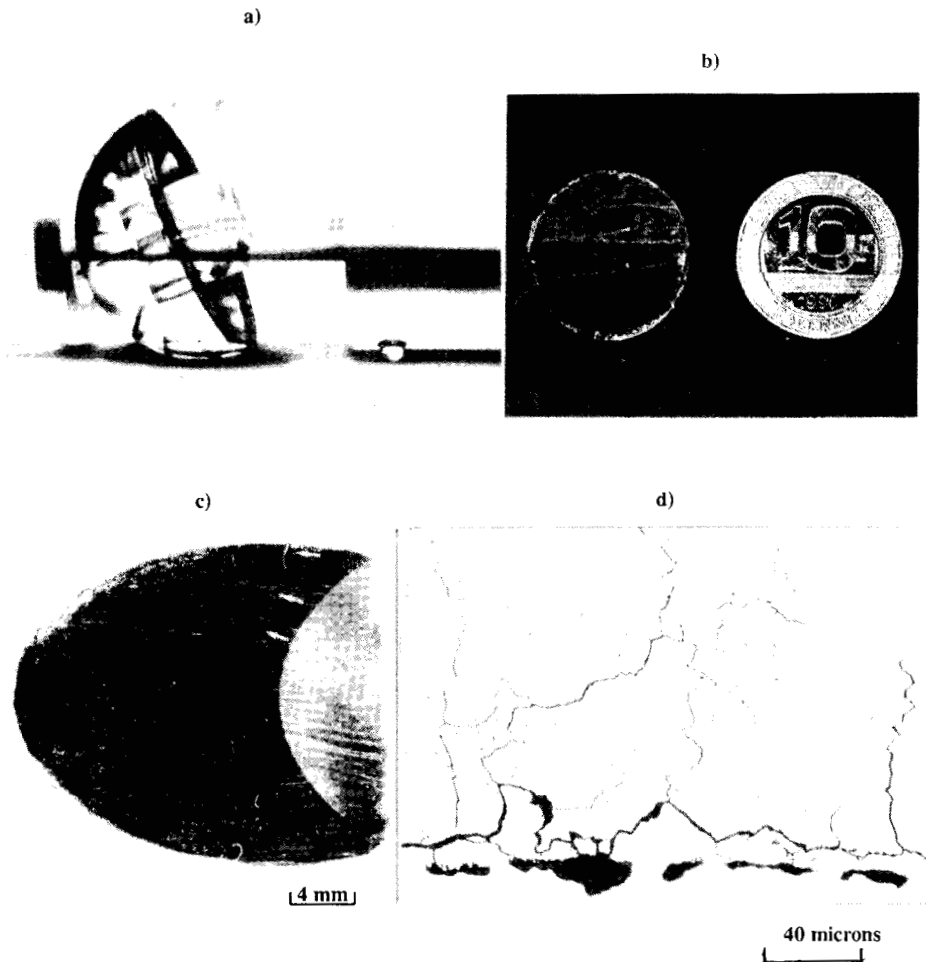


Figure 8. Prélèvements de métal réalisés sur composants de réacteurs à eau pressurisée pour examens métallurgique ; a) Vue de l'outil de prélèvement ; b) Aspect de l'échantillon prélevé ; c) Défaut observé directement sur le prélèvement ; d) Défaut observé au laboratoire après préparation métallographique.

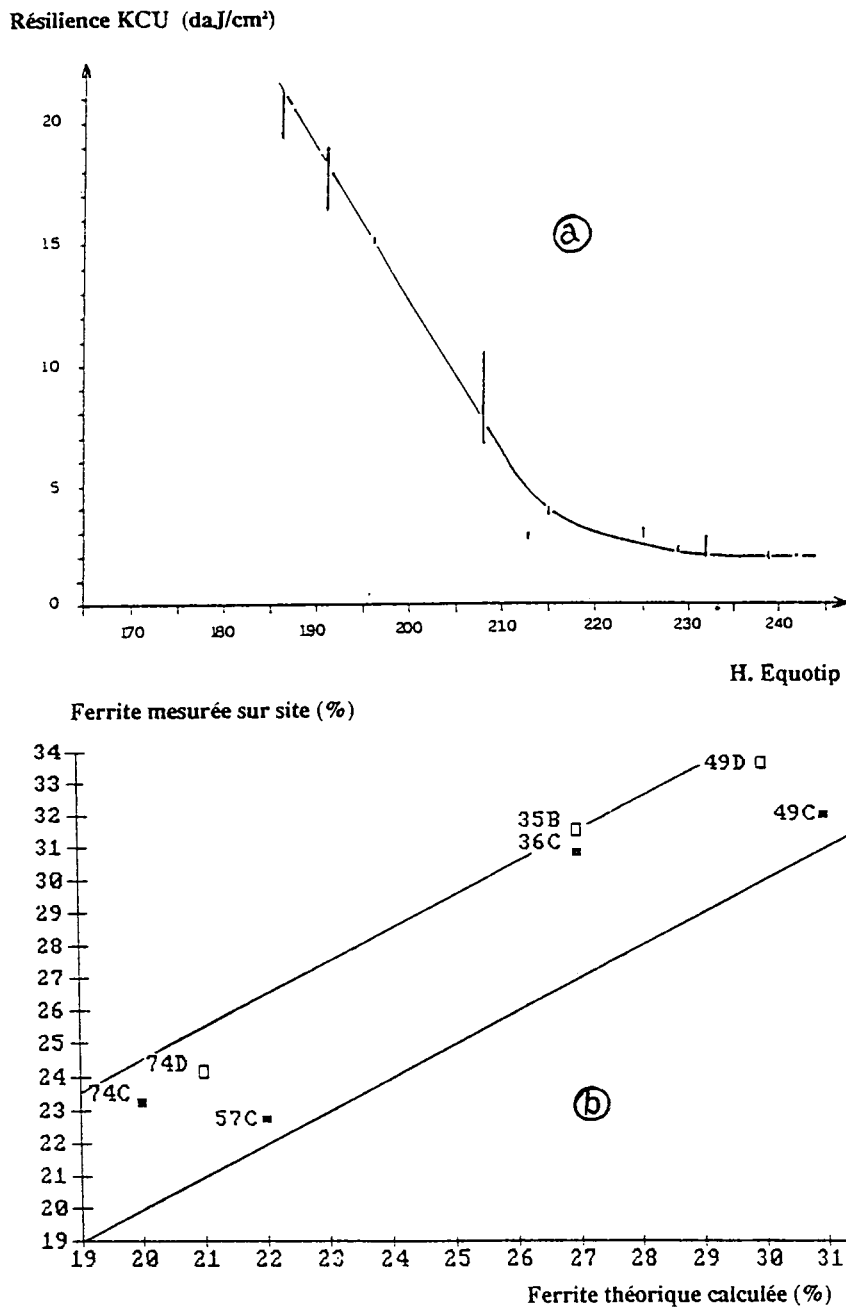


Figure 9. Comparaison de résultats obtenus sur site avec les données d'études de laboratoire ; a) Relation dureté obtenue sur site/résilience déterminée dans les études ; b) Relation taux de ferrite théorique/taux de ferrite mesuré.

VIII. Conclusions.

Les moyens présentés dans ce chapitre sont un outil d'expertise, de contrôle et de suivi des composants des installations d'Electricité de France. Ils sont mis en oeuvre au cours des arrêts. Ils recouvrent un domaine étendu de techniques et permettent des investigations nombreuses et variées.

Les examens télévisuels, les examens métallurgiques à partir de répliques micrographiques ou directement sur le chantier, les prélèvements de métal pour examen au laboratoire ou les prélèvements d'empreintes sont devenus aujourd'hui le complément indispensable des techniques habituelles de contrôle non destructif. L'examen visuel associé à la réplique micrographique peut ainsi constituer une expertise métallurgique et conduire généralement à la décision de remplacer la pièce examinée ou d'entreprendre des réparations. Les mesures dimensionnelles et les examens de surface des crayons de combustible constituent un suivi de l'évolution des phénomènes, réalisé au cours d'arrêts programmés.

Ces moyens permettent de réaliser directement une expertise métallurgique sur un composant qui présente une anomalie ou un défaut apparu en cours de service. Ils permettent d'apprécier et d'évaluer leur comportement ou de suivre l'évolution d'indicateurs ou de phénomènes.

Leurs performances et leurs limites d'utilisation sur site sont en constante évolution par suite des progrès techniques et des développements des matériels mis en oeuvre qui conduiront à une meilleure souplesse et adaptabilité face aux nouvelles exigences industrielles.

La volonté d'assurer la disponibilité des installations et leur sûreté d'une part, d'améliorer les conditions des interventions en réduisant le niveau de la dosimétrie sur le personnel intervenant d'autre part, conduit Electricité de France à fortement développer et à perfectionner les moyens d'études sur site.

Systemes experts et corrosion

S. Audisio

I. Introduction.

Depuis quelques années, les recherches en intelligence artificielle visent à créer des machines logiques ou des logiciels ayant des comportements "intelligents". Un domaine d'application de l'intelligence artificielle est celui des systèmes experts. Véritable révolution dans la technique de construction et d'utilisation de logiciels informatiques, les systèmes experts sont pressentis pour être, dans les années à venir, l'outil d'aide à la décision par excellence.

Actuellement, de nombreuses entreprises et laboratoires industriels ou universitaires, investissent des sommes importantes pour développer des systèmes experts. Des applications opérationnelles ont déjà été développées dans des secteurs d'activité tels que la médecine, le milieu bancaire et les assurances, l'agriculture, l'industrie, l'enseignement,... Ces applications concernent aussi bien la conception, la planification et la maintenance que le diagnostic ou l'enseignement.

L'importance du coût de la corrosion, estimé pour les pays industrialisés à environ 4% du PIB, n'est plus à démontrer. Quand on sait qu'environ 15 à 20 % de ce coût pourraient être évités par une diffusion plus large et une application plus systématique de nos connaissances dans ce domaine, il paraît normal que l'on puisse s'intéresser à de nouvelles techniques susceptibles de l'abaisser. Les systèmes experts comptent parmi ces nouvelles techniques. Dans le domaine des matériaux et de la corrosion, le nombre important de présentations techniques et de publications scientifiques sur les systèmes experts montre, à l'évidence, l'intérêt de ce sujet [1] à [13].

II. Qu'est ce qu'un système expert ?

Un système expert est un programme informatique destiné à permettre la résolution par des non spécialistes des problèmes rencontrés dans un domaine particulier pour lequel il existe des experts. Ces systèmes tentent de reproduire, d'une certaine manière, le raisonnement des experts humains. Ils peuvent aussi avoir pour but de préserver et de distribuer une connaissance, une expertise, un savoir-faire, une expérience. Ils peuvent également être un outil pédagogique.

Sur le plan informatique, la différence entre un *système expert* et un *programme classique* réside dans le fait qu'un *système expert sépare complètement la méthode de résolution algorithmique ou heuristique, de la base de connaissances*, contrairement aux programmes classiques (Fig 1).

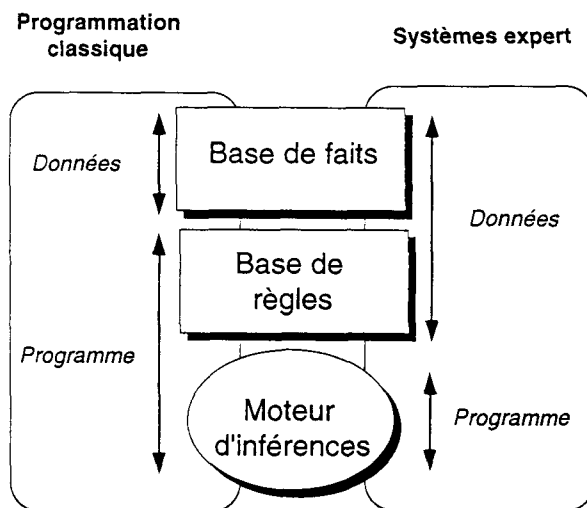


Figure 1. Structure de la programmation classique et des systèmes experts

Les programmes classiques sont plutôt orientés vers le traitement numérique séquentiel alors que les systèmes experts sont orientés vers le traitement symbolique fortement interactif. Ces changements conduisent en fait à un changement profond de la méthodologie de la programmation.

Un des principaux intérêts des systèmes experts est qu'ils permettent d'atteindre, grâce à des techniques heuristiques, des solutions satisfaisantes à des problèmes complexes. Ces solutions ne sont pas nécessairement optimales.

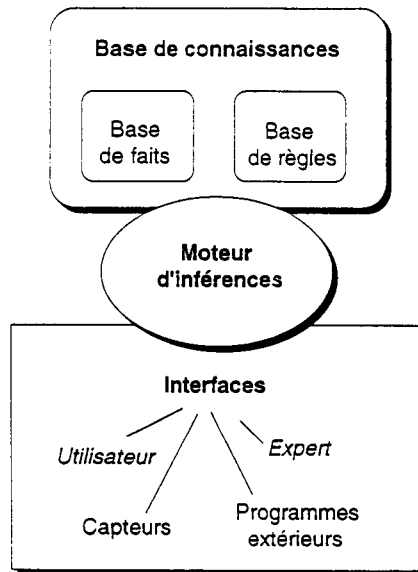
La mise au point d'un système expert par un spécialiste nécessite l'utilisation de logiciels appelés "*générateurs de systèmes experts*". Ces logiciels, construits par des informaticiens, permettent à des experts dans un domaine particulier, non obligatoirement spécialistes en informatique, de développer un système expert sans avoir à programmer la syntaxe de base permettant de créer les composants logiciels du système : *moteur d'inférences, interface utilisateur, interface d'acquisition des connaissances, etc...*

III. Composants d'un système expert.

Pour comprendre comment fonctionne un système expert, il est nécessaire de bien connaître quels en sont les principaux composants et leur mode de fonctionnement, (Fig.2).

Un système expert se compose essentiellement des éléments suivants :

- une base de connaissances
- un moteur d'inférences.
- des interfaces ordinateur/monde extérieur.



III.1 Base de connaissances.

La base de connaissances est généralement formée d'une *base de faits* et d'une *base de règles*.

III.1.1 Base de faits .

Elle contient tous les faits connus du système concernant un problème particulier en cours de traitement : informations, modèles, lois et heuristiques. Par exemple "Le cuivre est un métal", "L'eau est froide", "La température est de 24 °C"... sont des faits.

Cette base contient, d'une part, les données introduites par l'expert ; d'autre part, les affirmations ou constatations saisies directement auprès de l'utilisateur final en réponse à une question. Ces informations sont entrées en "vrac", chaque élément de la connaissance étant compréhensible par lui-même sans faire appel au contexte dans lequel il s'insère [14] à [17].

Ces données peuvent être également issues de capteurs, d'une base de données, etc.. La base de faits évolue en même temps que les connaissances du système en cours de résolution. Ainsi, elle améliore au fur et à mesure l'expertise du système. C'est sur cette base de faits que le système va exercer son raisonnement.

III.1.2 Base de règles.

Elle est le savoir-faire de l'expert, exprimé sous forme de relations qui lient les éléments de la base de faits (association de faits) : *règles de production, métarègles, représentation objets, "frame", réseau sémantique, ...* Comme pour la base de faits, il est possible de rajouter des "règles" ou des "groupes de règles" dans cette base sans perdre la méthodologie du raisonnement..

III.1.2.1 Règle de production .

C'est une expression logique de la forme :

Si prémisses Alors action, conclusion, (avec éventuellement) et message

Quand toutes les conditions d'une prémisses sont vraies, on peut utiliser la règle pour établir la conclusion ou exécuter une action.

Les actions sont des procédures qui permettent de modifier des données, d'échanger des informations avec l'utilisateur, de déduire de nouveaux faits qui viendront compléter la base de faits.

Exemple : Si <températures = 20°C> et Si <soleil = brille> Alors <aller à la plage> et message <"ne pas oublier son maillot de bain">.

les procédures peuvent également agir comme des règles d'inférence qui sont automatiquement activées quand la procédure est affirmée et cela en priorité, quelle que soit la séquence que le moteur est en train de dérouler ("démon").

III.1.2.2 Métarègles.

Ce sont des règles sur les règles, elles permettent de structurer le raisonnement.

Exemple : Si <règle1=vrai> Alors <Action x> et ...

Les générateurs de systèmes experts avec des règles de production du type **Si...Alors...**, s'avèrent très rapidement délicats d'emploi. Le nombre de règles, si l'on souhaite avoir des conclusions nuancées, devient souvent prohibitif, avec pour conséquence logique des difficultés pour la mise au point de la base de règles (cohérence, risque d'explosion combinatoire...). Aussi, il est apparu intéressant, pour éviter ces ennuis et pour "faciliter" le travail de l'expert, de structurer la connaissance dans des "ensembles" de données informatives diverses concernant un

domaine particulier. Cette structuration conduit à la notion récente, utilisée dans certains systèmes experts, de "représentation objets".

III.1.2.3 Représentation objet.

C'est un modèle structuré de représentation complexe des connaissances qui permet de combiner données et procédures. Cette structure est repérée par un nom et possède un certain nombre de couples <attribut-valeur>, [14].

Exemple : l'objet " évaporateur PTN 100" suivant :

Nom	PTN 100	Type	PTN
Nature	Evaporateur	Fabricant	Friga Bohn
Puissance	700 w	Surface	4 m ²

possède un nom, et cinq couples <attribut-valeur> : type, nature, fabricant, puissance, surface.

L'utilisation de ce type de représentation permet aussi d'introduire le concept de *réseau sémantique* qui consiste à relier les entités d'une base de connaissances par des relations sémantiques du type "est fils de ", " appartient à", etc... Ces relations permettent d'introduire également la notion d'"héritage". En effet, la combinaison d'objets en classes et sous-classes permet, par exemple, de définir un *objet générique* et de le relier à chacun des objets de l'ensemble. On peut ainsi stocker au niveau d'un objet générique (niveau supérieur) des informations relatives à tous les objets (instances) qui peuvent ainsi "hériter" automatiquement de toutes les procédures de l'objet générique, des valeurs par défaut, ...(héritages des valeurs). Le concept d'héritage permet de simplifier considérablement le développement d'un système expert.

Si l'on reprend l'exemple précédent de l'évaporateur PTN 100, on peut considérer qu'il appartient à une famille (ensemble) d'évaporateurs analogues (type PNT, fabrication Friga-Bohn.aussi ; plutôt que de reprendre dans l'énoncé de l'objet "PTN 100", tous les paramètres qui le caractérisent, il est possible de n'indiquer que ceux qui lui sont propres. Les points communs (type, nature, fabricant, ..) à plusieurs évaporateurs sont automatiquement "hérités" de l'objet générique suivant :

Nom	:	Type	: PTN
Nature	: évaporateur	Fabricant	: Friga-Bohn
Puissance	:	Surface	:

III.2 Moteur d'inférences.

C'est le véritable coeur du système ; il permet de résoudre les problèmes à partir de la base de connaissances. C'est la partie du système qui accomplit la fonction "raisonnement". Il est constitué d' un ensemble de méthodes de raisonnement qui sélectionne les règles à activer, gère les conflits, instancie les variables, ...

Il fonctionne généralement de la façon suivante : en premier lieu, il recherche les règles qui sont déclenchables (filtrage), puis celles qui seront effectivement déclenchées, enfin il mettra en oeuvre la partie action des règles retenues.

Il répond à trois caractéristiques dans son fonctionnement :

- le mode de chaînage (avant, arrière et mixte)
- l'ordre de logique (0, 0+, 1, etc...)
- le type de logique (formelle ou floue)

III.2.1 Mode de chaînage.

Le chaînage est une stratégie de recherche qui règle l'ordre dans lequel les inférences successives doivent être établies pour l'obtention d'un objectif.

Le chaînage avant est un raisonnement qui déduit à partir de faits connus, vérifiés par l'utilisateur, de nouveaux faits de la base de connaissances et conduit progressivement à des conclusions (inférences guidées par les données).

Par exemple, un système expert "sur le choix d'une activité", recherchera, s'il utilise un chaînage avant, les faits connus par l'utilisateur relatifs au temps : soleil, pluie, température, vent, ... A partir de ces faits, il conseillera l'utilisateur, en fonction des règles d'inférences du système, sur l'activité à faire.

Par contre, lors d'un *chaînage arrière*, le système part du *but* (p. ex. baignade) et cherche les *sous-buts* (température, temps, etc), puis les *sous-sous-buts...* nécessaires à la réalisation du but. Dans ce cas, le système doit trouver la solution par anticipation et vérifier sa cohérence avec la base de connaissances.

Les figures 3 et 4 donnent un exemple de ces types de chaînage.

Le chaînage mixte est une combinaison des deux chaînages précédents.

III.2.2 Ordre de logique.

Dans la *logique d'ordre 0*, les prémisses des règles sont des symboles auxquels on associe une valeur de vérité "vrai", "faux" ou "inconnu".

Exemple : Si eau chaude est vrai,
Si le couplage du cuivre avec brasure Cu-P est vrai
Alors corrosion galvanique est vrai

Utiliser uniquement des propositions logiques de cette forme ne permet pas de développer un raisonnement très fin dans un domaine complexe ; celles-ci se prêtent en effet très mal à une description précise des éléments sur lesquels on raisonne.

Pour décrire plus finement ces éléments, on peut utiliser une logique d'ordre 0+. Dans la *logique d'ordre 0+*, le moteur d'inférences est capable de manipuler les conditions faisant intervenir des triplets (attribut-comparateur-valeur).

Exemple : Si <température eau > 60°C >
Si <brasure Cu-P= vrai>
Si <P=7.5%>
Alors <Corrosion galvanique>

Dans les *logiques d'ordre 1 et 2*, il est possible de faire intervenir des objets complexes, des inconnues, des variables qui seront instanciés par des faits. L'emploi

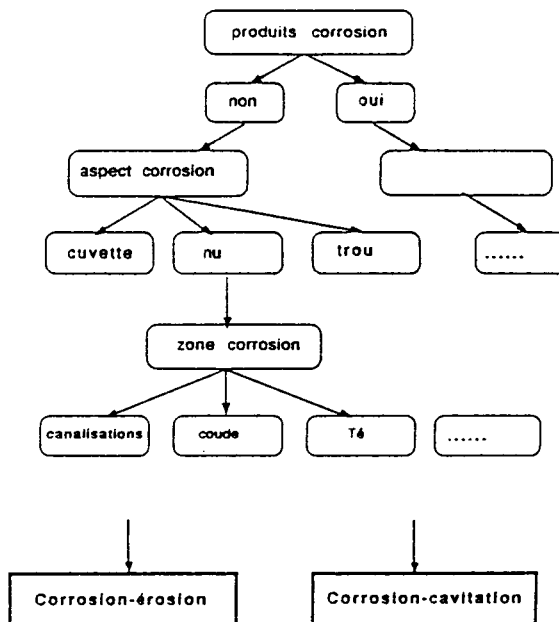


Figure 3. Exemple de chaînage avant

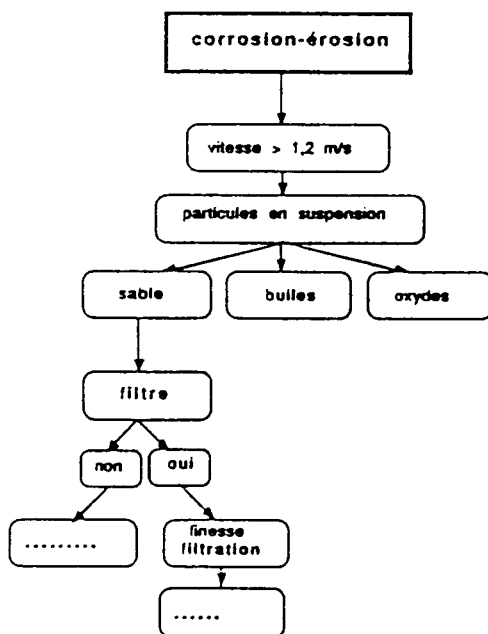


Figure 4. Exemple de chaînage arrière.

de variables permet, en particulier, de mémoriser des valeurs numériques ou alphanumériques et de pouvoir ainsi les manipuler ultérieurement.

III.2.3 Type de logique .

La logique peut être *formelle*, si elle prend en compte la cohérence des données, ou *floue* ("fuzzy logic") si elle porte sur du savoir incertain, avec très souvent dans ce cas, la prise en compte de coefficients de vraisemblance, de coefficients de pondération qui varient avec l'évolution de la variable, ...[8]. Dans la logique floue, on quantifie des valeurs incertaines ou intermédiaires dans l'intervalle $\{0,1\}$. La définition d'une variable s'effectue par un découpage de l'ensemble des valeurs possibles en un nombre plus ou moins important d'ensembles disjoints ou non représentants les valeurs typiques de la variable (phase de "fuzzyfication"). la variable porte alors le nom de *variable linguistique*, elle comprend : un domaine de variation, un nombre de termes, une ou plusieurs fonctions d'appartenance (21).

Exemple : Variable température
Bornes $\{0, +60^{\circ}\text{C}\}$
2 termes
Valeurs 0 -20 (froid) et 40-60 (chaud)
Fonctions d'appartenance linéaires symétriques entre 20 et 30 °C
(1--> 0 pour froid, 0 ---> 1 pour chaud)

III.3 Les interfaces ordinateurs/monde extérieur.

Ce sont principalement les interfaces :

- *Expert/système* (acquisition des connaissances, réalisation de la base de connaissances),
- *Capteurs/système* (acquisition de données),
- *Utilisateur/système* (acquisition des faits propres à l'expertise, résultats de l'expertise, ...).

Ces interfaces doivent être simples, conviviales, faciles d'emploi...Il ne faut pas oublier que l'expert et/ou l'utilisateur ne sont pas obligatoirement des informaticiens. Elles doivent donc mettre à profit les dernières possibilités des ordinateurs, en particulier, utiliser les ressources multimédia (hypertexte, graphiques, animation, vidéo, son ...). D'elles, dépendra le confort d'utilisation qui prendra une part importante dans le succès du système [18].

IV. Pourquoi réaliser un système expert ?

Les raisons justifiant la réalisation d'un tel système peuvent être multiples, par exemple, le fait que l'expertise humaine soit rare ou puisse être perdue, qu'elle soit nécessaire sur plusieurs sites, qu'elle puisse se développer dans un milieu hostile,

etc.... (19)(20). Mais avant de se lancer dans la construction d'un tel système, il faut s'assurer que ce choix est justifié afin de ne pas courir à un échec. Réaliser un système expert parce que c'est "à la mode", est la meilleure façon d'échouer.

Avant toute réalisation, il nous paraît nécessaire de définir parfaitement le *but à atteindre* et de se poser en particulier les questions suivantes :

- Qu'attendons-nous du système expert que l'on souhaite réaliser?
- L'objectif envisagé est-il réalisable?
- Quelle est la source de connaissances?
- Quel profit peut en retirer l'utilisateur du système expert?
- Qu'est-ce qui constituerait un succès ?
- ...

Suite à ces questions, si la décision de réaliser un système expert est prise, il faut :

1) *S'assurer que l'on dispose de la connaissance suffisante, des experts et des cognitivistes compétents et disponibles pour formaliser l'expertise.*

La valeur d'un système expert dépendant de la valeur du savoir qu'il contient, il convient d'avoir des informations sûres, complètes, modifiables dans le temps, ...Il est très important, par ailleurs, que l'acquisition des connaissances des experts par les cognitivistes soit réalisée suivant des méthodologies ayant fait leurs preuves (15). Il faut aussi être conscient qu'il n'est pas possible de sélectionner ou de récapituler des informations sans avoir une idée sur la façon dont on va les utiliser.

2) *Choisir (ou réaliser) un générateur de système expert :*

Actuellement, la plupart des générateurs du commerce offrent de grandes possibilités pour la représentation des connaissances et leur mise à jour. Cependant, aucun générateur n'est "universel" et il faut savoir qu'il n'y a pas de représentations des connaissances meilleures que d'autres. L'expert, susceptible de réaliser un système expert, est donc confronté au choix du générateur le mieux adapté à son problème.

3) *Réaliser un prototype (maquette) avant de passer à la réalisation du système final.*

La réalisation d'un prototype présente l'avantage de définir clairement les bornes du problème et de vérifier la faisabilité du projet. La difficulté de réalisation d'un système expert n'est pas l'établissement des "règles" mais l'étape de la formulation de l'expertise. Le prototype réalisé, il faut alors s'assurer auprès d'autres experts et des futurs utilisateurs de la validité de ce dernier.

Si un système expert est conçu dans de telles conditions, l'utilisateur peut alors en escompter des bénéfices certains : grande qualité de l'information, gain de temps, réduction des coûts....Le développement d'un système expert sera d'autant plus intéressant au sein d'une entreprise, qu'il sera utilisé par un grand nombre de personnes. Il présentera aussi un intérêt certain lorsque le problème est rencontré fréquemment et que les spécialistes ne sont pas disponibles pour le résoudre.

Si l'on souhaite éviter l'échec pour un système expert, il ne faut pas une attente exagérée dans un tel système. Très souvent les principales causes d'échec sont des données manquantes ou inexactes, des experts insuffisamment compétents, des

outils inadéquats, mais surtout une spécification initiale insuffisante et un utilisateur mal identifié.

V. Systèmes experts, matériaux et corrosion.

En ce qui concerne la réalisation de systèmes experts dans le domaine des matériaux et de la corrosion, il est certain que l'expert aura plus ou moins de facilité pour construire sa base de connaissances suivant le générateur qu'il utilisera. Un générateur de systèmes experts d'ordre 0 ou 0⁺ n'est généralement pas suffisant pour construire un système expert performant dans le domaine de la corrosion. Il est indispensable que le générateur soit le mieux adapté au raisonnement de l'expert, comme l'est par exemple le générateur Novys (8). Ce générateur allie en effet des règles de production du type Si ...Alors... , des métarègles et des ensembles de règles à valeurs pondérées (fiche objet).

Il ne faut pas oublier que les *faits* connus par l'expert ne sont pas toujours en qualité et en nombre suffisants. Il faudra donc tenir compte de cette particularité dans l'élaboration de la base de connaissances. En effet, malgré ces lacunes, l'expert doit être en mesure, lors d'une expertise, de donner une réponse en modulant si nécessaire sa (ou ses) conclusion(s) définitive(s).

Prenons par exemple le cas d'une expertise portant sur le diagnostic d'un cas de corrosion de canalisations en cuivre véhiculant de l'eau. L'expert conclura sans hésitation qu'il est en présence d'une corrosion-érosion s'il connaît un ensemble de faits précis tels que l'absence de produits de corrosion dans la zone corrodée, l'aspect nu brillant de cette zone, la corrosion typique en "fer à cheval" de la zone, une vitesse de l'eau supérieure à 1,5 m/s, la présence de particules solides ou de bulles dans l'eau, etc Par contre, si un certain nombre de faits ne sont pas portés à sa connaissance, son diagnostic sera moins sûr et il conclura : "la corrosion-érosion ne doit pas être écartée, mais il serait nécessaire de procéder à telle ou telle analyse pour confirmer ce diagnostic".

Un système expert en corrosion devant reproduire le raisonnement de l'expert humain, examinons quel est le raisonnement de ce dernier lorsqu'il est confronté à un problème de diagnostic d'un cas de corrosion (étude de la corrosion "post mortem") ou au choix d'un matériau devant résister à la corrosion dans un milieu déterminé.

V.1 Cas d'une expertise de diagnostic "post mortem".

Comme la corrosion est un phénomène qui fait intervenir un matériau, un milieu, et des conditions d'emploi, l'expert, dans une première phase de son travail, se doit de rechercher les faits significatifs de la situation de corrosion rencontrée. Il doit :

- observer des pièces corrodées
- rechercher des informations sur leurs conditions d'utilisation.
- rechercher des informations sur le système.

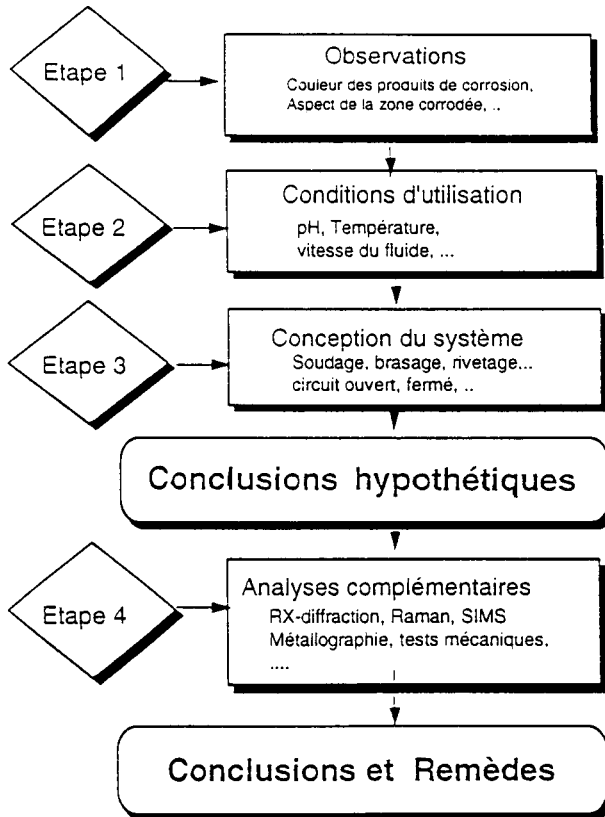


Figure 5. Raisonnement de l'expert humain dans le cas d'un diagnostic "post-mortem".

A partir de ces faits (même *fragmentaires*) et par analogie avec des faits connus de lui qui ont conduit à des corrosions répertoriées dans sa mémoire, il émet des *hypothèses* quant aux modes de corrosion susceptibles d'avoir conduit aux sinistres constatés. Si les faits emmagasinés sont suffisants, il donnera sa (ou ses) solution(s). S'ils ne le sont pas (c'est souvent le cas), il lui sera nécessaire, pour confirmer ses hypothèses, d'acquérir de nouveaux faits.

Pour cela, il procédera à des examens et des analyses complémentaires et/ou exigera des compléments d'information, étape 4, (Fig. 5).

A partir des nouveaux faits déduits de ces examens et analyses, il sera alors en mesure de donner en modulant si nécessaire, sa (ou ses) conclusion(s) définitive(s). Il proposera les remèdes appropriés pour remédier si possible définitivement au sinistre.

V.2 Cas d'une expertise sur le choix d'un matériau.

Dans ce cas le raisonnement de l'expert est différent, (Fig. 6).

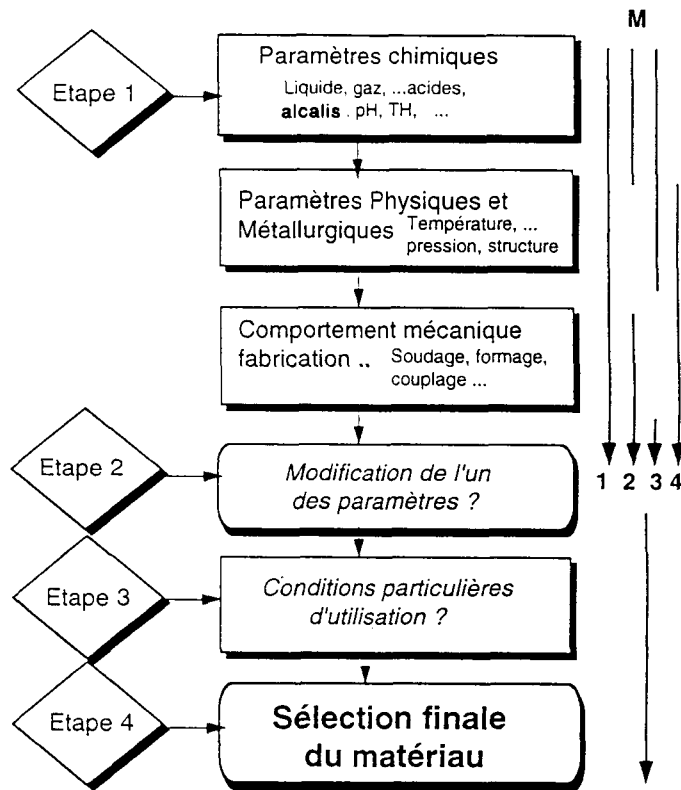


Figure 6. Raisonnement de l'expert humain dans le cas du "choix d'un matériau".

Dans une première étape, il doit s'intéresser au cahier des charges de l'utilisateur et rassembler les principaux paramètres à prendre en considération : paramètres chimiques (milieu), physiques (pression, température...), mécaniques (contraintes, fluage) et d'assemblage (brasure, soudage, rivetage...).

Les matériaux qui répondent favorablement à ces divers critères seront susceptibles de convenir (classe M_1) ; d'autres peuvent ne pas répondre à un de ces critères et devraient donc a priori être rejetés (classes M_2 , M_3 , M_4). C'est surtout à ce stade que l'expert s'assure que les critères de rejet sont des critères intangibles pour l'utilisateur. En effet, si une légère modification technique est possible sans nuire au process (modification du milieu par un traitement adéquat (inhibiteur), du mode d'assemblage (soudage au lieu de rivetage), de la forme de la pièce (par exemple, ballon à fond rond, plutôt qu'à fond plat), alors l'expert pourra retenir un matériau préalablement écarté, (étape 2).

A ce stade, l'expert doit vérifier que le (ou les) matériau(x) sélectionné(s) ne sont pas susceptibles d'être écartés par des critères spécifiques plus fins, liés à des conditions d'emploi particulières, (étape 3), par exemple : couplage avec d'autres matériaux, ...

Si plusieurs matériaux ont franchi ces différents filtres, le choix définitif d'un matériau pourra, en fin de compte, être fait sur des critères tels que le coût, l'entretien, etc..., (étape 4).

S'il n'est pas en possession de tous les "faits" nécessaires à conduire à une conclusion sûre, l'expert doit cependant être en mesure de conseiller un matériau, tout en précisant quels sont éventuellement les risques de corrosion, si certaines conditions défavorables apparaissent lors de l'utilisation du matériau.

Si l'on souhaite qu'un système expert, dans le domaine de la corrosion, simule le raisonnement de l'expert humain, il est donc nécessaire qu'il puisse d'une part, entrer en possession des mêmes faits que l'expert humain et que d'autre part, à partir de ces faits et de sa base de règles, il puisse donner des conclusions.

Pour prendre connaissance des faits, le système expert doit donc interroger l'utilisateur (non expert en corrosion). Pour cela, il doit poser des questions précises et simples en nombre limité sur la pièce corrodée (dans le cas d'un diagnostic), sur les conditions d'emploi du matériau, sur le type de l'installation, etc. A partir des réponses, même partielles, fournies par l'utilisateur, le système devra, par un chaînage avant retenir une ou plusieurs solutions hypothétiques, puis il devra, par un chaînage arrière, rechercher de manière inductive les sous-buts nécessaires à ces objectifs. Il questionnera donc à nouveau l'utilisateur. Mais les nouvelles questions posées seront essentiellement relatives aux modes de corrosion ou aux matériaux sélectionnés. Les réponses à ces questions (nouveaux faits) vont permettre au système expert de confirmer ou non les solutions hypothétiques. Il devra donner ses conclusions en modulant sa (ou ses) réponse(s) comme peut le faire l'expert humain : par exemple, "Solution écartée par manque d'information", "Solution retenue fort probable", etc...

Il devra par ailleurs, être en mesure de conseiller l'utilisateur sur des examens complémentaires à effectuer, qui lui permettront d'affiner sa (ou ses) conclusion(s).

On comprend aisément que la réalisation d'un système expert performant n'est pas chose aisée. Il nous paraît illusoire de vouloir envisager, par exemple, un système expert portant sur la "corrosion des matériaux" en général. Il est préférable d'envisager la réalisation de systèmes experts plus modestes et plus ciblés comme par exemple "Corrosion des matériaux dans un milieu particulier (eau, acide, air...)", "corrosion d'un type particulier d'installation"....

Le tableau I donne les principaux systèmes experts actuellement en cours de réalisation ou déjà développés dans le domaine des matériaux et de la corrosion. Un grand nombre de ces systèmes sont élaborés au sein d'entreprises et ne sont pas disponibles. Cependant, il faut noter que très peu de systèmes sont aujourd'hui opérationnels. Cela est essentiellement lié à la complexité des phénomènes de corrosion et au nombre limité d'experts dans ce domaine.

VI. Conclusion.

L'intérêt des systèmes experts est multiple. Ils aideront les experts à formaliser leur expertise, à structurer leurs connaissances, à augmenter leur capacité et, par là-même, à progresser dans leur propre discipline. Ils permettront, par ailleurs, de sauvegarder le savoir d'une entreprise, de décentraliser la connaissance et les prises de décision. Dans le domaine de la corrosion, incontestablement de tels systèmes ne peuvent que contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes de base (il ne faut pas oublier le caractère pédagogique de tels logiciels), et par là-même, ils conduiront à une diminution du coût de la corrosion. De tels systèmes ne peuvent que se développer dans des zones d'activités où les problèmes sont connus et résolus par les experts, mais non compris par les non spécialistes, (80 % des cas). Ils pourront rendre alors un service immédiat et pratique. Dans les 20% des autres cas, l'expert humain restera le seul recours. Il ne faut cependant pas perdre de vue que de tels systèmes ne seront utilisés par l'expert pour "introduire" sa connaissance et par l'utilisateur que si ces outils nouveaux leur simplifient la vie. Il est donc nécessaire que les informaticiens conçoivent des générateurs de systèmes experts les plus conviviaux possibles tenant compte, en particulier, de la spécificité de l'expertise en corrosion.

Références.

- [1] MTI-EFC-NACE Working party Expert systems in Materials Engineering : New Orleans, LA, (21-22 avril, 1989). Glasgow, Ecosse, (6-7 novembre 1989). Las Vegas, Nevada, USA, (27 avril, 1990). Frankfurt, Germany, (3-4 decembre, 1990). Toronto, Canada, 24-25 septembre (1991). Nashville; Tennessee, USA, (25-26 avril, 1992).
- [2] CROALL I.F. and al., *Ind. Corros.* 2, (1984) 13.
- [3] WANKLYN J.N., WILKINS N.J.M., *Mat. Techn.*, 8-9, (1986) 325.
- [4] HAKKARAINEN T. and al., dans Proc. What european industry is doing ?, Amsterdam, (1988).
- [5] BOGAERTS F., VANCOILLE M.J.S., Industries, dans Proc. What european industry is doing ? Amsterdam, (1988).
- [6] AUDISIO S., AUDISIO M.A., dans Proc. 3rd Ibero-American Congress of corrosion and protection, Rio of Janeiro, Brazil, (1989) p. 519.
- [7] AUDISIO S., AUDISIO M.A., *CORREAU : Mat. techn.*, 6, (1989) 49.
- [8] AUDISIO S., AUDISIO M.A., dans Proc. The NACE annual conference, Corrosion 92, Nashville, Tennessee, USA, N°269 (26 avril-1 mai 1992).
- [9] AUDISIO S., *La revue des laboratoires d'essais*, 12, (1989) 21.
- [10] VANCOILLE M. et col. dans Proc. 11th International Corrosion Congress, Florence, Italie, (2-6 avril 1990) p. 1.399.

- [11] ROBERGE P.R., dans Proc. of the International Symposium on materials performance maintenance, Ottawa, Ontario, Canada, (18-21 août 1991) p. 287.
- [12] BASTEN A., HINES J.G., Br. Corros. J. (1986) p. 157.
- [13] BASTEN A., HINES J.G., *Experience with use of computers to handle corrosion knowledge*, Br. Corros. J. (1986) 151.
- [14] MURARET G. dans Proc. Colloque INFORA Systèmes experts et procédés chimiques, LYON (14-15 mars 1989).
- [15] DUSSAUCHOY A., dans Proc. Colloque INFORA Systèmes experts et procédés chimiques, (LYON 14-15 mars 1989).
- [16] SCHAEFFER V., *Arts et manufactures*, N°390, 10, (1987) 13.
- [17] OFTA, *RGE*, N°2, 2, (1990) 43.
- [18] ALTY J.L., dans MTI-EFC-NACE Working party Expert systems in materials engineering, New Orleans, LA, USA (21-22 avril 1989).
- [19] BOGAERTS W.F., dans MTI-EFC-NACE Working party Expert systems in materials engineering, Las Vegas, Nevada, USA (27 avril 1990).
- [20] SHARP B.A., dans MTI-EFC-NACE Working party Expert systems in materials engineering, New Orleans, LA, USA (21-22 avril 1989).
- [21] CAST-CIMIRLY-INSTRUMATIC, *La logique floue*, document de travail Stage CAST-INSA Lyon (1993)

Tableau I. Liste des systèmes experts sur la corrosion et sur le choix de matériaux (C) = commercialisés).

Nom du système	Organisation	Pays	Fonction du système
Achilles	NPL	GB	Information corrosion & prévention
Acord	Toyo	Japon	Corrosion matériaux par eau de mer
Alloy selector	Shell	USA	Prédiction corrosion & mécanismes pour la haute température
Aluselect	Technic Center	Finlande	Sélection d'alliage d'aluminium
Aurora-Stacor (C)	Technic Center	Finlande	Prédiction corrosion SC dans l'eau
Auscor	ICI	GB	Prédiction corrosion SC dans l'eau
Benten	Univ. Nottingham	GB	Sélection d'inhibiteurs de corrosion
Bleach plant	Westvaco	USA	Sélection matériaux pour liqueur blanche.
Chlorine advisor	Dupont	USA	Sélection matériaux pour Chlore
Coris	Dechema	Germany	Sélection matériaux H ₂ SO ₄
Corrbas	Royal Inst. Stockholm	Suede	Corrosion des métaux
Corr Control in Chem. Ind.	IMI	Israel	Analyses & diagnostics corrosion dans l'industrie chimique.
Corrosion Exp.	Osaka Instit.	Japon	Causes de corrosion, évaluation économique
Correau (C)	INSA	France	Corrosion du cuivre par eau
Correx	EDF	France	Corrosion atmosphérique revêtements
Corser, Hypercorser	CEA	France	Diagnostic & aide anti-corrosion
Corinox	Ugine S.A.	France	Choix d'acier inoxydables
Crai	Leuven Univ.	Belgique	Sélection matériaux
Desalter advisor	Mobil	USA	Conseil opération de désalement
Doces	Donegani	Italie	Corrosion dans les chaudières.
Echos	Toyo	Japon	Maintenance industrie de l'éthylène
Ericc	ENEA	Italie	Diagnostic en corrosion
Express	Cranfield Inst.	UK	Risques de corrosion dans les pipelines
General	BP	GB	Sélection matériaux
Gradient	Leuven Univ.	Belgique	Echangeurs de chaleur
Kiss	Bayer	Germany	Sélection matériaux pétrochimie
Mateds (C)	Royal Inst. Stockholm	Suede	Sélection d'alliages d'aluminium
Matl. advisor	MTI-NACE	USA	Sélection matériaux chimie
Oil storage tank maint.	Osaka & Tokyo Univ.	Japon	Prédiction corrosion réservoirs
Pbcorr	BMF	UK	Corrosion du plomb
Petro-cor1	DSIR	N.Zélande	Sélect. matériaux pompes & pistons
Pred refinery	Idemitsu	Japon	Prédiction corrosion en temps réel
Prime	Leuven Univ.	Belgique	Sélection matériaux
Prop	CISE	Italie	Monitoring et diagnostic de pollution H ₂ O
Riace	ENEA	Italie	Sélection de matériaux pour eau de mer
Second	Leuven Univ.	Belgique	Contrôle circuit refroidissement
Selmatel	Intevp S.A.	Vénézuéla	Sélection matériaux pour raffineries (fours)
SSCP-PH 1	Cortest Labs.	USA	Matériaux pour H ₂ S
Strategy	Cortest Labs.	USA	Choix de matériaux pour SCC et FPH
Syroco	R.P.	France	Choix de matériaux dans H ₂ SO ₄ et HCl
SMI	Magnus Areskoug	Suède	Sélection de matériaux
Vasmit	Technic Center	Finlande	Analyse de la limite de fatigue
Welplan	Toyo	Japon	Conseils soudage.

QUATRIEME PARTIE

EXEMPLES DE CAS CONCRETS DE CORROSION LOCALISEE

Aciers au carbone et aciers faiblement alliés

J.C. Charbonnier, M.C. Bonnet et D. Massinon

I. Introduction.

Les corrosions localisées et la corrosion par piqûres, en particulier, constituent des formes de corrosion qui affectent plus spécialement les métaux passivables tels que les aciers inoxydables, l'aluminium et ses alliages, le titane, etc...

Les aciers non alliés et faiblement alliés sont concernés, quant à eux, plus souvent par des corrosions qui réduisent uniformément leur épaisseur et gagnent toute la surface parce que les conditions de milieu sont telles que le métal est à l'état actif, même si cette activité est freinée bien souvent par des produits de corrosion. Cette corrosion est appelée généralisée ou uniforme. Cependant, dans certaines conditions particulières de milieu et de mise en oeuvre, ils peuvent aussi souffrir de corrosion localisée. Il existe en effet des conditions de potentiel et de pH [1] dans lesquelles des films protecteurs d'oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 ,...) ou résultant de l'action d'inhibiteurs, protègent le métal et dont l'affaiblissement ou la rupture locale peut conduire à la piqûre, par un mécanisme comparable à celui qui intervient dans le cas des aciers inoxydables.

En service, les périodes transitoires, les fluctuations de conditions de milieu (pH, concentrations d'inhibiteurs, ...) et, d'une façon générale, toutes les conditions qui provoquent la rupture des conditions "d'équilibre" entre l'acier et son environnement protecteur, sont susceptibles d'amorcer des corrosions localisées.

Les corrosions localisées auxquelles nous nous intéresserons dans ce chapitre sont la corrosion par piqûres (qui peut affecter tout ou partie de la surface d'une pièce) et les corrosions par plaques qui sont en fait des corrosions de type généralisé, à l'intérieur de la plaque en question. Pour fixer les idées, la taille des piqûres est de l'ordre du mm^2 alors que les plaques de corrosion couvrent plusieurs cm^2 . Nous traiterons ces deux cas de figure, ce qui nous permettra de voir les caractéristiques qui les différencient. Le terme "piqûres" est habituellement réservé à des défauts de section voisine du mm^2 (cas des aciers inoxydables). L'extension de son usage à des défauts de l'ordre du mm^2 correspond, pour les aciers au carbone ou faiblement alliés, à des aspects et mécanismes apparentés au cas général précédent.

Dans la littérature, beaucoup de travaux de caractère fondamental concernent le fer pur. Nous en rappellerons brièvement quelques éléments qui nous paraissent essentiels pour la compréhension du sujet, mais, dans le cadre de cet article consacré à des cas de corrosion en service, les matériaux considérés seront des aciers.

Les exemples de corrosion présentés ici ont été choisis pour leur importance économique mais aussi pour leur intérêt pédagogique. A côté de ces cas, les corrosions de l'acier non allié par le gaz carbonique et par les bactéries constituent

aussi des cas de corrosion importants mais ils sont traités ailleurs [2,3]. Nous examinerons, en définitive, les corrosions localisées des aciers non alliés ou faiblement alliés :

- . en milieux marins
- . dans les circuits de refroidissement
- . dans les bétons
- . sous la peinture

II. Rappel de quelques généralités.

II.1 Corrosion par piqûres du fer et des aciers synthétiques (étude des mécanismes au laboratoire).

Dans les conditions thermodynamiques où le fer est protégé de la corrosion par des films d'oxydes, il présente un aspect brillant semblable à celui de l'acier inoxydable qui est passif dans ses conditions usuelles d'emploi. Au laboratoire, cet état passif peut être mis en évidence par le tracé des courbes de polarisation conventionnelles, dans des milieux adéquats, bien connus des corrosionnistes (par exemple milieux tamponnés d'acide borique et de borate de sodium, de nitrite de sodium, etc...). L'ajout de chlorures déclenche alors des piqûres comparables à celles que l'on observe sur les aciers inoxydables. La figure 1 fournit un exemple de ce type de comportement.



Figure 1 Exemple de corrosion par piqûres d'un acier faiblement allié. Acier 35NCD16 (Ni-Cr) préalablement passivé en milieu NaNO_2 et piqué par ajout de NaCl . (D'après travaux IRSID).

II.2 Familles d'acier industriels concernées par la corrosion localisée.

Les aciers les plus concernés, compte tenu de leurs usages, sont les aciers doux de base C-Mn, les aciers faiblement alliés utilisés lorsque l'on recherche une amélioration de la résistance à la corrosion généralisée (alliés au chrome, aluminium, silicium généralement) et les aciers à plus haute résistance mécanique tels que les aciers à haute teneur en carbone pour fils de précontrainte et les aciers faiblement alliés au chrome, nickel, par exemple. *Dans le cas des aciers à haute résistance, la corrosion localisée peut engendrer des ruptures différées, provoquées par l'acidification et le dégagement d'hydrogène* mais cette forme de corrosion ne sera pas abordée ici.

Les corrosions localisées des aciers au carbone et faiblement alliés sont rencontrées dans des environnements divers : sols, solutions aqueuses chlorurées et en particulier eau de mer, puits de pétrole et de gaz, béton, etc...

II.3 Mécanismes de la corrosion localisée des aciers au carbone et faiblement alliés [4 à 12].

La corrosion localisée se déroule en *deux étapes* :

- une étape d'amorçage qui correspond à une rupture du film protecteur (film passif, dépôt formé par des inhibiteurs...),
- une étape de propagation correspondant à une croissance en largeur et en profondeur de la zone attaquée. L'hydrolyse des ions fer libérés conduit à une acidification de la solution au niveau de la piqûre.

L'*amorçage* de la corrosion localisée est généralement liée à l'existence d'hétérogénéités, soit à la surface de l'acier, soit associées au milieu environnant. Les sources d'hétérogénéités les plus fréquentes sont :

- les inclusions,
- les blessures de la surface telles que les rayures profondes,
- la calamine résiduelle. Les oxydes de fer sont en effet conducteurs électroniques et peuvent provoquer des couplages galvaniques avec l'acier,
- les autres matériaux susceptibles d'induire des couplages galvaniques avec l'acier,
- un biofilm bactérien ou des algues,
- les espèces ioniques en solution dans l'eau, agressives (Cl^-) ou inhibitrices (OH^-).

A ce niveau, les phénomènes d'adsorption et de compétition entre ces espèces à la surface de l'acier jouent un rôle primordial [7]. De nombreux auteurs observent une interdépendance entre le potentiel d'amorçage de piqûres d'une part, et le rapport des concentrations en espèces inhibitrices et en espèces agressives d'autre part, du type :

$$E_{np} = a + b \log \frac{C_A}{C_I}$$

E_{np} = potentiel d'amorçage de la piqûre ; C_A = concentration en ions agressifs ;
 C_I = concentration en inhibiteurs

Ce type de relation traduit un phénomène d'adsorption compétitive entre les espèces protagonistes.

Cependant, la *propagation* de la piqûre ne se poursuit que si la dissolution anodique est entretenue et c'est le rapport des surfaces anodique et cathodique couplées entre elles qui contrôle la vitesse de propagation.

La physicochimie du milieu intervient également à ce niveau et notamment :

- le pouvoir tampon (alcalinité) qui peut ralentir l'acidification,
- la présence d'espèces ioniques telles que les sulfates qui stimulent la corrosion localisée [13].

III. Corrosion marine des aciers ordinaires et faiblement alliés.

L'acier est utilisé pour les constructions navales, la fabrication de palplanches, d'installations portuaires diverses, d'usines de dessalement, et pour les constructions "offshore". Dans ce dernier cas, toutefois, compte tenu de la protection cathodique, la corrosion localisée ne constitue pas un problème sur le plan pratique.

Sur le plan didactique, certains résultats de ces travaux sont intéressants à rappeler car ils illustrent le rôle des éléments d'alliage et de la "passivité" sur les formes de corrosion qui se développent en milieu marin et sur le compromis à trouver, en ce qui concerne la résistance à la corrosion généralisée et à la corrosion localisée. Par "passivité", il faut entendre ici protection à la fois par les produits de corrosion et par les dépôts.

III.1 Corrosion marine des aciers : des formes de corrosion qui dépendent de la composition du métal de base [14].

Les éléments chrome et aluminium sont parmi ceux qui ont été les plus étudiés pour améliorer la résistance à la corrosion de l'acier dans l'eau de mer. *L'ajout de ces éléments dans l'acier diminue les pertes de masse globales au cours du temps et modifie les faciès de corrosion* comme on peut l'observer sur les exemples des figures 2 et 3.

En effet, tandis que l'acier de base C-Mn subit essentiellement une corrosion généralisée (réduction d'épaisseur uniforme) les aciers contenant du chrome et de l'aluminium révèlent des corrosions locales, par plaques, avec des profondeurs de gravage plus ou moins importantes (Tab. I). L'acier le plus allié qui conduit aux pertes de poids les plus faibles accuse, en revanche, les profondeurs de gravage les plus importantes. La maîtrise de la corrosion passe donc par une optimisation de la composition de l'acier.

III.2 Rôle joué par les phénomènes d'acidification.

Comme dans le cas des aciers inoxydables, des phénomènes d'acidification sont observés avec les aciers faiblement alliés au chrome [14]. Expérimentalement, des pH voisins de 4 sont mesurés sous les couches de rouille dans des milieux partiellement désaérés et accélèrent la corrosion. Cependant, les valeurs de courants de corrosion en milieux acidifiés (pH = 3,8) - (Tab. I) - ne rendent pas compte clairement des comportements en service observés, dans la mesure où les classements obtenus ne sont pas compatibles avec celui que l'on obtient en

considérant les profondeurs moyennes ou maximales de gravage. Ceci signifie que les phénomènes de couplage entre les zones "passivées" et les zones "actives" jouent un rôle décisif dans l'entretien de la corrosion localisée. Il s'agit d'un couplage entre des zones anodiques de faible surface placées en milieu partiellement désaéré et acidifié et des zones cathodiques beaucoup plus grandes, aérées et siège de réactions de réduction de l'oxygène.

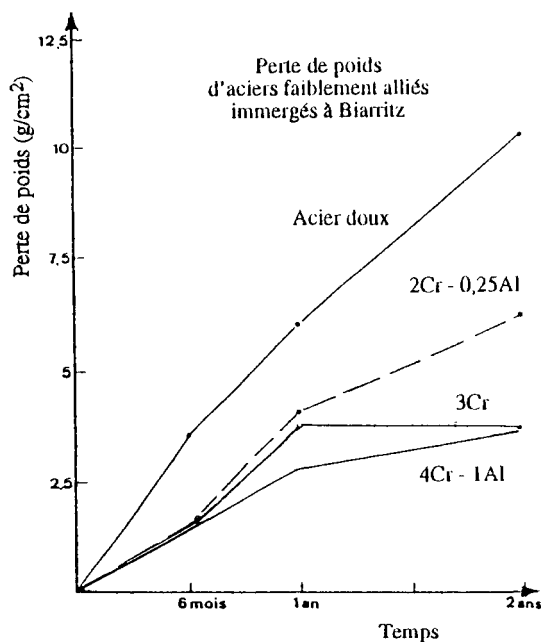


Figure 2. Pertes de poids en fonction du temps d'aciers faiblement alliés, immergés en eau de mer à Biarritz

Tableau I Comportement en eau de mer d'aciers au chrome et à l'aluminium

Aciers	Profondeur moyenne (en mm)	Profondeur maximale (en mm)	(I _{corr} * en $\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
C-Mn (référence)	Corrosion généralisée		120 ± 20
2 Cr-1/4 Al	0,24	0,42	120 ± 10
3 Cr	0,28	0,38	135 ± 10
4 Cr-1Al	0,69	1,15	44 ± 5

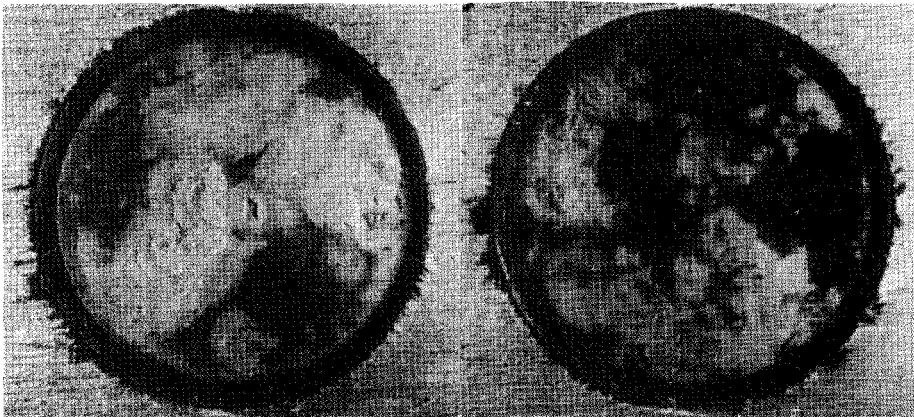
* I_{corr} mesuré en milieu NaCl de pH 3,8. En accord avec des mesures de perte de poids

En dehors de l'optimisation du choix des nuances d'acier, les peintures et la protection cathodique sont utilisées pour lutter avec succès contre la corrosion en milieu marin.



Acier C.Mn (Référence)
Attaque généralisée

Acier 2Cr-1/4 Al



Acier 3 Cr

Acier 4 Cr-Al

Attaques par plaques

Figure 3. Faciès d'attaque d'aciers au Mn, Cr et/ou Al.

III.3 Les joints soudés : des zones à surveiller.

A cause des hétérogénéités de structure et de composition que l'on y trouve, les joints soudés constituent des zones susceptibles de donner lieu à des phénomènes de corrosions locales par couplage galvanique entre les différentes zones (métal d'apport et métal de base, différentes structures du métal de base).

Les corrosions dans les zones soudées peuvent cependant être évitées par le choix judicieux :

- . du métal d'apport

. des conditions de soudage (énergie, condition de refroidissement, traitements thermiques de détensionnement)

La réalisation appropriée des joints soudés évite des taux de corrosion qui peuvent être particulièrement élevés en eau de mer arctique, jusqu'à 5 mm/an [15] par exemple.

IV. Corrosion des aciers utilisés pour les circuits de refroidissement.

Les aciers utilisés pour les circuits de refroidissement sont généralement des aciers de base C-Mn obtenus par calmage de l'acier à l'aluminium. Ils contiennent donc surtout des inclusions d'alumine, Al_2O_3 , et de sulfure de manganèse, MnS .

IV.1 Adjonction d'inhibiteurs.

Les eaux utilisées pour le refroidissement d'infrastructures sont le plus souvent des eaux de surface ayant subi un traitement de clarification. Dans le cas des circuits semi-ouverts qui sont les plus fréquents, ces eaux sont aérées et généralement à l'équilibre avec le gaz carbonique. Le flux thermique étant évacué par évaporation au niveau de réfrigérants atmosphériques, ces eaux deviennent concentrées en sels, ce qui augmente bien souvent leur corrosivité. Pour protéger l'intégrité des circuits, il est alors nécessaire d'avoir recours à des traitements à base d'inhibiteurs de corrosion (complétés par des inhibiteurs d'entartrage généralement). Pour les circuits fermés, des traitements complémentaires d'adoucissement ou de déminéralisation sont parfois pratiqués.

On classe les inhibiteurs en trois familles distinctes, selon le mécanisme mis en jeu :

1) les *inhibiteurs anodiques*, qui bloquent la réaction d'oxydation du fer. Ce sont généralement les plus efficaces sous réserve qu'ils soient suffisamment dosés ; si toutes les zones anodiques ne sont pas maîtrisées, une corrosion intense peut se développer sur la surface non ou mal inhibée, du fait du couplage galvanique avec la zone cathodique de grande surface ; c'est pour cette raison qu'ils sont utilisés en association avec des inhibiteurs de type cathodique.

2) les *inhibiteurs cathodiques* qui limitent la réaction de réduction, soit de l'oxygène en milieu aéré, soit des ions H^+ en milieu désaéré. Ce type d'inhibiteurs ne présente pas de risque de corrosion localisée, car en cas de surdosage, le film se forme par précipitation de l'inhibiteur sous forme de sel insoluble, avec le calcium par exemple.

L'action de ces inhibiteurs vis-à-vis de la corrosion localisée est moins connue ; ils sont généralement moins efficaces que les précédents. Cependant, en précipitant rapidement au niveau des cathodes, les inhibiteurs à base de sel de zinc contrôlent efficacement l'amorçage des piqûres de l'acier.

3) les inhibiteurs de type membrane qui interviennent au niveau de la réaction anodique et de la réaction cathodique. Ce sont généralement des inhibiteurs donnant

lieu à la formation de complexes mixtes de calcium et de fer, peu solubles, précipitant et recouvrant la surface [16].

IV.2 Faciès de corrosion observés.

La figure 4 révèle une corrosion par piqûres visibles à la binoculaire et étendue sur toute la surface de l'acier, au moins à l'échelle du prélèvement.

Dans ce cas particulier, la corrosion est due à une mauvaise gestion physico-chimique du système de refroidissement. En effet, il s'agit d'une corrosion provoquée par une eau de rivière contenant des chlorures (600 ppm) et des sulfates (420 ppm) et inhibée par du polyacrylate de zinc. C'est l'abaissement du pH de 8/8,2 à 7 qui a provoqué le déclenchement des piqûres.

Les reflets des zones périphériques doivent correspondre aux précipités d'hydroxyde de zinc sur les zones cathodiques.

Il est fréquent au niveau des circuits que les piqûres évoluent vers la formation de tubercules, c'est-à-dire qu'elles se recouvrent d'oxydes de fer.

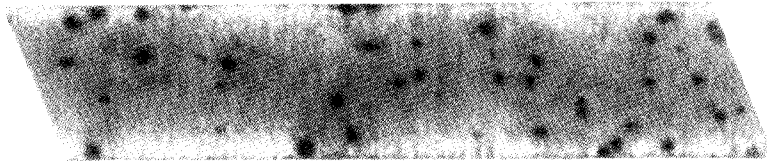


Figure 4. Exemple de corrosion par piqûres d'un acier au C-Mn dans un circuit de refroidissement. Eau de rivière - pH=7(TAI=2°F, TH=82°F, [Cl⁻]=600 ppm, [SO₄²⁻]=419 ppm). Inhibiteur = polyacrylate de zinc.

IV.3 Facteurs de la corrosion des circuits de refroidissement.

IV.3.1 Propreté de l'acier.

Les inclusions d'oxydes constituent bien des sites d'amorçage de la corrosion. Ainsi, sur la figure 5, observe-t-on que celle-ci a affecté préférentiellement les zones inclusionnaires. Toutefois, sans le relai d'un couplage galvanique entretenu, une telle amorce de corrosion ne conduit pas à une phase de propagation significative et par conséquent à la perforation du matériau.

IV.3.2 Facteurs physico-chimiques.

Les facteurs de la corrosion des circuits de refroidissement sont liés à la physicochimie et à la microbiologie des milieux ainsi qu'à la conception des ouvrages. En ce qui concerne la physicochimie des eaux, les principales caractéristiques intervenant au niveau des processus de corrosion localisée sont :

- Le pH et l'alcalinité (HCO₃⁻) qui interviennent au niveau de l'acidification en fond de piqûre

- Les ions chlorures et sulfates : l'ion chlorure, mobile, peut pénétrer à travers les films d'inhibiteurs. Compte tenu de son fort pouvoir de complexation vis-à-vis du fer, il favorise la dissolution anodique de cet élément. L'ion sulfate stimule la corrosion après amorçage.

- Les cations polyvalents tels que Ca^{2+} et Mg^{2+} . Dans le cas d'un film formé en présence de molybdates, ces ions inversent la charge de surface du film, le rendant ainsi plus perméable aux chlorures.

Il convient d'ajouter, dans le cas de circuits traités, l'effet néfaste d'un sous dosage d'inhibiteur anodique ou d'un traitement de désinfection par le chlore. La présence de biofilm constitue également un facteur de corrosion localisée à cause du métabolisme bactérien qui est engendré : production d'acides organiques ou de sulfures [17].

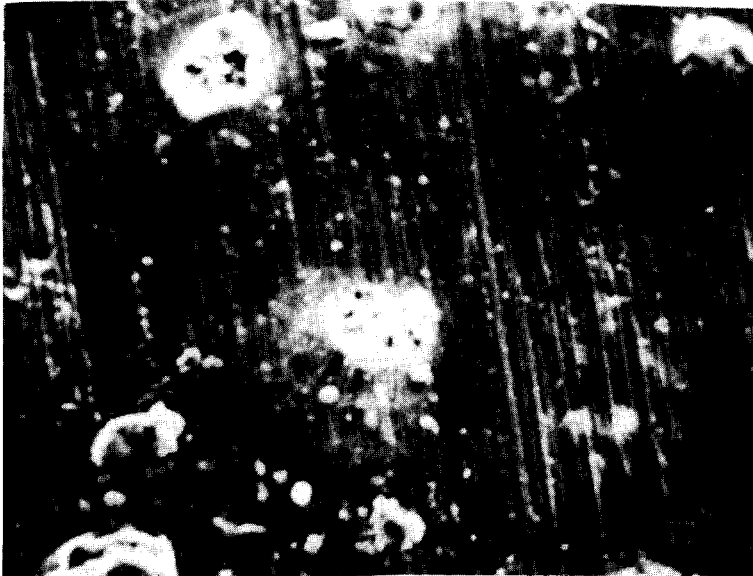


Figure 5. Amorces de corrosion sur les inclusions d'un acier de base C-Mn utilisé dans un circuit de refroidissement. Eau de rivière de caractéristiques proches de celles de la figure 3

IV.3.3 Conception du circuit.

La conception du circuit, quant à elle, toujours en étroite relation avec les caractéristiques physicochimiques de l'eau, intervient par l'intermédiaire de facteurs tels que :

- *la géométrie du circuit* qui peut induire des vitesses de passage variables et donc une diffusion de l'oxygène non homogène. En liaison avec la présence de matières en suspension susceptibles de former des dépôts, elle peut favoriser l'aération

différentielle. Des vitesses de circulation de l'ordre de 1 m/s et des teneurs en MES (matière en suspension) inférieures à 5 ppm sont généralement recommandées.

- la *présence d'alliages cuivreux*. Bien que le couplage galvanique acier/cuivre soit généralement évité, ces alliages peuvent, en présence de certains inhibiteurs de l'acier non allié (phosphonates) ou de chlore, conduire à la libération d'ions cuivriques dans le milieu. On estime qu'il y a risque d'amorçage, de corrosion lorsque la concentration en ions cuivriques dépasse 0,1 ppm (Cf. Handbook of Corrosion).

Il est difficile d'intervenir au niveau de la conception des circuits. Par contre, le choix des traitements physicochimiques des eaux, des produits de conditionnement contre la corrosion et l'encrassement doivent être optimisés pour assurer la pérennité des ouvrages.

V. Corrosion dans les bétons.

L'acier est introduit dans le béton pour différentes applications telles que le bâtiment, les travaux publics, "l'off-shore" et sous différentes formes (fils, tubes, rubans, etc...). Différentes nuances sont utilisées, en particulier les aciers doux et les aciers durs à haute teneur en carbone pour les fils de précontrainte. Les phénomènes de corrosion sont voisins dans ces différents cas.

La corrosion dans les bétons est apparentée à une corrosion localisée dans la mesure où l'acier, généralement l'acier au carbone, est normalement passif dans les milieux considérés. En effet, la présence de l'hydroxyde de calcium dans le liant conduit à des valeurs de pH de l'électrolyte présent à l'interface typiquement de l'ordre de 12. La couche passive d'oxy/hydroxyde de fer protège l'acier contre la corrosion. La corrosion des aciers dans le béton intervient généralement sous l'influence des phénomènes suivants : la carbonatation résultant de la diffusion du dioxyde de carbone de l'air qui conduit à une diminution du pH, et la diffusion des chlorures dont la présence peut être liée à l'environnement ou à la composition du ciment. Les deux phénomènes conduisent à une rupture du film passif et à une corrosion localisée du fer. La corrosion s'amorce pour une concentration critique en chlorures qui dépend de plusieurs paramètres et en particulier du pH [18], (Fig. 6). Notons aussi que l'acidification peut être renforcée par la diffusion de SO₂ et la condensation d'acide sulfurique. Des valeurs de pH voisines, voire inférieures à la neutralité, ont été mentionnées lorsque l'acier est actif [18] dans les bétons chlorurés.

Un exemple de dégradation est montré sur la figure 7 ; il s'agit de la corrosion d'un tube d'acier dans le béton.

Dans ce cas précis, c'est la rétention d'eau au droit d'une hétérogénéité dans le béton qui a provoqué la corrosion de l'acier. La vitesse avec laquelle se propage la corrosion est liée non seulement à l'agressivité de l'environnement (présence de sels marins) mais aussi à la nature du béton. En particulier, la porosité joue un rôle essentiel dans la mesure où les espèces corrosives (Cl⁻), éventuellement SO₂ ou support (H₂O), doivent pénétrer jusqu'à l'interface avec l'acier.

En dehors de la protection cathodique, parfois assez difficile à appliquer, les méthodes de protection les plus couramment utilisées font appel aux revêtements pour les ronds à béton (galvanisation ou revêtements organiques époxy) ou à un meilleur contrôle dans la composition et la porosité du béton. Dans ce dernier cas,

on peut jouer sur le rapport eau/ciment pour le rendre plus imperméable. On sait par exemple que la diffusion de l'oxygène est freinée par des rapports eau/ciment inférieurs à 0,5 [20]. Les inhibiteurs de corrosion à base de chromates sont de moins en moins utilisés, du fait des restrictions sur l'environnement liées à ce type de produit.

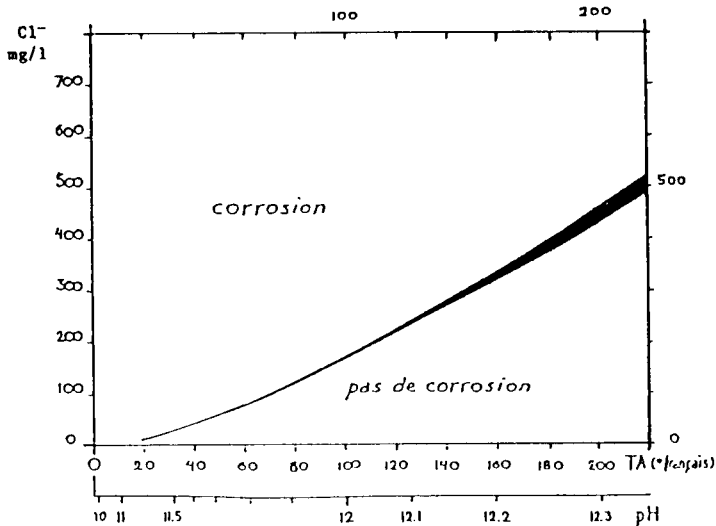
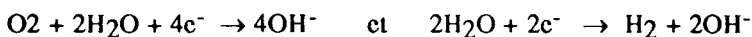


Figure 6. Conditions de corrosion et de non corrosion d'aciers dans des extraits aqueux de béton, en fonction de leur teneur en chlorure et de leur alcalinité. D'après travaux CEBELCOR [18]

VI. Corrosion sous peinture.

Les phénomènes de corrosion sous la peinture des tôles d'acier extra-doux pour emboutissage (automobile, électroménager), pour le bâtiment, et des aciers de construction, peuvent souvent être assimilés à de la corrosion localisée dans la mesure où la dissolution du métal résulte de la création locale d'un milieu corrosif, généralement enrichi en espèces agressives du type Cl^- ou SO_4^{2-} . Le rôle de la peinture est de fournir une couche barrière non seulement contre la diffusion de telles espèces mais aussi contre celle de l'oxygène et de la vapeur d'eau. La corrosion du substrat se produit dans les zones de rétention d'humidité et de sels ou dans des zones présentant des défauts (éclats, rayures) ou encore dans les zones présentant des hétérogénéités d'épaisseur ou de composition de la peinture qui la rendent plus perméable.

Les réactions cathodiques :



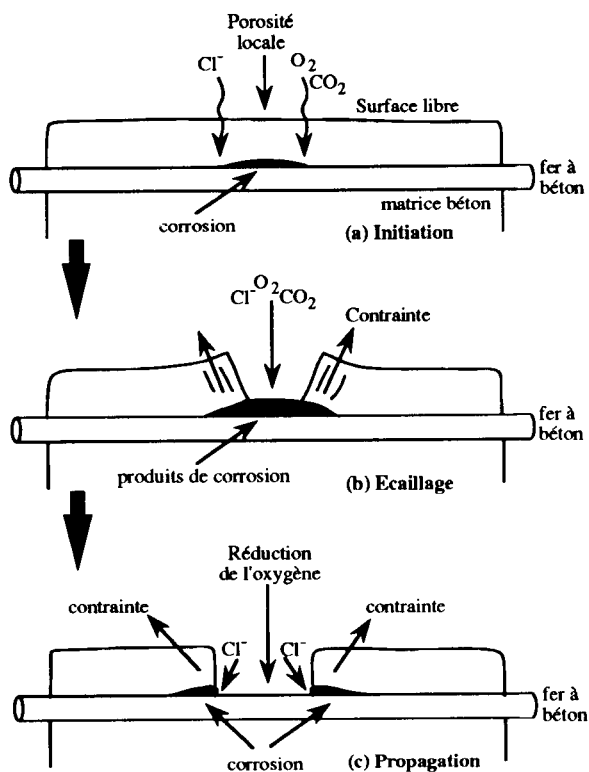


Figure 7. Schéma illustrant le processus d'une attaque localisée (par plaques) de l'acier dans le béton [19]

entraînent une augmentation du pH qui est à l'origine de la délamination de la peinture (Fig. 9), tandis que, dans les sites anodiques, le pH diminue, entraînant une augmentation des vitesses de corrosion. Comme précédemment, il y a couplage entre ces deux types de réaction. On observe alors des phénomènes d'attaque locale qui peuvent être traversants ; dans le cas de tôles minces (cas des tôles automobiles par exemple), on parle alors de corrosion perforante. Cependant, dans ce cas particulier, les pièces situées dans les zones sensibles sont maintenant protégées par des revêtements de zinc ou d'alliages de zinc. Dans le cas plus général des pièces plus épaisses utilisées dans la construction, (plusieurs mm) on assiste plutôt à des gravages locaux qui conduisent à des désordres d'aspect mais qui ne sont pas dangereux pour l'intégrité structurale des ouvrages.

Le choix judicieux des traitements de conversion avant la mise en peinture, de la nature et de la composition des peintures et, en particulier des pigments, permet de lutter efficacement contre cette forme de corrosion. Un exemple de corrosion sous peinture d'une tôle d'acier laminé à froid phosphatée est montré sur la figure 10.

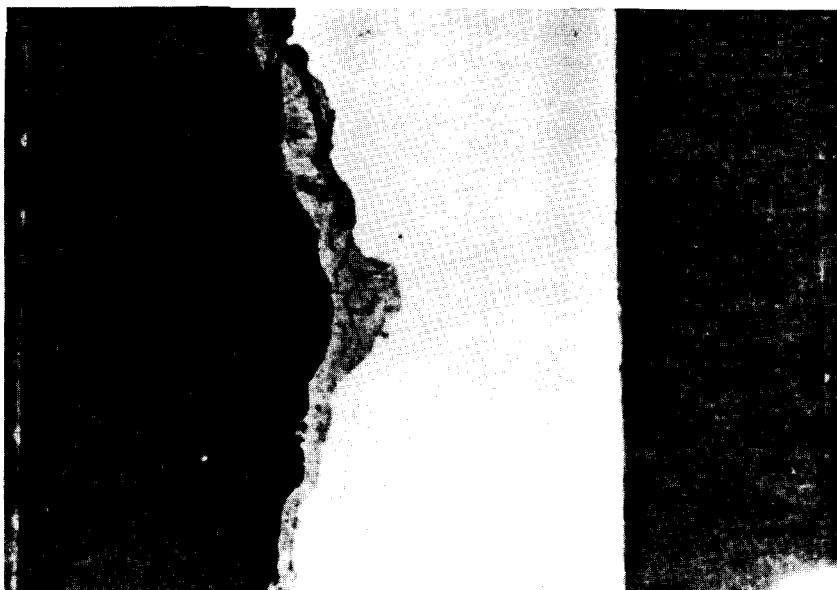


Figure 8 Illustration de la corrosion locale d'un tube d'acier C-Mn dans le béton

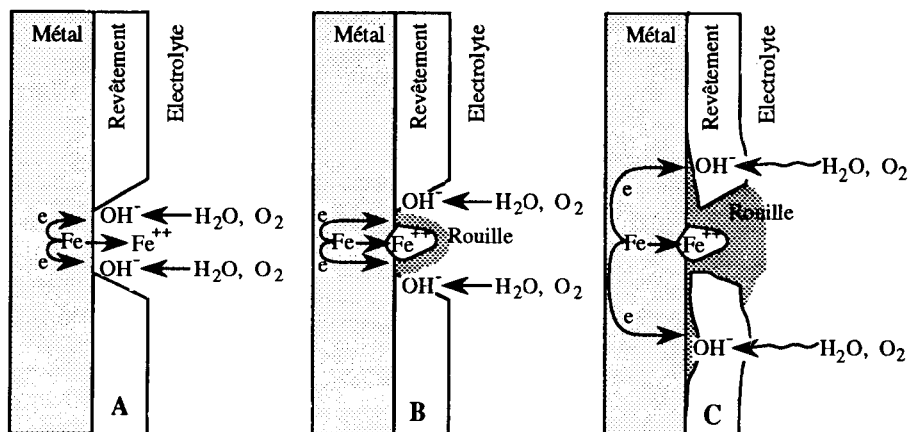


Figure 9. Représentation schématique d'une corrosion du fer sous peinture (d'après Dickie [21]).

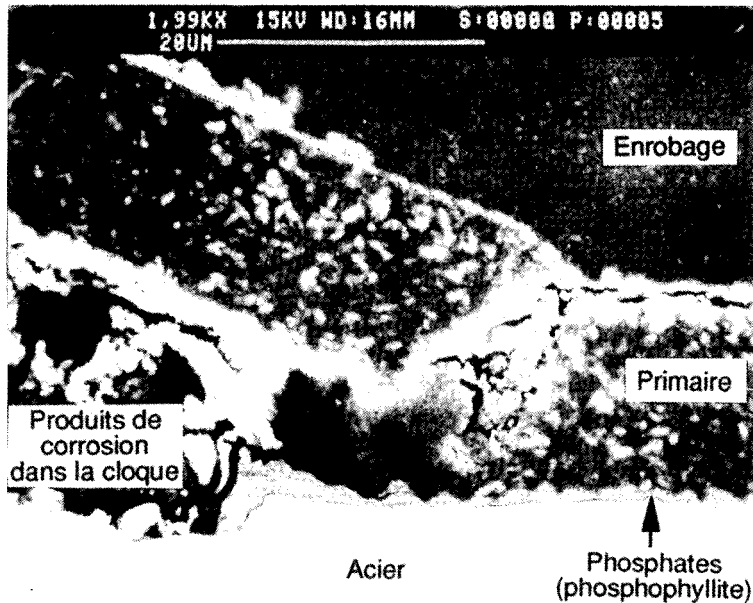


Figure 10. Illustration d'une corrosion sous peinture d'une tôle d'acier extra-doux phosphatée et peinte. D'après travaux IRSID. La formation de produits de corrosion au droit de la zone d'attaque provoque le décollement de la peinture (cloquage)

VII. Conclusion.

La corrosion localisée affecte les aciers au carbone et les aciers faiblement alliés : corrosion par piqûres et corrosions qui affectent des zones de plus grande surface, appelées ici corrosion par plaques.

Des facteurs intrinsèques tels que les inclusions, rayures, zones mal décalaminées, ou encore extrinsèques tels que l'aération différentielle les ions agressifs (Cl^- , SO_4^{2-} ...), le pH jouent un rôle sur l'amorçage de telles corrosions. Cependant, pour que celles-ci se développent, il faut l'intervention de couplages galvaniques durables entre ces zones anodiques actives et de larges zones cathodiques protégées de la corrosion et qui sont le siège des réactions de réduction, généralement de l'oxygène.

L'optimisation des ouvrages, la protection cathodique, les revêtements métalliques sacrificiels et la peinture constituent des solutions à ces corrosions.

Références.

- [1] POURBAIX M., Atlas des équilibres électrochimiques Gauthier-Villars, Paris (1963)
- [2] CROLET J.L., Du mécanisme général aux mécanismes particulier de la corrosion localisée ; dans cet ouvrage
- [3] BONIS M.R., CROLET J.L., *Mat. et Techn.*, (Février-mars 1982) 55
- [4] TURNBULL A., Advances in localized corrosion, Orlando, (1-15 Juin 1987) 359
- [5] KLINGGAARD S., MAAHN E., INSELMANN S., 12th Scandinavian Corrosion Congress et Eurocorr 92 (1992), 617
- [6] STREHLOW H.H.; dans 9th International Congress on metallic Corrosion, Toronto, 3-7 Juin (1984) p. 99
- [7] SZKLARSKA-SMIALOWSKA S., Corrosion 89 paper n° 140, New Orléans (17-27 Avril 1989) et Proceedings of the 7th European Symposium on Corrosion Inhibitors (7 SEIC) Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez. V, Suppl. N.9, (1990) 979
- [8] ROBITAILLE D.R., *Chem. Eng.*, (October 4 1982) 139
- [9] POU T.E., MURPHY O.J., YOUNG V., BOCKRIS J O'M, dans 9th International Congress on metallic Corrosion, Toronto, (3-7 Juin 1984) p.141
- [10] SHIM S.H., JOHNSON D.A., MORNARTY B.E., Corrosion 88, St Louis, paper 247, (21-25 mars 1988)
- [11] THOMPSON N.G., BEAVERS J.A., Corrosion in Natural Waters, Atlanta, Nov. (1988) 102
- [12] ENGUM M., TURAN A.Y., *Corros. Sci.*, **32**, (1992), 1137
- [13] TOUSEK J., Theoretical aspects of the localized corrosion of metals. Trans. Tech. publications, (1985), 151
- [14] CHARBONNIER J.C., MARGOT-MARETTE H., JOSSIC T., PAGNIEZ J.L., Rapport final convention CECA n° 7210 KB 1302, EUR 8266 FR (1983)
- [15] MERTSOLA M., YLASAARI S., HARJULO A., dans 10th Scandinavian Congress, Stockholm n° 25 (1986), p. 123
- [16] HOLM R. et al. FRESENUIS Z., *Anal. Chem.* **333** (1989), 546
- [17] LITTLE B., WAGNER P., MANSFELD F., *Electrochim. Acta*, **37** (1992), 2185
- [18] *Cebelcor*, travaux inédits 1958. Voir aussi rapports Techniques *Cebelcor*, **129**, RT. 234 (1976) et **162** RT. 310, (Décembre 1992)
- [19] MACDONALD D.D., McKUBRE M.C.H., URQUIDI-McDONALD M., dans Proceedings of the Corrosion 87 Symposium, NACE (1988) n° 30
- [20] SLATER J.E., ASTM Special Technical Publication N° 818 (1983)
- [21] DICKIE R.A., SMITH A.G., *Chem. Techn.*, (January 1980) 31

Alliages d'aluminium

J.J. Bodu, M. Reboul et D. Schuster

Ce chapitre est scindé en deux grandes parties : la première traite de l'*aspect mécanistique* du sujet, la seconde est un *témoignage de l'expérience aéronautique* acquise en ce domaine.

I. Mécanismes de corrosion des alliages d'aluminium [27].

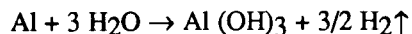
I.1 Généralités.

L'aluminium, métal thermodynamiquement très oxydable, présente en pratique une excellente résistance à la corrosion. Cependant, des phénomènes de corrosion peuvent se produire en service ; ils pourraient, le plus souvent, être évités par un bon choix de l'alliage et par une prise en compte des risques de corrosion, dès la conception des ensembles (couple galvanique, contraintes d'assemblage, ...).

Le but de ce chapitre est de recenser les types de corrosion que l'on peut rencontrer avec les alliages d'aluminium en fonction de la composition chimique et de la structure métallurgique du matériau, du milieu corrosif et des conditions d'utilisation. Nous précisons les précautions à prendre pour éviter ces problèmes.

I.1.1 Mécanisme de corrosion de l'aluminium.

L'aluminium existe en abondance dans la croûte terrestre sous forme d'oxyde. Il faut 13 000 kW/h pour réduire cet oxyde et produire une tonne d'aluminium. La tendance naturelle du métal est de retourner à son état stable, de se corroder suivant la réaction :



Cette réaction globale est, en fait, la somme de deux demi-réactions électrochimiques qui se produisent simultanément sur des sites différents :

- à l'anode $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$ (oxydation de l'aluminium)

- à la cathode $3 \text{H}^+ + 3 \text{e}^- \rightarrow 3/2 \text{H}_2\uparrow$ (réduction de l'eau)

Le film formé à l'air est de l'*alumine amorphe*, dans l'eau froide de la *bayérite* $\text{Al}(\text{OH})_3$ et dans l'eau chaude de la *böhmite* $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ [1].

La résistance à la corrosion de l'aluminium dépend de ce film d'oxyde dont la stabilité en milieu neutre est remarquable. Cependant, les *oxydes d'aluminium sont amphotères*, si bien que l'aluminium en général se corrode dans les milieux acides ($\text{pH} < 4$) et dans les milieux alcalins ($\text{pH} > 9$).

I.1.2 Influence de la composition du métal.

Contrairement à l'acier, l'aluminium non allié présente une excellente résistance à la corrosion dans les milieux naturels comme l'eau et l'air. Mais ses propriétés mécaniques sont faibles et on utilise des éléments d'alliage pour les améliorer [2]. Parmi les éléments d'alliage utilisés et les impuretés habituellement présentes dans l'aluminium (fer, silicium, cuivre, magnésium, manganèse, zinc), le fer et surtout le cuivre doivent être considérés comme des éléments nuisibles à la résistance à la corrosion généralisée de l'aluminium. Dans les milieux naturels les plus agressifs comme les milieux marins, les alliages contenant du cuivre (série 2XXX et certains alliages de la série 7XXX) nécessitent une protection. Par contre, les alliages au manganèse (série 3XXX), au magnésium (série 5XXX) (magnésium $< 3,5\%$) et les alliages de la série 6XXX peu chargés, présentent une résistance à la corrosion au moins égale à celle de l'aluminium non allié. Le comportement des différents alliages et l'influence des éléments d'addition sont amplement décrits dans les références [1], [3] et [4].

I.2 Corrosion par piqûres.

I.2.1 Mécanismes.

Comme tous les métaux dont la résistance à la corrosion est liée à la présence d'une couche passive, l'aluminium est sensible à la corrosion par piqûres [5]. Les piqûres s'amorcent aux points faibles de la couche d'oxyde, notamment les microfissures [6] dans lesquelles vont pénétrer les anions agressifs comme les chlorures.

La présence d'éléments étrangers sous forme de composés intermétalliques hors solution gêne localement la formation du film d'alumine protecteur. Il y aura beaucoup de défauts au voisinage de ces composés où vont s'initier des piqûres ; de plus, lorsque ces composés sont cathodiques par rapport à la matrice (Al_3Fe , Al_2Cu , ...), ils accélèrent la propagation des piqûres en favorisant la dépassivation.

La propagation s'effectue sous l'action d'une micropile dont le fond du défaut est l'anode et la surface voisine recouverte du film passif constitue la cathode. Le fonctionnement de cette micropile a pour effet d'accumuler, dans la piqûre, des ions chlorures qui, avec l'hydrolyse des ions Al^{3+} produits par la réaction anodique, conduisent à la formation d'une solution de chlorure d'aluminium acide ($\text{pH} \approx 3$) [5]. Dans cette solution acide, l'aluminium ne peut pas se repassiver ; la piqûre va se propager jusqu'à ce que l'augmentation de ses dimensions permette la dilution de la solution contenue ; la piqûre pourra alors se repassiver [5, 7, 8]. Les piqûres sont sous contrôle cathodique ; elles ont de fortes interactions entre elles.

De façon générale, on peut dire que la profondeur maximale de pénétration est d'autant plus faible que la densité de piqûres est élevée.

Des profondeurs moyennes et maximales de piqûres obtenues en 20 ans en atmosphère marine à Salin de Giraud avec différents alliages d'aluminium sont rassemblées sur la figure 1 [9] ; elles sont de l'ordre de 200 microns. Après 7 ans d'immersion dans l'eau de mer, la profondeur maximale observée sur la nuance 5086 F12 est de 600 microns. Elle est un peu plus forte à la ligne d'eau et atteint 1 mm. On notera que cette corrosion à la ligne d'eau n'apparaît pas au-dessous du niveau de l'eau comme pour les aciers qui sont sensibles au phénomène d'aération différentielle, mais *au-dessus* dans le ménisque formé par capillarité. Ce phénomène est lié à une pile de concentration en chlorures due à l'évaporation de l'eau dans le ménisque [10].

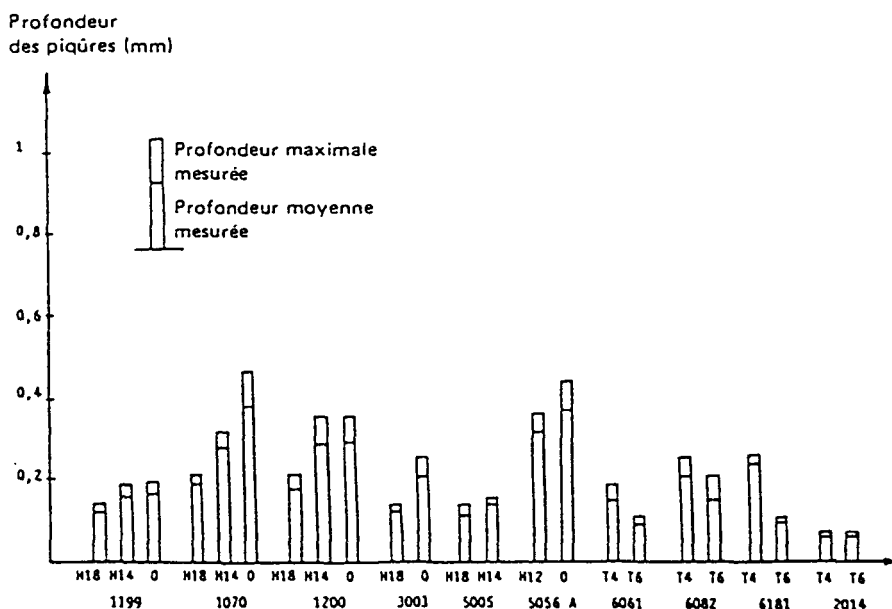


Figure 1. Profondeurs de piqûres obtenues sur différents alliages d'aluminium exposés à Salin de Giraud en 17 ans et plus [9]

1.2.2 Influence de la composition du métal.

Tous les alliages d'aluminium sont sensibles à la corrosion par piqûres en milieu aérés chargés en chlorures, mais de façon générale la résistance à la pénétration des piqûres est d'autant meilleure que la densité de piqûres amorcées est élevée. De ce

fait, la résistance à la perforation de produits minces (épaisseur de l'ordre de 0,1 mm) augmente avec la teneur en fer ; les meilleurs résultats sont obtenus avec environ 1% de fer. Pour les mêmes raisons, la résistance à la pénétration des piqûres de la nuance 3003 est améliorée par l'addition de 0,1 à 0,2% de cuivre. La plus grande sensibilité à la corrosion des alliages fortement chargés en cuivre résulte du fait que, lors de la corrosion de l'alliage, le cuivre en solution solide passe dans le milieu corrosif sous forme d'ions et se redépose ensuite sur le métal, formant ainsi une cathode en cuivre qui va accélérer fortement la corrosion des zones anodiques.

Pour l'irrigation, les meilleurs alliages sont les nuances 5251 et 5052, suivis de près par la nuance 3003. Les alliages 3004 et 3005 H19 présentent une corrosion par piqûres feuilletantes qui diminue leur résistance à la perforation.

Remarque : Il convient de noter que lorsque les alliages sont sensibles à la corrosion intercrystalline (5XXX, 6XXX) ou à la corrosion feuilletante (2XXX, 7XXX) (piqûres feuilletantes), la vitesse de pénétration des piqûres est sensiblement plus élevée.

Dans l'eau, les paramètres importants sont la teneur en chlorure, la conductivité, la teneur en sulfate et le pH. La piqûration est fortement accélérée par la présence d'ions Cu^{2+} en solution. Les atmosphères industrielles situées en bord de mer sont les plus agressives.

I.2.3 Potentiel de piqûres E_p .

L'estimation de la susceptibilité à la corrosion par piqûres et la comparaison des alliages vis-à-vis de cette forme de corrosion se font souvent, pour d'autres métaux passifs comme les aciers inoxydables, en mesurant le potentiel de piqûre. Ce potentiel caractérise la facilité avec laquelle les piqûres peuvent s'initier sur le métal. Plus le potentiel de piqûre est noble ou plus il est éloigné du potentiel de corrosion E_0 , meilleure est la résistance à la piqûration. Ce paramètre est aussi mesuré pour les alliages d'aluminium [11, 12], mais, d'après notre expérience, dans les milieux aérés riches en chlorure, il n'y a pas de corrélation entre E_p ou $(E_0 - E_p)$ et la sensibilité à la corrosion par piqûres des alliages d'aluminium. Il n'y a pas d'alliage d'aluminium qui résiste parfaitement à l'amorçage des piqûres dans un milieu aéré chargé en chlorure, même l'aluminium de haute pureté. Les alliages qui résistent le mieux à la perforation sont ceux sur lesquels s'amorce un grand nombre de piqûres.

La propagation, plutôt que l'amorçage des piqûres, est le paramètre déterminant la résistance à la pénétration des piqûres dans l'aluminium, même pour des produits minces (épaisseur de l'ordre de 0,1 mm).

I.2.4 Protection par couches d'anodisation.

Les remèdes utilisés pour éviter l'amorçage ou la pénétration des piqûres dépendent de l'application envisagée. Pour la décoration et le bâtiment, on préfère utiliser l'anodisation qui permet d'augmenter artificiellement l'épaisseur de la couche d'oxyde jusqu'à 15-20 μm .

De plus, l'anodisation permet d'obtenir des colorations esthétiques. On peut aussi utiliser des peintures après une préparation de surface adaptée (conversion ou anodisation).

I.2.5 Protection cathodique.

Nous avons tracé le diagramme expérimental potentiel - pH de l'alliage 5086 dans l'eau de mer [13] (Fig.2). Ce diagramme montre qu'en abaissant le potentiel de l'aluminium de 100 à 200 mV (suivant le pH de la solution), on évite le phénomène

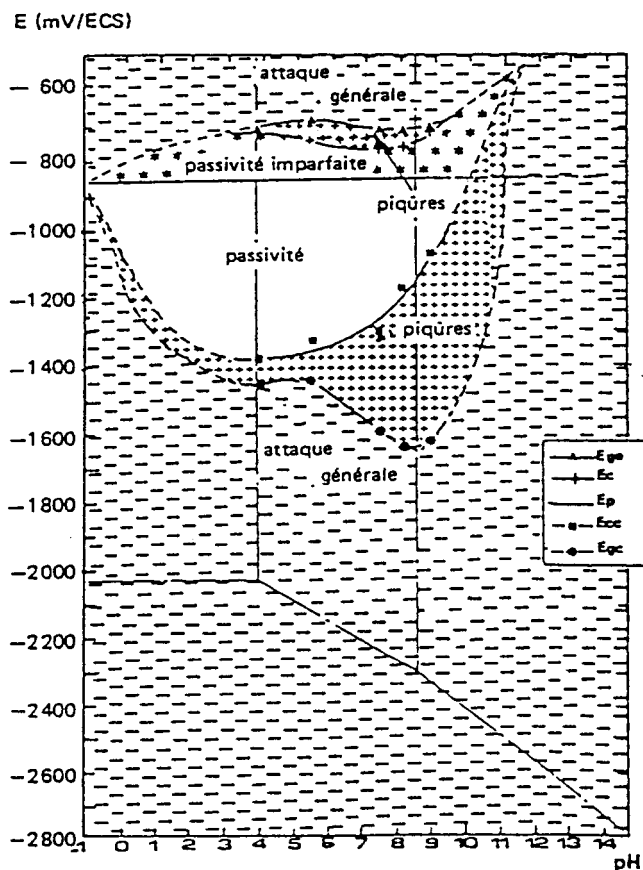


Figure 2. Diagramme E-pH expérimental de la nuance 5086 en milieu chlorure [13]

de piqûration. Si la polarisation cathodique est trop forte, cela provoquera une "corrosion sous polarité cathodique". Pratiquement, cette protection peut être réalisée de différentes manières. Pour une structure immergée (bateau, château d'eau), on peut utiliser une protection par courant imposé ou une protection par anodes sacrificielles (aluminium, zinc) dans l'eau de mer.

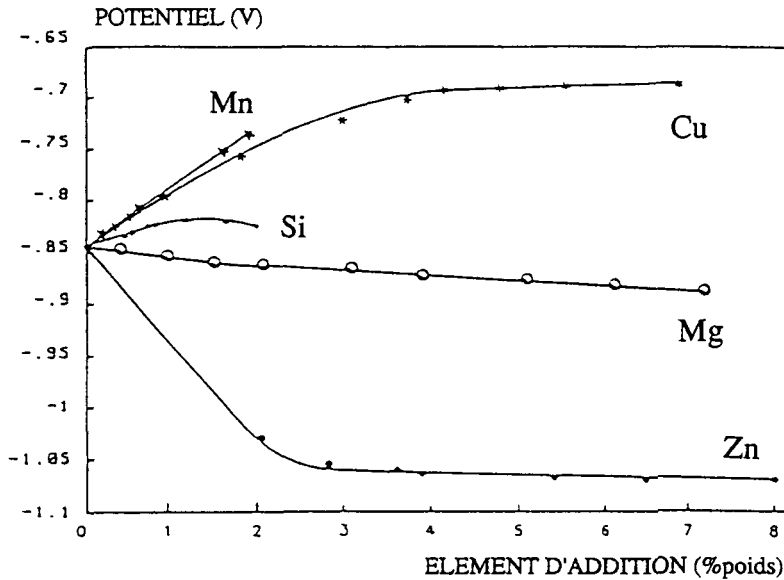


Figure 3. Influence de certains éléments en solution solide sur le potentiel de corrosion de l'aluminium [3]

Pour les tubes d'irrigation et la corrosion atmosphérique, on utilise des tôles composites (plaquées) constituées d'alliages de compositions différentes. On utilise pour cela le fait que le potentiel de l'aluminium varie avec la teneur de certains éléments en solution solide (Tab. I, Fig. 3). Ainsi, le cuivre et le manganèse déplacent le potentiel de corrosion de l'aluminium vers des valeurs plus nobles. Le magnésium et le zinc le déplacent vers des valeurs plus anodiques. Si on plaque un alliage au zinc (nuance 7072) sur un alliage au manganèse (nuance 3003), on obtient une différence de potentiel d'environ 200 mV, suffisante pour stopper la propagation des piqûres. Les piqûres attaquent l'alliage 7072, mais ne pénètrent pas dans l'âme plus noble en alliage 3003.

I.3 Corrosion galvanique.

Lorsque deux métaux différents comme le cuivre et l'aluminium sont en contact électrique dans un milieu corrosif, ils forment une pile qui produit du courant en consommant le métal anodique [14]. L'aluminium étant anodique par rapport à la plupart des métaux usuels (Tab. II), il est habituellement la victime des assemblages mixtes. Les dégâts causés par la corrosion galvanique augmentent avec la différence de potentiel entre les éléments du couple mesuré dans le milieu considéré. En fait, il faut nuancer cette première approche et prendre en compte la polarisation des éléments du couple (diagramme d'Evans) ou mieux en mesurer directement le courant produit par le couple sur une période d'au moins 15 jours [14].

Tableau I. Potentiels de corrosion (/ECS) de solutions solides d'aluminium et de composés intermétalliques

Solution solide	E(volts)	Précipités
	- 0,17	Si
	-0,47	FeAl ₃
Al-4 Cu	-0,61	
	-0,64	CuAl ₂
Al-1,2 Mn	-0,65	
	-0,74	Mg ₂ Si
Al 99,85	-0,75	Mn Al ₆
Al-3 Mg	-0,78	
Al - 5 Mg	-0,79	
Al-1 Zn	-0,85	
	-0,91	Al ₂ CuMg
	-0,96	Mg Zn ₂
Al-5Zn	-0,97	
	-1,15	Mg ₂ Al ₃

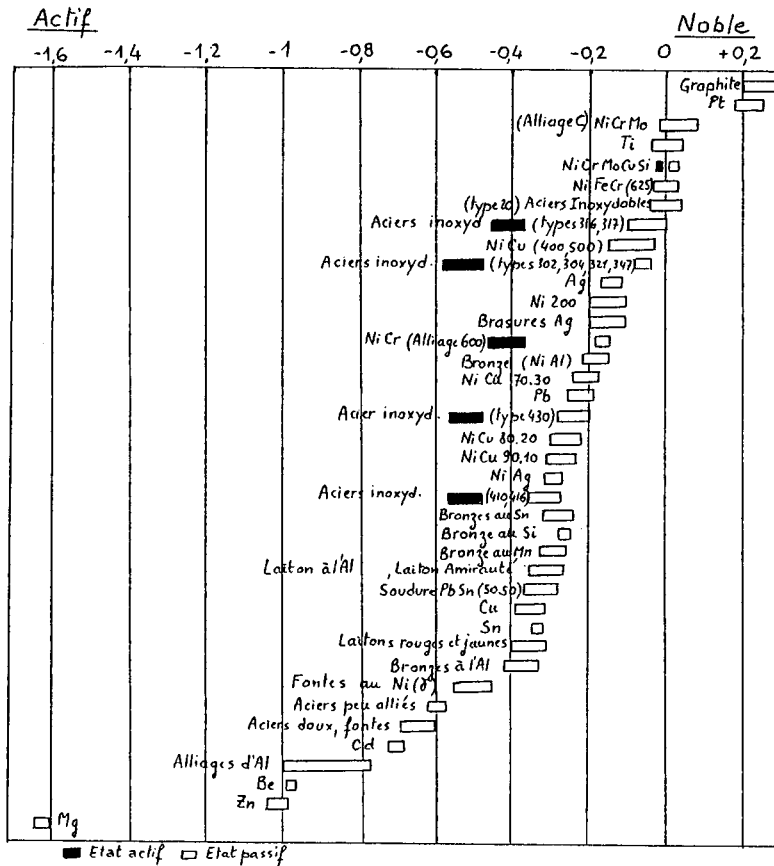
Pour un couple de métaux donnés, le risque de corrosion galvanique dépend beaucoup du milieu corrosif. Ainsi, dans l'atmosphère, on peut assembler l'aluminium sans protection avec d'autres métaux passifs comme les aciers inoxydables et le titane. On peut aussi assembler l'aluminium et le cuivre en utilisant des feuilles "bimétal" Al-Cu qui suppriment la possibilité de formation d'un film d'électrolyte entre les deux métaux. En l'absence d'électrolyte, il n'y a pas de corrosion, même galvanique ; des connexions Al-Cu placées dans un local sec sont sans danger. Par contre, dans l'eau, il faut isoler les deux métaux en intercalant des pièces isolantes [14]. S'il est nécessaire de maintenir les pièces en contact électrique, il faut métalliser la cathode avec un métal compatible avec l'aluminium (aluminium, zinc, cadmium) et protéger cette métallisation par peinture. Plus le rapport des surfaces cathode/anode est élevé, plus l'anode va se corroder ; on peut modifier ce rapport en recouvrant la cathode d'une peinture. Par contre, il faut éviter de peindre seulement l'anode car la densité de courant, très élevée dans les défauts, produira une dégradation rapide.

I.4 Corrosion structurale.

La corrosion généralisée et la corrosion par piqûres sont liées au pouvoir protecteur de la couche d'oxyde ; elles intéressent tous les alliages d'aluminium. Pour les alliages à hautes caractéristiques mécaniques des séries 2XXX, 6XXX et 7XXX, ainsi que ceux de la série 5XXX les plus chargés (teneur en magnésium > 3,5%), le métal peut être sensible à une corrosion structurale, c'est-à-dire à une forme de corrosion directement liée à la structure métallurgique de l'alliage. Lorsqu'un alliage est dans un état sensible à la corrosion structurale, il est en général impossible d'éviter le phénomène de façon fiable par une protection de surface. Il est nécessaire

de supprimer la cause de la corrosion en modifiant la structure par un traitement métallurgique approprié.

Tableau II. Potentiels de corrosion dans l'eau de mer de différents matériaux usuels (ASTM G82)



I. 4.1 Corrosion intercrystalline.

La corrosion intercrystalline est une corrosion qui se propage dans le métal en consommant uniquement les zones associées au joint de grain (Fig. 4). Cette forme de corrosion que l'on rencontre dans différents métaux est de nature électrochimique. Elle résulte de la présence aux joints des grains d'une phase continue et anodique par

rapport à l'intérieur des grains. Pour des alliages d'aluminium, deux types de phases anodiques peuvent être rencontrés.

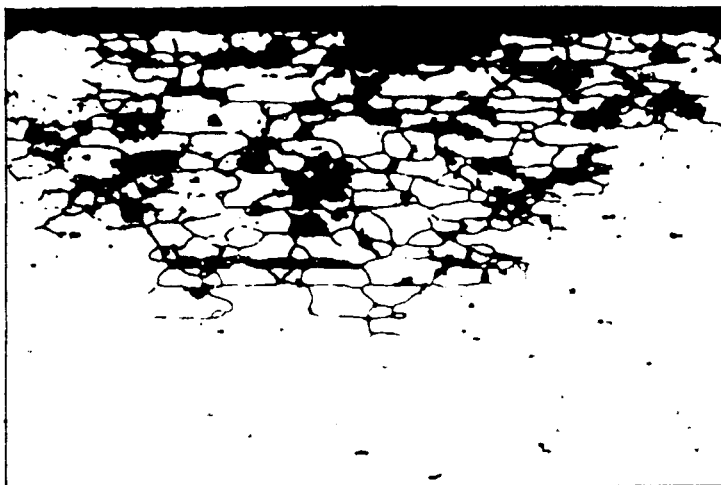


Figure 4. Corrosion intercrystalline - Examen en coupe

1.4.1.1 Précipitation d'une phase anodique (exemple des alliages du type 5XXX).

Dans le cas des alliages au magnésium (série 5XXX), le phénomène résulte de la précipitation aux joints de grains d'un film continu de la phase Al_3Mg_2 [15]. Cette phase a un potentiel de $-1,15$ VECS qui est donc fortement anodique par rapport à l'intérieur des grains ($-0,78$ VECS). Cette précipitation apparaît d'autant plus facilement que la teneur en magnésium est élevée, que l'érouissage du métal est important, que la température et la durée d'utilisation sont élevées.

Remèdes

Le magnésium est un élément d'alliage utilisé pour augmenter les caractéristiques mécaniques de l'aluminium en solution solide. La solubilité maximale du magnésium à la température eutectique est de 15% ; on a fabriqué des alliages à 10% de magnésium qui devenaient rapidement très sensibles à la corrosion. Les normes actuelles limitent la teneur maximale en magnésium des alliages de transformation à 5,5%.

Les alliages de la série 5XXX sont réputés pour leur bonne résistance à la corrosion, notamment en milieu marin, mais lorsque la température de service est élevée ; il faut en tenir compte dans le choix des alliages (Tab. III).

Tableau III. Températures limites d'utilisation (en °C) des alliages 5XXX

Mg (%)	Alliage	Ecroui	Stabilisé	Recuit
5	5056	30	50	50
	5083	65	65	65
	5086	65	80	80
	5754	100		120
	5454	120		140

Les gammes de fabrication des nuances 5XXX sont étudiées pour éviter un trop fort écrouissage qui conduit à une forte sensibilité au vieillissement en température.

Un traitement de "stabilisation" vers 220-230°C permet de précipiter une partie du magnésium sous forme discontinue, non dangereuse du point de vue corrosion. Cependant, ce traitement ne permet de gagner qu'une dizaine de degrés sur la température maximale d'utilisation de l'alliage. Au-delà de ces conditions, la précipitation continue va se former de nouveau.

1.4.1.2 Zone anodique constituée d'une zone appauvrie en élément noble (cas de la série 2XXX).

L'augmentation des caractéristiques mécaniques de l'aluminium peut être obtenue par durcissement structural [2]. Dans le cas des alliages de la série 2XXX par exemple, on ajoute du cuivre à l'aluminium (2 à 6%). Le cuivre et les autres éléments d'addition (magnésium, silicium) sont mis en solution solide à haute température .

Cette solution solide est ensuite trempée ; le traitement de revenu permet d'obtenir une précipitation cohérente avec la matrice, fine et homogène, qui produit le durcissement structural. Pendant la trempe, si la pièce n'est pas refroidie assez rapidement et/ou pendant les premières minutes de revenu, le cuivre va précipiter d'abord aux joints de grains plus riches en défauts cristallins. Cette précipitation de cuivre, sous forme de composés stables θ Al_2Cu , aura pour effet d'appauvrir en cuivre la solution solide voisine, si bien qu'en poursuivant le revenu, la précipitation des phases θ' durcissantes à l'intérieur des grains ne va pas se produire dans la zone appauvrie [15, 16], (Fig. 5).

On observe finalement trois zones : celle relative aux précipités grossiers d' Al_2Cu formés aux joints de grains dont le potentiel est - 0,64 V_{ECS}, avec une fine précipitation cohérente qui se comporte du point de vue électrochimique comme une solution solide sursaturée en cuivre ($E_0 = - 0,60$ V_{ECS}) et enfin la zone dénudée en cuivre qui a un potentiel voisin de celui de l'aluminium non allié ($E_0 = - 0,75$ V_{ECS}). La zone dénudée forme donc un "chemin" anodique continu par rapport aux autres phases et va se dissoudre préférentiellement dans un milieu corrosif.

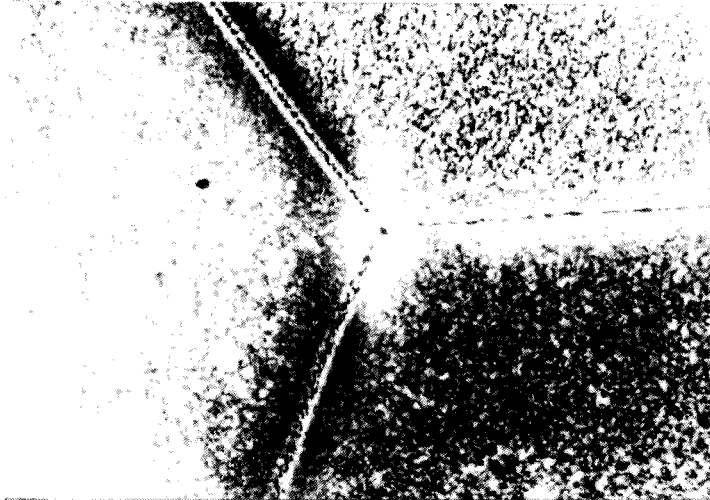


Figure 5. Examen au microscope électronique à transmission de joints de grains dans l'alliage 2001 T6 (X13500)

Remèdes.

A l'état T4, la vitesse de trempe est l'étape déterminante. Dans les états revenus, le remède consiste à faire un traitement de revenu suffisamment poussé qui va faire grossir les précipités à l'intérieur des grains, appauvrir la solution solide en cuivre à l'intérieur des grains et annuler ainsi la différence de potentiel entre zone dénudée et joints de grains (Fig.3).
 Dans le cas particulier de l'alliage 2214, l'égalisation des potentiels entre joints et matrice ne peut être obtenue que grâce à un revenu préliminaire à haute température qui va permettre la précipitation de la phase λ' (Al Cu Mg Si), donc celle du silicium, ce qui ralentit la précipitation de θ' [17].

1.4.2 Corrosion feuilletante.

La corrosion feuilletante est une forme de corrosion qui se propage suivant une multitude de plans parallèles à la direction de transformation. Entre ces plans subsistent des feuillets de métal très minces inattaqués qui sont repoussés de la surface du métal par le gonflement des produits de corrosion et s'écartent de la surface du métal comme les feuillets d'un livre, d'où le nom de corrosion feuilletante (Fig. 6).

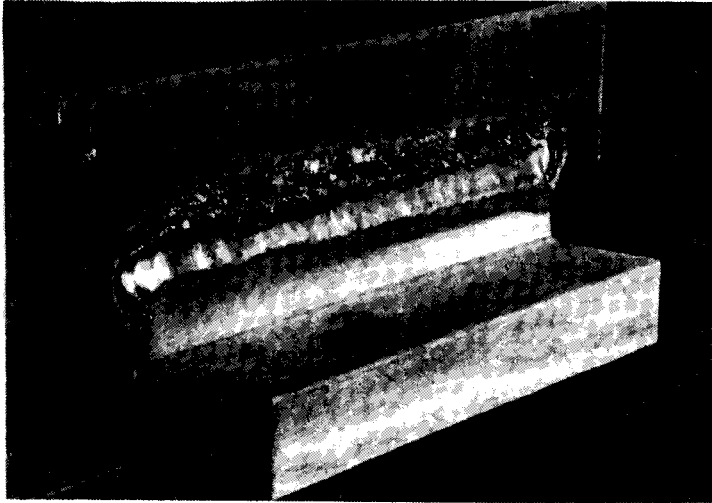


Figure 6. Corrosion feuillette au voisinage d'un cordon de soudure sur l'alliage 7020 T6

1.4.2.1 Mécanismes.

Ce phénomène se rencontre avec les alliages sensibles à la corrosion inter cristalline lorsque le procédé de transformation conduit à des grains très aplatis (laminage, filage). Ce type de corrosion se rencontre aussi avec des alliages de la série 7XXX qui sont rarement sensibles à la corrosion inter cristalline. Dans ce cas, le phénomène peut s'expliquer par la précipitation de lits de particules (Al_6Mn , $CrMnAl_{12}$, ...) et formation concomitante de zones continues anodiques appauvries en éléments cathodiques (manganèse, chrome). La corrosion feuillette apparaît dans les alliages de la série 7XXX (Al Zn Mg) lorsque la différence de potentiel entre zones anodiques et cathodiques est augmentée par la présence de zinc et de magnésium en solution solide (état T4) qui déplacent le potentiel des zones appauvries en manganèse et/ou chrome vers des valeurs plus anodiques (cas de la nuance du 7020 T4) [18].

1.4.2.2 Remèdes.

La susceptibilité à la corrosion feuillette peut être supprimée par une trempe plus rapide pour l'alliage 2024 utilisé à l'état T4, par des traitements de revenus plus ou moins poussés pour les états revenus, T6 pour les alliages 7XXX sans cuivre, T6-T8 pour les alliages 2XXX, T76-T73 pour les alliages 7XXX au cuivre. Pour les

nuances 5XXX, il est nécessaire d'utiliser un écrouissage plus faible, ou de faire des traitements de restauration-stabilisation vers 220-230°C.

I.5 Conclusions - Recommandations.

Les alliages d'aluminium présentent une bonne résistance à la corrosion mais, pour éviter les problèmes de corrosion en service les plus fréquemment rencontrés ces dernières années, il nous paraît utile de rappeler quelques précautions à prendre :

- Sauf exception, il faut limiter l'utilisation de l'aluminium aux milieux de pH neutres ou peu acides (4 à 9), éviter les produits de nettoyage agressifs comme l'acide chlorhydrique utilisé pour éliminer les éclaboussures de ciment et la soude pour rénover les façades et dégraisser certains matériels alimentaires (laiterie, traiteurs).
- Les alliages qui présentent la meilleure résistance à la corrosion par piqûres sont, de façon générale, les alliages peu alliés sans cuivre : 1XXX, 3XXX, 5XXX et 6XXX.
- Les alliages 5XXX présentent une bonne résistance à la corrosion, notamment en milieux marins, mais lorsque les températures de service dépassent 65°C, leur choix est limité.
- Il faut éviter d'utiliser les alliages contenant du cuivre (série 2XXX et certains 7XXX) dans les milieux agressifs, si les conditions de service ne nécessitent pas leurs caractéristiques mécaniques élevées ; dans le cas contraire, il est nécessaire de prévoir une protection.
- Pour les alliages à hautes caractéristiques (séries 2XXX et 7XXX), il faut choisir les alliages et états insensibles à la corrosion sous contrainte lorsque la sollicitation mécanique en service s'exerce dans le sens travers court des produits.
- Dans les assemblages d'alliages d'aluminium avec d'autres métaux, des précautions sont à prendre ; le choix dépend du milieu corrosif et des conditions d'utilisation.
- Les courants vagabonds et les courants de fuite peuvent entraîner des dégradations rapides.
- La présence de cations lourds (Hg^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ni^{2+}) comme impuretés dans des milieux par ailleurs peu corrosifs tels que les eaux douces et les eaux de mer (produits organiques, produits pétroliers), peut entraîner des corrosions rapides.
- La protection cathodique peut conduire à des corrosions sous polarisation cathodique avec les anodes au magnésium et lorsque les protections par courants imposés sont mal contrôlées.

II. Expérience aéronautique de la corrosion des alliages d'aluminium.

II.1 Introduction.

L'aluminium occupe une place prédominante dans l'industrie aéronautique (Fig. 7). Il est utilisé peint (oxydation anodique chromique OAC + primaire + peinture) et pourtant de nombreux cas de corrosion sur avion sont rencontrés sur alliages

d'aluminium (Fig.8). Certaines zones sont plus sujettes à la corrosion que d'autres telles que les parties basses de fuselage, les zones sous "galleys", sous batteries, sous toilettes, autour et sous les portes, les planchers de soute, les volumes fermés, les rails de volets, les parties basses des réservoirs.

Cette partie comporte trois points majeurs :

- Présentation des alliages d'aluminium utilisés en aéronautique.
- Types de corrosion rencontrés.
- Analyse de cinq cas pratiques.

II.2 Alliages d'aluminium utilisés en aéronautique.

La plupart des alliages d'aluminium utilisés dans les structures aéronautiques sont des alliages à durcissement structural tels que ceux des séries 2XXX et 7XXX.

II.2.1 Alliages de la série 2XXX.

Dans cette famille d'alliages, la nuance 2024 est la plus couramment utilisée. Ce sont ses qualités de tolérance aux dommages qui en font l'alliage utilisé sur toutes les structures d'avion dimensionnées en fatigue.

Il est toujours utilisé à l'état T3 ou T4 (trempé, vieilli). En effet, à l'état T6 ou T8 (revenu), ses caractéristiques de résistance à la propagation des criques diminuent notablement.

Il peut se présenter soit sous forme de tôle mince le plus souvent plaquée, soit sous forme de tôle épaisse (limitée à 80 mm), soit sous forme de profilé filé.

Cependant il présente des caractéristiques mécaniques assez moyennes ($R_{0,2} \approx 320$ MPa). C'est pour pallier cet inconvénient que les alliages de la série 7XXX ont été développés.

II.2.2 Alliages de la série 7XXX.

Si les alliages de cette famille présentent d'excellentes caractéristiques mécaniques en traction ($R_{0,2} \approx 400$ MPa), par contre leur comportement en fatigue est inférieur à celui du 2024. L'alliage 7075 est le plus courant. C'est à l'état T6 qu'il offre les meilleures caractéristiques mécaniques mais aussi un mauvais comportement en corrosion.

Pour améliorer la résistance à la corrosion, l'alliage 7075 subit un traitement de double revenu (état T7). Ce traitement qui améliore la ténacité provoque par contre une chute des caractéristiques statiques de 10 à 15%.

L'amélioration de la ténacité par diminution des teneurs en impuretés sans aucune altération de l'ensemble des autres caractéristiques a conduit à l'élaboration des nuances 7175 et 7475. L'amélioration des caractéristiques mécaniques en maintenant les bonnes valeurs de ténacité et de résistance à la corrosion grâce à des modifications chimiques a conduit aux alliages 7050 et 7010.

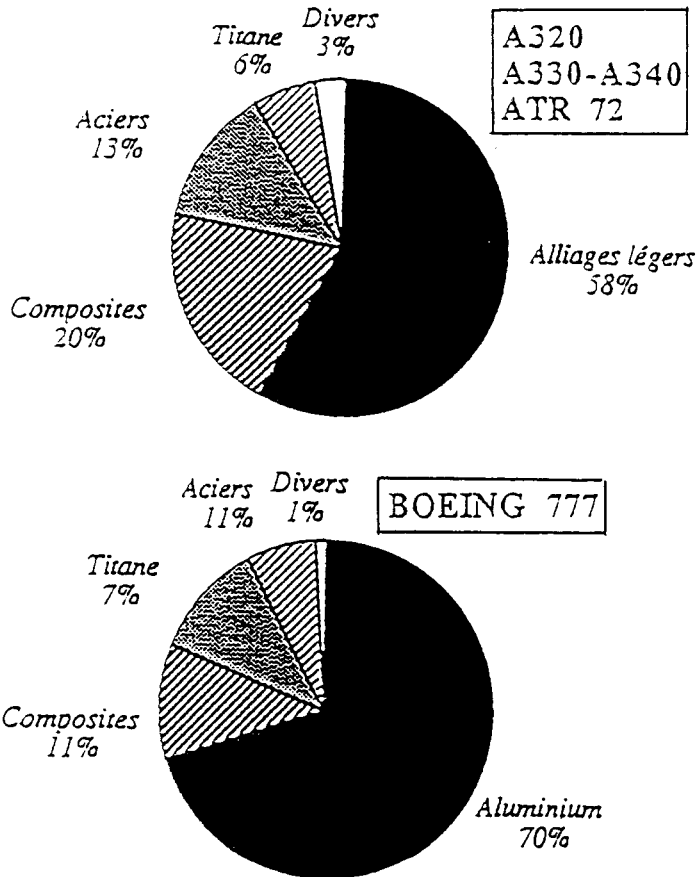


Figure 7. Matériaux structuraux utilisés en aéronautique

Les alliages 7000 sont souvent utilisés à l'état T73 mais parfois aussi à l'état T6. Ils se présentent sous forme soit de tôle mince (plaquée ou non), soit de tôle épaisse (> 80 mm).

Les alliages d'aluminium utilisés en aéronautique sont issus majoritairement de ces deux séries. Cependant, des alliages des séries 5XXX et 6XXX sont parfois utilisés pour quelques applications bien spécifiques.

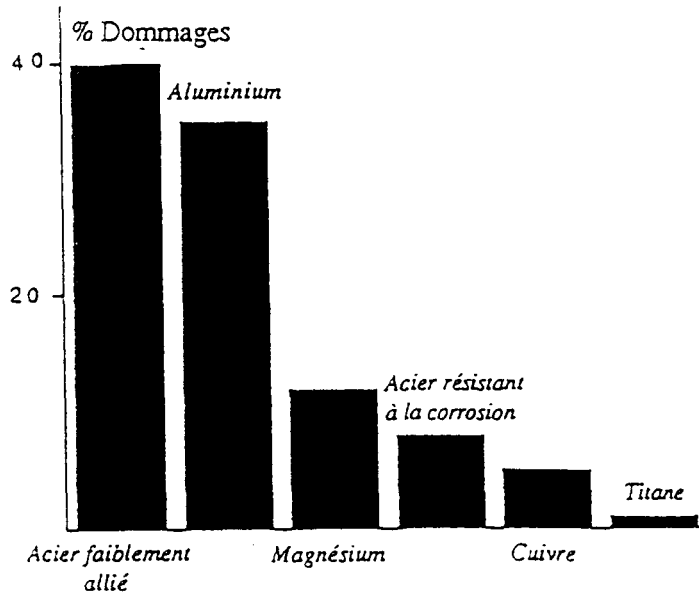


Figure 8. Répartition des cas de corrosion en fonction des alliages [19]

II. 2.3 Alliages de la série 6XXX.

Dans cette série, seul l'alliage 6061 est utilisé pour les fabrications aéronautiques. Ses caractéristiques mécaniques sont faibles mais il possède par contre un bon comportement en corrosion. Il est utilisé notamment pour réaliser des tubes hydrauliques.

II.2.4 Alliages de la série 5XXX.

Cette série est utilisée pour des pièces non structurales pour lesquelles la formabilité et la résistance à la corrosion sont les principales qualités recherchées .

Le tableau IV [20] regroupe la plupart des alliages d'aluminium utilisés en aéronautique, leur forme, leur état thermique et leurs applications.

II.3. Corrosion des alliages d'aluminium.

II.3.1 Généralités.

II.3.1.1 Types de corrosion.

Nous ne traiterons pas la corrosion sous contrainte à laquelle un précédent ouvrage a été consacré. Le type de corrosion engendrée pour les alliages d'aluminium dépend de plusieurs paramètres :

- type d'alliage,
- traitement thermique,
- demi-produit.

Le tableau V [21] rassemble les différents types de corrosion rencontrés pour chaque série d'alliage d'aluminium en fonction du traitement thermique.

La corrosion la plus redoutée en aéronautique, hormis la corrosion sous contrainte, est la corrosion intercrystalline qui est difficilement détectable et qui dégénère souvent en corrosion exfoliante (ou feuilletante).

La corrosion par piqûre, plus facilement détectable, présente un moindre risque par rapport à la précédente. Elle est toutefois à éviter car elle peut être à l'origine de criques de fatigue.

La forme du produit est déterminante également vis-à-vis du type de corrosion. Par exemple, l'exfoliation se développe spécialement dans les produits présentant une structure de grains allongés tels que les profilés extrudés. Pour les produits épais, la vitesse de trempe est moins rapide que pour les produits minces, d'où une sensibilité accrue à la corrosion intergranulaire.

II.3.1.2 Origine de la corrosion.

Le comportement en corrosion des structures en aluminium dépend également de leurs conditions d'utilisation :

Corrosion filiforme (Fig.9)

Ce type de corrosion peut se développer sur tous les types d'alliages d'aluminium peints. Il débute le plus souvent au niveau des rivets ou des bordures de panneaux. La corrosion filiforme provient essentiellement d'un problème d'interface métal/protection et peut être évitée par une excellente adhérence de la couche de peinture.

Couplage galvanique

Ce processus est à craindre essentiellement au niveau des fixations (vis en titane ou en acier inoxydable, rivets en aluminium) et sur les assemblages carbone-aluminium. Pour éviter ces problèmes on protège les deux pièces antagonistes et on colmate le contact avec du mastic (montage humide).

Corrosion par confinement (Fig. 10)

Ce processus de corrosion se rencontre principalement dans les assemblages et il ne devient visible de l'extérieur qu'à un stade avancé de dégradation.

Il faut signaler à ce propos que le renfort de structure par collage tend à être abandonné au profit de l'usinage chimique. Ce dernier procédé pose d'autres problèmes en corrosion que nous exposerons un peu plus loin.

Au terme de ces généralités, nous évoquerons les problèmes de corrosion posés par les principaux alliages utilisés en construction aéronautique.



Figure 9. Corrosion filiforme en bordure de trou de rivet. Observation après élimination de la peinture.

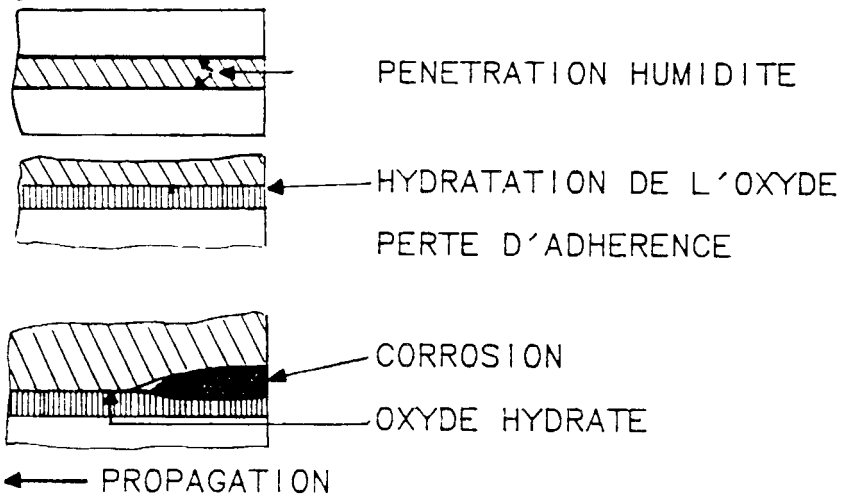


Figure 10. Séparation des éléments collés et du film adhésif

Tableau IV. Alliages d'aluminium utilisés en aéronautique

Série	Alliage	Forme	Etat thermique	Caractéristiques	Applications
2XXX	2014	Tôle mince Profilé	T4-T6 T651		Structure secondaire Raidisseur, taquet
	2024	Tôle mince Tôle épaisse Profilé	T3 T4/T42 T351 T3510 T3511	Bon comportement en fatigue	Fuselage + intrados voilure Zone en flexion ou formée dans deux directions Zones intégralement usinées Section épaisse Section fine
	2618	Tôle mince Tôle épaisse	T62 T651/ T851	Bonne tenue à chaud	Alliage CONCORDE
	2219	Tôle épaisse	T8	Soudable Bonne résistance à la traction et au fluage à froid et à chaud	Réservoir ARIANE
	2017		T4	Haute résistance au cisaillement	Rivet
	2117		T4		Rivet
5XXX	5056 5086		H32 H111		Rivet
6XXX	6061		T4-T6	Bonne formabilité Bonne résistance à la corrosion	Tubes hydrauliques basse pression AIRBUS
7XXX	7075	Tôle mince Tôle épaisse Forgé Profilé	T6 T7351 T73 T73510 T73511 T76511- T7651	Hautes caractéristiques mécaniques	Zone en compression (extrados voilure) Cadre Raidisseur
	7175	Forgé	T73 T73XX T736		
	7475	Tôle mince Tôle épaisse	T761 T7351	Hautes caractéristiques mécaniques et bonne ténacité	
	7010/ 7050	Tôle épaisse		Hautes caractéristiques mécaniques et bonne trempabilité	Produit épais (> 80 mm)
	7020			Hautes caractéristiques mécaniques et soudable	Réservoir ARIANE

II.3.2 Alliages de la série 2XXX.

L'alliage 2024 est utilisé à l'état T3, plaqué sous forme de tôle mince et non plaqué en tôle épaisse et en profilé.

Tableau V. Types de corrosion localisée engendrée par les alliages d'aluminium en fonction de leur traitement thermique

Série	Etat thermique	Corrosion
1000		Piqûre
3000 (Al-Mn)	O, H4 H8	Piqûre Exfoliation
5000 (Al-Mg)	O, H2 O, H2 sensibilisé H4, H6 sensibilisés	Piqûre Intercristalline Exfoliation
6000 (Al-Mg-Si)	T4 T6	Piqûre Intercristalline
2000 (Al-Cu-Mg)	T4, T73 T6	Piqûre Intercristalline - Exfoliation
7000 (Al-Zn-Mg)	T4, T73 T6	Piqûre Intercristalline - Exfoliation
7000 (Al-Zn-Mg-Cu)	T4, T73 T6	Piqûre Intercristalline - Exfoliation

La figure 11 présente un cas de corrosion par confinement rencontré à plusieurs reprises dans des joints collés.

. 2024 plaqué (tôle mince)

Le comportement en corrosion de l'alliage 2024 plaqué est, *grosso modo*, celui du placage, c'est-à-dire de l'aluminium. Il présente donc, en théorie, une bonne résistance à la corrosion.

En pratique il s'avère que le placage n'est pas toujours efficace à 100%. En effet, la fine couche d'aluminium 1050, dont est protégée l'âme de la tôle en 2024 sur chaque face, est susceptible de subir des endommagements :

- Les traitements thermiques nécessaires au formage entraînent une diffusion de cuivre dans le placage avec réduction de son pouvoir protecteur.
- La répétition de traitements de surface tels que des décapages sodiques provoque une diminution, voire une disparition du placage.
- Certaines opérations de chaudronnage et d'ajustement, peuvent détruire localement le placage.

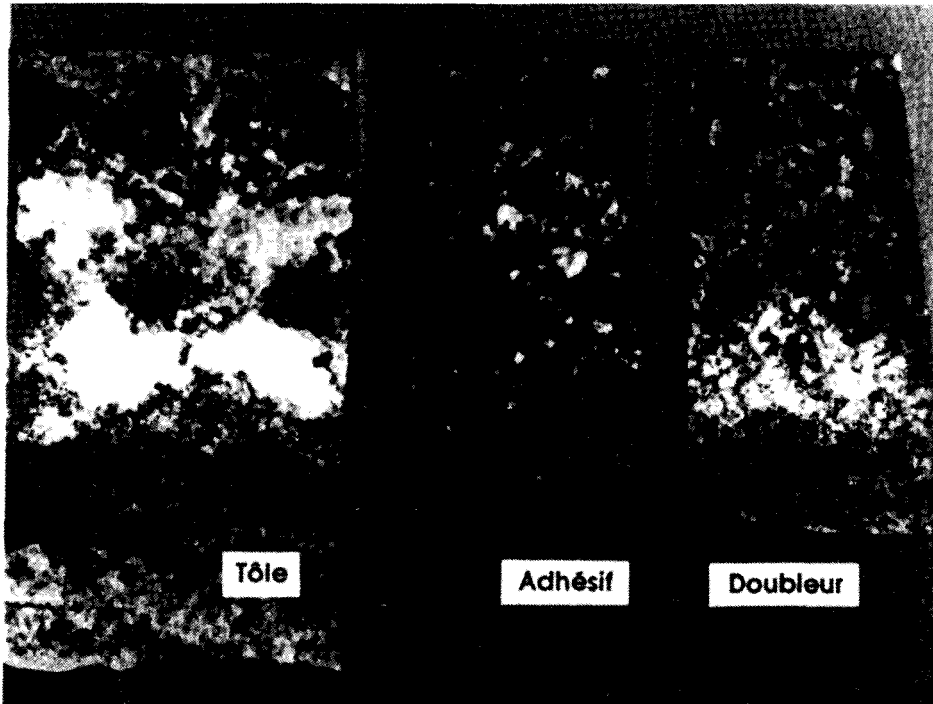


Figure 11. Exemple de corrosion par confinement dans les joints collés

Il faut enfin rappeler que l'usinage chimique entraîne la disparition du placage sur la grande majorité de la surface intérieure du fuselage.

En cas d'endommagement du placage, on se trouve en présence du matériau d'âme (alliage 2024) sensible à la corrosion intercrystalline et exfoliante (il est difficile industriellement d'obtenir des conditions de trempe idéale même pour les tôles minces).

De nombreuses expertises, réalisées sur des appareils ayant plusieurs années de service, mettent en évidence une grande sensibilité à la corrosion intergranulaire et exfoliante de tôles minces en alliage 2024 plaqué.

. 2024 (tôle épaisse ou profilé)

Sous cette forme, l'alliage 2024 présente une sensibilité marquée à la corrosion intercrystalline et exfoliante. Cette sensibilité est due le plus souvent à une vitesse de trempe insuffisante à coeur (cas des tôles épaisses) ou à une microstructure particulière (profilés).

II.3.3 Alliages de la série 7XXX.

Contrairement à l'alliage 2024, il est possible de trouver un compromis pour les alliages de la série 7XXX entre comportement en corrosion et caractéristiques mécaniques (Fig. 12) [22].

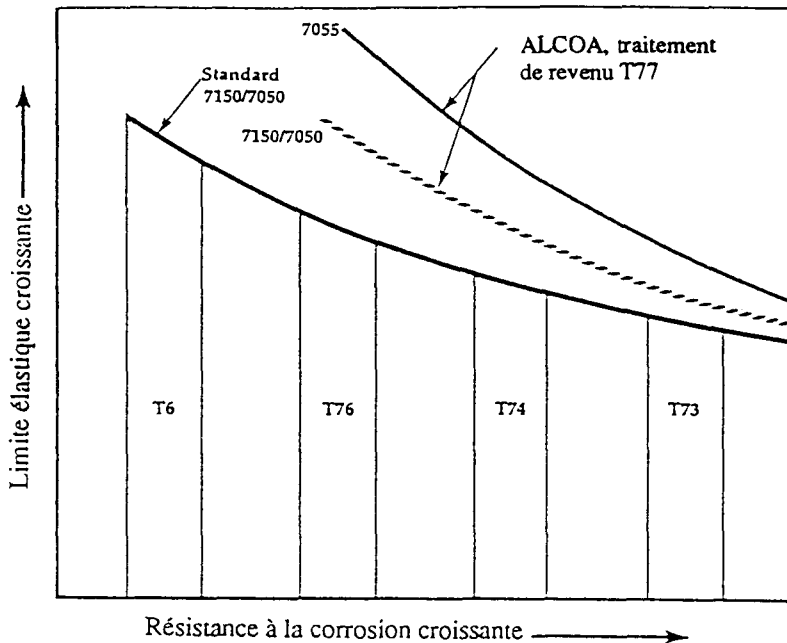


Figure 12. Compromis possible entre résistance à la corrosion et limite d'élasticité [22]

Traités à l'état T6, certains alliages de la série 7XXX peuvent développer de la corrosion inter cristalline et exfoliante. Les doubles revenus (T7XX) permettent de supprimer cette sensibilité.

En fait, à part quelques pièces spécifiques utilisées à l'état T6 et les pièces forgées qui sont plutôt à l'état T73, on utilise le plus souvent un double revenu intermédiaire, désigné T76, qui permet d'obtenir un compromis satisfaisant entre résistance mécanique et résistance à la corrosion.

II.3.4 Alliages de la série 6XXX.

Le seul alliage retenu pour les applications aéronautiques dans cette série est la nuance 6061 qui présente un excellent comportement en corrosion.

II.3.5 Alliages de la série 5XXX.

L'alliage 5056 présente une bonne résistance à la corrosion (faible piqûration). Cependant, un échauffement prolongé peut provoquer une précipitation sélective aux joints de grain et l'apparition d'une grande sensibilité à la corrosion intercrystalline (voir la première partie du chapitre I).

II.4 Cas pratiques.

A partir des divers cas de corrosion expertisés au laboratoire, nous en avons sélectionné quelques-uns parmi les plus représentatifs.

Pour chacun des cas présentés, nous exposons le contexte général (type de pièce, fonction, condition de service) et nous donnons le résultat de l'expertise permettant d'effectuer une analyse des causes.

II.4.1 Cas n° 1 [23] (Fig. 13).

Une douzaine de cas de rupture ou de fissuration de tuyauteries de désembuage de diamètre 6,35 mm en alliage 5056A, localisés généralement à proximité des raccords, a été signalée sur avions TSS. Ces tuyauteries conduisent de l'air à 90°C sous 0,5 Psi. Les ruptures ont eu lieu suivant un processus intergranulaire. Un test approprié a révélé une très nette sensibilité de la nuance 5056 à la corrosion intercrystalline (précipitation très fine aux joints de grain de la phase Al₃Mg₂ pour des températures supérieures à 60°C).

Les tuyauteries en 5056 ne sont donc pas aptes à remplir leur fonction et ont été remplacées par des tubes en 6061.

II.4.2 Cas n° 2 [24] (Figs. 14-16).

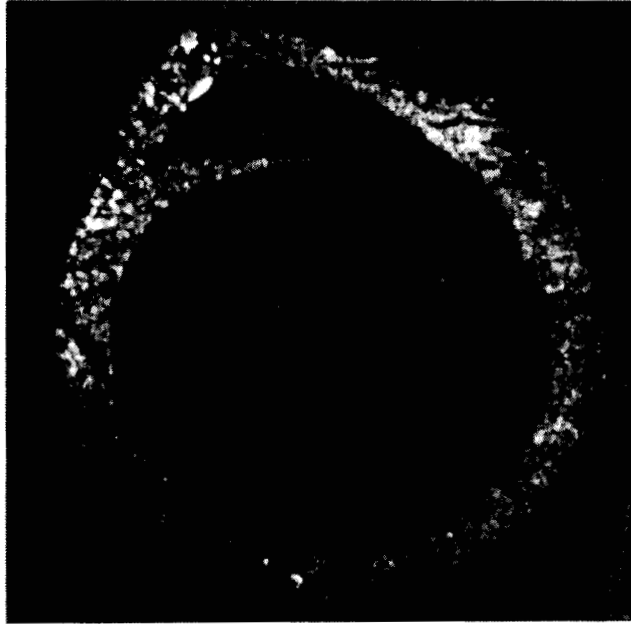
Lors d'une visite à 6 000 heures de vol sur avion A320, d'importantes traces de corrosion ont été observées sur faux rail et traverses de fixation planchers en zone avant.

Le faux rail assure la liaison d'un panneau en aluminium et d'un panneau en carbone de même que la cornière. Le faux rail est un profilé en 7075 T651. La cornière est un profilé en alliage 5086 H111.

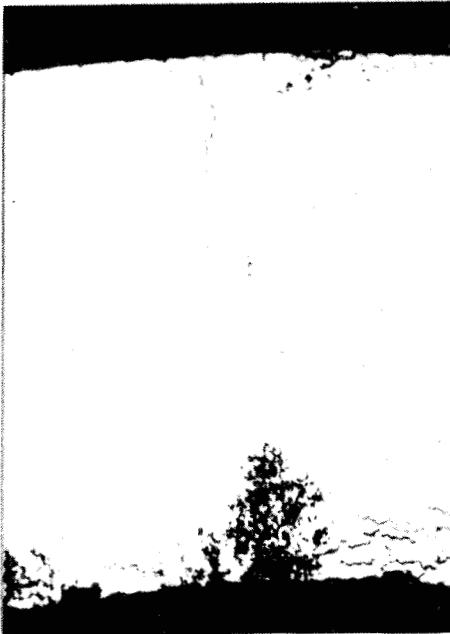
Les éléments sont protégés par oxydation anodique sulfurique, "wash-primer" et peinture (primaire + finition). Ils se sont corrodés suivant un processus de couplage galvanique carbone/aluminium en présence d'humidité. La corrosion est du type intercrystalline exfoliante. L'humidité a pu pénétrer soit par défaut d'étanchéité du mastic entre panneaux et autour des vis, soit par condensation en-dessous du plancher où il n'y a pas d'étanchéité.

D'une manière générale, la solution pour éviter ce type de couplage galvanique consiste à renforcer l'isolation des panneaux carbone et l'étanchéité générale, y compris sous le plancher.

Surface de rupture



Coupes transversales

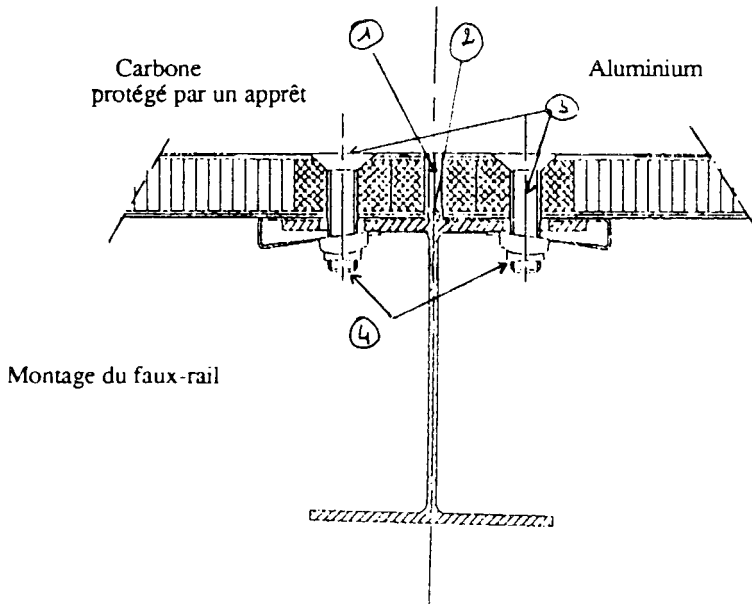


X125



X1000

Figure 13. Corrosion intergranulaire sur alliage 5056 A (tuyauterie conduisant l'air à 90 °C)



- 1 Mastic PR 1436 GB à la jonction des planchers aluminium et carbone
- 2 Fil nylon.
- 3 Vis titane protégées OAS montées avec PR.
- 4 Ecrou en acier passivé, prisonnier par clips en acier cadmié.

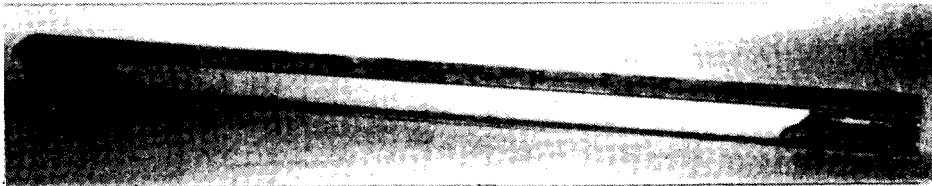
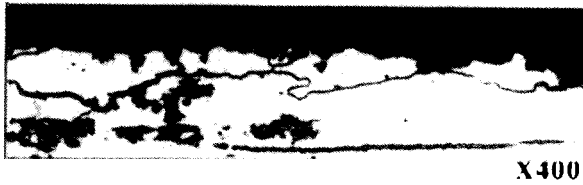
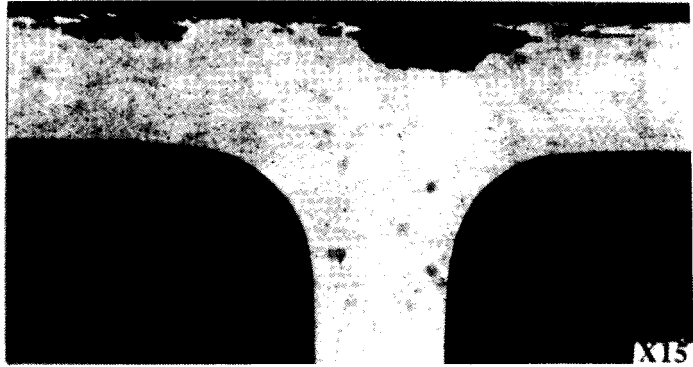
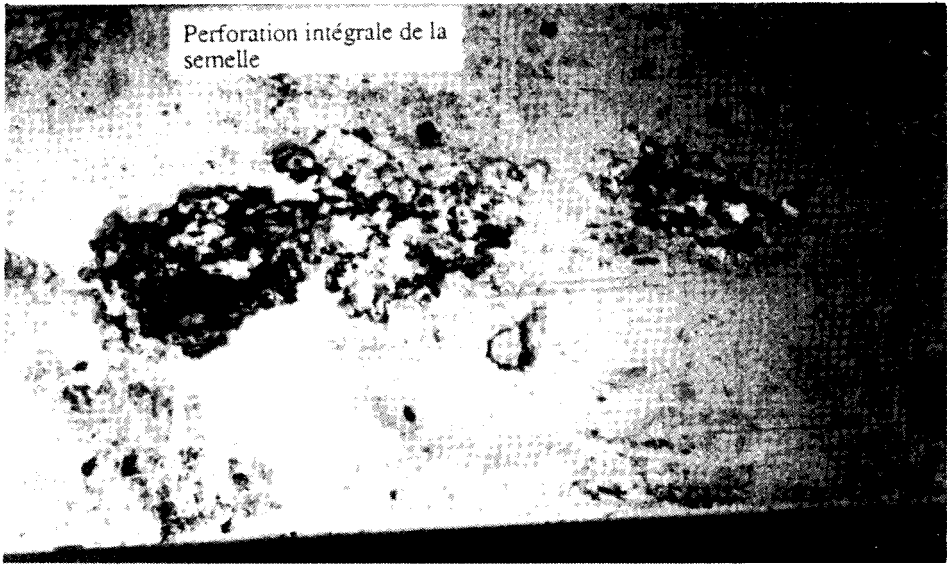


Figure 14. Corrosion galvanique de faux-rail en alliage 7075 T651



Corrosion intercristalline

Figure 15. Couplage galvanique carbone/aluminium d'un profilé en alliage 7075 T651
Semelle supérieure de fixation du plancher.



Corrosion localisée en bordure et autour du trou de fixation

Figure 16. Couplage galvanique carbone/aluminium de cornières en alliage 5086 H 111 (liaison entre panneaux en aluminium et en carbone)

II.4.3 Cas n° 3 [25] (Fig.17).

Lors d'une inspection à 7 000 heures de vol sur un avion A300-600, une zone de corrosion localisée a été détectée autour du verrou de fermeture automatique de la porte de visite des eaux usées.

Le matériau constituant la porte est l'alliage 2024 T351, usiné dans de la tôle épaisse, protégé par la gamme (OAC + primaire + peinture). Le verrou est en acier inoxydable du type 18-8 passivé.

La corrosion développée est une exfoliation issue d'un couplage galvanique entre la tôle et le verrou (avec présence d'humidité ou d'eaux usées).

Pour éviter ce type d'avarie il faudrait :

- augmenter la quantité de mastic entre l'alliage 2024 et le verrou,
- protéger le verrou.

II.4.4 Cas n° 4 [26] (Fig.18).

Deux bielles de commande de "tabs" d'ailerons ont été déposées de deux avions ATR 42 pour cause de corrosion importante. Ces deux appareils évoluent en climat tropical maritime. Les bielles sont exposées aux intempéries et aux produits de lavage.

Chaque bielle équipée, de conception "fail safe", est constituée de deux demi-corps usinés dans de la tôle mince en alliage d'aluminium 2024 état T3.

La protection est du type OAC non colmatée + peinture primaire + finition.

La corrosion se limite principalement à deux zones :

- Sur le demi-corps situé du côté intérieur avion et à l'extrémité rotulée avant.
- Sur le demi-corps extérieur, sous les cosses des tresses de métallisation. Les cosses elles-mêmes ne sont pas corrodées.

Ces deux zones correspondent à des endroits non protégés : alésage de logement de la rotule et lamage de métallisation.

La corrosion se présente sous forme d'exfoliation (délaminage intergranulaire). L'amorçage s'est produit dans les alésages ; la propagation a été rapide dans le sens long sous la peinture, d'où son aspect cloqué.

L'origine est un couplage galvanique favorisé par l'atmosphère chaude, humide et saline.

- Remèdes :**
- Remplacement de la nuance 2024 par l'alliage 7075 T7351, non sensible à la corrosion intergranulaire.
 - Protection par OAC des alésages de logement de rotule et application d'un cordon de mastic assurant l'étanchéité de l'interface alésage-rotule.
 - Application du mastic sur têtes et écrous de fixation des tresses de métallisation de façon à assurer l'étanchéité à l'humidité.

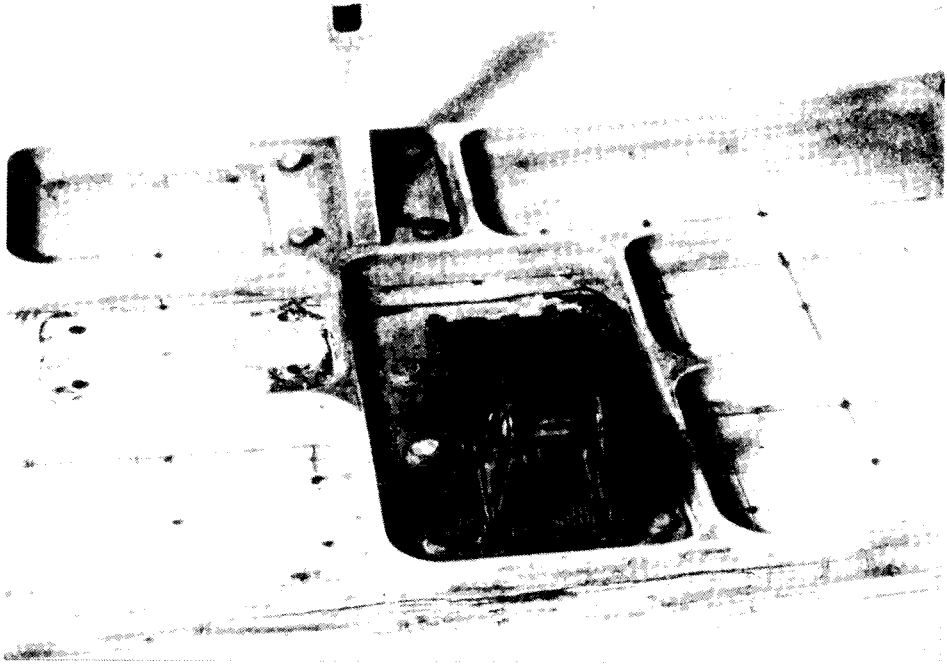


Figure 17. Corrosion exfoliante sur une porte d'eaux usées en alliage 2024 T351

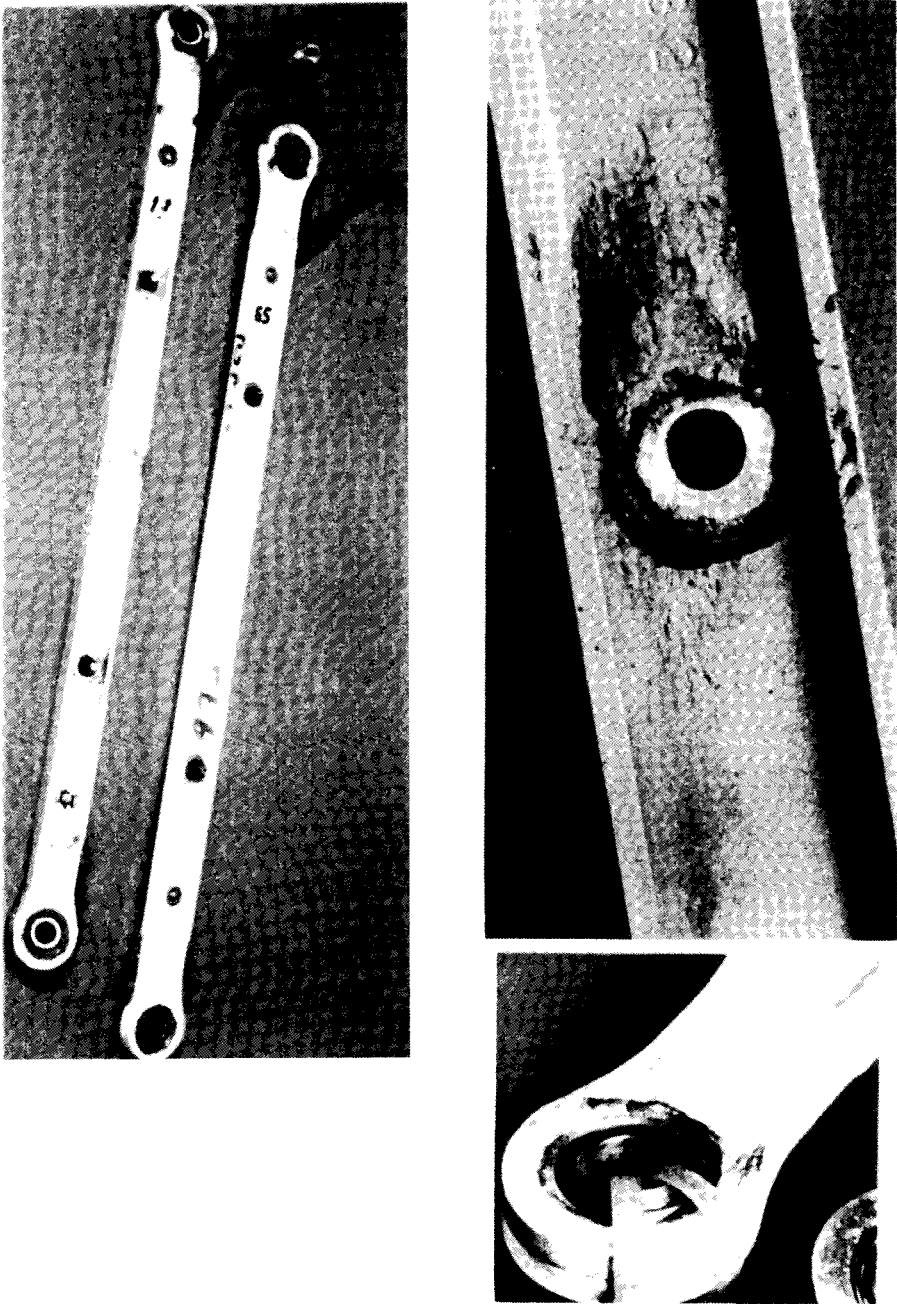


Figure 18. Corrosion exfoliante de bielles de commande de "tabs" d'ailerons en alliage 2024T351

III. Conclusion.

La corrosion des alliages d'aluminium sur avion est un problème toujours actuel.

Pour enrayer ce problème, il faut en tenir compte aux trois étapes suivantes de la vie d'un avion qui sont :

- La *conception* ; le dessin des pièces doit permettre d'éviter au maximum la présence de zones confinées, le choix des alliages doit être effectué en évitant les couplages galvaniques et en connaissant la sensibilité intrinsèque de l'alliage.
- La *fabrication* ; il s'agit ici de garantir la qualité des protections, des étanchéités de préserver au maximum le placage sur pièces plaquées.
- La *maintenance* qui doit notamment adapter les programmes d'inspection et de contrôle à l'âge des avions qui ne cesse de croître.

Références

- [1] GODARD H.P., JEPSON W.B., BOTHWELL M.R., KANE R.L. , The corrosion of light metals. John Wiley & Sons (1967)
- [2] DEVELAY R., *Mat. Techn.* (avril/mai 1973), 191, (juin/juillet 1973), 231, (août/septembre 1973), 273
- [3] HOLLINGSWORTH E.H., HUNSICKER H.Y., dans *Metals Handbook*, 9th edition, vol. 2 Properties and Selection : non ferrous alloys and pure metals. American Soc. for Metals (1979), p. 204
- [4] WHITAKER M. , *Met. Ind.* (1952)
- [5] MATTSON E. dans Eurocor 77, 6th European Congress on Metallic Corrosion. Society of Chemical Industry, London (1977), .p. 219
- [6] JANIK-CZACHOR M., WOOD G.C., THOMPSON G.E., *Br. Corros.J.*, 15, N°4 (1980), 154
- [7] FOLEY R.T., *Corrosion*, 42, N°5 (May 1986), 277
- [8] STREWBLOW H.H., *Werkst. Korros.*, 35 (1984), 437
- [9] LASHERMES M., *Rev. de l'Aluminium* (décembre 1982), 505
- [10] FIAUD C., dans Journées d'Etudes Durabilité de l'aluminium et de ses alliages dans les industries électriques, Paris (10-12 décembre 1986)
- [11] BROLI A., HOLTAN H., *Corros. Sci.*, 17, N° 1 (1977), 59
- [12] BROLI A., HOLTAN H., PRESTRUD K.L., *Corrosion*, 30, N° 12 (1974), 427
- [13] GIMENEZ P., RAMEAU J.J., REBOUL M.C., *Corrosion* 37, N° 12 (december 1981), 673
- [14] REBOUL M., CANON R., *Rev. de l'Aluminium* (août-septembre 1977), 403
- [15] LIFKA B.W., SPROWLS D.O., dans Localized Corrosion - Causes of metal failure, ASTM - STP 516 (1972), 120
- [16] KETCHAM S.J., HAYNIE F.H., *Corrosion*, 17, N° 7 (1963), 242t
- [17] DUBOST B., BOUVAIST J., REBOUL M. - dans Proceedings Aluminum alloys - Their physical and mechanical properties, Charlottesville, VA 15 (20 June 1986), . 1109, EMAS Warley, UK
- [18] REBOUL M., BOUVAIST J., *Rev. de l'Aluminium*, N° 491 (janvier 1980), 4

- [19] Actes du workshop on requirements for aircraft corrosion control London (10-15 April 1983),5
- [20] LAGEZE J.C., dans Internation. Symposium on aluminum in transportation : Prospects for the future, Tokyo (15-16 Février 1989)
- [21] ELKINGTON R.W., *Aluminum Industry*, 5, N° 4, (July 1986), 23
- [22] LUKASAK D.A., HART R.M., *Advanced materials and processes*, 10 (1991), 48
- [23] VANÇON M., Rapport interne N° 48535, (25/03/1986)
- [24] VANÇON M., Rapport interne N° DCR/M-60936-91, (26/07/1991)
- [25] ORDOVAS J.C., Rapport interne N° DCR/M-60970-91, (18/05/1991)
- [26] VANÇON M., Rapport interne N° 52362, (30/01/1990)
- [27] REBOUL M., *Mém.Et. Sci. Rev. Mét.* (Février 1987)

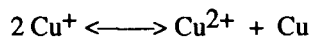
Cuivre et alliages cuivreux

S. Audisio

I. Introduction.

Le cuivre et ses alliages, compte tenu de leur bonne résistance à la corrosion, sont utilisés soit pour véhiculer ou stocker divers liquides et gaz, soit comme tout ou partie d'installations. La bonne tenue de ces matériaux est liée à la formation à leur surface d'un film uniforme, adhérent, qui protège le substrat de son environnement (oxydes, hydrogénocarbonates, etc...). L'apparition de phénomènes de corrosion est en relation étroite avec la formation ou la stabilité de ce film. Dès que ce film est détruit (ou ne se forme pas), le cuivre se corrode, soit de manière générale, soit de façon localisée (piqûres, crevasses, fissures...).

Lorsqu'il se corrode en milieu aqueux, le cuivre se dissout anodiquement pour donner des ions Cu^+ et Cu^{2+} . Entre ces ions et le cuivre, il existe l'équilibre :



qui est généralement fortement déplacé vers la droite de telle sorte que, macroscopiquement, l'espèce Cu^+ se trouve toujours en concentration faible, mais jamais nulle en présence du cuivre. Dans des solutions contenant des ions OH^- , Cl^- , HCO_3^- , ... et suivant la valeur du pH, les espèces Cu^+ et Cu^{2+} peuvent réagir avec ces ions pour donner des produits insolubles (CuO , Cu_2O , $\text{Cu}(\text{OH})$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, $\{\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2\}$, ..), susceptibles de former des barrières protectrices. Par contre, la présence d'ions NH_4^+ , CN^- , ... peut conduire à la formation de complexes de cuivre très solubles et contribuer à une corrosion importante du cuivre et de ses alliages.

Le domaine d'existence de ces différents composés peut être déterminé par l'utilisation de diagrammes potentiels /pH qui sont d'excellents guides pour connaître les domaines d'existence thermodynamiques des espèces chimiques. Cependant, ils ne tiennent pas compte, par exemple, des surconcentrations locales, des cinétiques d'évolution, ... De ce fait, il faut être prudent et ne pas leur donner une signification qu'ils n'ont pas.

Les corrosions localisées qui se rencontrent sur le cuivre et ses alliages sont : la corrosion-érosion et cavitation, la corrosion sous contrainte, les corrosions galvanique et sélective, par crevasses et par piquûres...

Les mécanismes de base de ces corrosions sont en général semblables à ceux décrits pour les autres matériaux dans les chapitres précédents. Aussi, nous ne

développerons ici que les aspects spécifiques de ces mécanismes pour le cuivre et les alliages cuivreux. Nous n'aborderons pas les corrosions localisées du cuivre et de ses alliages, liées au galvanisme et à la corrosion sélective, décrites par ailleurs dans cet ouvrage par Mazille, ni celles liées à la corrosion sous contrainte développée par Cassagne dans un ouvrage précédent.

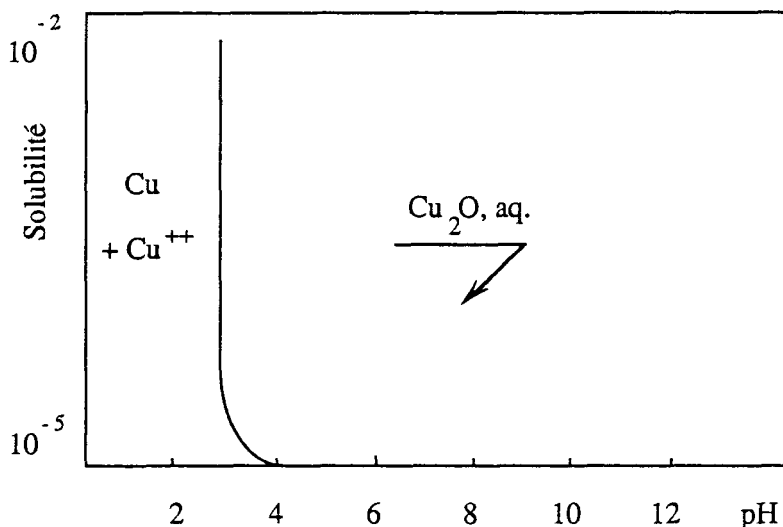


Figure 1. Solubilité apparente de l'hydroxyde de Cu(I) en fonction du pH [27].

II. Corrosion caverneuse (corrosion sous dépôts).

II.1 Cuivre.

Le cuivre est très sensible à la corrosion caverneuse (sous dépôts, sous joints, dans des anfractuosités,...). En effet, dès qu'une zone confinée se forme, la concentration du milieu change localement, avec comme conséquence une augmentation de la teneur en ions agressifs (Cl^- , SO_4^{2-} , ...), une diminution de la teneur en oxygène dissous et de la valeur du pH qui peut atteindre des valeurs voisines de 2. Suite à ces modifications importantes du milieu, le film d'oxyde Cu_2O protecteur est détruit localement (si $\text{pH} < 3$) et le cuivre mis à nu se dissout, (Fig.1). Cette dissolution sera d'autant plus grande qu'il existera dans la caverne des ions Fe^{3+} . Ces ions peuvent se trouver initialement dans le milieu ou bien se former sur place à partir d'oxydes ou d'hydroxydes de fer présents comme dépôts à la surface du cuivre. Cette formation d'ions Fe^{3+} est rendue possible par dissociation de composés ferriques, en particulier de $\text{Fe}(\text{OH})_3$, dès que le pH du milieu devient acide, (fig. 2).

Les ions Fe^{3+} , fortement oxydants, réagissent avec le cuivre, suivant la réaction :

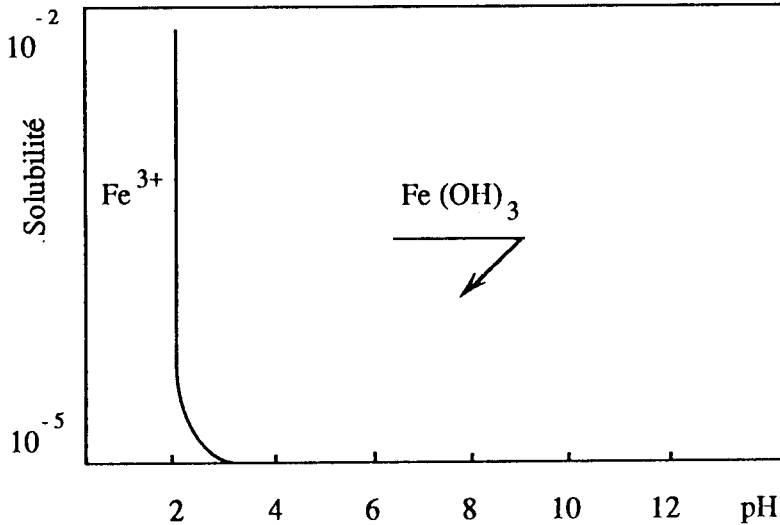


Figure 2. Solubilité apparente de l'hydroxyde ferrique en fonction du pH [27].

Les planches 1 à 4 donnent quelques exemples de corrosion caverneuse : gaines d'isolation sur tube de cuivre, dépôt sur tube d'échangeur eau/fréon, contact chicane acier/tube cuivre dans échangeur eau/fréon, contact ailettes aluminium/tube cuivre dans évaporateur,...

II.2 Alliages cuivreux.

Ils sont, comme le cuivre, sensibles à ce type de corrosion qui peut conduire par ailleurs à une corrosion sélective sous les dépôts (dézincification des laitons, désaluminisation des cupro-aluminums, dénickélisation des cupro-nickels,...) ainsi qu'à l'initiation de fissures (par exemple, cas de tubes en laiton amirauté, dans des échangeurs eau/air).

Un moyen de lutte très simple contre ce type de corrosion est d'une part, en bureau d'études, de concevoir des installations qui présentent le minimum de zones stagnantes, d'autre part de s'assurer d'un nettoyage régulier des surfaces afin d'éliminer les dépôts.

III. Corrosion par piqûres.

III.1 Cuivre.

Le cuivre en milieu aqueux est susceptible de se corroder par piqûres : piqûration de type I et III en eau froide, de type II en eau chaude. Bien que les aspects

micro-et macroscopiques des surfaces corrodées suivant ces trois modes soient très semblables, les mécanismes de formation des piqûres sont différents.

III 1.1 Piqûration de type I.

Ce type de corrosion a été largement étudié [1] à [5]. Il se rencontre essentiellement sur du cuivre recuit ou demi-dur, sur lequel se trouvent de *minces films de produits carbonés*, résidus de produits de lubrification, dans des eaux froides :

- de sources profondes à faible teneur en hydrogénocarbonate ($\text{HCO}_3^- < 100 \text{ mg/l}$),
- moyennement ou fortement minéralisées,
- à l'équilibre calco-carbonique ou agressives
- dont le pH est compris entre 7 et 8
- dont le rapport sulfates/chlorures est voisin de 2-3,
- dont le PPR ("Pitting Propensity Rating") ou indice de Lucey est positif.

Cet indice est calculé à partir d'un abaque empirique, construit par Lucey [6] ; il prend en compte les paramètres suivants : teneurs en Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ , NO_3^- , O_2 dissous ; pH.

Ce type de corrosion se rencontre rarement avec les eaux acides ou les eaux dites de surface qui peuvent contenir des composés organiques "inhibiteurs".

La piqûration de type I se manifeste par la présence à la surface du métal d'un dépôt verdâtre, qui se détache par plaques, d'hydroxycarbonate de cuivre $\{\text{CuCO}_3, \text{Cu}(\text{OH})_2\}$. Ce dépôt est parsemé de pustules vertes sous lesquelles se trouvent des cratères à parois lisses. Sous le dépôt d'hydroxycarbonate, la surface du métal est recouverte d'un film brun rouge, d'aspect glacé ou brillant, d'oxyde de Cu_2O . Les pustules, quant à elles, se composent essentiellement d'un mélange d'hydroxycarbonate de cuivre et de carbonate de calcium. A l'intérieur de ces pustules, on note la présence de petits cristaux rouge rubis de Cu_2O et en fond de piqûre, du chlorure de cuivre CuCl , (planche 5).

Un exemple de relevé des concentrations des éléments cuivre, carbone, oxygène, chlore, se trouvant dans une pustule, à partir de la surface de cette dernière vers l'intérieur de la piqûre, est donné sur la figure 3 [7].

Le mécanisme de formation de ces piqûres à présent admis par la plupart des chercheurs est complexe. Il a été analysé complètement par la commission du Cefracor "la corrosion du cuivre par les eaux de distribution" [1]. Ce mécanisme et le bilan des principales réactions qui interviennent sont représentés sur la figure 4.

Pourbaix et ses collaborateurs [8] ont pu montrer expérimentalement l'existence d'un potentiel d'électrode critique du cuivre, compris entre 100 et 170 mV/ECS, au-delà duquel la corrosion par piqûration de type I se développe. De tels potentiels peuvent être atteints si le cuivre est couplé avec des métaux plus nobles (or, rhodium, graphite,...), par des revêtements poreux de métaux nobles, ou par un long service dans des solutions passivantes aérées [9]. Pour lutter contre ce type de corrosion, les solutions suivantes peuvent être envisagées :

- élever le pH,
- utiliser des anodes sacrificielles de façon à maintenir le potentiel d'électrode du cuivre à des valeurs inférieures à 100 mV/ECS,

- utiliser du cuivre dont la surface est exempte de produits carbonés, (cuivre Sanco).

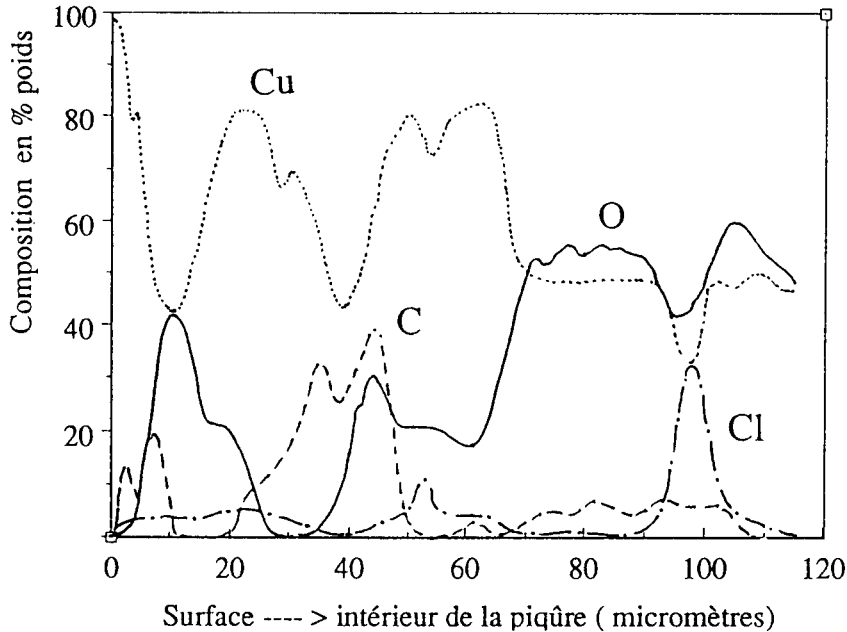


Figure 3. Profil de concentration des éléments Cu, O, Cl, C, à partir de la surface du tubercule vers l'intérieur de la piqûre (piqûration de type I), [7].

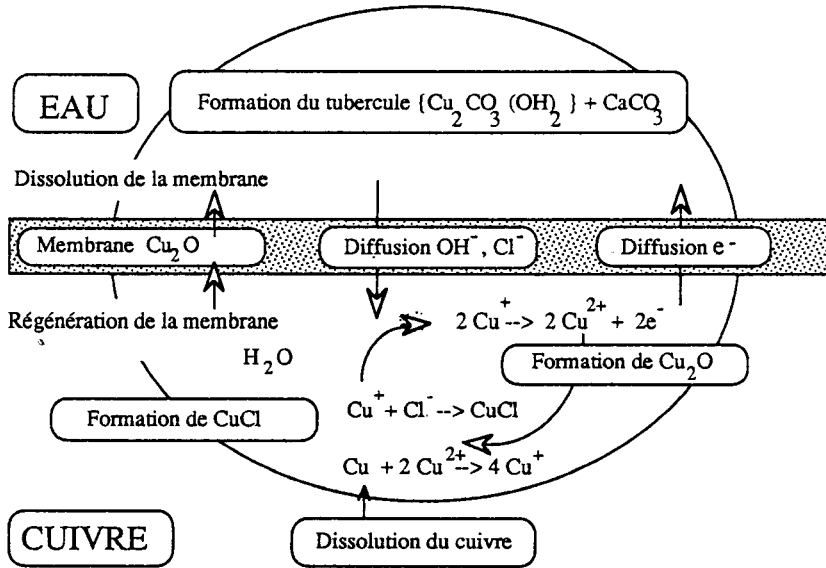
III.1.2 Piqûration de type II.

Cette corrosion par piqûration apparaît lorsque les conditions suivantes sont réunies :

- eau chaude (température supérieure à 50°C),
- eau douce sulfatée acide,
- rapport $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-}$ inférieur à 1.

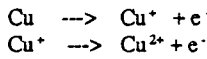
Elle se caractérise par l'existence à la surface du cuivre de boues jaunes verdâtres, non adhérentes (argiles, silicates, aluminosilicates amorphes...). Sous ces boues, le métal apparaît rouge noirâtre (films continus de Cu_2O , CuO) et l'on note la présence de très petites pustules. Ces dernières se composent de sulfates et d'hydrosulfates de cuivre $\{(\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6, \text{H}_2\text{O})$, de silicate $\text{Cu}_2\text{SiO}_4, x\text{H}_2\text{O}, \dots\}$. A l'intérieur de ces pustules, il y a des cristaux rouge rubis de Cu_2O , mais on ne trouve généralement pas, ou peu, de CuCl . Par contre, si l'eau est traitée par de l'hypochlorite, l'ion ClO_2^- peut se trouver à l'intérieur des pustules, (planche 6).

Le mécanisme de formation de ces piqûres diffère selon les auteurs [10] à [15] de celui de la piqûration de type I. Il serait certes là encore lié à la formation de zones confinées (sous les boues) et à une diminution du pH dans ces zones avec,

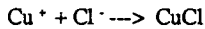


Principales réactions

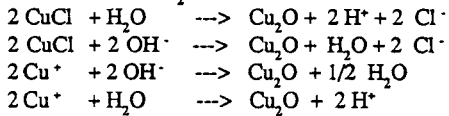
1 - Dissolution du cuivre



2 - Formation de CuCl



3 - Formation de Cu₂O



4 - Formation du tubercule

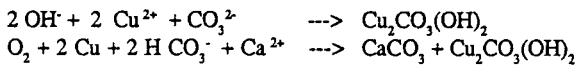


Figure 4. Mécanisme et réactions de la piqûration de type I.

comme conséquence, la localisation de petites anodes. Ces piles électrochimiques qui prennent naissance conduisent à la formation de sulfate basique de cuivre sur le pourtour des zones confinées, stabilisant ces zones et localisant encore plus la corrosion. La faible teneur en HCO_3^- du milieu ne peut conduire à la formation d'hydroxycarbonate de cuivre. Par ailleurs, la température élevée du milieu favorise la diffusion des espèces ioniques, ce qui empêche une grande concentration des ions Cu^+ et Cu^{2+} , et conduit à la formation de toutes petites piqûres, plutôt qu'aux larges cuvettes rencontrées dans la piqûration de type I.

Une représentation de la corrosion par piqûres de type II est donnée sur la figure 5.

Un moyen d'éviter ce type de corrosion est de maintenir le pH à des valeurs élevées (8-8,5) et de diminuer la teneur en SO_4^{2-} , de façon à obtenir un rapport hydrogencarbonate/sulfate supérieur à 1.

III.1.3 Corrosion par piqûres de type III

Ce type de corrosion se produit en *eau froide, à pH élevé, de dureté et salinité faibles*. Certains auteurs [10] [16] considèrent ce type de corrosion comme étant différent de ceux décrits précédemment, de par la couleur et la composition des produits qui se forment au-dessus de la piqûre. Ces produits contiennent une importante quantité de sulfate de cuivre basique $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$, ce qui leur confère une couleur bleue. Sous ces produits de corrosion, se trouvent une multitude de petites piqûres hémisphériques remplies de cristaux de Cu_2O avec des traces d'ions S^{2-} , [17].

Le mécanisme de cette corrosion ne semble pas être très différent de celui de la corrosion par piqûres de type I. La différence des produits de corrosion pourrait venir de la composition de l'eau dans laquelle ce type de piqûres se développe. Cependant, jusqu'à présent le mécanisme et les causes n'ont pas été clarifiés et demeurent le sujet d'études poursuivies, particulièrement en Suède où ce type de corrosion se rencontre.

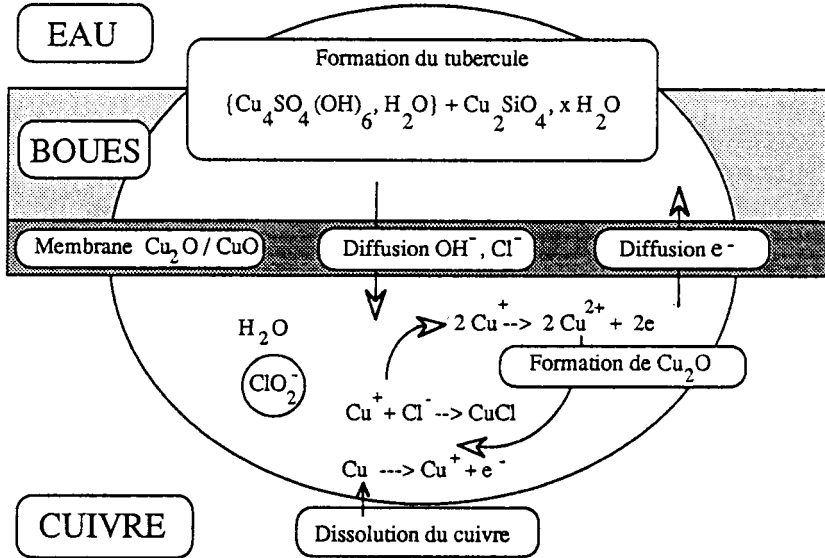
III.1.4 Corrosion par piqûres de type 1 1/2

Une corrosion d'un type nouveau, *d'origine biologique*, a été récemment mise en évidence dans des circuits d'eau froide ou chaude d'hospitaux dans le monde entier, [28][29]. Cette corrosion, par certains aspects, ressemble à la corrosion de type III. Elle se développe dans des *eaux douces, faiblement minéralisées*, (chlorures 15-20 mg/l, sulfates 10-30 mg/l). Une analyse chimique des produits de la corrosion montre qu'ils se composent de complexes du cuivre avec des composés organiques d'origine micro-biologique (pyruvate, lactate, histidine).

III.2 Alliages cuivreux.

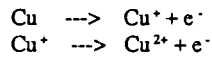
Les alliages de cuivre sont susceptibles de présenter une corrosion par piqûres.

Pour les *laitons*, du fait de leur tendance à présenter une corrosion sélective (dézincification), la corrosion par piqûres est souvent masquée par ce phénomène. La corrosion par piqûres, pour les laitons α et amirauté, très employés comme tubes d'échangeurs et condenseurs (eau de mer), est moins importante que la

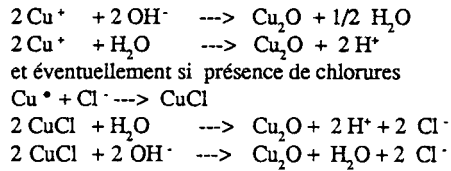


Principales réactions

1 - Dissolution du cuivre



2 - Formation de Cu_2O



3 - Formation du tubercule

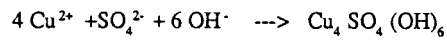


Figure 5. Mécanisme et réactions de la piqûration de type II.

corrosion-érosion ou corrosion-cavitation. Cependant, pour ces matériaux, des corrosions par piqûres ont été observées dans des eaux de refroidissement contenant des sulfures (par exemple H_2S). Il en est de même pour des laitons spéciaux contenant de l'aluminium et pour les cupro-aluminiums, y compris ceux avec du fer. Ces sulfures contribuent à former un film de sulfure de cuivre microporeux à la surface. Ce film poreux est responsable de zones confinées auxquelles correspond une piqûration voisine de celle de type I, à la différence que l'on retrouve Cu_2S , Cu_2O , ainsi que de l'aluminium et du zinc associés au carbonate acide de cuivre qui compose les pustules surmontant les piqûres.

Quant aux *cupro-nickels*, la présence de fer améliore la formation du film passif et, par là-même, la résistance à la piqûration. Cependant, si le pourcentage de fer excède 1 %, le film a tendance à cloquer, ce qui permet le développement de piqûres sous les cloques.

Les alliages cupro-nickels 70/30, sont d'une manière générale, compte tenu de leur forte teneur en nickel, plus résistants à la corrosion que les 90/10. Néanmoins, souvent les alliages cupro-nickels 90/10 sont considérés comme plus résistants à la piqûration que les 70/30. Plusieurs raisons sont invoquées pour cela :

- D'une part, la nature moins protectrice du film qui se forme à la surface des 90/10 est responsable du développement d'un nombre, certes plus important de piqûres que sur les 70/30, mais plus larges et moins profondes, et par là-même moins dangereuses que celles qui se développent sur les 70/30.

- D'autre part, à la surface des 90/10, il se forme davantage d'ions cuivre qu'à la surface des 70/30. Or, ces ions sont nocifs vis-à-vis des micro-organismes vivants qui, s'accrochant moins sur le métal, ne contribuent pas à une corrosion localisée sous dépôts [18].

IV. Corrosion-érosion.

Cette forme de corrosion est produite par les turbulences dans un circuit d'un fluide corrosif véhiculant des particules ou des bulles gazeuses en suspension qui détruisent localement le film protecteur. Si la vitesse de destruction du film est supérieure à sa vitesse de formation, la corrosion se poursuit en profondeur, provoquant l'apparition de cratères dissymétriques exempts de produits de corrosion. Ces cratères ont un profil déterminé par le sens d'écoulement du liquide et présentent souvent, vus de dessus, une forme en fer à cheval ("*horse shoe*") caractéristique dont la concavité est tournée vers l'aval.

Dans le cas du cuivre, les auteurs [13] [19] s'accordent pour reconnaître l'importance primordiale de la vitesse de l'écoulement du fluide et de sa composition (pH, Cl^- , SO_4^{2-} , ...). Souvent, il est conseillé, que la vitesse globale ne dépasse pas 1,2 à 1,5 m/s. Ce serait cependant une erreur de se croire à l'abri de toute corrosion-érosion si la vitesse est inférieure à ces limites. En effet, à proximité de zones accidentées (té, coude, zones de raccord,...), la vitesse locale du fluide peut être bien supérieure à la vitesse globale. C'est ainsi que des corrosions-érosions ont pu être mises en évidence dans de telles régions, alors que la vitesse dans le circuit ne dépassait pas 0,8 m/s, (planche 7).

Le film protecteur peut, par ailleurs, être détruit pour diverses raisons : galvanisme [21], flux de brasage [22], oxydation thermique,...., et de faibles turbulences dans ces zones mal protégées peuvent conduire à une corrosion importante. Des corrosions-érosions ont pu être ainsi mises en évidence dans des zones de brasage, suite à un couplage galvanique entre le cuivre et la brasure Cu-P utilisée [23][24] [25].

En ce qui concerne les alliages cuivreux, la tenue à la corrosion-érosion dépendra de la composition. Le Tableau I donne, par exemple, un classement des alliages de cuivre vis-à-vis de la corrosion-érosion dans l'eau de mer.

Pour lutter contre la corrosion-érosion (ou la corrosion-cavitation très voisine), on peut envisager les solutions suivantes :

- réduire la vitesse du fluide
- utiliser des dégazeurs efficaces
- protéger l'installation par une protection cathodique.

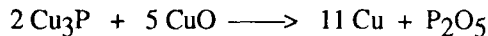
Tableau I. Classement des alliages de cuivre vis-à-vis de la corrosion-érosion ; essai "jet-test" Indret en eau de mer.

Excellents	CuSn 12 (moulé), CuSn 30 Fe (étiré recristallisé)
Bons	Cu 4/4 dur (écroui), CuNi 10 Fe (étiré écroui) CuSn 8 (étiré recristallisé) CuAl 9 Ni 5 Fe (moulé) CuAl 9 Ni 3 Fe (moulé)
Moyens	CuZn 29 Sn 1 (étiré recristallisé), CuZn 22 Al 2 (étiré écroui), CuAl 6 Ni (étiré recristallisé), CuNi 5 (étiré recristallisé) CuAl 9 (étiré recristallisé)
Mauvais	Cu recuit ou 1/4 dur, CuSn 8 (moulé)

V. Autres causes de corrosions localisées.

V.1 Brasure au phosphore.

Lors du brasage d'éléments en cuivre ou cuivreux, à l'aide de brasures contenant du phosphore, il peut se former, comme l'a montré, Wollrab [22], du phosphure de cuivre Cu_3P , qui réagit avec l'oxyde de cuivre CuO suivant la réaction :

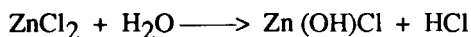


L'hydratation de P_2O_5 par l'humidité de l'air ou par l'eau conduit à la formation des acides HPO_3 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$, H_3PO_4 qui attaquent soit l'oxyde de cuivre, soit le cuivre en présence d'oxygène et qui forment des produits, amorce d'une corrosion ultérieure, (par exemple corrosion-érosion, corrosion sous dépôts).

V.2 Flux de brasures.

L'utilisation de flux pour brasage ou soudage (qui peuvent contenir des fluorures, des chlorures, des borates, etc.) entraîne également, si ces produits ne sont pas

parfaitement enlevés après le traitement par un lavage énergique, des corrosions acides localisées. Ces acides peuvent être formés par simple hydratation, comme le montre la réaction suivante, dans le cas d'un flux contenant du chlorure de zinc :



Les flux peuvent également conduire à la formation de composés poreux à la surface du métal, sources de confinement et de corrosion [26].

Par ailleurs, l'échauffement important du matériau, lors d'un brasage ou soudage, permet l'apparition d'oxydes thermiques épais plus ou moins poreux (lorsque le travail n'est pas effectué sous atmosphère inerte). Ces oxydes n'ont pas la même qualité que ceux formés à basse température et n'assurent pas une bonne protection ultérieure, (planche 8).

V.3 Solvants organiques.

Une forme peu commune de corrosion de tubes en cuivre vient d'être mise en évidence au Japon, lors de tests de fuite après fabrication de tubes. Elle se manifeste par des piqûres de très faible diamètre, difficiles à détecter à l'oeil nu. Au microscope, une coupe de la paroi du métal apparaît comme un véritable labyrinthe de canaux qui partent de la surface vers le coeur de la pièce et qui contiennent de l'oxyde de cuivre poreux, d'où le nom donné à ce type de corrosion : "*Ant's nest corrosion*" (corrosion en "*nid de fourmis*"). Cette corrosion est liée à la présence à la surface des tubes d'acides carboxyliques qui résultent de l'hydrolyse de solvants organiques chlorés utilisés pour dégraisser les tubes ou d'huiles de lubrification employées lors du cintrage des tubes, [30].

Références.

- [1] Commission numéro 10 du CEFRAFOR, *Pub. Sc. et Techn.* n° 28, (1985) 3.
- [2] GILBERT P., *Proc.Soc. Water Treatment and Examination*, 15, (1966) 165.
- [3] CORNWELL F.J., WILSMITH G., GILBERT P.T., *Br. Corros. J.* 8, (1973) 202.
- [4] CAMPBELL H.S., *J. Inst. Met.* 77, (1950) 345.
- [5] VON FRANQUE O., GERTH D. et VINKLER B., *Werst. Korros.*, 19, (1968) 377.
- [6] LUCEY V.F., dans Proc. of the International Symposium on corrosion of copper and copper alloys in Building. Tokyo, (Mars 1982) p. 88.
- [7] FROMMEYER G., *Werkst. Korros.*, 31, (1980) 114.
- [8] POURBAIX M. et Col. Rapport Technique n° 125 à 133 du CEBELCOR, (1965).
- [9] POURBAIX A., dans Proc. Journée d'étude Traitements et propriétés d'emploi des alliages cuivreux, Compiègne, (22-23, nov. 1990).
- [10] LUCEY V.F. - Mechanism of pitting corrosion of copper in supply waters - *Br. Corros. J.*, 2, (sept 1967).
- [11] MATTSSON E., FREDRIKSSON A.M., *Br. Corros. J.* 3, (1968) 246,

- [12] MATTSSON E., dans Proc. of 5th Scandinavian Corrosion Congress, Copenhagen, (1968) p. 2.
- [13] HOLM R., SUNDBERG R., dans Proc. dans Ref. [6] p. 76.
- [14] KODAM T., FUJI T., dans Ref. [6] p. 34.
- [15] SATO S., dans Proc. dans Ref. [6] p. 17.
- [16] DEPOMMIER C., Rapport technique N° 397, CEBELCOR, Bruxelles, (1976) 416.
- [17] HOLM R., SUNBERG R., dans Ref. [6] p. 76.
- [18] CAMPELL H.S., dans Proc. of Int. Conf. on Localized corrosion, Williamsburg, (1971) p. 625.
- [19] CAMPELL H.S., dans Proc. Ref. [6] p. 158.
- [20] SEKI K., NISHIYAMA S., dans Proc. Ref. [6].
- [21] IDRISSE H., Thèse, LYON, 1987.
- [22] WOLLRAB O., *Schadenprisma*, N°4, (1983) 50.
- [23] IDRISSE H., AUDISIO S., dans Proc. of 10th. International Congress on metallic corrosion, Madras, nov (1987) p. 805.
- [24] AUDISIO S., IDRISSE H., dans Proc. of 3rd Ibero American congress of corrosion and protection, Rio de Janeiro, (Juin 1989) p.528
- [25] AUDISIO S., IDRISSE H., *Mat. Techn.*, (jan.-Fev. 1990) 29.
- [26] COHEN A., COSTAS L.P., dans Proc. Ref. [6] p. 47.
- [27] CHARLOT G., *Les réactions chimiques en solution*, Masson, Paris, (1969)
- [28] ANGELL P. & all., *Microbial involvement in corrosion of copper in fresh water*. Interim Report, International Copper Research Association, (1990).
- [29] GEESEY G.G. & all, *Unusual types of pitting corrosion of copper tubes in potable water systems - The present state of knowledge*. Report International Copper Research Association (1991).
- [30] NOTOYA T. & all. dans Proc. of International Symposium on control of copper and copper alloys oxydation, Rouen, (Juillet 1992).

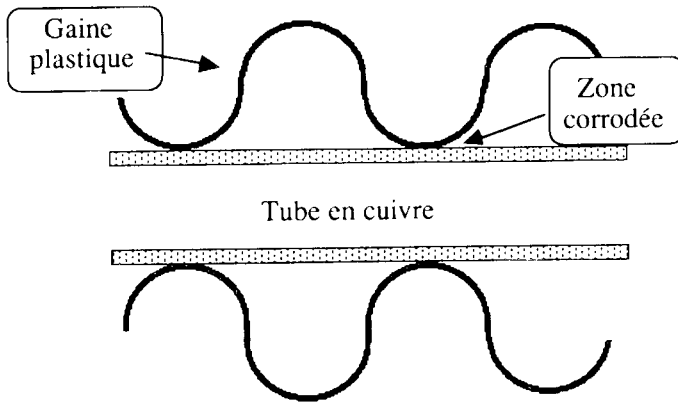


Planche 1. Corrosion cavernouse du cuivre sous gaine isolante en plastique.

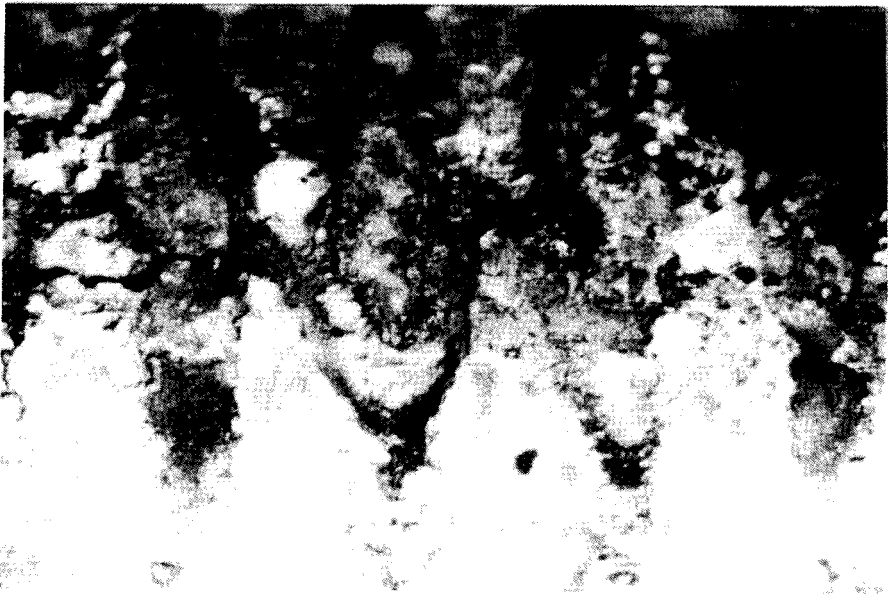
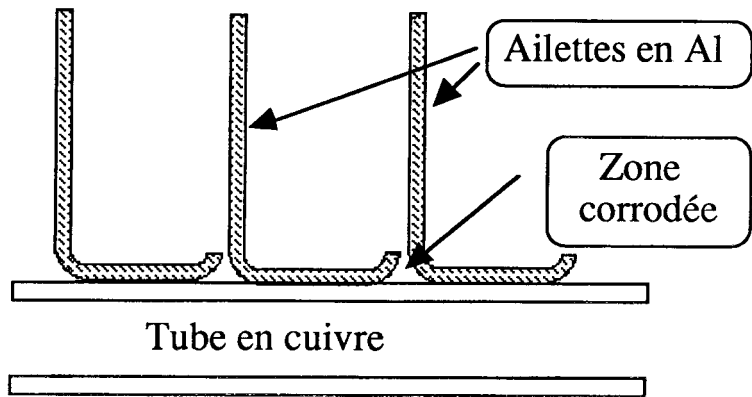


Planche 2. Corrosion cavernouse du cuivre sous dépôts argiles et oxydes de fer ; échangeur Eau/Fréon.

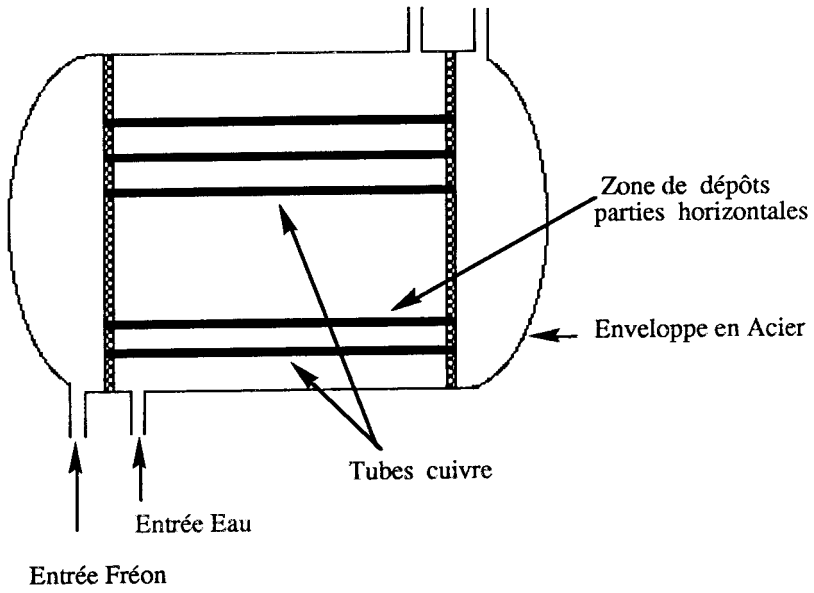


Planche 3. Corrosion caverneuse du cuivre ; évaporateur Air/Fréon (ailettes aluminium/tube cuivre).

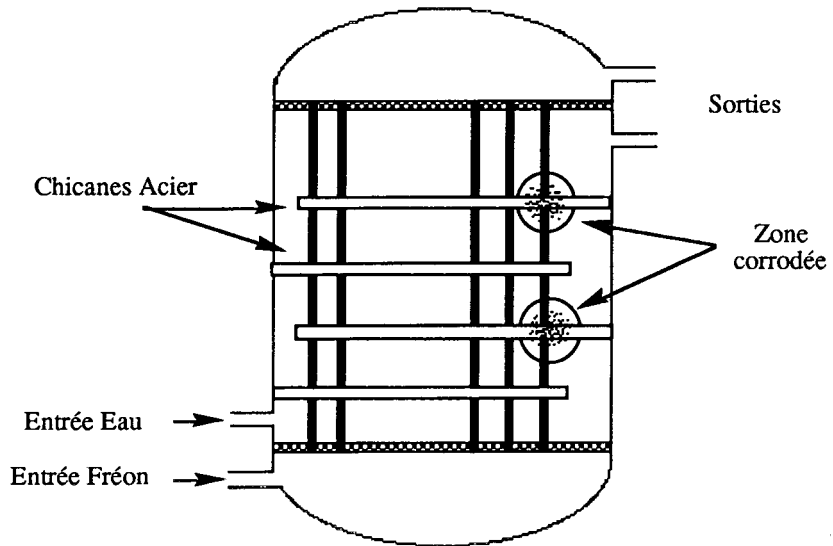
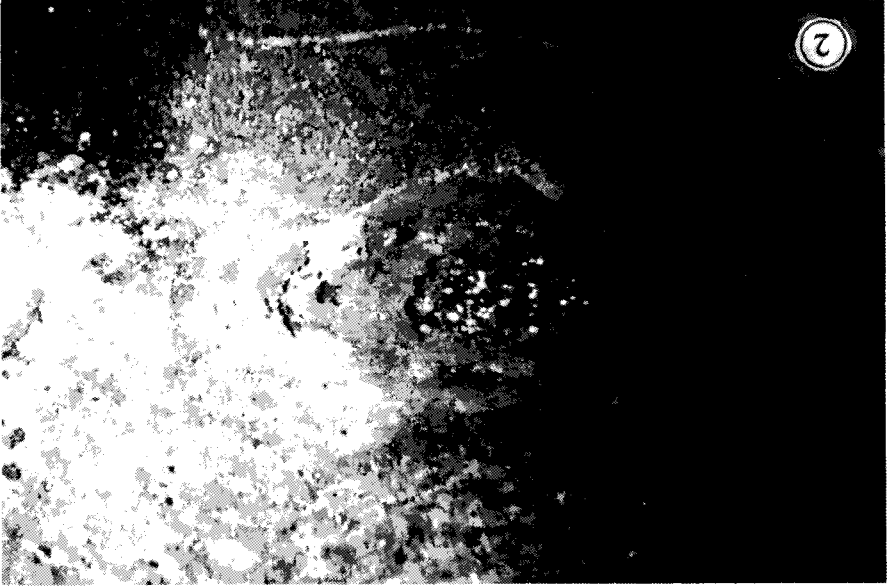
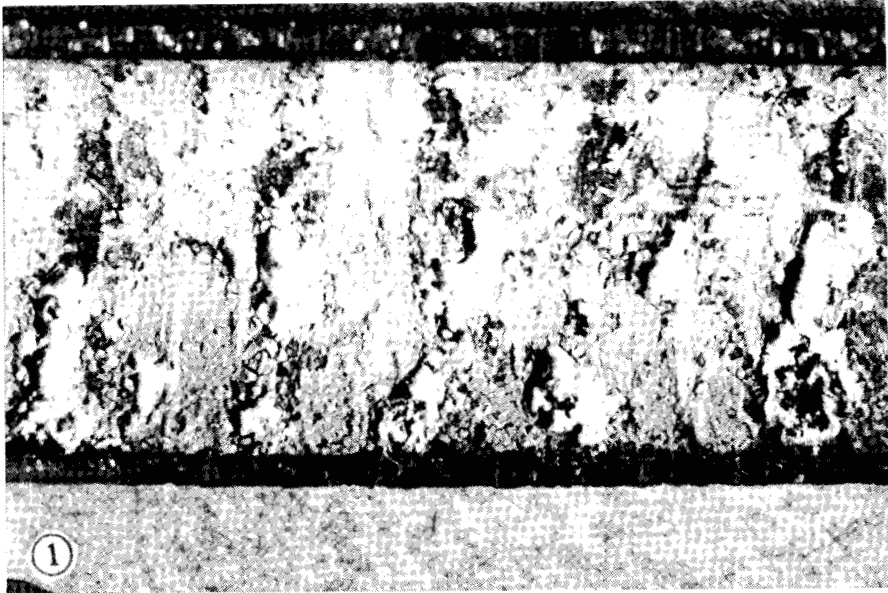


Planche 4. Corrosion cavernueuse aux zones de contact chicane acier/tube cuivre ; échangeur Eau/Fréon.

Planche 5. 1 : Tubercule, plaque d'hydroxycarbonate de cuivre, film rouge sombre de Cu_2O . 2 : Intérieur d'un tubercule, présence de cristaux rouges rubis de Cu_2O .

Morphologie de la piquuration de type I





Morphologie de la piqûration de type II

Planche 6. 1 : Boue jaune verdâtre, tubectules. 2 : Cratère d'une piqûre, présence de cristaux rouge rubis de Cu_2O .

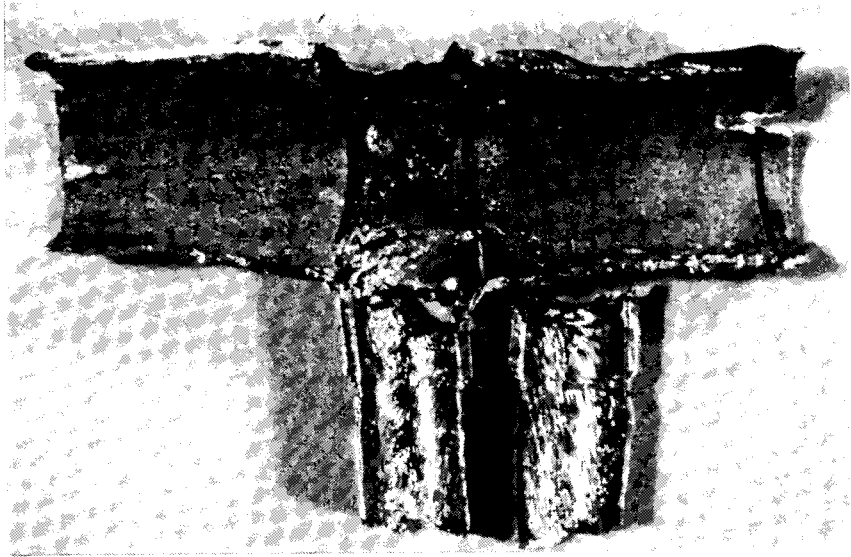


Planche 7. Aspects de la corrosion-érosion : métal nu brillant, corrosion en "fer à cheval"...

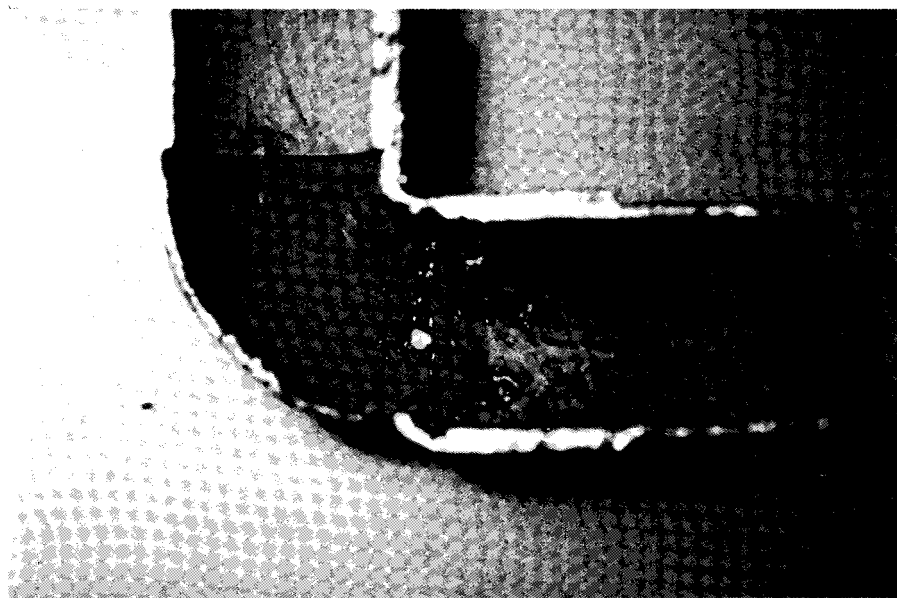


Planche 8. Corrosion dans zone de brasage : influence de la brasure, des oxydes thermiques,...

Aciers inoxydables et nuances spéciales pour applications spécifiques

F. Dupoirion et M. Verneau

I. Introduction.

La corrosion localisée représente l'une des formes les plus répandues de la corrosion. Pour lutter contre cette forme de corrosion, les compositions des aciers inoxydables ont été optimisées, et des nuances spéciales ont été développées pour répondre aux besoins d'applications spécifiques en général liées aux industries chimiques, à l'énergie ou aux transports. Ces nuances spéciales intermédiaires entre aciers inoxydables classiques et alliages de nickel sont aujourd'hui en fort développement du fait de l'accroissement de la sévérité des conditions d'utilisation qui, associé aux critères économiques, pousse les utilisateurs à rechercher des solutions économiquement et techniquement performantes.

La recherche de meilleures performances des process industriels entraîne souvent une augmentation de la sévérité des milieux. Ces évolutions se traduisent en général par des accroissements des températures, pressions et concentrations en agents réactifs. De telles modifications peuvent aussi être issues de l'évolution des réglementations en matière d'environnement qui imposent des limitations des rejets liquides ou gazeux, de la consommation d'eau et le plus souvent des accroissements des concentrations d'espèces en solution, dont des ions de type halogénure générateurs de corrosion localisée.

Depuis longtemps, les producteurs d'aciers proposent des variantes de leurs productions standards pour s'adapter à chaque type d'application. Ainsi, pour chaque famille d'aciers ou d'alliages, plusieurs nuances sont proposées pour s'adapter au mieux aux différents types et niveaux de corrosivité. Après une courte présentation des aspects métallurgiques de chaque famille, nous présenterons les caractéristiques de ces nuances vis-à-vis de la corrosion localisée, illustrées par des applications dans les grands milieux d'utilisation.

II. Critères métallurgiques et résistance à la corrosion - grandes familles d'aciers et alliages. (Tabs. I et II).

La résistance des aciers et alliages vis-à-vis de la corrosion localisée est en grande partie liée à leurs teneurs en éléments d'alliage, chrome et molybdène. A un degré différent du fait de sa faible solubilité, l'azote peut aussi jouer un rôle très important.

Enfin, dans des cas bien spécifiques, les éléments cuivre et tungstène peuvent avoir une action bénéfique. D'un point de vue métallurgique, l'amélioration du comportement des aciers et alliages passe donc par des ajouts de ces éléments. Par ailleurs, en plus des effets sur la résistance à la corrosion localisée, ces éléments peuvent avoir des effets métallurgiques qui influent fortement sur les autres propriétés : structure, transformation, caractéristiques mécaniques, mise en oeuvre. A partir d'une composition nominale, on est donc amené à optimiser la composition chimique de l'acier en fonction de ces critères.

Au-delà de leurs propriétés vis-à-vis de la corrosion localisée, l'ajout d'éléments "actifs" doit donc être considéré dans un ensemble intégrant tous les aspects du matériau. Ainsi, à partir d'une base austénitique de type AISI 316L (Z3CND17-12), les ajouts d'éléments chrome, molybdène ou tungstène qui sont alphaséens - favorisant la stabilité de la forme ferrite du fer, devront être compensés par des ajouts d'éléments gammagènes tels que azote, nickel, carbone ou cuivre, si l'on veut éviter une ferritisation excessive de la structure, néfaste aux caractéristiques mécaniques. Par ailleurs, les solubilités de ces éléments dans les différentes formes du fer sont limitées, et au-delà de concentrations limites, il y a formation de phases intermétalliques qui dégradent les caractéristiques du matériau.

Aussi, à partir des contraintes métallurgiques, et pour répondre aux diverses applications (dimensions, types de mise en oeuvre et utilisation des appareils), plusieurs familles d'aciers et alliages ont été développées, chaque famille ayant ses caractéristiques spécifiques et permettant de proposer plusieurs solutions en fonction de l'agressivité des milieux.

Nous présenterons succinctement les familles austénitiques et super-austénitiques incluant quelques alliages de nickel et la famille austéno-ferritique (Fig. 1).

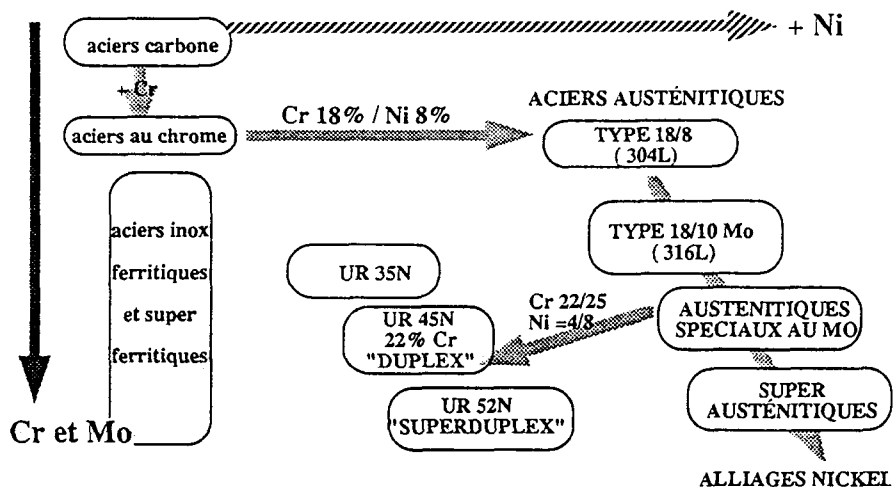


Figure 1. Grandes familles d'aciers inoxydables et alliages.

II.1 Aciers inoxydables austénitiques et super-austénitiques.

La structure austénitique du fer est celle qui présente les meilleures caractéristiques vis-à-vis de la réalisation d'appareils chaudronnés de grandes dimensions. Les avantages de cette structure sont liés à des paramètres mécaniques et métallurgiques issus de la structure même de l'austénite, à savoir :

- un allongement important (jusqu'à 60%) facilitant la mise en oeuvre et facteur de sécurité en fabrication comme en service;
- une résilience excellente, même à très basse température, et indépendante de l'épaisseur;
- une bonne stabilité structurale, liée aux vitesses de diffusion assez faibles dans l'austénite comparées à celles de la ferrite.

Toutes ces propriétés ouvrent aux nuances austénitiques des domaines d'utilisation très larges allant des températures proches du zéro absolu à des températures de service de l'ordre de 550°C sans que les caractéristiques de tenue à la corrosion de ces nuances en soient significativement affectées. Les nuances de base des types AISI 304 L (Z3CN18-10) et AISI 316L (Z3CND 17-12), et leurs versions stabilisées au titane ou au niobium restent largement les standards des aciers austénitiques. D'un point de vue métallographique, les structures de ces nuances sont austénitiques avec généralement quelques pourcents de ferrite. L'évolution des technologies d'élaboration au cours des quinze dernières années a permis d'améliorer considérablement le comportement de ces nuances vis-à-vis de la corrosion localisée, principalement par l'obtention de très basses teneurs en soufre (couramment inférieures à 100 ppm, voire de l'ordre de 10 ppm) et donc de niveaux de propreté inclusionnaire très bas. Ainsi, les comparaisons de nuances conformes aux mêmes standards font apparaître, à quinze ans d'intervalle, des différences très importantes, notamment en termes de résistance à la corrosion localisée, les inclusions de type sulfure jouant un rôle prépondérant dans la résistance à ce phénomène.

II.2 Evolution et particularité des nuances austénitiques et superausténitiques.

II.2.1 Additions de chrome et de molybdène.

L'évolution des nuances du type AISI 304L a été principalement gouvernée par l'amélioration des caractéristiques de tenue à la corrosion, associée dans une moindre mesure à l'accroissement des caractéristiques mécaniques. Il s'agissait principalement d'accroître les teneurs en éléments chrome et molybdène pour améliorer la tenue à la corrosion localisée, tout en maintenant une structure austénitique [1]. Ainsi, les ajouts de molybdène sur base 18Cr/08Ni, compensés par une réduction de la teneur en chrome et une augmentation de celle en nickel pour préserver l'équilibre austénitique, ont conduit aux nuances 17/12Mo (AISI 316L) (Fig. 2). Les mêmes règles ont régi l'évolution des 17/12Mo vers les nuances à molybdène supérieur (2,5 à 3% et 3 à 4% AISI 317L), les teneurs en nickel étant toujours ajustées (14 à 18%) pour conserver la structure austénitique. Les ajouts de molybdène ont été poussés sur ces types de nuances jusqu'à des teneurs de 4,5 % (170HE), voire 6% (nuance NSCD). De telles nuances présentent un très bon comportement vis-à-vis de la corrosion localisée, mais peuvent présenter des

inconvenients métallurgiques liés à la présence de ferrite susceptible d'évoluer en phase sigma du fait des très hautes teneurs en molybdène.

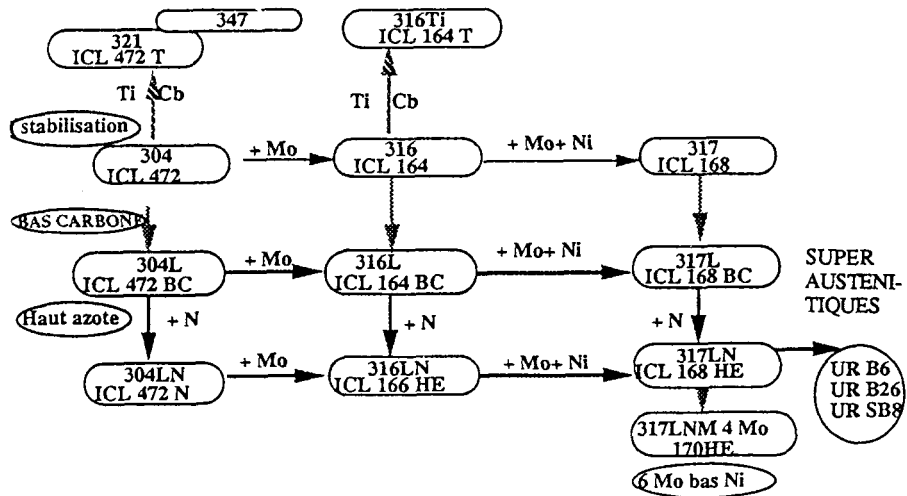


Figure 2. Evolutions de la famille austénitique.

Pour pallier ces inconvenients liés à l'instabilité de la ferrite à haut molybdène, une famille de nuances à hautes teneurs en nickel (20 à 41%) a été développée. Les nuances de cette famille, dites *superausténitiques*, présentent la particularité d'avoir une structure totalement austénitique. Une telle structure induit une bonne stabilité structurale et permet des ajouts d'éléments chrome et molybdène très importants, respectivement de 20 à 27% et de 4 à 6%, sans présenter d'inconvenients métallurgiques. Les exemples les plus connus sont les aciers Z2NCDU25-20 (Uranus B6) et Z2NCDU 31-27. A noter qu'à partir de telles teneurs en éléments d'alliage, on passe de la catégorie des aciers à celle des alliages où le fer devient minoritaire.

II.2.2 Addition d'azote.

Un autre pôle d'évolution des aciers inoxydables, plus récent et lié aux technologies d'élaboration, concerne l'azote. L'intérêt de cet élément a tout d'abord été celui des caractéristiques mécaniques, au même titre que le carbone. Très vite, d'autres avantages sont apparus :

- le caractère gammagène puissant de l'azote, équivalent à celui du carbone sans en présenter les inconvenients ; cet élément est par ailleurs beaucoup plus économique que le nickel;
- l'aspect stabilisateur des structures vis-à-vis de la formation de phases intermétalliques;
- l'amélioration de la tenue à la corrosion notamment par une synergie avec le molybdène par des mécanismes encore peu précisés [2](Fig. 3).

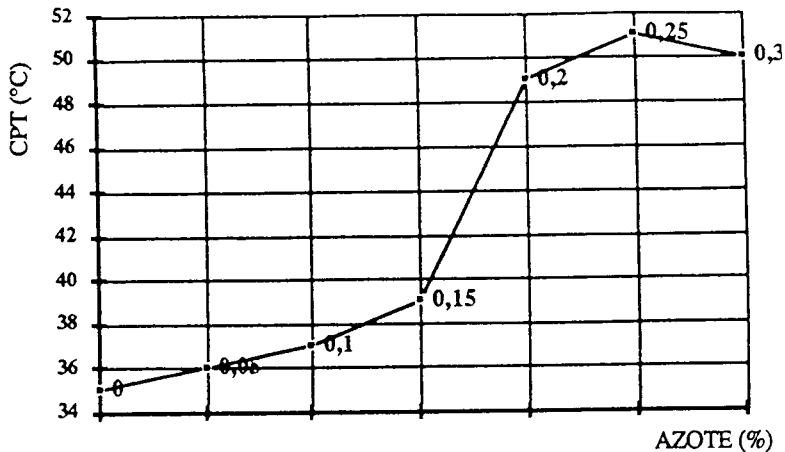


Figure 3. Effets des additions d'azote sur la tenue à la corrosion localisée.

A partir de ces effets, la plupart des nuances précédemment décrites ont eu leur version "haut azote" se caractérisant par des niveaux de 0,1% à 0,25% d'azote. Ces additions ont entraîné une amélioration des caractéristiques mécaniques d'environ 30%, de la stabilité structurale et de la tenue à la corrosion localisée. Les exemples les plus connus sont les nuances Z2NCDU 25-25-5 Az (Uranus SB8) et Z2NCDU 25-20-6Az (Uranus B26). Actuellement, de nouvelles nuances austénitiques sont en cours de développement, avec des teneurs en azote de 0,4 % à 0,6%, permettant l'obtention de hautes caractéristiques mécaniques associées à d'excellentes performances en corrosion localisée.

II.3 Aciers austéno-ferritiques.

Comme pour de nombreuses inventions, la famille des aciers austéno-ferritiques est historiquement issue d'une erreur, lors de l'ajout du chrome à l'élaboration d'un acier du type 18/8 Mo. Cette coulée de composition 20Cr/8Ni/2,5Mo fut néanmoins intégrée aux programmes d'essais dans le centre de recherche des établissements Holtzer. Les études menées sur cette coulée montrèrent rapidement les caractéristiques spécifiques d'une telle composition :

- structure à haute teneur en ferrite (40 à 60%) apportant des caractéristiques mécaniques élevées et une bonne résistance à la corrosion intergranulaire ;
- haute teneur en chrome assurant une excellente tenue à la corrosion ;
- limitation du domaine d'utilisation en température, liée à la présence de ferrite (de -50°C à + 280°C).

Cependant, des difficultés de fabrication et de mise en oeuvre ont longtemps limité les utilisations de telles nuances. Ce n'est qu'à partir du début des années 1980 que les nouvelles technologies d'élaboration ont permis la résolution de ces problèmes et l'émergence d'une nouvelle gamme d'aciers austéno-ferritiques,

principalement caractérisée par des ajouts importants d'azote. Comme pour la famille austénitique, la gamme des austéno-ferritiques a été déclinée à partir de la nuance de base 21Cr/7Ni/2,5Mo (Uranus 50), aujourd'hui abandonnée. Les évolutions ont principalement porté sur des accroissements de la teneur en chrome (21 à 25%), compensée pour l'équilibrage par des ajouts d'azote (0,08% à 0,18%), lesquels renforcent aussi la tenue à la corrosion, les caractéristiques mécaniques et la stabilité structurale [2][3]. Une version économique à bas nickel et sans molybdène a aussi été développée. Dans les dernières années, de nouveaux développements ont vu un accroissement des teneurs en azote de ces nuances (0,18% à 0,25%), améliorant encore leur aptitude à la mise en oeuvre (soudage) et leur tenue à la corrosion [3]. Les compositions des principales nuances existantes sont présentées au tableau I (structures $\alpha + \gamma$) ; les évolutions en termes de teneurs en azote, chrome et molybdène sont illustrées sur la figure 4.

Tableau I. Analyse chimique des aciers inoxydables.

NUANCES AUSTENTTIQUES							
NUANCE CLI	UNS	C	Cr	Ni	Mo	N	Si
472BC	304L	<0,03	18-20	8-10,5	<0,5	0,07	0,5
164BC	316L	<0,03	16-18	10-13	2,0	0,07	0,5
166BC	316L	<0,03	16-18	11-13	2,5-3	0,05	0,5
168BC	317L	<0,03	18-20	14-16	3-3,5	0,05	0,5
472N	304N	<0,06	18-20	8-10	<0,5	0,17	0,5
472HE	304LN	<0,03	17-19	9-11	<0,5	0,15	0,5
166HE	316LN	<0,03	17-19	10-12	2,75	0,15	0,5
168HE	317LN	<0,03	18-19	13-15	3,3-3,8	0,15	0,5
170HE	31726	<0,03	17-20	13-16	4,3	0,15	0,25
UR 16	304LNAG	<0,015	18,5	12,0	<0,1	<0,03	<0,15
UR 65	310LNAG	<0,015	25,0	21,0	<0,1	0,06	<0,3
UR S1	01815	<0,015	17,0	14,5	<0,2	<0,03	4

III. Comportement et applications des aciers inoxydables et alliages spéciaux vis-à-vis de la corrosion localisée - Méthodes d'essais et applications .

III.1 Méthodes d'essais.

Nous avons vu que les éléments chrome, molybdène et azote sont des éléments prépondérants de la tenue à la corrosion localisée des aciers inoxydables et alliages

spéciaux. Les méthodologies d'essais et d'évaluation du comportement de ces matériaux sont nombreuses en fonction des applications.

Deux démarches complémentaires permettent d'éclairer un choix de matériaux pour une application donnée :

Tableau II. Analyse chimique des aciers inoxydables et alliages spéciaux. Indices PREN et structure cristalline.

Specification	AISI UNS	W NR	Cr	Ni	Mo	N	Autres éléments	Structure	PREN (*)
ICL 164 BC	31603	1.4404	17	11	2	-	-	γ	23.5
ICL 168 BC	31703	1.4438	18	14	3	-	-	γ	28
ICL 168 HE	31753	-	18	14	3.5	0.14	-	γ	32
ICL 170 HEW	31728	1.4439	17.5	14	4	0.13	-	γ	33
ICL 170 HE	31728	1.4439	18.5	15	4.3	0.15	Si < 0.3	γ	35
UR B6	08904	1.4539	20	25	4.3	-	Cu = 1.5	γ	34
UR B26	08926	1.4529	20	25	6	0.2	Cu = 1	γ	43
UR S88	08932	-	25	25	5	0.2	Cu = 1.5	γ	45
UR C6	34565	1.4565	24	17	4.5	0.45	Mn = 5	γ	46
UR 35 N	32304	1.4362	23	4	-	0.1	-	α + γ	25
UR 45 N	31803	1.4462	22	5.5	3	0.17	-	α + γ	34.5
UR 47 N	31200	1.4460	25	6.5	3	0.2	-	α + γ	38
UR 52 N	32550	-	25	6.5	3	0.2	Cu = 1.5	α + γ	38
UR 52 N+	32550	-	25	6.5	3.7	0.25	Cu = 1.5	α + γ	41
UR 825	08825	2.4858	22	41	3	-	Cu = 2 Ti = 1	γ	32
UR 625	08625	2.4858	21.5	60	9	-	Cb = 3.5	γ	51
H C22*	N 06022	2.4602	21	bal.	13.5	-	Fe = 4 W = 3	γ	66
H C276*	N 10276	2.4819	16	bal.	16	-	Fe = 5 W = 3	γ	69

* H = HASTELLOY, HAYNES Trademark

(*) cf 6 III.1.1

a) Des essais électrochimiques ou d'immersion en *milieux standards* (30 g/l NaCl, 6% FeCl₃) permettent de classer les nuances par rapport à leur sensibilité à la corrosion par piqûre. Les mêmes types d'essais réalisés en milieux concentrés et acidifiés simulant la crevasse, ou en milieu peu concentré mais avec joints crevasse, donnent des informations importantes quant à la sensibilité à l'amorçage et à la propagation de la crevasse [4]. Ces essais se traduisent par la détermination de critères (seuils de piqûration : température critique de piqûre ou potentiel de piqûre, potentiel de repassivation, température et pH d'amorçage et de propagation de crevasse) permettant de fixer les limites d'emploi des matériaux et de comparer les nuances de manière assez reproductible et représentative.

b) Des essais électrochimiques ou d'immersion en *milieux réels*, corrélés dans la mesure du possible à des expositions in-situ. De tels essais renseignent de façon plus précise, notamment en ce qui concerne les conditions réelles de potentiel du matériau et leurs évolutions en fonction des fluctuations de l'environnement et des agressions mécaniques. Dans tous les cas de figures, il est nécessaire de faire analyser par un spécialiste tous les paramètres des milieux.

III.1.1 Evaluation du comportement vis-à-vis de la corrosion par piqûre.

Cette forme très localisée de la corrosion peut aboutir parfois très vite à la perforation d'installations, à l'amorçage d'une corrosion par crevasse et/ou à l'amorçage d'une corrosion fissurante. Les ruptures locales du film passif à l'origine de cette forme de corrosion proviennent de facteurs externes (espèces chimiques, rayures, chocs, abrasion...) et/ou métallurgiques (inclusions). En fonction des conditions, ces ruptures peuvent se repassiver ou produire, par couplage entre zone passive et zone dépassivée, une corrosion par piqûre. L'élément chrome est connu pour être très favorable à l'élévation du potentiel de piqûre. Le molybdène présente, en synergie avec le chrome, des aspects analogues avec un effet plus important pour la repassivation. L'azote, en synergie avec le chrome et le molybdène, renforce très nettement ces effets. D'une façon générale, il apparaît que si l'on prend en compte le paramètre amorçage de la corrosion localisée, la formulation dite du "*pitting index*" ou indice de tenue à la corrosion par piqûre est une bonne base de classement globalement commune à toutes les familles de nuances.

Cette formulation, basée sur les compositions chimiques, est issue de corrélations expérimentales. Pour caractériser la tenue à la corrosion par piqûre, elle attribue à la teneur en chrome un coefficient de 1, à la teneur en molybdène un coefficient de 3,3, et généralement un coefficient de 16 à l'azote. Il résulte de la somme de ces paramètres pondérés un coefficient proportionnel à l'aptitude de l'acier vis-à-vis de la corrosion par piqûre, couramment appelé "*pitting index*" ou "indice de tenue à la corrosion par piqûre", et exprimé par la formule : $PREN = Cr \% + 3,3 Mo \% + 16N \%$.

Il est évident qu'une telle évaluation est valable pour des structures équivalentes (corroyage, propreté, teneur en soufre) et exemptes de précipitations de types carbures ou phases intermétalliques qui entraînent des détériorations importantes de la tenue à la corrosion localisée par l'apparition de zones déchromées ou démolybdénisées.

La figure 5 présente les températures critiques de piqûre en milieu chloruré acide oxydant (6% FeCl₃) en fonction du PREN des nuances considérées. Ce type d'essai montre la bonne corrélation obtenue. La même tendance est observée dans le cas des milieux chlorurés neutres (Figs. 6a et 6b) où sont représentées les températures critiques et les potentiels critiques de piqûre.

III.1.2 Evaluation du comportement vis-à-vis de la corrosion caverneuse ou par crevasse.

La corrosion caverneuse est spécifique des zones confinées. La création de ces zones confinées peut être liée à la conception des appareils (joints, zones de rétention), issue de leur fonctionnement (dépôts solides) ou résulter d'une corrosion par piqûre. Ces zones confinées présentent très peu d'échanges avec le reste de la solution, d'où une désaération très rapide, un abaissement du pH et un accroissement des concentrations en ions. Un tel système devient donc rapidement le siège de la seule réaction anodique, tandis que la zone cathodique correspond au reste de la surface du métal. Cette forme de corrosion est analysée par des tests d'immersion ou électrochimiques mais, dans ce cas, la simulation de zones confinées (joint crevasse), ou le test en milieu concentré acide permet d'évaluer le paramètre "propagation de la corrosion" : nombre et profondeur de sites de crevasse

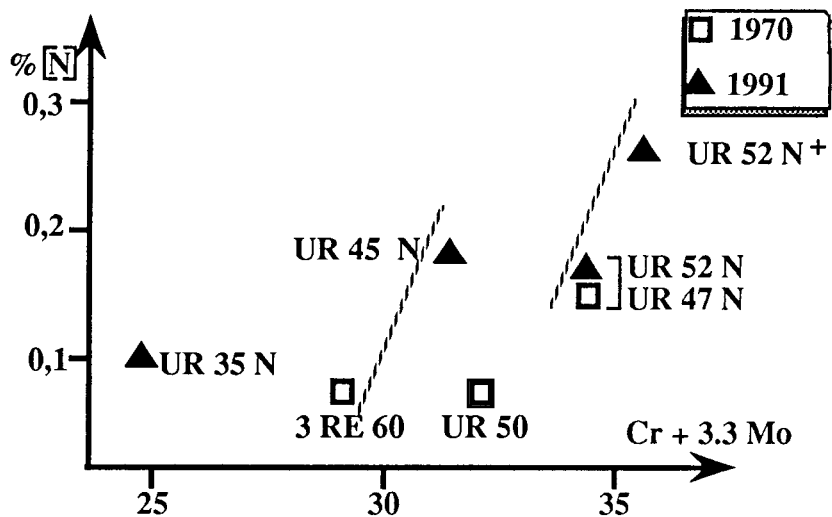


Figure 4. Evolution des teneurs en azote des nuances duplex.

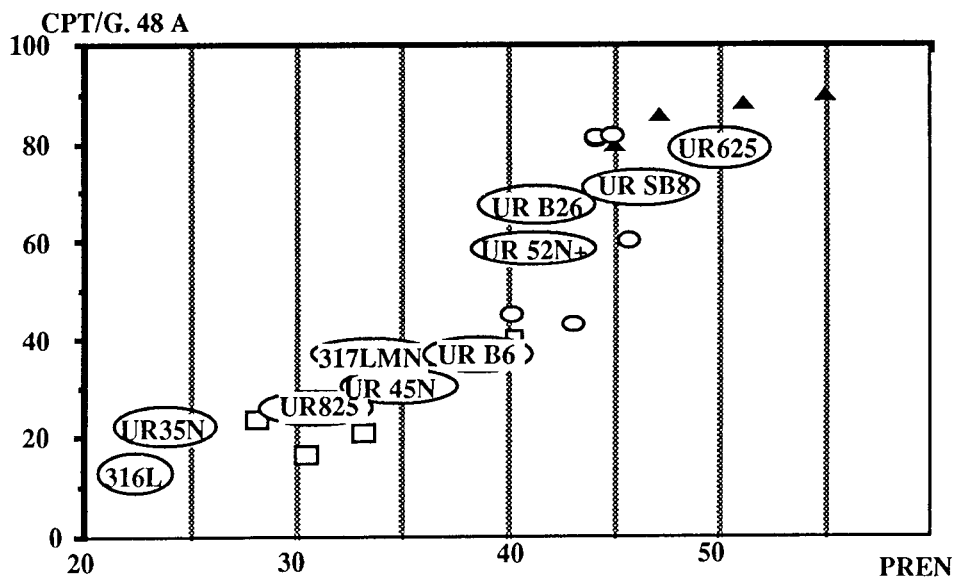


Figure 5. Températures critiques de piqûres (ASTM G 48 A) en fonction du PREN.

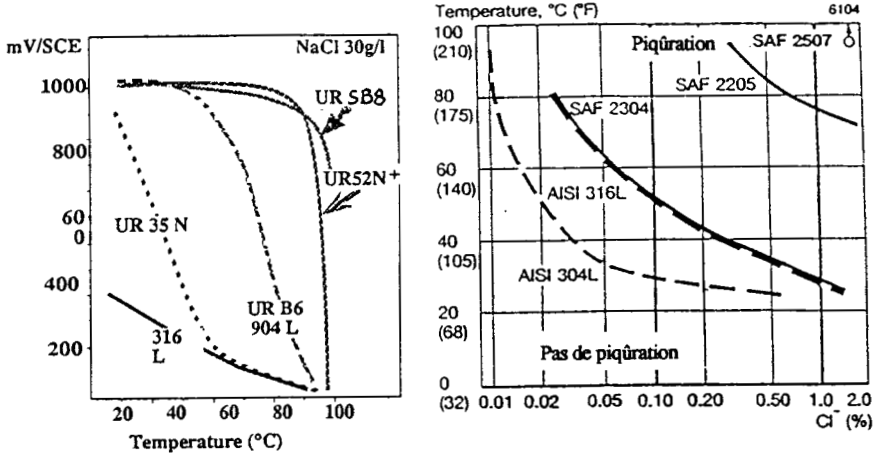


Figure 6b. Evolution du potentiel de piqûre en fonction de la température

Figure 6a. Température critique de piqûre à potentiel constant (potentiel critique 300 mV/ECS).

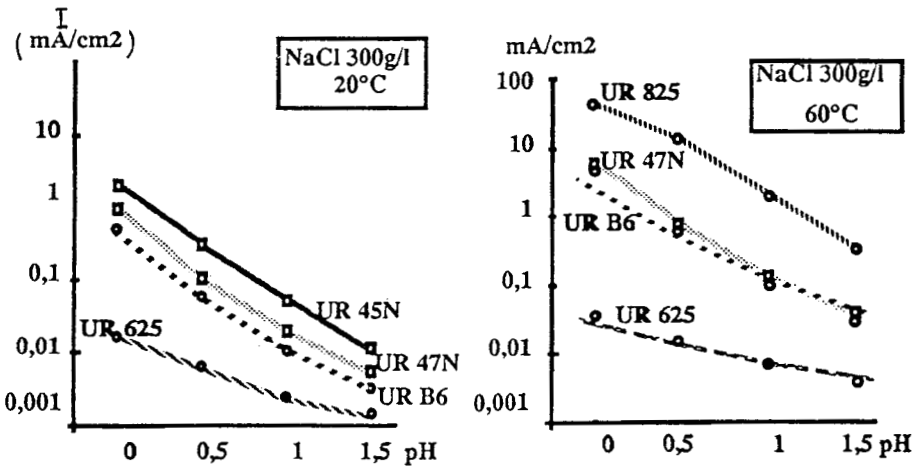


Figure 7. Détermination du courant maximum d'activation en milieu concentré type "crevasse" en fonction du pH.

affectés en fonction de la température dans le cas des tests d'immersion avec joint crevasse, densité du courant d'activation en fonction du pH du milieu dans le cas des tests électrochimiques. Les paramètres "température critique de crevasse", et "pH de dépassivation" pour une température donnée sont alors utilisés pour qualifier la résistance à l'amorçage de la crevasse. Les paramètres "densité maximale du courant d'activation" à température et pH donnés ainsi que la perte de masse sont utilisés pour qualifier la propagation de la crevasse (Fig. 7).

Dans ces essais, comme dans le cas de la corrosion par piqûre, l'intérêt d'additions croissantes de chrome, de molybdène et d'azote est bien mis en évidence, et les mêmes règles peuvent être globalement utilisées. On notera l'incidence positive des additions de nickel qui semble ressortir de certains travaux [5] concernant la phase de propagation de la crevasse, au même titre que son effet sur le pic d'activité en milieu acide.

Note concernant la mise en oeuvre

La mise en oeuvre des aciers inoxydables et alliages, et notamment les opérations de soudage, entraînent des modifications importantes de la structure et de la composition du métal, et dans certains cas de la géométrie des surfaces. De tels phénomènes doivent être pris en compte, lors de l'évaluation, pour retenir le matériau optimum. D'une façon générale, pour les nuances fortement alliées ($Mo \geq 2\%$), on utilise des matériaux d'apport sur-alliés (PREN supérieur à celui du métal de base) pour compenser, par la composition, les éventuelles dégradations issues des modifications géométriques, analytiques et structurales.

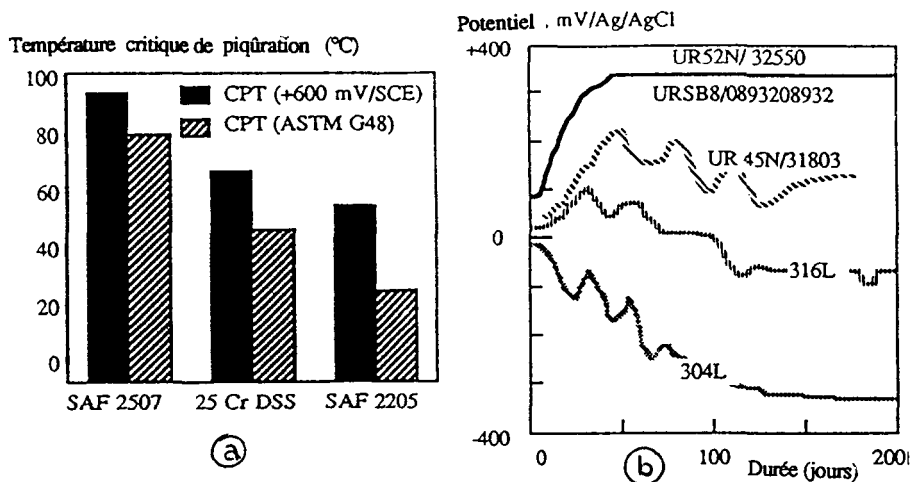


Figure 8. Tenue à la corrosion en eau de mer naturelle. a) Estimation de la résistance à la corrosion par piqûre - b) Essais d'immersion de longue durée.

III.2 Applications industrielles.

III.2.1 Eau de mer.

C'est une application très courante des aciers inoxydables, et il est bien connu que les aciers inoxydables standards ne résistent pas à ce milieu en conditions stagnantes. Les nombreux essais réalisés, tant dans des milieux synthétiques que réels, ont montré une bonne corrélation avec les tests du type $FeCl_3$ (ASTM G48) [6], et donc avec l'évaluation du PREN (Figs. 5, 6b et 8). Ces observations montrent qu'en conditions stagnantes ou traitées par ajouts de biocides chlorés

(élévation du potentiel), seules les nuances à PREN supérieur à 38, voire 40 et plus, sont utilisables. Il s'agit alors des nuances austénitiques à 5 ou 6% de molybdène (Uranus SB8, Uranus B26) ou des nuances "superduplex" à 25% de chrome et haut azote (Uranus 52N, Uranus 47N et Uranus 52N+). Les principales applications sont : les systèmes process et anti-incendie de plates-formes pétrolières, les installations de désalinisation d'eau de mer, les condenseurs réfrigérés à l'eau de mer.

III.2.2 Milieux acides chlorurés : dépollution.

La combustion de produits carbonés (charbon, lignite, fuel...) pour la production d'énergie entraîne le dégagement de produits de combustion types (CO_2 , NO_x , SO_x) en grandes quantités. Les dangers causés par les rejets de tels produits dans l'atmosphère sont déjà importants, et depuis une dizaine d'années, les législations de plus en plus sévères sur les teneurs admissibles, notamment en SO_x dans les rejets, ont entraîné la réalisation d'installations de dépollution. Schématiquement, ces installations consistent en un lavage des gaz de combustion par des solutions neutralisantes du type $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_2$, afin de piéger les espèces sous forme de CaSO_4 ou MgSO_4 . De telles réactions réalisées dans des tours de lavage conduisent à des conditions (chlorures, température, pH, dépôt) pouvant déclencher des corrosions localisées.

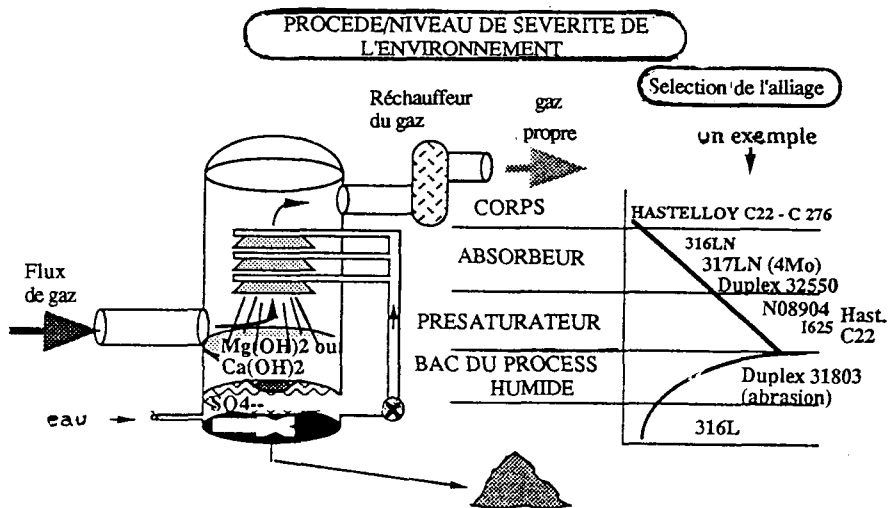


Figure 9. Schéma de principe d'une installation de dépollution de gaz.

Nous présentons (Figs. 9 à 12) quelques résultats de nos études [5] sur la tenue à la corrosion dans ces conditions. Ces données d'essais, réalisés dans des conditions et selon des méthodologies complémentaires, permettent alors d'évaluer le

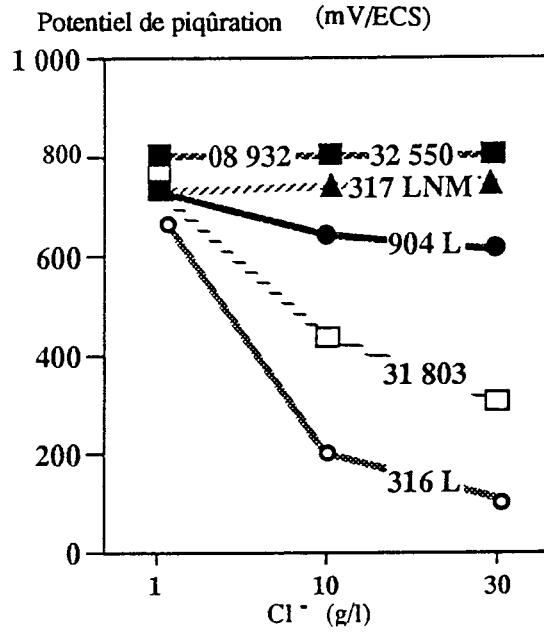


Figure 10. Potentiel de piqûre Egp en fonction des teneurs en chlorures à pH=2 et T=60°C.

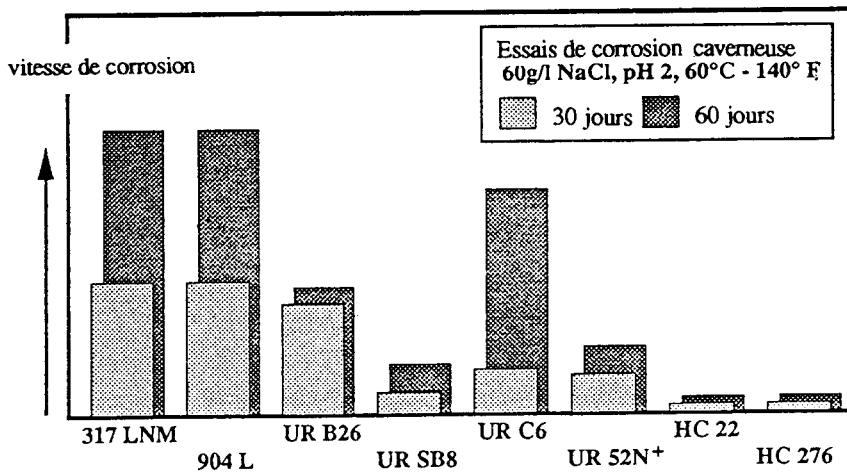


Figure 11. Résultats d'essais de crevasses en milieu chloruré acide (conditions d'absorbéur)

comportement de chacune des nuances et de proposer une grille de choix qui précise en fonction des conditions d'emploi, les domaines d'utilisation de chaque type de matériaux. Dans le cas de la dépollution, (lavage des fumées par voie humide), les milieux rencontrés sont très corrosifs : pH de 5 à 1, température de 50 à 120°C, teneur en chlorures de 1 000 à 30 000 ppm. Les solutions métalliques (aciers inoxydables et alliages massifs ou plaqués) sont de plus en plus utilisées concurremment aux solutions faisant appel aux matériaux organiques ; dans de nombreux cas, les installations sont réalisées avec plusieurs types d'aciers ou d'alliages différents en fonction des conditions de chaque zone. De telles conceptions permettent alors d'optimiser les coûts. On observe aujourd'hui un accroissement de l'utilisation des nuances inoxydables à PREN compris entre 35 et 40, qu'il s'agisse d'aciers austénitiques spéciaux 170 HE (317 LMN), superduplex 25 % de Cr (Uranus 52 N), ou super austénitiques (Uranus B6 et Uranus B26), par opposition aux pratiques précédentes qui consistaient à utiliser uniquement des nuances standards (AISI 316 L) ou des alliages base nickel.

Teneur en chlorure		1 g/l			5 g/l			30 g/l			300 g/l			
F ⁻ (ppm)		0	400	1000	0	400	1000	0	400	1000	0	400	1000	
pH	6	316 L												
	4	31803 - UR 45N			317 LN(4Mo) 170 HE						UR 625			
	2	32550 - UR 52N			N 08932 - UR SB8									
	1				06625 - UR 625						N 06022-C 22 N 10276-C 276			

Figure 12. Guide de choix de nuances pour la dépollution.

IV. Conclusions.

Les aciers inoxydables et alliages présentent une grande diversité de nuances permettant de fournir des réponses optimisées aux problèmes industriels tant en termes de coût que de résistance à la corrosion. A partir de nuances standards 18/8 et 18/10 Mo, de nombreuses variantes ont été développées par accroissement des teneurs en éléments d'alliage (notamment molybdène et chrome) dans le but d'améliorer la résistance à la corrosion localisée.

La maîtrise des teneurs en azote a permis d'accroître les caractéristiques mécaniques, la stabilité structurale et la tenue à la corrosion de l'ensemble des

nuances austénitiques ; cette évolution technologique importante a aussi permis le développement des aciers austéno-ferritiques. Des ajouts plus importants d'éléments favorables à la tenue à la corrosion peuvent être réalisés jusqu'à des teneurs de l'ordre de 25% pour le chrome, 6% pour le molybdène, et de 0,2% à 0,4% pour l'azote en fonction des structures.

Les performances des aciers inoxydables vis-à-vis de la corrosion localisée sont liées à leurs compositions en éléments chrome, molybdène et azote ainsi qu'à leurs caractéristiques microstructurales (structure, propreté, homogénéité). Des essais spécifiques à chaque type de milieu ont été développés pour caractériser la résistance à la corrosion localisée dans le but de classer les matériaux et de déterminer leur domaine d'utilisation. Ces essais permettent d'évaluer les comportements des matériaux vis-à-vis des différents types de corrosion localisée (piqûre , crevasse) et des différentes phases de ces phénomènes (amorçage , propagation). Les cas d'étude en milieu eau de mer et celui des process de dépollution montrent la diversité des niveaux d'agressivité dans une même application en fonction des phases du process et de ses spécificités. A partir d'une connaissance approfondie des caractéristiques des matériaux et des conditions réelles de fonctionnement, il est possible d'optimiser le choix des nuances d'aciers inoxydables du point de vue de la résistance à la corrosion localisée sans oublier l'aspect économique.

Références :

- [1] COLOMBIER L., HOCHMANN J., Aciers inoxydables - Aciers réfractaires - Dunod Paris (1965).
- [2] PROUHEZE J.C., MARTIN G., Duplex stainless steels'91 - Editions de Physique, Les Ulis, (1993).
- [3] DESESTRET A., CHARLES J., dans Les aciers inoxydables, Lacombe P., Baroux B., Beranger G., Edts., Editions de Physique, Les Ulis (1990).
- [4] BAROUX B., LEMAÎTRE C. et DABOSI F. dans Ref. [3].
- [5] COMBRADE P., AUDOUARD J.P. dans Ref. [2].
- [6] AUDOUARD J.P., SOULIGNAC P. et DUPOIRON F., Special stainless steels for use in FGD systems - AIRPOL 90.

Alliages base nickel et base cobalt

P. Houlle

I. Introduction.

Les *alliages base nickel* sont très largement utilisés dans l'industrie chimique, pour leur résistance à la corrosion. C'est souvent le recours lorsque les aciers inoxydables donnent en service des corrosions catastrophiques. La plupart du temps, ce sont les propriétés de résistance aux corrosions localisées qui sont à l'origine du choix : résistance aux piqûres et aux corrosions cavernieuses, résistance à la fissuration.

Néanmoins, tous les alliages base nickel ne sont pas équivalents, loin s'en faut.

Des différences de comportements sensibles existent entre les différentes familles d'alliages (Ni, Ni-Cu, Ni-Cr-Mo, Ni-Mo, Ni-Cr, ...) et même à l'intérieur de ces familles.

Seul un choix judicieux fondé sur une parfaite connaissance du milieu et des caractéristiques des alliages permet d'éviter les problèmes inopportuns.

Les *alliages base cobalt*, couramment utilisés dans les milieux corrosifs, le sont généralement pour leurs propriétés de résistance à l'usure ou à la fissuration. Toutefois, il est difficile de concilier résistance à l'usure et résistance aux corrosions localisées, et l'utilisateur doit souvent faire un compromis.

II. Résistance des alliages de nickel aux corrosions localisées.

Les alliages de nickel ont la réputation d'être résistants aux corrosions localisées telles que piqûration, corrosion cavernieuse, fissuration.

C'est pourquoi l'utilisateur est parfois étonné de rencontrer ce genre de problème sur ce type d'alliages.

Tous les alliages de nickel ne sont évidemment pas équivalents, (même si globalement ils sont toujours supérieurs aux aciers inoxydables et aux aciers), car les différents éléments d'addition ont une influence considérable sur les performances des alliages.

II.1 Influence des éléments d'addition.

Le nickel couramment associé aux éléments principaux suivants, fer, chrome, molybdène, tungstène et cuivre, conduit aux familles suivantes (Tab. I) :

- alliages Ni (Ni 200/201)
- alliages Ni-Cu (400, K-500)
- alliages Ni-Cr-Fe (600, 690, X-750)
- alliages Ni-Cr-Fe-Mo/W-Cu (718, G-3, G-30, G-50, H-9M)
- alliages Ni-Cr-Mo/W (625, C-276, C-4, C-22)
- alliages Ni-Mo (B-2)

Ces alliages peuvent être en solution solide ou à précipitation (718, X-750, K-500).

a) L'élément *nickel seul* a une influence bénéfique vis-à-vis des différents types de corrosion localisée. Il confère une meilleure résistance que celle du fer à la piqûration et à la fissuration.

b) Le *chrome* permet à l'alliage de former une couche passive à partir d'une teneur de 12%. Généralement comprise entre 12 et 30%, elle atteint pour certains alliages 50%. Les alliages sans chrome (alliage B-2) sont résistants aux solutions chlorurées dans des conditions seulement réductrices. Le chrome améliore la résistance dans les milieux oxydants et en présence de soufre.

c) Le *molybdène* permet aux alliages Ni-Mo de ne pas subir de corrosion par piqûration en milieux chlorurés car cet élément ne développe pas de film passif. Cependant, il est bien connu que l'addition de molybdène à des alliages contenant du chrome améliore, d'une part, leur résistance aux milieux réducteurs et d'autre part, leur résistance aux corrosions localisées.

d) Le *tungstène* a un rôle similaire à celui du molybdène ; toutefois, compte tenu des poids atomiques respectifs, il faut deux fois plus de tungstène en poids que de molybdène pour obtenir le même effet.

Des alliages à 13-16% de molybdène et 3% de tungstène offrent la meilleure résistance à la piqûration.

e) Le *cuivre* est généralement ajouté pour améliorer les performances de tenue en milieux phosphorique et sulfurique ; il ne semble pas apporter de grands changements à la tenue aux corrosions localisées.

f) Le *fer* constitue une addition dont l'intérêt économique est clair. Sa présence, qui conduit à une réduction des caractéristiques mécaniques, peut néanmoins apporter une amélioration face à la fissuration sous contrainte.

D'autres éléments peuvent se rencontrer : le titane, l'aluminium qui sont essentiels dans les alliages à durcissement par précipitation et qui globalement ont un comportement moindre à la piqûration que les alliages en solution solide.

Tableau I. Composition nominale typique d'alliages base nickel (% poids)

Éléments principaux	Désignation	UNS N°	C*	Hb	Cr	Cu	Fe	Mo	Ni	Si*	Ti	W	Autres
NICKEL	200	N02200	0.1			0.25*	0.4*		99.2	0.15	0.1*		
	201	N02201	0.02			0.25*	0.4*		99.0	0.15	0.1*		
NICKEL CUIVRE	400	N04400	0.15			31.5	1.25		bal	0.5			
	R-405	N04405	0.15			31.5	1.25		bal	0.5			0.00435
NICKEL-HOLYBDENE	B-2	N10665	0.01		1.0*		2.0*	28	bal	0.1			
NICKEL-CHROME-FER	600	N06600	0.08		16.0	0.5*	8.0		bal	0.5	0.3*		
	601	N06601			23.0		14.1		bal				1.35Al
NICKEL-CHROME-FER-HOLYBDENE	G	N06607	0.05	2.0	22.0	2.0	19.5	6.5	43	1.0		1.0*	
	G-2/2550	N06975	0.03		24.5	1.0	20.0	6.0	48	1.0	1.0		
	G-3	N06985	0.015	0.8	22.0	2.0	19.5	7.0	44	1.0		1.5*	
	H-9H		0.03		22.0		19.0	9.0	42	1.0		2.0	
	G-30	N06030	0.03	0.8	29.5	2.0	15.0	5.5	43	1.0		2.5	
G-50		0.02	0.5	20.0	0.5		18.0	9.0	50	1.0		1.0	
NICKEL-CHROME-HOLYBDENE-TUNGSTENE	625	N06625	0.1	4.0	21.5		5.0*	9.0	62	0.5			
	690	N06690	0.02		29.0		10.0		61		0.3		
	C-276	N10276	0.01		15.5		5.5	16.0	57	0.08		4.0	
	C-4	N06455	0.01		16.0		3.0*	15.5	65	0.08			
	C-22	N06022	0.015		22.0		3.0*	13.0	56	0.08		3.0	
ALLCORR		0.15	2.0*	30.0			10.0		53		1.5*	4.0*	
ALLIAGES A PRECIPITATION	K-500	N0550	0.25			29.0	2.0*		63	0.5*	0.6		2.7Al
	718	N07718	0.05	5.0	18.0		19	3.0	53		0.4*		
	X-750	N07750	0.08	0.9	15.5		7.0		bal		2.5		
	925	N09925	0.02		21.0	2.0	28	3.0	43.0		2.1		

* Maximum

Le niobium ne semble pas avoir d'influence négative tant que la teneur est inférieure à 1% ; au delà il semble provoquer une diminution de la résistance.

II.2 Résistance à la piqûration et à la corrosion caverneuse.

II.2.1 Caractérisation des alliages.

L'apparition de corrosions localisées (piqûres, corrosion caverneuse) est le résultat de la combinaison des effets des paramètres métallurgiques et du milieu.

La présence d'halogènes, en milieu acide, à température élevée et la formation de dépôts sont des éléments qui, combinés, conduisent à des dépassivations locales avec apparition de piqûres ou de cavernes.

La caractérisation de ces phénomènes peut faire appel à l'électrochimie qui met en évidence des potentiels de piqûration. Pourtant, ces valeurs utilisées en recherche sont sans grand intérêt pour l'utilisateur, qui est lui, plus intéressé par la mise en évidence des températures d'apparition de piqûres ou de la corrosion caverneuse.

Plusieurs méthodes sont utilisées pour déterminer ces températures qui ne sont valables que pour un milieu considéré :

- *Test d'immersion* : les alliages sont immergés pendant un certain nombre d'heures dans un milieu donné. La température est augmentée de 5°C en 5°C. Les échantillons sont examinés après chaque période. La température d'apparition des piqûres ou des cavernes est la température maximale où aucune corrosion localisée n'est décelée.

- *De nombreux milieux* servant à réaliser ces tests ont été développés parmi lesquels

- 6% FeCl₃
- 4% NaCl + 1 % HCl + 0.1% Fe₂(SO₄)₃
- 11,5% H₂SO₄ + 1,2% HCl + 1% Fe₂(SO₄)₃ + 1% CuCl₂

Les échantillons sont immergés dans ces bains pendant 24 ou 48 heures. Des sites potentiels de corrosion caverneuse sont créés par la présence de rondelles-éventails. L'échantillon est ensuite examiné au microscope, au grossissement 40. Cet examen détermine la présence de sites de piqûration ou de cavernes dont on peut mesurer la profondeur sur des micrographies.

- *Tests électrochimiques* : De nouvelles méthodes sont apparues au cours de ces dernières années qui permettent d'accéder de manière très rapide par méthode électrochimique directement aux températures de piqûration. La corrélation entre les résultats issus des méthodes d'immersion et des méthodes électrochimiques est excellente.

II.2.2 Comportement des alliages base nickel.

Les différents résultats donnés dans les tableaux II, III, IV et V montrent que le comportement des alliages de nickel est toujours supérieur à celui des aciers inoxydables et des alliages base fer. De nombreux auteurs ont essayé de trouver une corrélation entre les températures d'apparition de piqûres et la composition .

La figure 1 montre une certaine linéarité des résultats entre $T_p(^{\circ}\text{C})$ et le terme donné par la valeur de A ($\text{Cr}\% + 2,4 \text{ Mo}\%$) [1].

D'autres formules plus complexes ont été élaborées [2], tenant compte du tungstène et du niobium, voire de l'azote .

Mais ces équations ne permettent en aucune manière de déterminer les performances relatives d'alliages de composition très proche les unes des autres (par exemple C-4, C-276, C-22), car elles ne prennent pas en considération la synergie des éléments, ni la saturation éventuelle de l'effet d'un élément. En conséquence, elles ne peuvent servir qu'à mettre en évidence certaines tendances.

Tableau II. Température d'apparition de piqûres 6 % FeCl_3 - 24 heures - ASTM G.48B

Alliage	T $^{\circ}\text{C}$
C-22	70
C-276	65
Allcorr	52,5
C-4	37,5
625	35
G-3	25
317L	2,5
825	0

La confrontation des résultats de tests de laboratoire montre que les alliages nickel-chrome et, dans une certaine mesure, le nickel commercial sont plus susceptibles que les autres alliages de nickel à la piqûration et à la corrosion cavernueuse dans les chlorures chauds. L'addition de molybdène améliore considérablement les performances, probablement par limitation de la pénétration de l'ion chlorure. Le nickel, les alliages nickel-cuivre et les alliages nickel-chrome sont sujets à la piqûration en eau de mer immobile [3].

Les alliages à 3 ou 6 % de molybdène ont généralement une bonne résistance ; ceux à 9 et 16% de ce métal sont capables de résister à la plupart des conditions rencontrées en eau de mer (eau de mer chaude, présence de soufre ...).

Les tests en milieu ferrique (Tab. II) confirment que les alliages Ni-Cr-Mo sont les plus performants. Toutefois des différences existent dans ces familles, comme le montrent les résultats des autres tests (Tabs. III et IV).

L'un des alliages les plus performants à la corrosion localisée est la nuance C-22.

La famille Ni-Fe-Cr-Mo a un bon comportement et l'on peut même noter que l'alliage H-9M est plus performant que l'alliage 625 de la famille Ni-Cr-Mo.

L'alliage B-2 n'apparaît pas dans ces tests car les conditions oxydantes génèrent sur celui-ci une importante corrosion générale. Toutefois, en milieu HCl réducteur, cet alliage offre une très grande résistance aux conditions localisées. Seule la présence locale d'éléments oxydants conduit à sa dégradation.

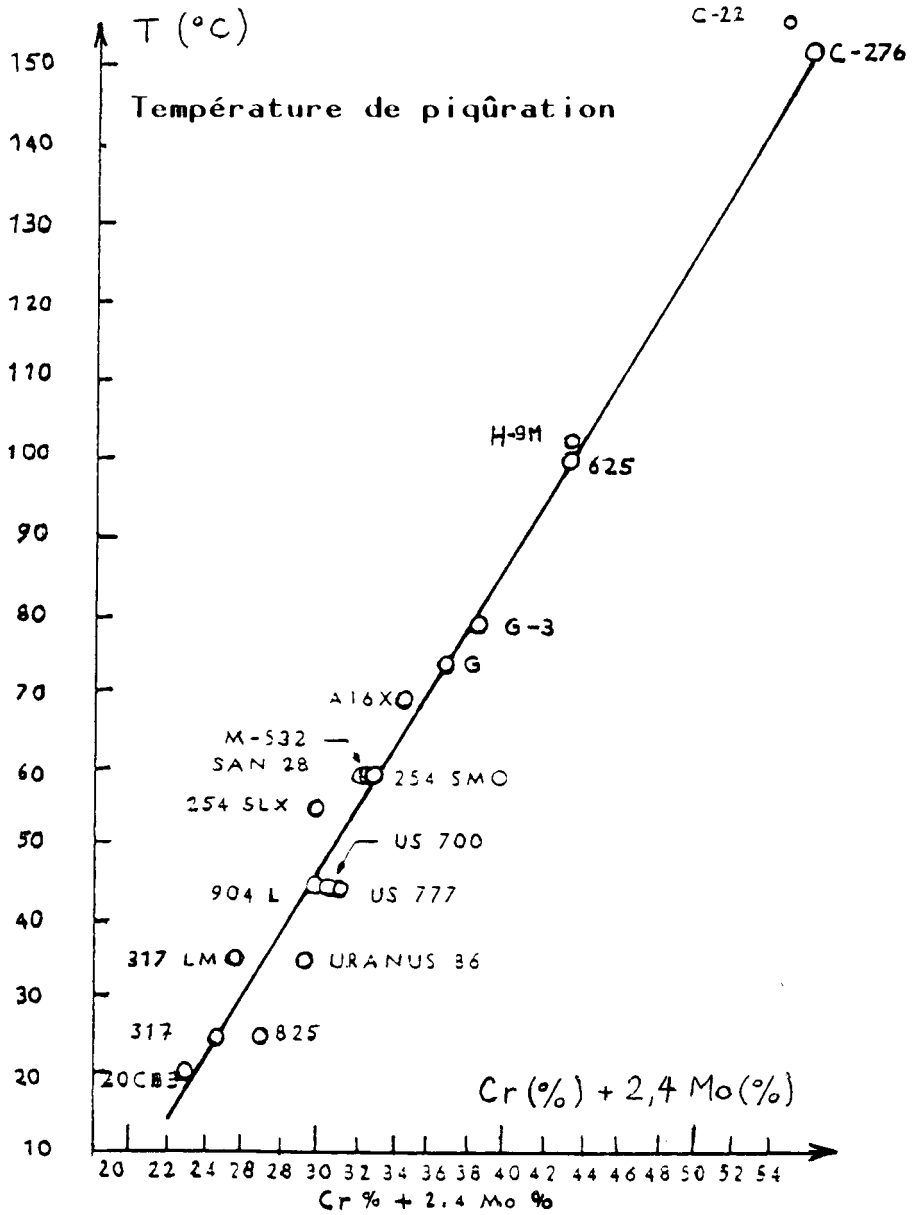


Figure 1. Température critique de piqûration 4 % NaCl + 0,1 % Fe_2SO_4 + 0,01 M HCl en fonction de la composition.

Tableau III. Température d'apparition de piqûres 11,5 % H₂SO₄ + 1,2 % HCl + 1 % Fe Cl₃ + 1 % FeCl₂

Alliage	T°C
C-22	120
Ultimet	110
C-276	105-110
625	75
6B	45
316L	25

Tableau IV. Température d'apparition de piqûres et de cavernes - maintien de 24h dans solution 4 % NaCl + 0,01 M HCl + 0,1 % Fe₂(SO₄)₃

Alliage	Température d'apparition des piqûres (°C)	Température d'apparition des cavernes (°C)
C-22	> 150	102
C-276	150	80
C-4	140	50
H-9M	95	55
625	90	50
G-30	70	40
G-3	65	40
825	25	≤ - 5
316L	20	≤ - 5

On aura noté que la formation de cavernes qui s'apparente à celle des piqûres apparaît à une température plus basse que les piqûres pour un même milieu, mais que le classement relatif des alliages reste exactement le même dans les deux cas (Tab. V).

Parmi les paramètres métallurgiques susceptibles d'influencer le comportement d'un alliage, nous retiendrons l'écroûissage et la mise en oeuvre éventuelle de l'alliage.

- L'influence de l'écroûissage est controversée. Généralement il est admis que celui-ci n'a pas d'influence sur la résistance à la piqûration . Toutefois, certaines études ont montré que l'alliage 625 a une susceptibilité à la piqûration accrue par l'écroûissage alors que l'alliage C-276 reste inaffecté [4].

- Mise en oeuvre (soudage, formage ...).

Compte tenu du fait que les alliages de nickel sont soit à très bas carbone soit stabilisés, la mise en oeuvre (soudage, formage,...) a peu d'effet ; la piqûration de la zone affectée thermiquement n'est généralement pas observée. Cependant, de mauvaises procédures de soudage peuvent conduire à une sensibilisation de l'alliage

ayant pour conséquence l'apparition de piqûres ou de cavernes dans certains milieux. L'utilisation d'une intensité trop forte et l'absence d'une bonne protection envers ou endroit sont autant de facteurs défavorables. Par ailleurs, la résistance intrinsèque du métal déposé est généralement inférieure à celle du métal de base de même composition.

Tableau V. Corrosion localisée en eau de mer. Test "Multiple Crevice Assemble" - 90 jours. (*) OK90 = rien à signaler au bout de 90 jours .

alliage	Durée d'incubation		Nombre de sites attaqués sur		Pénétration (mm)	
	endroit	envers	endroit	envers	endroit	envers
C-22	OK 90(*)	OK 90	0	0	0.00	0.00
C-22	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
C-22	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
H-9M	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
H-9M	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
H-9M	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
625	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
625	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
625	OK 90	OK 90	0	0	0.00	0.00
G-3	3-4	OK 90	2	0	0.02-0.03	0.00
G-3	4-7	4-7	3	3	0.37-0.52	0.01-0.11
G-3	4-7	59	1	2	0.08	0.02-0.06

De même, tout traitement thermique mal réalisé peut conduire à une sensibilisation des alliages, en particulier Ni-Cr-Mo, Ni-Mo et Ni-Fe-Cr-Mo, par maintien dans les domaines thermiques de précipitation et, par là-même, détruire leurs propriétés de résistance à la corrosion.

II.3 Corrosions localisées sous contrainte.

Quoique l'utilisateur ait souvent recours aux alliages base nickel pour s'affranchir des problèmes de corrosions localisées sous contrainte, ces matériaux peuvent aussi en être victimes dans certaines conditions, notamment sous l'action commune d'une contrainte (résiduelle ou appliquée) et d'un environnement spécifique. La rupture résultante apparaît généralement après une période pouvant varier de quelques minutes à plusieurs années.

Deux modes de corrosion se rattachent à ce phénomène :

- la fissuration sous contrainte.
- la fragilisation par l'hydrogène.

Ces deux modes de corrosion revêtent une importance considérable, car les alliages base nickel sont généralement utilisés pour résoudre les problèmes de fissuration rencontrés sur les aciers inoxydables.

II.3.1 Fissuration sous contrainte.

Le recours aux alliages de nickel est généralement la conséquence d'une rupture sur acier inoxydable . Les alliages base nickel ont été historiquement toujours considérés

comme immunisés contre la fissuration sous contrainte, si ce n'est dans quelques milieux très particuliers. Toutefois leur développement les ont conduits vers des applications où la fissuration sous contrainte est devenue un phénomène possible.

II.3.1.1 Solutions halogénées à haute température.

Ces milieux représentent des applications potentielles où les alliages de nickel sont très largement employés. Cependant, chaque alliage a une limite d'utilisation qui lui est propre.

Ces conditions limites sont beaucoup plus sévères que dans le cas des aciers inoxydables. Le tableau VI donne certaines informations sur ces conditions extrêmes où des fissurations sous contraintes ont été rencontrées sur des alliages de nickel.

Tableau VI. Fissuration sous contrainte d'alliages base nickel en milieux halogénés

Alliage	Milieux	Température (°C)
718	42 % MgCl ₂	155
G, G-3, X, C-276	20 % MgCl ₂	230
C-276	85-89 % ZnCl ₂	Ebullition
400, 600	eau de mer	285
400, X-750, 600, K-500	HF/H ₂ SiF ₆	50
625, C-276, 718, G-3	1 % HCl	205
B-2	HCl + H ₂ S	175

Les conditions, susceptibles de développer des fissurations sous contrainte, sont les suivantes :

- températures supérieures à 200°C
- forte teneur en chlorure de l'ordre de 1%
- pH acide ≤ 4
- présence d'éléments oxydants (oxygène ou autre)
- présence d'H₂S
- contrainte élevée / hautes caractéristiques mécaniques.

La métallurgie de l'alliage a une importance considérable, aussi bien sa composition que la mise en oeuvre subie par celui-ci.

Dans des systèmes nickel-chrome-molybdène-fer, l'augmentation du molybdène et du nickel (avec réduction du fer) semble améliorer les performances.

De nombreuses expériences montrent aussi que les alliages à précipitation (K-500, 718, X-750) sont moins résistants que les alliages à solution solide. Dans les alliages nickel-chrome-molybdène, le taux d'écrouissage subi par l'alliage avant sa mise en service revêt aussi une importance capitale.

Plus l'alliage a été écroui, plus il risque de subir une fissuration sous contrainte (Tab. VII).

Tableau VII. Fissuration sous contrainte. Echantillon en forme de C (Durée d'exposition jusqu'à 1 mois)

Milieu	45 % MgCl ₂ bouillant	20 % MgCl ₂ à 232°C	
Etat de l'alliage	Hypertempé	Hypertempé	50 % Ecroui
alliage 625	pas de fissure	rupture	rupture
alliage C-276	pas de fissure	rupture	rupture
alliage C-22	pas de fissure	pas de fissure	pas de fissure

Le mode de fissuration peut être différent selon les alliages. Il peut être *intergranulaire* ou *transgranulaire*.

Evidemment, la fissuration ne se développe que dans les zones en tension et non en compression.

Certains paramètres peuvent être ajustés pour minimiser les risques de fissuration : niveau de contraintes plus bas ; utilisation d'inhibiteurs ; modification des potentiels par couplage ; matériaux à plus basses caractéristiques mécaniques ; temps réduit en température ; traitement de surface.

L'une des applications importantes se rencontre dans l'exploitation du gaz et du pétrole. De nombreuses études ont été réalisées pour caractériser les alliages de nickel dans ces milieux.

La résistance à la fissuration sous contrainte de ceux-ci est à la base de leur sélection dans les puits profonds acides et chauds [5]. Le tableau VIII fournit une indication générale sur la tenue relative des alliages de nickel aux fissurations sous contrainte en milieux chlorurés.

Tableau VIII. Tenue relative des alliages de nickel à la fissuration sous contrainte en milieux chlorurés.

PLUS RESISTANT	1. Hastelloy B2, alliage 600, alliage 200
↓	2. Hastelloy C22
	3. Alliages C-276, C-4
	4. Alliage G-3
MOINS RESISTANT	5. Alliages 718, 825

II.3.1.2 Eaux préssurisées à haute température.

Le phénomène de fissuration de l'alliage 600 (nickel-chrome) dans l'eau préssurisée à haute température a été rencontré par les exploitants de centrales nucléaires et fait l'objet de nombreuses recherches. La fissuration est généralement *intergranulaire* ; quoique la majorité des études ait été faite sur l'alliage 600, ce n'est pas le seul alliage susceptible de se fissurer dans ces conditions. Les alliages B-2, X-750 et 718 ont conduit aux mêmes phénomènes (Tab. IX).

Tableau IX. Fissuration sous contrainte d'alliages de nickel dans l'eau à haute température

Alliage	Conditions
B-2	H ₂ O désionisée + O ₂ 205°C
X-750	Réacteurs eau pressurisée bouillante 150-175°C
600	Réacteurs eau pressurisée
718	Réacteurs d'eau légère

Différentes méthodes ont été développées pour réduire le phénomène : traitement thermique [6], modification des conditions opératoires. Mais il semble aujourd'hui que le recours à un alliage à plus forte teneur en chrome soit la solution envisagée.

II.3.1.3 Milieux caustiques.

De nombreuses recherches ont été conduites dans ces milieux sur les alliages 600, 690 et 800, car de nombreux auteurs ont rattaché les problèmes de fissuration en milieux caustiques à ceux en eau pressurisée, l'alliage 690 apparaissant comme le plus performant. Toutes les familles d'alliages de nickel sont susceptibles de subir des fissurations par corrosion sous contrainte dans ces milieux comme le montre le tableau X. Toutefois, ces conditions restent des conditions très sévères.

Tableau X. Fissuration sous contrainte d'alliages de nickel en milieux alcalins

Alliage	Conditions
B, C-276	Na OH 175°C
600, 690	Na OH 325°C
600	Li OH 335°C
600	10 % Na OH 285°C
400	10 % NaOH 300°C

II.3.1.4 Autres milieux.

D'autres milieux sont susceptibles de produire des fissurations sous contrainte avec certains alliages de nickel.

Notons les acides polythioniques rencontrés dans la pétrochimie qui provoquent sur des alliages sensibilisés des fissurations intergranulaires.

Des fissurations sous contrainte ont aussi été mises en évidence en milieu acide chlorhydrique à température ambiante, mais uniquement en présence d'H₂S.

II.3.2 Fragilisation par l'hydrogène.

Généralement, la résistance à la corrosion des alliages de nickel est telle que les courants de corrosion sont trop faibles pour produire suffisamment d'hydrogène et générer, une fragilisation, même sur les plus susceptibles des alliages.

Cependant, l'application de courants externes - lors de protection cathodique, ou du couplage avec un matériau qui se corrode -, peut conduire à une fragilisation par l'hydrogène sur les alliages de nickel.

Parmi les alliages de nickel, ce sont soit les alliages à précipitation soit les alliages en solution solide à hautes caractéristiques mécaniques qui sont les plus susceptibles de fragilisation. Des études de laboratoire sur les alliages X-750, 718, K-500 ont prouvé leur sensibilité.

Celle-ci diminue avec le niveau de contrainte et l'augmentation des températures de vieillissement [17].

Les alliages en solution solide comme les alliages C-276 et 625 peuvent subir une fragilisation sous de très fortes contraintes, à l'état écroui et chargé en hydrogène. L'alliage B-2 est sensible à la fragilisation par l'hydrogène en présence d' H_2S , même à l'état hyperefflué. Enfin les alliages 825, 556, G-3, G-50, qui contiennent une teneur en fer supérieure à 15%, ne présentent aucune susceptibilité notable à la fragilisation par hydrogène.

III. Résistance des alliages base cobalt aux corrosions localisées.

Les alliages base cobalt utilisés en solution aqueuse sont essentiellement les "stellites" et l'alliage MP35N. Les premiers sont généralement choisis pour leur résistance à l'usure, le second pour sa résistance aux fissurations sous contrainte en milieu H_2S .

Leurs propriétés de résistance aux corrosions localisées sont très variables, comme le sont leurs compositions données par le tableau XI.

III.1 Corrosion par piqûres ; corrosion caverneuse.

La résistance aux corrosions localisées hors contrainte des alliages base cobalt est déterminée par la teneur en chrome, en molybdène et en tungstène. Le tableau XI montre l'extrême variété des résultats.

Les alliages Havar et 6B, sont les plus facilement corrodés. L'alliage MP35N a un comportement moyen. A l'autre extrémité de l'échelle, les alliages 25, 21 et Ultimet, sont aussi performants que les plus résistants des alliages de nickel (Tab. XII).

Il semblerait que l'influence des éléments chrome, molybdène et tungstène soit qualitativement similaire sur les alliages base cobalt à celle observée sur les alliages

Tableau XI. Composition nominale type d'alliages base cobalt.

Désignation	UNS N°	C	Co	Cr	Fe	Mo	Ni	Si	W	Autres
ALLIAGES CORROYES										
Elgiloy	R30003	015*	40	20	16	7	15.5			
Havar	R30004	0.20	42.5	20	19	2.5	13.0		3	
Haynes alloy 68		1.2	57	30	3*	1.5*	3	1.5*	4.5	
Haynes alloy 21	R30021	0.25	60	27	3*	5.5	3	1.0*		
MP35N	R30035	0.025*	35	20	1*	10	35	0.15*		
MP159	R30159	0.04*	36	19	9	7	25	0.2		3.0Ti 0.5Nb 0.15La*
Haynes alloy 188	R30188	0.15*	39	22	3*		22	0.5*	14	
Duratherm 600	R30600	0.05*	42	12	8.5	4	26	0.6*	4	2.0Ti 0.6Al
Haynes alloy 25		0.1	42	20	3		10		15	
ULTIMET alloy	R31223	0.06	54	26	3	5	9	0.3	2	0.08N
ALLIAGES DE RECHARGEMENT										
Stellite alloy 3		2.43	50.5	30.5	1.5	0.5	1.5	0.5	12.5	0.1B
Stellite alloy 6	R30006	1.15	61.5	28.3	1.5	0.5	1.5	1.1	4.5	
Stellite alloy 21		0.25	62.7	27.3	1.0	5.5	2.5	0.5	0.25	

* Maximum

base nickel. Toutefois, les résultats sont trop peu nombreux pour permettre de tirer des conclusions définitives.

Tableau XII. Piqûration et corrosion caverneuse des alliages base cobalt.

Alliage	Milieux	Température	Piqûres, Corrosion caverneuse
Havar	7 vol % H ₂ SO ₄ + 3 % HCl + 1 % FeCl ₃ + 1 % CuCl ₂	25	non
		70	oui
6B (1.2 % C)	10 % FeCl ₃	20	oui
Alliage 188	7 % vol H ₂ SO ₄ + 3 % HCl + 1 % FeCl ₃ + 1 % CuCl ₂	70	non
		102	oui
Alliage 25	7 % vol H ₂ SO ₄ + 3 % HCl + 1 % CuCl ₂	102	non
MP35N	10 % FeCl ₃	70	non
	5 % FeCl ₃ + 10 % NaCl	20	non
	7 % vol H ₂ SO ₃ + 3 % HCl + 1 % FeCl ₃ + 1 % CuCl ₂	70	non
		102	oui
Ultimet	6 % FeCl ₃	120	non
		150	oui
	11,5 % H ₂ SO ₄ + 1,2 % HCl + 1 % FeCl ₃ + 1 % CuCl ₂	100	non
		120	oui

La teneur en carbone est également déterminante ; plus elle est importante, moins l'alliage est performant.

Pour l'utilisateur, le problème se résume souvent à trouver un alliage capable de résister à l'usure et aux corrosions localisées. Le plus récent de ces alliages, l'Ultimet, semble fournir des caractéristiques offrant un compromis industriellement exploitable.

III.2 Corrosion sous contrainte.

En milieux aqueux, la résistance des alliages de cobalt à la fissuration sous contrainte est très semblable à celles des alliages de nickel.

III.2.1 Fissuration sous contrainte.

Peu de données ont été générées dans ce domaine. Toutefois deux milieux au moins sont connus pour déclencher le phénomène de fissuration sous contrainte des alliages base cobalt : les chlorures en milieu acide et les milieux fortement basiques.

Ces deux conditions conduisent à des fissures pour des températures supérieures à 150°C. L'alliage Stellite 6B a un mode de fissuration intergranulaire dans la soude, comme l'alliage 188 en milieux chlorurés. Par contre, l'alliage MP35N développe des fissures intergranulaires.

III.2.2 Fragilisation par l'hydrogène.

Les alliages base cobalt peuvent être utilisés pour combattre la fragilisation par l'hydrogène quand les aciers sont inadéquats. La littérature dans ce domaine n'est pas dense. La plupart des recherches concernant les alliages 188, 25 et MP35N présentent des performances équivalentes aux alliages de nickel [5].

IV. Conclusion.

Les alliages base nickel et base cobalt qui apparaissent souvent comme des recours pour des problèmes non résolus avec les aciers inoxydables plus traditionnels, possèdent une très grande résistance aux corrosions localisées avec ou sans contrainte.

Toutefois, tous ces alliages sont loin d'être équivalents. Seule la parfaite connaissance du milieu, associée à une bonne notion du comportement des matériaux, peut éviter un certain nombre de déboires qui apparaissent d'autant plus dramatiques qu'ils étaient totalement inattendus.

Par ailleurs, si la composition chimique est un paramètre majeur de la résistance aux corrosions localisées, elle n'est pas suffisante. Les modes d'élaboration et de mise en oeuvre sont des facteurs à part entière du comportement des alliages en service.

A. Références d'ouvrages généraux.

- <1> FRIEND W.Z., Corrosion of nickel and nickel base alloys ; John Wiley and Sons (1980).
- <2> SCARBERRY R.C., Conference proceedings, Corrosion of nickel base alloys - AMS
- <3> STAEHLE R.W., Environmental definition, Materials Performance Maintenance Proceedings of International Symposium /CIM, OTTAWA/CANADA 18-21 Aug. (1991), Materials Handbook vol 13. AMS
- <4> REVIE R.W. dans Corrosion and corrosion control - H.H. UHLIG Edt., John Wiley and Sons (1963).

B. Références d'articles.

- [1] KOLTS J., SRIDHAR N. : Corrosion of Nickel base alloys / AMS p.191
- [2] KIBNER E.L. dans Corrosion 86 NACE (1986) p. 181.
- [3] MASAGUCHI K., Materials for ocean engineering MIT Press (1990)

- [4] ASPHAHANI A.I., *Mat. perform.* 19 N° 8 (1980) 9
- [5] ASPHAHANI A.I., Paper N° 42, Corrosion 78/NACE (1978).
- [6] BLANCHET J., CORIOU H., GRALL L., MAHIEU C., OTTER C., TURLUER G., dans Stress Corrosion cracking and hydrogen embrittlement of iron base alloys, NACE (1973) 1149.
- [7] JENETT J.P., WALTER R.J., CHANDLER W.T., FROHMBERG R.P.;; "Hydrogen - environment embrittlement of metals" NASA CR-2163

Alliages de titane et alliages de zirconium

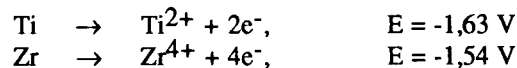
G. Pinard Legry

I. Introduction.

Le titane et le zirconium, tout comme le hafnium, lui aussi élément de la colonne IV.A du tableau de Mendéléev, ont des propriétés de résistance à la corrosion tout à fait remarquables. Comme on le sait, ces caractéristiques sont liées à la présence à la surface du métal, d'un film d'oxyde protecteur. Dans le cas du titane, le film, dont la formule est voisine de TiO_2 (non stoechiométrique) contient des lacunes anioniques et des ions interstitiels Ti^{3+} qui lui confèrent un caractère semi conducteur de type n. De façon similaire, le zirconium est recouvert d'un oxyde ZrO_2 voisin de la stoechiométrie, contenant lui aussi des lacunes anioniques [1,2]. L'épaisseur de ces films dépend des conditions dans lesquelles ils ont été formés. Sur le titane, le film se formant à l'air qui est initialement de quelques nanomètres, croît au cours du temps pour atteindre une épaisseur de 25 nm environ après 4 ans. Sur le zirconium, il est de 4 à 5 nm.

Cette aptitude remarquable à la passivation explique la résistance exceptionnelle de ces matériaux aux milieux oxydants, au moins dans certains domaines de pH, comme le laissent prévoir les diagrammes pH-potentiel pour le tracé desquels subsiste néanmoins une incertitude concernant la nature et le pouvoir protecteur des films formés à la surface du métal [3].

Compte tenu des valeurs des potentiels d'oxydoréduction,



on peut prévoir que ces métaux vont être extrêmement réactifs si l'oxyde protecteur est localement endommagé ou détruit, qu'il s'agisse de causes mécaniques (déformation, frottement) ou chimiques (ions dépassivants). On pourra ainsi observer sur le titane, le zirconium et leurs alliages les formes classiques de corrosion localisée rencontrées sur les matériaux passivables, notamment la corrosion par piqûres et la corrosion par effet de crevasse.

On trouvera dans un certain nombre d'ouvrages généraux de nombreuses données sur le comportement, en corrosion généralisée de ces matériaux dans des milieux variés [4,10]. La renommée du titane est surtout relative à sa tenue dans les milieux oxydants chlorurés, celle du zirconium à sa résistance dans les milieux caustiques et

dans les solutions chlorurées non oxydantes. Leur résistance à la corrosion sous contrainte, qui ne sera pas abordée ici, et la description des mécanismes qui y sont associés ont fait l'objet d'une excellente synthèse par Mankowski [11].

II. Alliages de titane et de zirconium.

Il existe un très grand nombre d'alliages commerciaux de titane et, dans une moindre mesure, d'alliages de zirconium, ces derniers ayant été longtemps utilisés presque exclusivement dans l'industrie nucléaire pour la fabrication des gaines d'éléments combustibles des réacteurs à eau.

On ne citera ici que quelques-unes des nuances les plus couramment mentionnées pour leur emploi industriel, comme matériaux devant résister à des environnements chimiquement agressifs.

. *Alliages de titane* [6] :

Grade 2 : titane non allié

Grade 7 : titane + 0,15% Pd

Grade 12 : titane + 0,8% Ni + 0,3% Mo

On observe généralement que la résistance à la corrosion (notamment localisée) des alliages de titane varie en raison inverse de leurs caractéristiques mécaniques (Fig. 1). Néanmoins, certains alliages tels que le Béta-C ($R_m = 1380$ MPa) [12] ont des comportements en milieu corrosif encore tout à fait satisfaisants.

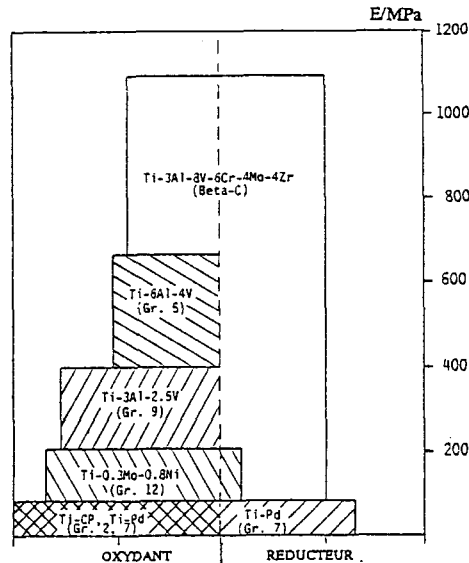


Figure 1. Résistance à la corrosion en milieu chloruré d'alliages de titane en fonction de leur limite d'élasticité à 315°C - D'après [12]

. Alliages de zirconium [13]

Grade 702 : zirconium non allié

Grade 704 : zirconium + 1,5% Sn (Zircaloy 2 et Zircaloy 4)

Grade 705 : zirconium + 2,5% Nb

Selon la température, le titane et le zirconium ont une structure hexagonale compacte (α) ou cubique centrée (β). Les températures de transformation, de 865°C pour Zr et de 882°C pour Ti, sont évidemment modifiées par l'addition d'éléments d'alliage (métal ou métalloïde) qui pourront stabiliser l'une ou l'autre des structures et conduire, en fonction des traitements thermiques appliqués (température, durée, vitesse de refroidissement...) à des structures très variées (équiaxes, aciculaires...). La présence d'éléments d'alliage, même à faible teneur, conduit à la formation, dans le zirconium, de composés intermétalliques ; ceci est dû au fait que la solubilité de métaux tels que le fer, le chrome ou le nickel est très faible dans le zirconium, ce qui n'est pas le cas pour le titane.

III. Corrosion par piqûres.**III.1 Titane.**

Le titane est réputé pour sa résistance à la corrosion par piqûres dans l'eau de mer. Après plusieurs années d'exposition, on observe seulement une attaque uniforme correspondant à une vitesse moyenne de l'ordre de 2 $\mu\text{m}/\text{an}$. Cette excellente résistance est à associer à un potentiel de piqûre (E_p) de l'ordre de 10 à 12V dans les solutions chlorurées diluées (1M NaCl) à température ambiante. Cette valeur diminue lorsque la température, la teneur en Cl^- ou l'acidité augmente et, de ce fait, la corrosion par piqûres peut être observée, en circuit ouvert, dans des solutions chlorurées concentrées et chaudes [14-16]

Remarque : compte tenu des imprécisions souvent rencontrées dans la bibliographie on englobera ici sous le terme "potentiel de piqûre" les dénominations "potentiel de rupture, potentiel critique de piqûres, potentiel de repassivation etc.", qui désignera donc une valeur de potentiel au-delà de laquelle une corrosion par piqûres peut exister.

Tableau I. - Températures auxquelles la corrosion par piqûres a été observée sur le titane non allié [14]

Milieu	Température
25 % AlCl_3	100°C
70 % CaCl_2	175°C
50 % MgCl_2	200°C
75 % ZnCl_2	200°C

Les grades 7 et 12 ont une résistance améliorée dans ces mêmes milieux, comme l'indiquent le diagramme de la figure 2 et le tableau II qui donne des valeurs limites de température pour l'utilisation des alliages de titane. On peut remarquer que les limites recommandées sont très inférieures à celles du tableau précédent.

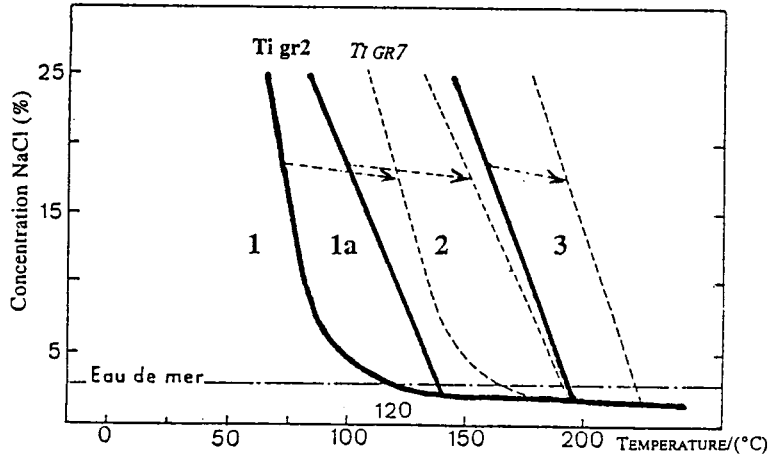


Figure 2. Tenue à la corrosion par piqûre du titane (grades 2 et 7). D'après [9] ; 1 : Domaine d'immunité ; 1a : Corrosion possible dans des crevasses étroites ou en présence de PTFE ; 2 : Corrosion dans les crevasses ; 3 : Corrosion par piqûre.

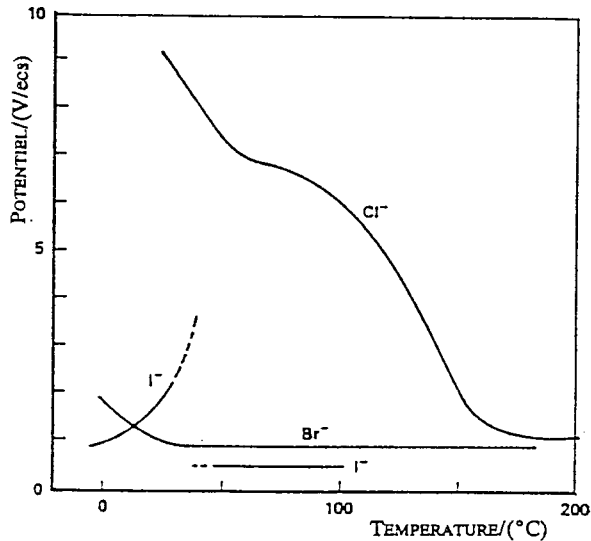


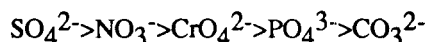
Figure 3. Potentiel de piqûre du titane grade 2 en milieu halogéné 0,6 à 1 M. D'après [14].

Dans les autres milieux halogénés, bromurés ou iodurés, l'amorçage des piqûres est beaucoup plus aisé qu'en milieu chloruré. Ainsi les valeurs de E_p pour le titane sont respectivement de 0,9 et 1,8 V dans des solutions KBr 1M et KI 1M [14]. Par contre, elle est de 92 V en milieu KF 1M [17]. Ce classement pourrait s'expliquer par un nombre d'ions adsorbés respectivement croissant dans l'ordre Cl^- , Br^- , I^- [18]. On a reporté sur la figure 3, la variation de E_p en fonction de la température pour des solutions diluées (0,6 à 1M) d'halogénures. Dans le cas des bromures, la variation de E_p (à température ambiante) en fonction de la teneur en Br^- peut s'exprimer par la relation : $E_p/ECS = 1,1 - 0,43 \log [Br]$.

Tableau II. - Recommandations pour les températures limites d'utilisation des alliages de titane dans des solutions chlorurées concentrées [8]

Milieu	Ti grade 2	Ti grade 7	Ti grade 12
NaCl 92 %	100°C	250°C	200°C
CaCl ₂ 20 %	100°C	250°C	200°C
CaCl ₂ 65 %	90°C	250°C	100°C
MgCl ₂ 42 %	90°C	250°C	250°C

Certains ions oxygénés ont des propriétés inhibitrices marquées vis-à-vis de la corrosion par piqûres. Leur classement, par ordre décroissant d'efficacité, est le suivant :



Ainsi, en milieu 1N KCl + 0,2M H₂SO₄, le potentiel de piqûre à 25°C est de 80 V pour Ti grade 2.

Du fait de la valeur élevée du potentiel de piqûre, le titane est souvent utilisé comme anode (cellules d'électrodéposition, électrodes platinées pour la protection cathodique). Il conviendra alors de se reporter aux valeurs de E_p dans le milieu considéré pour connaître les limites d'utilisation (densité de courant maximale). Il faut signaler que ces valeurs peuvent varier avec les conditions thermohydrauliques (vitesse du fluide) ainsi qu'avec l'état de surface, les traitements de sablage ou d'abrasion conduisant à des valeurs de E_p plus faibles.

Certains cas de corrosion par piqûres ont pu être observés sur du titane non allié dans des milieux où il aurait dû normalement être protégé par sa couche d'oxyde [16,19]. Après expertise, il s'est avéré que des microparticules de fer, provenant vraisemblablement de l'utilisation d'outils, se trouvaient en contact avec le titane. Or dans des saumures, la différence de potentiel entre le fer et le titane est de l'ordre de 0,5 V, le fer constituant l'anode. Dans un premier temps, la particule de fer se dissout, formant une micropiqûre. L'acidité ainsi engendrée (hydrolyse de Fe^{2+}) contribue à empêcher la passivation du titane qui se dissout à son tour en donnant des ions Ti^{2+} qui, également par hydrolyse, maintiendront un pH acide et donc

assureront une propagation de l'attaque ; les produits formés (TiO_2 poreux) restent sur place sous forme d'une pustule de couleur blanc jaunâtre. Un décapage soigné du titane permettra d'éviter ce genre de situation.

III.2 Zirconium.

Alors qu'il présente une résistance remarquable à la corrosion dans les solutions bouillantes d'acide chlorhydrique à toutes concentrations, le zirconium a une résistance à la corrosion par piqûres qui se situe entre celles du chrome et de l'aluminium [12] :



Ainsi, les potentiels de piqûre, E_p , pour le zirconium sont de 0,38 V dans NaCl 1N et 0,45 V dans NaCl 0,1 N ; de fait, le zirconium sera vulnérable à la corrosion par piqûres dans l'eau de mer.

La tendance à la corrosion par piqûres du zirconium dépend de la nature de l'halogénure, mais l'ordre d'agressivité est inverse de celui trouvé pour le titane [18,20] : les ions chlorures sont les plus nocifs, suivis par les ions bromures, puis iodures ($E_p = 0,42$ V dans KBr 1N et 0,67 V dans KI 1N). Le même classement se retrouve à pH 10 . Ce comportement peut s'expliquer par le caractère protecteur des produits de corrosion formés [18]. Ainsi, après exposition en milieu iodure et examen en microscopie électronique à balayage, on observe des piqûres sur le métal alors qu'on ne détecte aucune augmentation de courant sur les courbes intensité-potentiel.

Le potentiel de piqûre décroît avec la teneur en halogénure. A partir d'essais de polarisation réalisés en laboratoire, les relations suivantes ont été proposées pour la valeur de E_p (en V/ECS à 24°C) [21] :

$$\text{HCl} : E_p = 0,10 - 0,08 \log [\text{Cl}^-]$$

$$\text{KCl} : E_p = 0,14 - 0,08 \log [\text{Cl}^-]$$

$$\text{HBr} : E_p = 0,42 - 0,08 \log [\text{Br}^-]$$

$$\text{KBr} : E_p = 0,38 - 0,08 \log [\text{Br}^-]$$

$$\text{HI} : E_p = 0,62 - 0,13 \log [\text{I}^-]$$

$$\text{KI} : E_p = 0,67 - 0,14 \log [\text{I}^-]$$

Le diagramme de la figure 4 illustre la variation de E_p en fonction de la concentration en halogénure pour le zirconium et le hafnium [22].

Comme pour le titane, une élévation de température a tendance à diminuer la valeur de E_p ; cet effet reste néanmoins peu marqué [22].

Quant au pH, son effet semble lié à l'activité des ions chlorures qui croît lorsque l'acidité augmente. De fait, on observe une légère diminution de E_p quand le pH diminue [23]. Par contre, l'état de surface ne paraît pas influencer de façon marquée les valeurs de E_p [21,23].

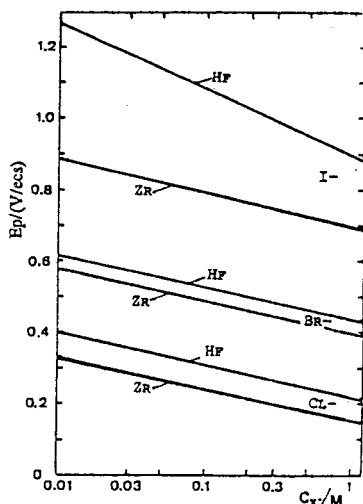


Figure 4. Potentiel de piqûre du zirconium et du hafnium en fonction de la concentration en halogénure à 25°C. D'après [22].

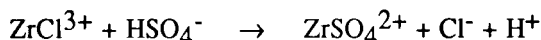
Certains ions ont des propriétés inhibitrices vis-à-vis de la corrosion par piqûres du zirconium. Ces espèces peuvent, soit modifier la structure du film passif, soit occuper certains sites d'adsorption en remplacement des halogénures. Ainsi, les sulfates, au-delà d'une quantité critique, ont un rôle inhibiteur. Selon les auteurs, le rapport SO_4^{2-}/Cl^- doit se situer entre 10 et 54. Le temps d'incubation, t , dans des solutions ($Cl^- + H_2SO_4$) peut s'exprimer par [24] :

$$1/t = 0,02 [Cl^-]^2/[HSO_4^-]$$

Cette relation est compatible avec le mécanisme suivant ; en milieu chloruré, on a la réaction :



Le complexe ainsi formé à la surface de l'oxyde peut réagir avec d'autres ions Cl^- et conduire, après hydrolyse, à la formation de $Zr(OH)_2^{2+}$ qui passe en solution. En présence de sulfate, il y a formation d'un complexe qui reste en surface :



De même les nitrates, pour des rapports de concentrations $NO_3^-/Cl^- > 1$ à 5, inhibent la corrosion par piqûres dans les solutions chlorurées diluées.

Les chromates, phosphates, chlorates, perchlorates et acétates ont également un effet inhibiteur, inférieur cependant à celui des nitrates [22]. Quant à certains ions oxydants (Fe^{3+} , Cu^{2+}), ils ne modifient pas la valeur de E_p mais peuvent entraîner une élévation du potentiel de corrosion au-delà de E_p .

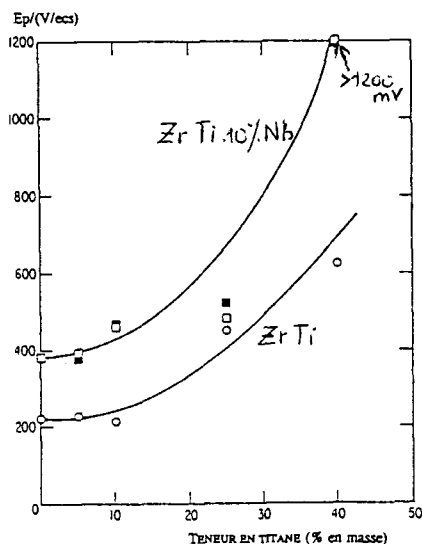


Figure 5. Potentiel de piqûre d'alliages Zr-Ti-10Nb dans HCl 0,1 N à 20°C. D'après [22].

Comme l'indiquent les résultats reportés sur la figure 5, l'addition de titane au zirconium contribue à augmenter de façon significative le potentiel de piqûre [20]. Il en est de même du molybdène et du niobium. Par contre, l'addition d'étain conduit à une diminution de E_p . Enfin on n'observe pas de différence significative entre les valeurs de E_p pour les structures α et β .

IV. Corrosion par effet de crevasse.

IV.1 Titane.

Contrairement aux aciers inoxydables ordinaires, le titane n'est pas sensible à la corrosion par effet de crevasse dans l'eau de mer à la température ambiante. Par contre, ce phénomène peut intervenir à chaud au-delà de 70-80°C. Dans NaCl 1M, cette forme d'attaque a été observée au laboratoire à partir de 150°C [25]. La teneur en Cl^- ainsi que le pH sont des paramètres importants pour les limites d'utilisation du titane en présence de recoins :

Tableau III. - Conditions limites comparées pour la corrosion par effet de crevasse du titane grade 2 [8]

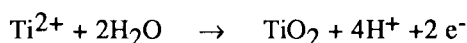
[Cl] (%)	NaCl, pH 7	NaCl, pH 3-5
0,01	250°C	90°C
0,1	200°C	70°C
1	150°C	

Pour ce type de corrosion, les ions Cl^- ne sont pas nécessaires et on observe également une attaque dans les crevasses avec des solutions de I^- , Br^- , F^- , SO_4^{2-} .

Comme pour les aciers inoxydables, le processus de corrosion par effet de crevasse est amorcé par une pile d'aération différentielle [26] et lié à une acidification locale due à l'hydrolyse des cations qui conduit, du fait du confinement (diffusion négligeable entre l'intérieur de la crevasse et l'extérieur, migration des anions), à l'obtention d'un milieu où le titane ne peut plus être passif. La réaction cathodique s'effectue, quant à elle, majoritairement à l'extérieur de la crevasse, les espèces oxydantes initialement présentes dans la crevasse ayant été épuisées par réduction. On aura donc par exemple à l'intérieur des zones confinées :



et en solution



Les attaques observées sur le titane ont souvent une géométrie tourmentée. Par examen métallographique, on observe souvent en bordure de crevasse, une couche d'hydruure de titane dont la présence traduit la réduction à l'extérieur de la crevasse des ions H^+ qui s'y sont formés et qui s'en échappent lentement par diffusion. La diffusion d'hydrogène dans le métal ne devient toutefois notable qu'au-delà de 80°C .

En fait, les courants ioniques et électroniques à travers le film d'oxyde de titane déterminent les vitesses des réactions anodiques et cathodiques. Les films obtenus par oxydation dans l'air sec à 150°C sont plus conducteurs et, de ce fait, moins résistants à une attaque dans les crevasses. Inversement, les films formés par oxydation anodique et qui ont une plus faible conductivité ionique sont plus résistants [18,27,28].

Outre la diminution du pH, la réaction d'hydrolyse, comme la solvataion des ions titane, contribue à diminuer l'activité de l'eau dans la crevasse, entraînant ainsi une instabilité du film d'oxyde, comme cela est observé dans les milieux non aqueux (la présence de faibles quantités d'eau dans des milieux tels que $(\text{CH}_3\text{OH} + \text{HCl})$ conduit à une passivation du titane)[1,14].

Les alliages de titane de grades 7 et 12 qui ont une meilleure aptitude à la passivation seront, de ce fait, moins sensibles à l'effet de crevasse (Fig. 6) [8]. Le molybdène est aussi un élément d'alliage favorable [29,30]. Ainsi, un alliage de titane à 4% de Mo a pu être utilisé dans des conditions sévères (NaCl 250 g/l, H_2S 103 kPa, 300°C , pH 3) sans problème de corrosion dans les crevasses [8]. De même en milieu NaCl saturé, l'alliage Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo est insensible à l'effet de crevasse dans la gamme de pH 2 à 9 [31].

Certains oxydants tels que Fe^{3+} ou Cu^{2+} ne font qu'accélérer la corrosion dans la crevasse, par augmentation de la vitesse de réaction cathodique sur les zones passives qui généralement constitue l'étape limitante. Au contraire, d'autres espèces oxydantes peuvent, du fait de leur charge négative, migrer dans la crevasse et y favoriser la passivation du titane : ClO_3^- , ClO^- , CrO_3^{2-} , MnO_4^- .

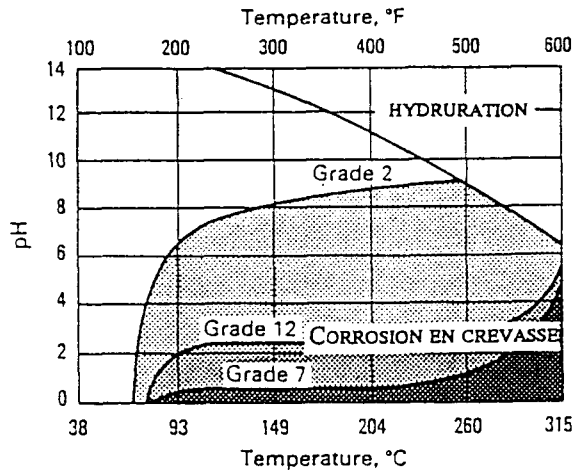


Figure 6. Limites d'utilisation du titane (grades 2,7 et 12) vis-à-vis de la corrosion par effet de crevasse en milieu NaCl saturé. D'après [8].

Il semble que les limites température-pH préconisées en milieu chloruré soient également valables pour les solutions de NaBr, bien que dans ce dernier milieu la vitesse d'attaque soit moindre. En milieu sulfate, les seuils sont plus élevés qu'en milieu chloruré. Ainsi dans Na_2SO_4 saturé, les limites sont, pour le titane grade 2, de 110°C à pH 7, 104°C à pH 6 et 93°C à pH 3.

Selon certains auteurs, la corrosion du titane serait moins sévère dans les crevasses métal-métal que dans les crevasses métal-joint inerte et, parmi ces derniers, le PTFE semble conduire aux assemblages les plus sensibles à la corrosion localisée. Cet effet spécifique disparaît lorsque le PTFE est traité préalablement sous vide à 300°C[29].

IV.2 Zirconium:

Le zirconium, tout comme le tantale, est extrêmement résistant à la corrosion par effet de crevasse. En milieu chloruré, le zirconium n'est pas sujet à cette forme d'attaque. Cela s'explique très bien par sa résistance aux milieux acides chlorurés réducteurs qui pourraient, le cas échéant, se former dans des recoins.

V. Autres formes de corrosion.

Dans la série des potentiels de corrosion en eau de mer, le zirconium et le titane se situent entre les aciers inoxydables et le graphite :

Platine, or, graphite, titane, argent, zirconium, aciers inoxydables

Le couplage du titane avec d'autres matériaux ne conduit généralement pas à une attaque accélérée du titane sauf dans les milieux fortement réducteurs dans lesquels le titane ne peut se repassiver. En cas de couplage avec des métaux très actifs (comme dans le cas d'une polarisation cathodique) on peut observer une hydruration du titane (notamment la structure α) qui peut entraîner une fragilisation du matériau. La diffusion d'hydrogène dans le métal ne devient toutefois notable qu'au-delà de 80°C. Une très forte polarisation cathodique peut conduire à une dépassement du titane (cas d'utilisation de cathodes en titane en milieu acide). L'amorçage de piqûres sur du titane a pu être attribué à un couplage galvanique (tubes titane dudgeonnés dans une plaque tubulaire en monel). Dans ce cas, la formation d'hydrure de titane faciliterait la destruction partielle, dans les zones confinées, de la couche protectrice de TiO_2 [16].

Par contre, par couplage, le titane entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion de nombreux matériaux dans des proportions évidemment variables en fonction des rapports de surface [6].

Quant au zirconium, quand il est couplé à des matériaux très nobles, il peut subir une attaque localisée en cas de destruction partielle du film protecteur de zircone.

En ce qui concerne la résistance à la corrosion-érosion, le titane et ses alliages y sont particulièrement résistants [8,32]. Ainsi, en eau de mer, alors que les vitesses sont généralement limitées à quelques m.s^{-1} sur de nombreux matériaux, le titane peut supporter des vitesses de l'ordre de 30 m.s^{-1} et même au-delà pour certains de ses alliages.

VI. Conclusions.

Le titane, le zirconium et leurs alliages sont des matériaux dont les propriétés de résistance à la corrosion sont bien établies mais qu'il convient d'utiliser à bon escient en connaissant notamment leurs limites d'utilisation. Parmi les facteurs qui affectent la tenue de ces matériaux à la corrosion localisée, on examinera plus particulièrement le pH, la température, la concentration en ions chlorures, la présence d'oxydants, l'existence de géométries particulières (recoins). Comme il n'est pas possible de prendre en compte toutes ces variables dans chaque diagramme, ces derniers (comme ceux des figures 2 et 6) devront toujours être exploités avec toutes les précautions nécessaires.

Pour résumer, on peut dire que le titane a une excellente résistance aux milieux chlorurés, tout particulièrement en présence d'oxydants. Par contre, le titane peut être fortement attaqué dans des conditions réductrices, en particulier en milieu acide. De ce fait, on pourra observer sur ce matériau des attaques par effet de crevasse tout à fait spectaculaires.

Tout au contraire, le zirconium sera très résistant dans des milieux acides réducteurs. Par contre, l'existence de faibles quantités d'oxydants en présence d'halogénures, conduira rapidement à la formation de piqûres.

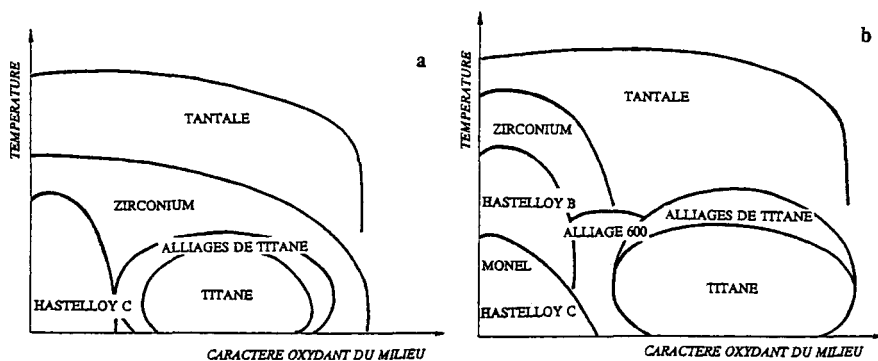


Figure 7. Domaines d'utilisation de divers matériaux en milieu agressif. D'après [4] ; a) milieux acides ; b) milieux acides chlorurés.

La perte de passivité intervient à des potentiels qui, pour le titane, croissent dans l'ordre I^- , Br^- , Cl^- , F^- et dans l'ordre inverse pour le zirconium.

Le titane et le zirconium ont un emploi croissant dans l'industrie chimique. Leurs propriétés de résistance à la corrosion y contribuent largement, surtout quand on les compare à d'autres matériaux également réputés pour leur tenue dans des milieux agressifs (Fig. 7)[4]. Il est bien évident que le coût d'un composant est directement lié aux prix de la matière première et de la mise en oeuvre. Pour ce dernier point, de nombreuses connaissances sont maintenant acquises et nul doute que l'emploi des alliages de titane et de zirconium s'accroîtra dans des installations où une fiabilité accrue et une diminution des coûts de maintenance seront recherchés.

Références.

- [1] UHLIG H.H., REVIE R.W., Corrosion and corrosion control, John Wiley et Sons (1985) 375.
- [2] PINARD LEGRY G., dans le zirconium, matériau pour industries chimiques Béranger G., Lacombe P. et Tricot R., Eds, Les Editions de Physique, Les Ulis (1992) p. 35.
- [3] POURBAIX M, Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, Paris (1963).
- [4] SCHMUCK J., dans Ref. [2].

- [5] SHREIR L.L., Corrosion, Newnes (1976) 1.
- [6] TIMET, Corrosion resistance of titanium (1981).
- [7] TRICOT R., L'essor du zirconium, *Inf. Chimie* n° 320 (1990).
- [8] Metals Handbook, 13 Corrosion ASM (1987).
- [9] TRICOT R., *Mat. Techn.*, 7-8 (1987) 297.
- [10] DONACHIE M.J., Titanium and titanium alloys, Source Book, ASM (1982).
- [11] MANKOWSKI G., Corrosion sous contrainte des alliages de titane et de zirconium, Bombannes France (1990) Desjardins D., Oltra R. Edts. Les Editions de Physique, Les Ulis (1991).
- [12] THOMAS D.E. et al, dans ASTM STP 917 (1984) p. 144.
- [13] SCHMUCK J., The properties of zirconium and its alloys for chemical engineering applications, CEZUS.
- [14] BECK T.R., dans Localized corrosion, NACE conf., Dec. (1971).
- [15] SMALLWOOD R.E., ASTM STP 728 (1981) 147.
- [16] COVINGTON L.C., ASTM STP 576 (1976) 147.
- [17] BOMBERGER H.B., ASTM STP 830 (1984) 143.
- [18] RABBOH M.F.A., BODEN L.J., dans Ref. [14].
- [19] COVINGTON L.C., SCHUTZ R.W., ASTM STP 728 (1981) 163.
- [20] KNITTEL D.R., BRONSON A., *Corrosion* 40 n° 1 (1984) 9.
- [21] MAGUIRE M., dans ASTM STP 830 (1984) p. 175.
- [22] HORNKJOL S., *Electrochim. Acta* 33 (1988) 289.
- [23] KNITTEL D.R. ET AL, *Corrosion* 38 (1982) 265.
- [24] HORNKJOL S., *Acta Chem. Scandinavia* 43 (1989) 647.
- [25] GRIESS J.C., *Corrosion* 24 (1968) 96.
- [26] RUSKOL Y.S. ET AL, *Zash Met.* 24 (1988) 121.
- [27] CERQUETTI A., MAZZA F., VIGANO M., dans Ref. [14] p. 661.
- [28] COTTON J.B., dans Ref. [14] p. 676.
- [29] IJSSELING F.P., *Br. Corros. J.* 15 (1980) 51.
- [30] SCHUTZ R. ET GRAUMAN J.S., dans ASTM STP 917 (1984) p. 130.
- [31] DEES D.D., ASTM STP 830 (1984) 133.
- [32] MYERS J.R., BOMBERGER H.B., FROES F.H., *J. of Metals*, 36 (1984) 50.

Exemples de méthodologie d'expertise

A. Ferat et J.M. Gras

Après avoir décrit dans les chapitres précédents des cas concrets relatifs à l'utilisation de classes de matériaux, nous allons maintenant considérer à titres d'exemples des secteurs industriels ; notre choix s'est porté sur :

- les industries chimiques (partie A)*
- les systèmes énergétiques et plus particulièrement les centrales nucléaires (partie B).*

Dans ces deux cas, seront décrites et analysées les formes de corrosion localisée rencontrées afin d'identifier les causes de la dégradation et de proposer des remèdes adaptés.

Exemples de méthodologie d'expertise. A : cas rencontrés dans les industries chimiques

A. Ferat

I. Introduction.

Les industries chimiques ont toujours été confrontées aux problèmes créés par la corrosion de leurs équipements. Elles se sont efforcées de les résoudre pour :

- diminuer le surcoût d'exploitation occasionné par les arrêts, les réparations et/ou l'entretien nécessaires.

-améliorer la fiabilité de ces équipements pour augmenter le niveau de sécurité et assurer la protection de l'environnement.

Parmi les différents modes de corrosion, et selon une étude statistique déjà ancienne, réalisée par Du Pont (Fig. 1a), la corrosion par piqûres (14 %) apparaît en 3ème position derrière la corrosion générale (28 %) et la corrosion sous contrainte (24 %).

Une étude similaire, effectuée par le Service Matériaux/Corrosion de Rhône-Poulenc à Décines et portant sur 363 expertises (Fig. 1b), montre que la corrosion par piqûres (22 %) vient en 2ème position derrière la corrosion générale (26 %) mais devant la corrosion sous contrainte (17 %).

Ces quelques chiffres montrent l'importance de la corrosion par piqûres, comparativement à la corrosion sous contrainte à laquelle elle est d'ailleurs souvent associée (Fig. 11) et qui a fait l'objet d'une Ecole de corrosion précédente (Bombannes 1990).

Nous n'aborderons pas les aspects fondamentaux du phénomène de corrosion par piqûres (mécanisme, amorçage, propagation,...) qui sont développés par ailleurs dans cet ouvrage. Nous nous attacherons par contre à mettre l'accent sur la spécificité de ce phénomène au niveau de l'industrie chimique, en l'illustrant notamment à l'aide de cas concrets.

II. Généralités.

Pratiquement tous les équipements sont concernés, aussi bien les "gros", tels que réacteurs (Figs. 5,6,10), colonnes, échangeurs (Fig. 2), bacs de stockage (Fig. 12),... que les "petits" tels que tuyauteries (Figs. 7 à 9), sondes de température, plateaux de colonne,...

Ce sont surtout les équipements "statiques" qui sont touchés par ce phénomène. Il ne faut cependant pas oublier que les équipements "dynamiques" sont vulnérables

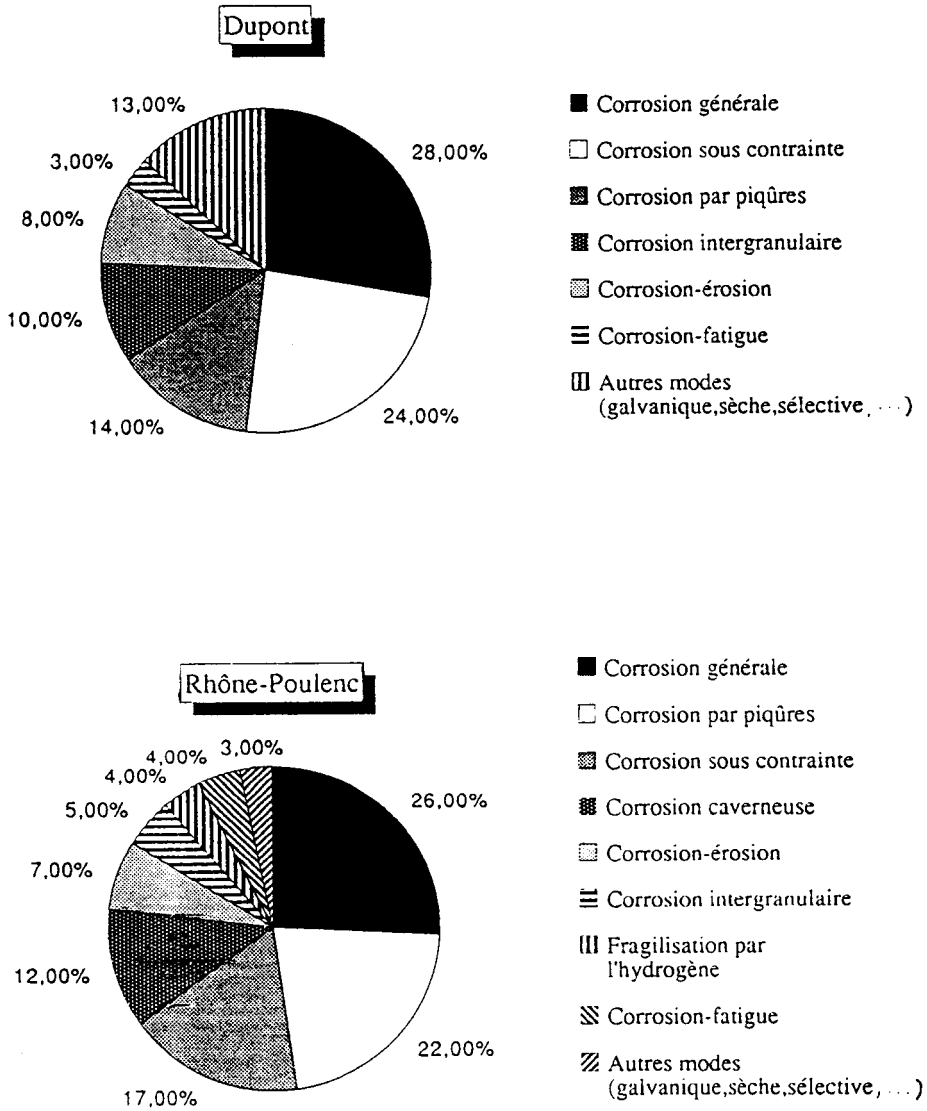


Figure 1. Répartition des modes de corrosion dans deux Groupes de l'industrie chimique. a) Du Pont de Nemours ; b) Rhône Poulenc.

pendant les arrêts, même de faible durée, si certaines précautions ne sont pas prises (lavage, rinçage, séchage,...).

II.1 Conditions d'apparition.

Comme tout phénomène de corrosion humide, la corrosion par piqûres obéit à un processus électrochimique qui implique un milieu électrolytique :

- *Soit homogène* : C'est le cas pratiquement de toutes les phases aqueuses et de certains milieux organiques hydrophiles (alcools, cétones, phénol,...)
- *Soit local* : C'est le cas des milieux organiques, hydrophobes et non conducteurs. Il faut alors faire appel à la notion de conditions locales sur la paroi avec apparition d'un film aqueux, mince, conducteur et riche en impuretés (Cl^- , H^+ , ...).

II.2 Morphologie.

Les piqûres, qui sont le résultat d'une attaque locale et ponctuelle du métal, se différencient selon :

- *Taille et forme* : Le plus souvent circulaires, le diamètre de celles-ci peut varier de moins de 1 mm (Figs. 2-7) à environ 10 mm (Figs. 8-14).
- *Profondeur* : Les grosses piqûres rondes et peu profondes (Figs. 3-5-6), et les petites piqûres perforantes (Figs. 4-7-9) sont plus fréquentes que les grosses piqûres profondes (Fig.8).
- *Densité* : La densité de piqûres peut être très faible (Figs. 4-8-9) ou au contraire très élevée (Figs. 5-7-11-12-13).

II.3 Localisation.

Les piqûres s'observent un peu partout en pleine tôle (Figs. 5-8) mais souvent de préférence sur les cordons de soudure qui sont des zones d'hétérogénéités locales (Fig. 4-9), et dans les zones affectées thermiquement (ZAT) qui sont des zones à niveau de contraintes plus élevé (Figs. 6-12).

III. Principaux facteurs.

III.1 Matériaux.

-L'industrie chimique utilise pratiquement les 3 classes de matériaux suivantes:

- . alliages de fer (aciers non alliés et aciers inoxydables)
- . alliages de nickel (nickel, monel, hastelloys)
- . métaux exotiques (titane, zirconium, tantale)

Parmi ces matériaux, les plus employés et les plus sensibles à la corrosion par piqûres sont les aciers inoxydables. Pour déterminer leur sensibilité, il est proposé des formules du type :

$$\text{PRE} = \text{Cr} (\%) + 3,3 \text{ Mo} (\%) + 15 \text{ N} (\%) \quad (\text{Pitting Resistant Equivalent})$$

Ainsi pour la famille des aciers inoxydables austénitiques, le classement par ordre croissant de comportement est le suivant :

Z3 CN 18-10 < Z6 CNDT 17-12 < Z2 NCDU 25-20
 (Fig. 4) (Figs. 5 à 10) (Fig. 11)

L'utilisation d'alliages super-austénitiques à hautes teneurs en molybdène (Fig. 11 et 12) et de super-duplex (austéno-ferritiques) dopés à l'azote se développe de plus en plus. Mais quand les milieux se révèlent très agressifs, l'emploi des hastelloys type B ou C ou des métaux exotiques devient nécessaire.

- En ce qui concerne l'état de surface proprement dit, les 2 causes principales de l'apparition de piqûres se situent au niveau de :

. l'élaboration, du fait de la présence d'hétérogénéités superficielles et plus spécialement, d'inclusions telles que celles de sulfure de manganèse,...

. la mise en oeuvre, du fait d'une contamination éventuelle par des particules ferreuses provenant d'outils en acier (Fig. 10)

III.2 Milieux et procédés.

- C'est toujours le procédé qui impose le choix du matériau. Aussi n'est-il pas surprenant d'observer ces phénomènes :

. côté utilités, par exemple, par de l'eau industrielle (Fig. 4)

. sous calorifuge (cas extrêmement fréquents)

- Dans les procédés chimiques, les milieux qui sont organiques et/ou aqueux sont le plus souvent complexes et évolutifs.

La plupart des phases aqueuses sont potentiellement dangereuses, surtout aux pH acides, car elles contiennent presque toujours les 2 espèces chimiques les plus redoutées, bien qu'à l'état de traces (quelques ppm) :

. oxygène dissous pour l'acier (Figs. 2-3)

. chlorure pour l'acier inoxydable (Figs. 4-8)

Si l'ion chlorure est effectivement l'ennemi principal des aciers inoxydables, les autres halogénures (fluorure et bromure) sont également redoutables (Figs. 7-9).

En ce qui concerne les phases organiques hydrophiles, leur agressivité dépend des conditions locales, tel que précisé au paragraphe II.1 (Fig. 5).

- La distinction entre procédés continus et discontinus peut se révéler importante

Ainsi, un atelier industriel qui avait pourtant été "pilote" pendant un an sans aucun problème (arrêt hebdomadaire avec lavage et rinçage), a-t-il été l'objet d'une corrosion spectaculaire lors du premier arrêt annuel (Fig. 6). L'explication réside dans la possibilité de reconstitution périodique du film passif grâce aux lavages et aux rinçages effectués dans le cas du pilote.

- Une attention particulière doit être apportée à tous les procédés à l'occasion des arrêts, pendant les phases transitoires, ou encore à l'issue d'une épreuve hydrostatique (Fig. 10) et après toute modification telle que la réalisation d'un circuit de recyclage (Fig. 14).

III.3 Conditions.

- *Température* : La corrosion par piqûres s'observe dès la température ambiante et, comme pour les autres modes d'attaque, ce paramètre est généralement un facteur aggravant.

- *Vitesse du fluide* : C'est un facteur important. L'absence de circulation du fluide (solutions stagnantes), qui favorise l'adsorption et la concentration des chlorures au niveau du film passif des aciers inoxydables, est extrêmement dangereuse pour ceux-ci. A l'inverse, une vitesse élevée supprime pratiquement tous les risques (mais il faudra être vigilant lors des arrêts).

- *Dépôts* : Qu'ils soient ponctuels ou filmogènes (Fig. 7 et 14), tous les dépôts sont particulièrement dangereux, car ils jouent le rôle de pièges à halogénures (chlorures et fluorures avec un facteur de concentration pouvant dépasser 100) et ils permettent une acidification locale du milieu (pH = 2).

- *Temps d'amorçage* : Ce temps peut varier, selon les milieux et les conditions (éventuellement locales), de quelques heures à plusieurs semaines.

Mais une fois le processus de corrosion amorcé, celui-ci va généralement s'auto-accélerer, comme cela a été montré par ailleurs.

IV. Moyens.

IV.1 Moyens d'études.

IV.1.1 Essais de laboratoire.

Bien qu'il soit parfois très difficile de reproduire au laboratoire certaines conditions industrielles, de tels essais sont, sinon nécessaires, du moins très souhaitables

Deux types d'essais sont couramment pratiqués :

- *les essais d'immersion* : dans le cas de la corrosion par piqûres, la perte de masse est presque toujours sans signification. Il reste alors l'examen visuel qui ne permet malheureusement qu'une appréciation qualitative.

- *les essais électrochimiques* : ils apportent davantage d'informations et permettent d'étudier très rapidement l'influence de certains paramètres (concentration, température, impuretés, ...). Il en ressort finalement et presque exclusivement un classement de matériaux.

En conclusion, il est possible de dire que, pour un matériau donné, ces essais permettent d'apprécier de façon plus ou moins précise le risque encouru mais n'apportent malheureusement que très peu de données sur l'estimation de la durée de vie de l'équipement correspondant.

IV.1.2 Essais in-situ.

L'installation d'éprouvettes in-situ est intéressante (milieu réel), mais présente un certain nombre de limitations :

- . choix de l'emplacement des éprouvettes plus ou moins imposé (disponibilité) par rapport à l'ensemble de l'équipement concerné.

- . niveau de contraintes internes très différent entre celui d'une éprouvette (même avec soudure) et celui d'une partie d'appareil chaudronné.

- . température parfois très différente entre celle d'une éprouvette disposée dans le fluide et celle de la paroi de certains équipements (échangeurs,...).

En conclusion, l'extrapolation en durée de vie est particulièrement délicate.

IV.2 Moyens de prévention.

IV.2.1 Actions sur le matériau.

- . changement de matériau : choix d'une nuance à très basse teneur en inclusions ou d'une nuance plus alliée (super-austénitique, super-duplex), passage aux hastelloys ou aux métaux exotiques
- . obtention d'un bon état de surface : réalisation d'un traitement de décapage suivi de passivation

IV.2.2 Actions sur le milieu et le procédé.

- . Elimination, quand cela est possible, de l'espèce chimique dangereuse: dans le cas des chaudières en acier, l'ajout d'hydrazine permet la réduction de l'oxygène dissous.
- . Etablissement de procédures de lavage lors des arrêts, en particulier dans le cas des procédés discontinus.
- . Réalisation de purges pour maintenir les impuretés à un niveau acceptable.

IV.2.3 Actions sur les conditions.

- . Enlèvement périodique des dépôts
- . Limitation de la durée de tout phénomène de stagnation
- . Diminution éventuelle de la température

V. Conclusion.

Un peu moins redoutable et redoutée que la corrosion sous contrainte, mais sensiblement aussi fréquente et dangereuse, la corrosion par piqûres est un mode de corrosion localisée qui affecte tout particulièrement les aciers inoxydables, matériaux les plus utilisés dans l'industrie chimique.

Les facteurs qui influent sur ce phénomène sont si nombreux et si complexes qu'il est pratiquement impossible d'analyser, avec précision et de façon quantitative, les risques réellement encourus et, par conséquent, d'obtenir une estimation de la durée de vie des équipements concernés.

Le meilleur moyen de combattre la corrosion par piqûres réside, à notre avis, dans un certain nombre d'actions de prévention qui relèvent d'une bonne connaissance du phénomène ainsi que de celle des différentes étapes du procédé envisagé.

L'auteur tient à remercier M.M. Achard, Courtois, Eichner, Rothea et Scarabella pour leurs contributions respectives à la matière de ce chapitre.

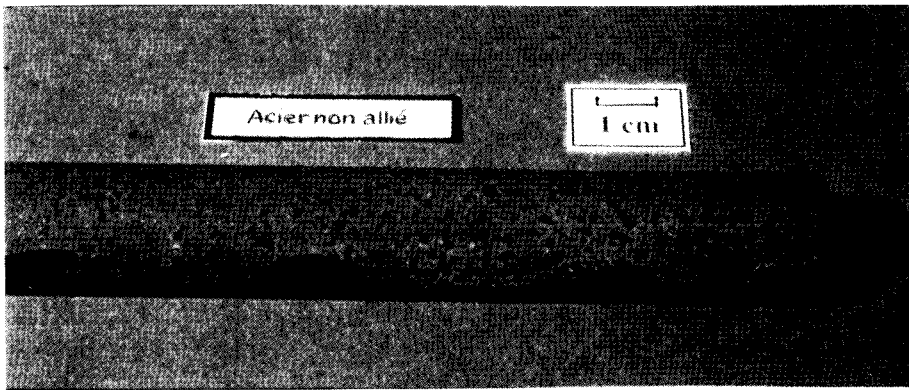


Figure 2. **Matériau:** Acier non allié - **Matériel :** Tube d'échangeur (19,05 - 2,11)- **Milieu :** Côté interne : alcool agricole à 155°C sous 10 bars (condensation) ; Côté externe : eau adoucie → vapeur 2,5 bars à 127 °C - **Observations :** Piqûres sous un film de polymères brun-rouge contenant des chlorures.

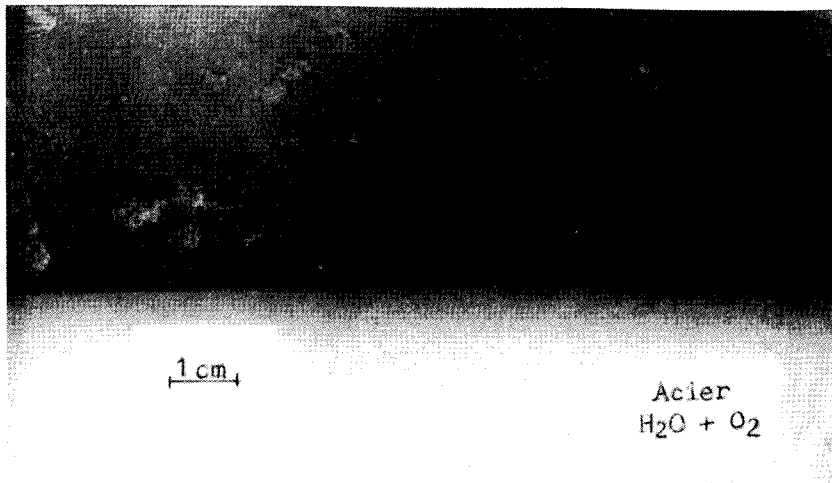


Figure 3. **Matériau :** Acier Acier A 42 - **Matériel :** Tube de chaudière - **Milieu :** Eau chaude contenant des traces d'oxygène dissous - **Observations :** Piqûres grosses et rondes

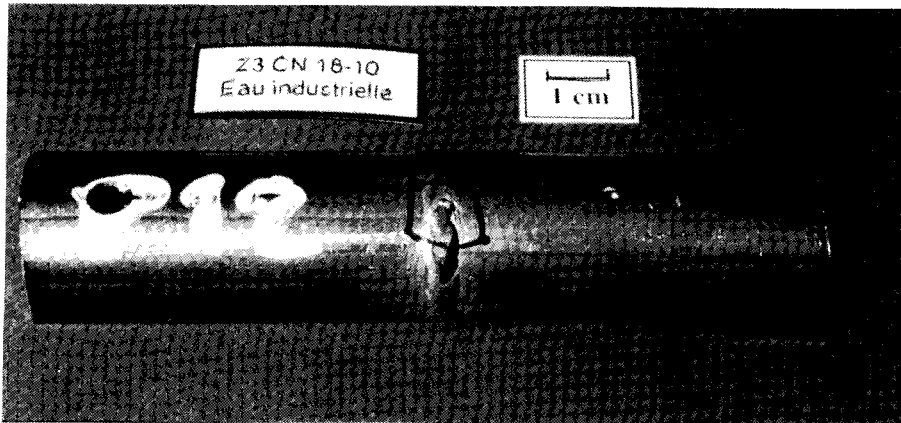


Figure 4. **Matériau** : Z3CN18-10 - **Matériel** : Serpentin de refroidissement - **Milieu** : Côté externe : HNO_3 20 % à 25°C ; Côté interne : eau industrielle (15 \rightarrow 25°C) contenant des traces de chlorures (20 ppm) - **Observations** : Piqûres sur le cordon de soudure, amorcées côté eau.

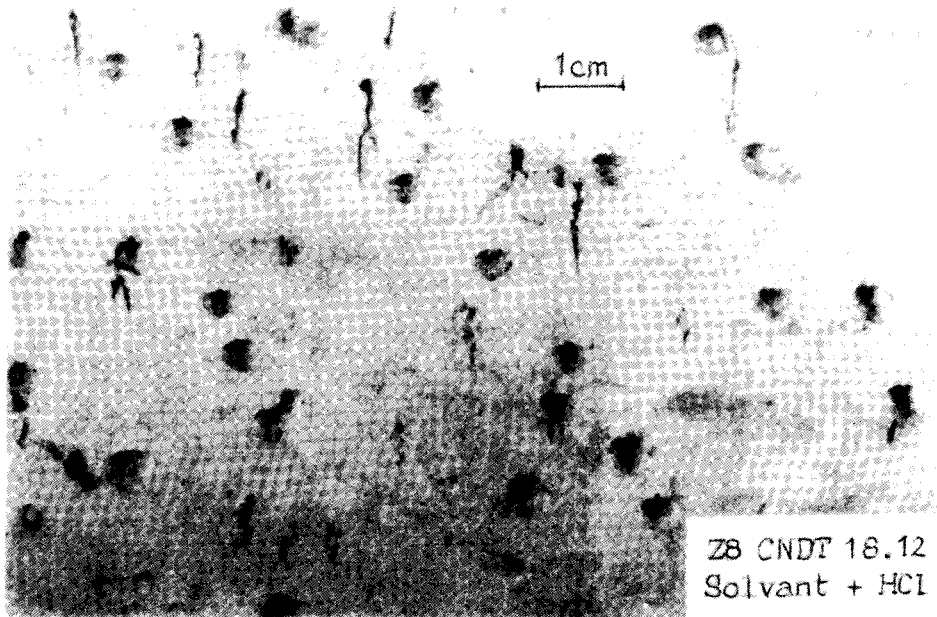


Figure 5. **Matériau** : Z8 CNDT 18.12 Solvant + HCl - **Matériel** : Réacteur (fond conique) - **Milieu** : Produit organique chloré contenant des traces de H_2O et HCl à 80°C - **Observations** : Piqûres grosses et rondes et "larmes" (FeCl_3).

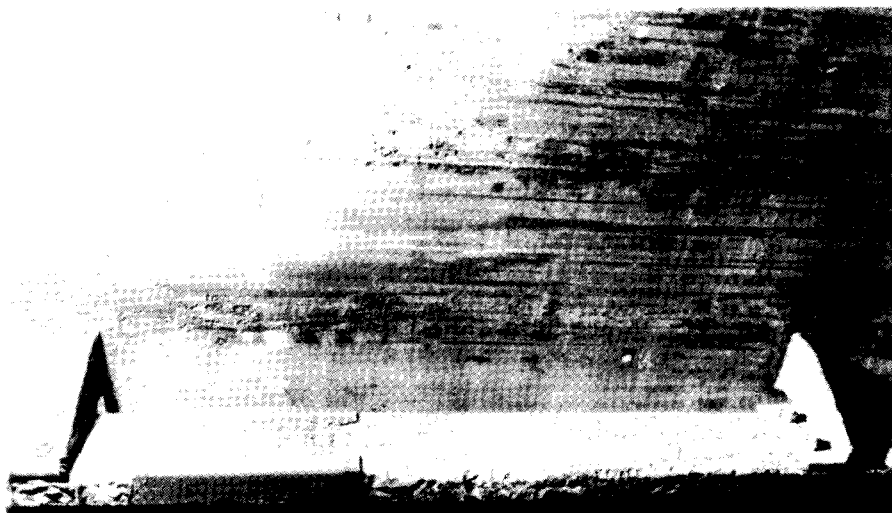


Figure 6. **Matériau** : Z6CNDT 17-12 - **Matériel** : Réacteur de 20 mètres cubes - **Milieu** : Phénol contenant des traces de H_2O et $HClO_4$ (0,1 % à $90^\circ C$) - **Observations** : Piqûres sur la totalité du réacteur ainsi que sur les contre-pales.

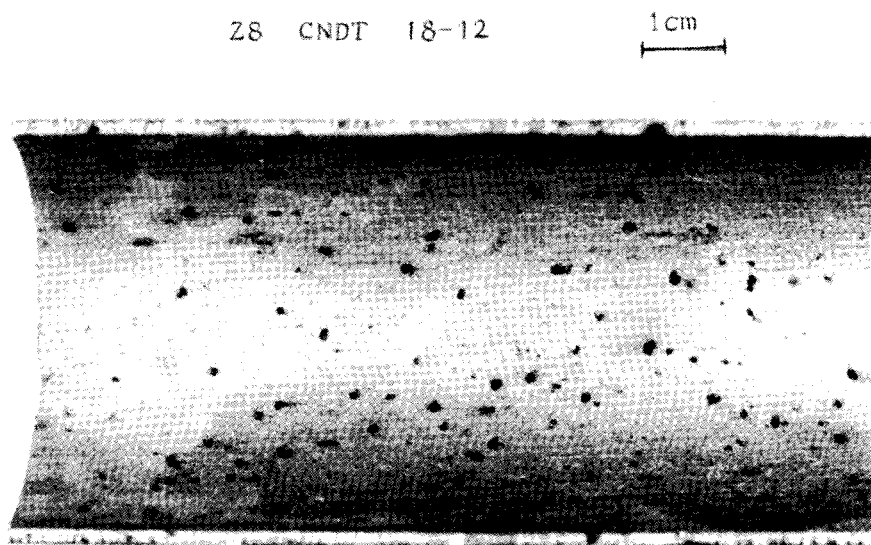


Figure 7. **Matériau** : Z8 CNDT 18.12 - **Matériel** : Élément de tuyauterie (DN 50) - **Milieu** : Acide phosphorique (45 % P_2O_5) avec H_2SO_4 (2,5 %) et des traces de F-(0,2 %) à $50^\circ C$ - **Observations** : Multitude de petites piqûres sous un dépôt brun (0,1 mm).



Figure 8. **Matériau:** Z6CNDT 17-12 - **Matériel:** Élément de tuyauterie (DN 50) - **Milieu:** Solution de NaCl 12 % à pH 3 et à 80 °C. Pilote discontinu - **Observations:** Présence de 2 grosses piqûres vraisemblablement initiées pendant les arrêts..

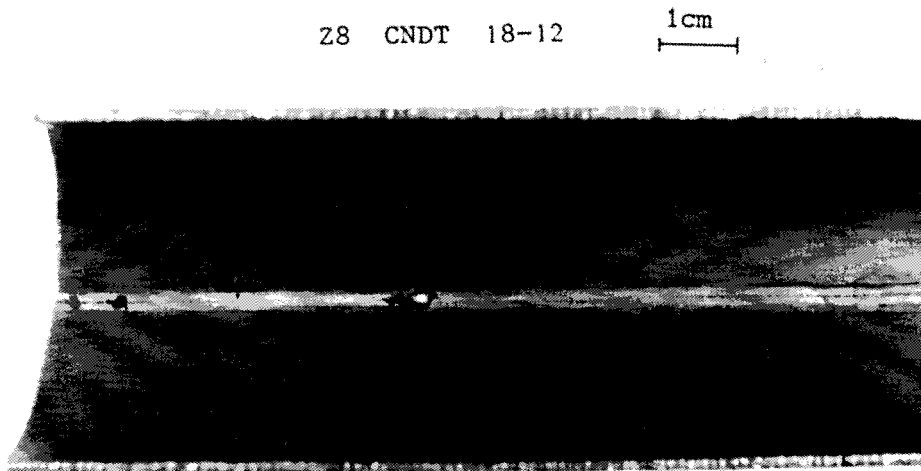


Figure 9. **Matériau:** Z8 CNDT 18.12 - **Matériel:** Élément de tuyauterie "récupéré" (DN 40)- **Milieu:** Solution aqueuse contenant des sulfates (100 g/l) et des bromures (50 g/l) à pH 3 et à 40 °C- **Observations:** Piqûres sur le cordon de soudure après 4 heures de fonctionnement (cf. histoire antérieure du tube)

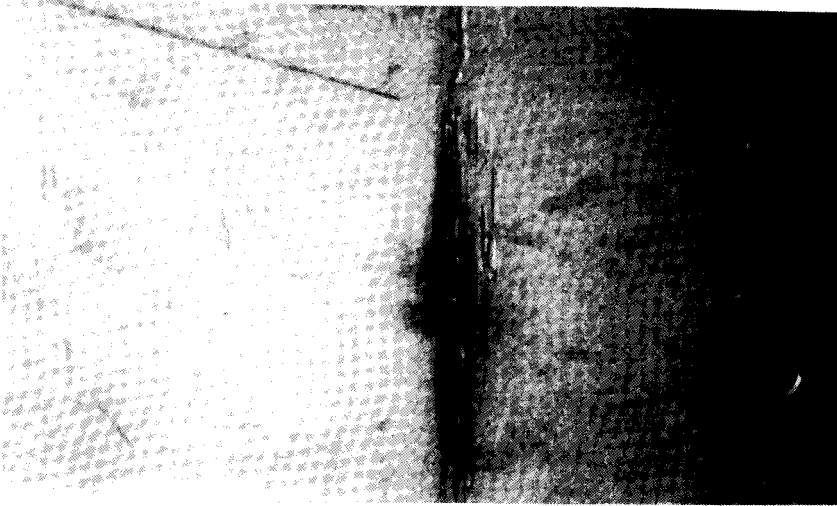


Figure 10. **Matériau** : Z6 CNDT 17-12 - **Matériel** : Réacteur de 1,5 mètres cubes - **Milieu** : Eau industrielle (épreuve)- **Observations** : Contamination par des particules d'acier (outil) à l'issue de l'épreuve hydraulique.

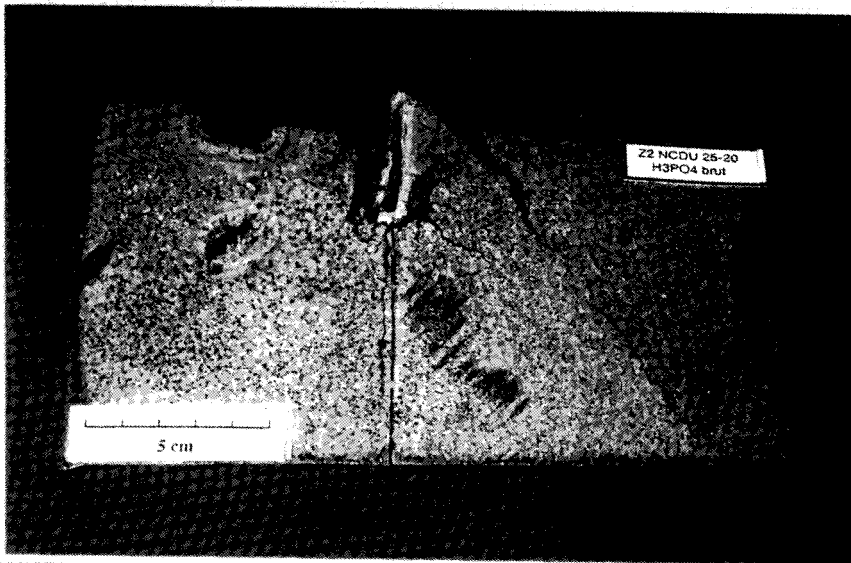


Figure 11. **Matériau** : Z2 NCDU 25-20 - **Matériel** : Elément de filtre- **Milieu** : Acide phosphorique brut contenant des traces de fluorures et chlorures à 80 °C- **Observations** : Multitude de petites piqûres et présence de fissures de corrosion sous contrainte.

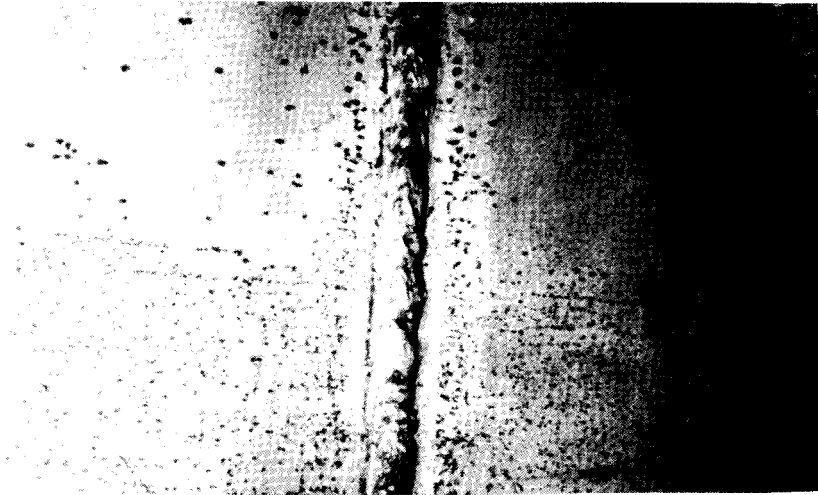


Figure 12. **Matériau:** Cronifer 19.25 hMo (VDM)- **Matériel :** Cuve de stockage-
Milieu : Produit organique nitré contenant des traces de H₂O (0,3 %) et Cl⁻ (0,1 %) à T = 100 °C - **Observations :** Multitude de piqûres surtout dans la ZAT..

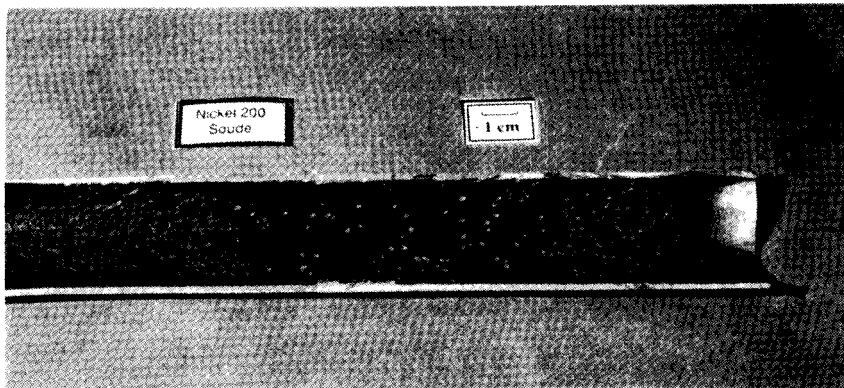


Figure 13. **Matériau :** Nickel 200 - **Matériel :** Tube de concentrateur- **Milieu :** Solution de Soude 30-50 % contenant des cristaux de NaCl à 170 °C- **Observations :** Nombreuses piqûres rondes.

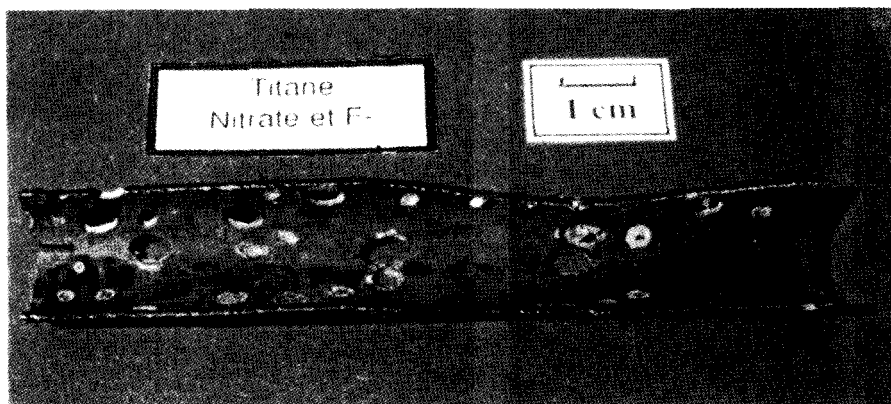


Figure 14. **Matériau:** Titane grande 2- **Matériel :** Tube de concentrateur - **Milieu :** Solution de nitrate d'ammonium (108 à 770 g:l) avec des traces de fluorures entre 75 et 110 °C - **Observations :** "Enormes" piqûres sous dépôt avec enrichissement en fluorures (0,3 %).

Exemples de méthodologie d'expertise. B : cas rencontrés dans les centrales nucléaires.

J.M. Gras

I. Introduction.

La production d'électricité en France est assurée pour environ 75 % par les centrales nucléaires à eau sous pression (Fig. 1). A la conception, les composants de ces centrales sont choisis avec soin en fonction des conditions de service auxquelles ils sont destinés et, en exploitation, ils sont suivis avec grande attention. En effet, les dégradations du matériel peuvent entraîner des indisponibilités coûteuses ou, ce qui est un souci primordial pour EDF, des risques vis-à-vis de la Sûreté.

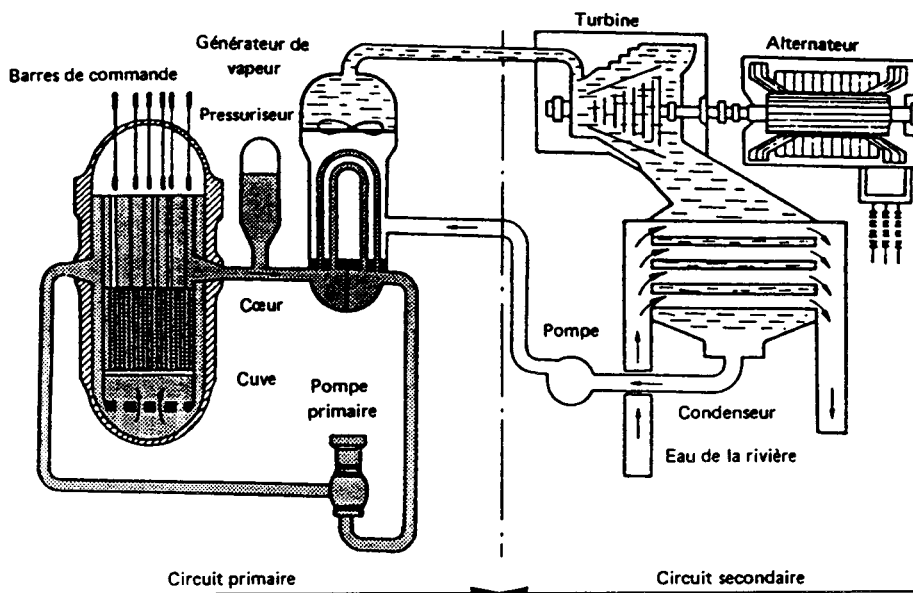


Figure 1. Schéma de principe d'une centrale avec réacteur à eau sous pression (REP)

Malgré les précautions prises et des exigences de qualité particulièrement sévères, l'expérience montre que la corrosion est le phénomène prépondérant à l'origine des dégradations du matériel. La corrosion sous contrainte est certainement la cause la plus importante des problèmes rencontrés dans la pratique de l'exploitation des centrales nucléaires [1] ; mais d'autres formes de corrosion localisée peuvent également se produire, soit que les facteurs conduisant à un comportement non prévu du matériau sélectionné aient été sous-estimés, soit du fait de la formation inattendue d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau choisi, soit encore par suite d'une opération dont les conséquences n'avaient pas été correctement prises en compte.

On se propose d'illustrer ces situations en décrivant quelques cas de corrosion localisée rencontrés en service, ou lors d'interventions indépendantes de l'exploitation normale des matériels. Au travers de la diversité des cas considérés et de la variété des mécanismes de corrosion impliqués, on tentera de montrer la démarche de l'homme des matériaux face aux problèmes qui lui sont soumis. L'accent sera mis sur les modes d'endommagement génériques les plus courants pour les matériels des centrales nucléaires que sont, en dehors de la corrosion sous contrainte, la corrosion inter cristalline et la corrosion par piqûres. Deux autres formes de corrosion localisée seront également évoquées, la corrosion galvanique et la corrosion-érosion, pour montrer que la logique de l'expertise n'est pas seulement d'analyser un incident et de définir son remède, mais aussi, par des études approfondies, de bien connaître les phénomènes mis en cause et de prévoir les corrosions susceptibles de se manifester sur les matériels.

II. Corrosion inter cristalline.

La corrosion inter cristalline la plus fréquente affecte les alliages inoxydables austénitiques à l'état sensibilisé. Le mécanisme de cette corrosion est bien connu et des remèdes appropriés ont été proposés depuis longtemps (choix de nuances ou de traitements thermiques adaptés). Cependant, les prescriptions d'utilisation qui devraient permettre d'éviter ce risque de corrosion localisée ne sont pas toujours respectées. Le phénomène intéresse surtout les aciers inoxydables de la famille 18Cr-10Ni à forte teneur en carbone. De nombreux incidents de ce type ont été décrits ailleurs ; on présentera néanmoins trois cas assez représentatifs du contexte dans lequel ils sont souvent rencontrés.

II.1 Cas de sensibilisation des aciers inoxydables 18-10.

Le premier cas concerne des assemblages combustibles (Fig. 2) de fabrication américaine. Après trois cycles d'irradiation en réacteur, ces assemblages ont été stockés pendant un an en piscine de désactivation, comme le prévoient les procédures, avant leur transfert à l'usine de retraitement de La Hague. Au cours du transfert, lors du levage, l'embout supérieur de plusieurs assemblages s'est rompu. L'origine des incidents a été attribuée sans ambiguïté à une corrosion inter cristalline de manchons en acier AISI 304 qui, au cours de la fabrication, avaient subi un maintien de 5 h à 760°C puis un maintien de 1 h à 650°C [2]. Le milieu primaire des réacteurs à eau sous pression (REP) (eau lithiée boriquée hydrogénée) n'avait pas eu d'influence sur la tenue de l'acier sensibilisé ; en revanche, le séjour prolongé, à

température proche de l'ambiante, dans l'eau non désaérée et légèrement acide de la piscine de stockage avait suffi pour provoquer une corrosion inter cristalline sur toute l'épaisseur des manchons (Fig. 3).

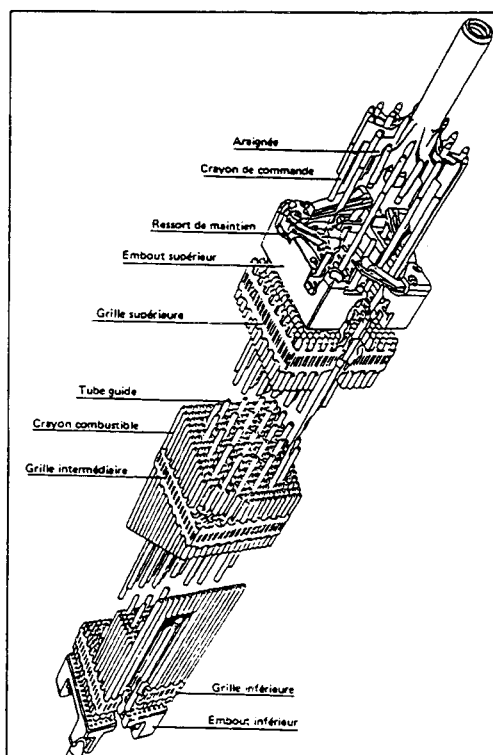


Figure 2. Assemblage combustible de réacteur à eau sous pression ; document Framatome

Un cas fréquent de corrosion inter cristalline provoquée par la précipitation de carbures de chrome concerne les assemblages soudés en acier 18-10. Les zones affectées thermiquement voisines de la soudure portées pendant l'opération de soudage à des températures comprises entre 400 et 800°C subissent dans les milieux oxydants une corrosion inter cristalline pouvant conduire à la désagrégation du métal. Cet effet du soudage sur la structure du métal peut d'ailleurs être aggravé si la température de service de la soudure est suffisamment élevée pour accentuer la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains. La corrosion ne se produit généralement pas dans les conditions normales de service de l'assemblage soudé, mais plus souvent dans des milieux non prévus initialement (milieux rencontrés incidemment lors du stockage en atmosphères industrielles, solutions de décapage).

Des incidents plus ou moins dramatiques de ce type ont été rencontrés dans la plupart des industries. Comme exemple, on peut mentionner le cas d'un échangeur de chaleur de réacteur surgénérateur en acier 18Cr-10Ni à 0,06 % C qui, après un séjour de longue durée dans le sodium à environ 500°C, fut décapé en milieu sulfurique : l'opération provoqua une forte corrosion inter cristalline des soudures de l'appareil [3].



Figure 3. Corrosion d'un manchon d'assemblage combustible en acier AISI 304 L après stockage en piscine de désactivation [2].

Pour de tels incidents, l'expertise se borne à vérifier la cause de la corrosion (sensibilisation du matériau, utilisation d'un milieu oxydant). Les mesures correctives étant connues, elle n'exige pas nécessairement d'autres développements. Ici, le remède pratique le plus simple consiste à recommander l'emploi d'aciers à basse teneur en carbone. Pour les aciers 18Cr-10Ni ou 17Cr-12Ni-Mo, une teneur en carbone inférieure à 0,030 % élimine, en principe, tout risque de corrosion intergranulaire pour les structures employées à moins de 400°C. On peut d'ailleurs rappeler à ce sujet que la filière des réacteurs à eau bouillante a connu dans le passé de graves problèmes de corrosion intergranulaire sous contrainte dus à l'utilisation d'aciers de type AISI 304 sensibilisés dans l'eau pure contenant de l'oxygène dissous (50-100 ppb). Ces réacteurs sont désormais construits en acier inoxydable à bas carbone et de l'hydrogène est ajouté au fluide caloporteur pour le rendre réducteur.

Il est arrivé cependant que l'utilisation d'aciers 18-10 à bas carbone conduise à l'apparition d'une corrosion intergranulaire, due, dans la plupart des cas, à une contamination superficielle des pièces. Ce type d'incident a été observé sur les tubes-guides d'un assemblage combustible (Fig. 2) : les tubes en acier AISI 304L avaient été hypertrempés sans dégraissage préalable, ce qui avait conduit à une carburation et à une précipitation intergranulaire de carbure de chrome sur une profondeur de 50 µm. Il arrive souvent que des carburations de ce genre, suivies de décapes en solution

nitrofluorhydrique, donnent des pénétrations intergranulaires sur des aciers normalement à bas carbone.

Parfois, l'expertise proprement dite doit se prolonger par des études approfondies. C'est dans ce contexte, par exemple, pour le choix du matériau de cuve du surgénérateur Super-Phénix, qu'ont été entreprises par EDF et par le CEA des études sur l'acier 17Cr-12Ni-Mo à très bas carbone et à azote contrôlé, de façon à compenser la baisse des caractéristiques mécaniques due à la limitation de la teneur en carbone par un ajustement approprié de la teneur en azote.

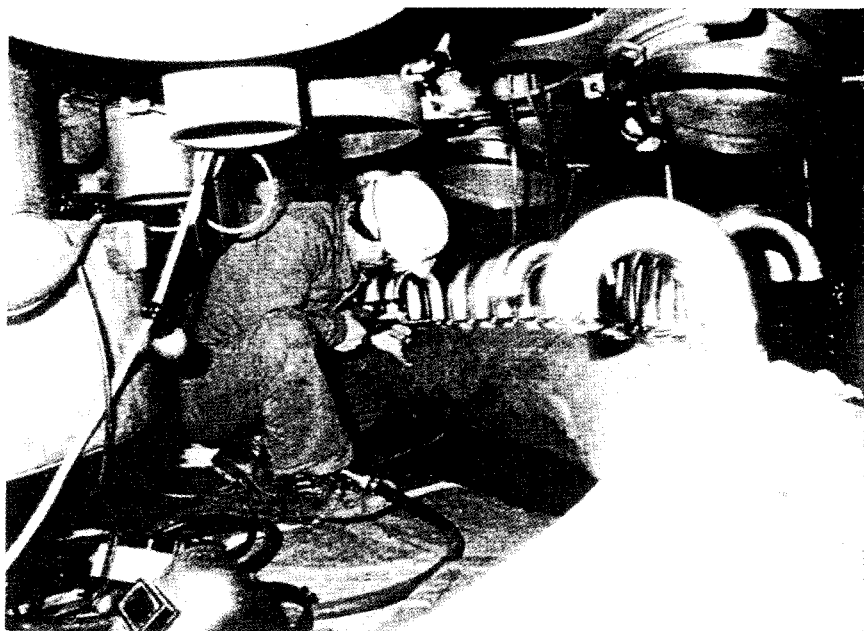


Figure 4. Raccordement sur le chantier des parties inférieure et supérieure d'un générateur de vapeur. Remarquer les tubes en J soudés au tore d'alimentation en eau. Cliché Buttin.

II.2 Cas de sensibilisation de l'alliage 600.

Un autre cas de corrosion intergranulaire, un peu analogue dans l'analyse qui en a été faite, a été rencontré sur des tubes de répartition de l'eau alimentaire dans les générateurs de vapeur ("J-tubes", Fig. 4), lors de leur réception. Ces tubes sont fabriqués en alliage 600 et contiennent en général une teneur en carbone assez élevée ($\leq 0,080\%$). Un traitement thermique inadéquat peut provoquer une sensibilisation du matériau à la corrosion intergranulaire (Fig. 5). De fait, sur la fourniture incriminée, les tubes avaient subi, après cintrage, un traitement thermique à 715°C de durée insuffisante et s'étaient ensuite corrodés, en partie droite, lors d'un traitement de décapage en milieu nitrofluorhydrique ; la partie cintrée des tubes, quant à elle, n'était pas affectée par la corrosion. Un tel incident met encore en évidence la double retombée que peut avoir l'expertise : elle propose un remède en confirmant le bien-fondé du traitement thermique préconisé par la spécification ($\geq 12\text{ h à }715^{\circ}\text{C}$) ; de façon complémentaire, elle pose la question de connaître précisément l'influence de

l'écroissage créé par le cintrage sur la sensibilisation de l'alliage 600. Débordant le cadre initial de l'expertise, des essais de laboratoire ont donc été entrepris pour établir les limites du domaine de sensibilisation du matériau écroui et expliquer pourquoi celui-ci peut se sensibiliser et se désensibiliser plus rapidement que le matériau non écroui [4]. La portée d'une telle étude peut évidemment déborder le contexte dans lequel elle a été entreprise.

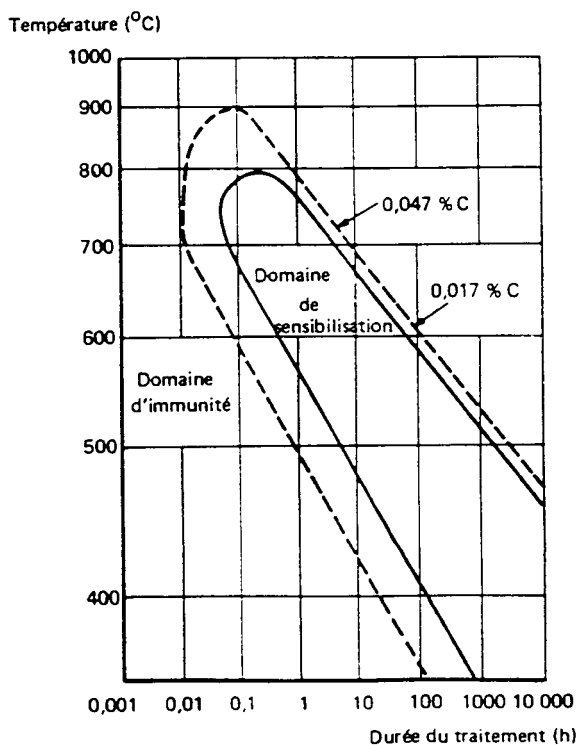


Figure 5. Diagramme de sensibilisation de l'alliage 600 pour différentes teneurs en carbone

III. Corrosion par piqûres.

La corrosion par piqûres est un phénomène que l'on rencontre rarement, en service, sur les matériels des circuits primaire et secondaire des REP (Fig. 1). Le conditionnement des milieux correspondants ("eaux" réductrices légèrement alcalines, absence d'halogénures) permet quasiment d'éviter ce risque. En revanche, des problèmes ont souvent été rencontrés lors de la réception des matériels, à la suite de contaminations accidentelles, et sur les canalisations en acier inoxydable véhiculant de l'eau brute.

III.1 Contamination par des composés soufrés.

Le premier exemple de ce type concerne des tubes de générateurs de vapeur en alliage 600 sur lesquels, à plusieurs reprises, en cours de montage, des piqûres ont été observées, l'expertise concluant presque systématiquement à la présence de traces de soufre et de traces de chlorure dans ces piqûres [5], une étude de laboratoire a été entreprise pour déterminer l'influence de condensations de SO_2 sur le comportement de l'alliage. Sur la base des propriétés de l'acide sulfureux, on a pu identifier un premier domaine de faibles concentrations en SO_2 total où le pH est assez élevé pour que l'alliage reste passif, puis un domaine où l'ion HSO_3^- est prédominant par rapport au SO_2 moléculaire et où la passivité de l'alliage disparaît, puis un troisième domaine de passivité par adsorption de type moléculaire. Le diagramme de la figure 6 représente, en fonction des concentrations totales en SO_2 et en H_2SO_4 , les conditions favorables à la passivation, à la corrosion par piqûres et à la corrosion généralisée de l'alliage [6]. Là encore, on voit que l'examen d'un problème particulier peut engendrer une étude à caractère un peu fondamental, qui éclaire un phénomène pratique relativement général.

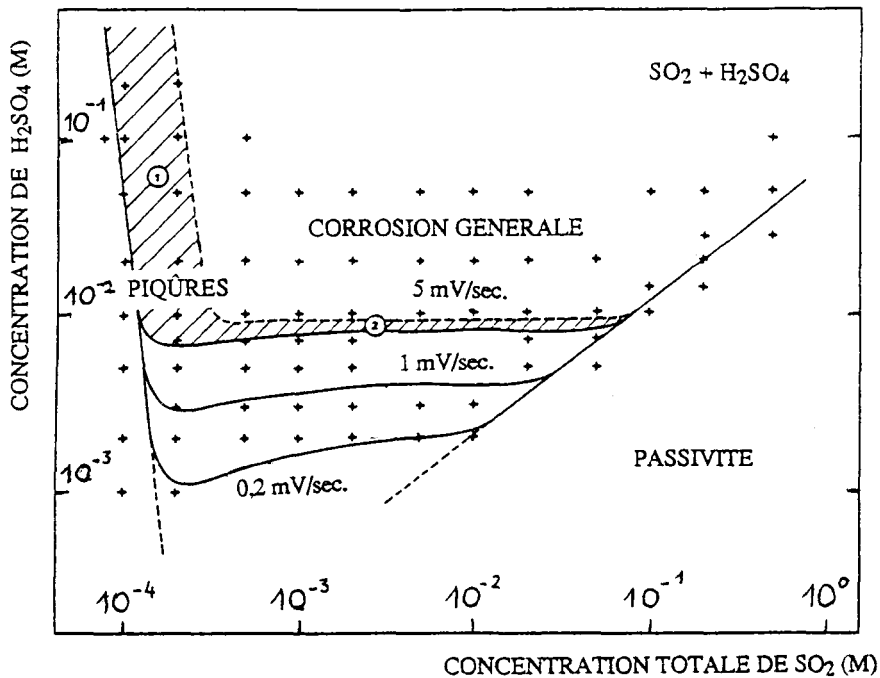


Figure 6. Diagramme de corrosion de l'alliage 600 en fonction des concentrations totales en SO_2 et en H_2SO_4 [6].

III.2 Circuits d'eau brute en acier inoxydable.

Le second exemple concerne les corrosions par piqûres ou cavernes qui ont été observées sur des circuits en acier inoxydable AISI 304L véhiculant de l'eau brute (condenseurs de certaines centrales refroidies à l'eau de rivière, circuits incendie...). La corrosion apparaît avec une cinétique assez rapide, là où l'écoulement est faible, presque stagnant.



Figure 7. Piqûres observées sur les tuyauteries en acier AISI 304 L du circuit incendie de la centrale de Cattenom [8].

De telles corrosions ont été observées ces dernières années sur des tuyauteries du circuit incendie de la centrale de Cattenom. Ces tuyauteries sont normalement conditionnées en eau déminéralisée phosphatée (pH 11,5), mais cette eau, consommée de façon anarchique, fut remplacée par de l'eau de la Moselle. Des piqûres présentant une entrée de petite taille et formant de grosses cavités dans le métal (Fig. 7) apparurent alors, le plus souvent au voisinage de soudures ou dans le métal fondu [8]. Certains auteurs considèrent que ce type de morphologie des piqûres est l'indice d'une corrosion bactérienne. Nous l'avons observé sur des aciers 18-10 dans des milieux exempts de toute activité bactérienne, par exemple sur des tubes de pompe à chaleur exposés à un fluide frigorigène légèrement contaminé en acide [7]. Elles ont d'abord été attribuées à la présence de fluorures laissés sur place par les produits utilisés pour décaper les soudures. Cependant, les précautions de soudage utilisées pour la fabrication d'un nouveau circuit n'ayant pas empêché le percement de la

tuyauterie, l'expertise a conduit à formuler de nouvelles hypothèses, sans que l'on puisse trancher : une forte présence d'ions chlorure dans l'eau (la teneur en Cl^- de l'eau de Moselle peut atteindre 400 ppm), l'accélération d'une corrosion par piqûres "normale" par un phénomène bactérien. De l'exactitude du diagnostic dépendent les moyens de prévention et de contrôle qui peuvent être utilisés : traitement de l'eau, changement d'acier, construction de ces circuits en matériau composite...

Quoi qu'il en soit, on constate avec cet exemple que la pertinence de l'expertise (analyse et remède) peut dépendre d'une étude complémentaire de compréhension. Ici, il ne s'agit pas de mieux comprendre les bases scientifiques d'un phénomène correctement identifié, mais de déterminer avec certitude les causes du dommage. Dans ce but, EDF a lancé récemment des essais à caractère technologique sur deux boucles identiques et indépendantes en acier AISI 304 L, l'une contenant de l'eau brute de la Moselle, l'autre la même eau stérilisée. Les résultats définitifs de ces essais ne sont pas encore connus...

IV. Corrosion galvanique.

L'expertise métallurgique ne s'applique pas seulement aux matériels accidentés. Il peut aussi s'agir de répondre aux questions des ingénieurs et techniciens chargés de la conception, de l'exploitation et de la maintenance des centrales.

L'acier faiblement allié au Mn-Ni-Mo des tubulures de cuve des REP est recouvert par soudage d'un revêtement en acier inoxydable austénitique destiné à réduire la corrosion généralisée et le relâchement de produits de corrosion dans le circuit primaire. Dans l'hypothèse où des défauts sous le revêtement de ces tubulures viendraient à se propager en service jusqu'à traverser l'épaisseur du revêtement, une réparation par meulage localisé, sans rechargement ultérieur, a été envisagée. L'acier au Mn-Ni-Mo serait alors soumis, outre à sa corrosion propre dans le milieu primaire, à une corrosion par couplage galvanique induite par la présence de l'acier inoxydable. Les mécanismes et l'importance de ces phénomènes peuvent par ailleurs être très différents suivant que le réacteur se trouve en fonctionnement à chaud ou en arrêt à froid.

Dans un cas comme celui-ci, il s'agit, indépendamment de tout incident, de prévenir un éventuel problème et de maîtriser le mieux possible les conséquences d'une réparation de façon à satisfaire les exigences de fiabilité et de sécurité qui s'appliquent à des matériels destinés à fonctionner pendant de très longues durées. Autrement dit, l'étude de laboratoire doit anticiper l'expertise potentielle.

Dans ce contexte, des études électrochimiques et des essais sur boucle ont été entrepris pour prévoir les risques de corrosion, d'une part, et vérifier ces prévisions, d'autre part [9]. Précisément, on a montré que, lors du fonctionnement à chaud, la vitesse de corrosion propre de l'acier ferritique était faible et que l'accroissement correspondant du relâchement des produits de corrosion représentait moins de 5 % de la quantité normalement relâchée. De plus, on a conclu que les problèmes de corrosion par couplage à 300°C ne sont pas à craindre dans le fluide primaire entre matériaux de nature différente. En revanche, lors des arrêts à froid du réacteur, il existe un risque potentiel de corrosion galvanique qui a été évalué, pour le cas le plus défavorable, à une perte de métal maximale de 2 mm pour la vie du réacteur. Cependant, la présence de la couche de magnétite formée à chaud diminue de façon

significative la vitesse de corrosion propre de l'acier au Mn-Ni-Mo ainsi que sa vitesse de corrosion par couplage. L'étude a permis enfin de préciser que la forme de l'affouillement influe de manière importante sur la morphologie de la corrosion [9].

Au demeurant, on notera qu'il n'a pas été nécessaire à ce jour d'appliquer ce mode de réparation sur les centrales françaises.

V. Corrosion-érosion.

Les dégradations dues à la corrosion-érosion des aciers au carbone dans les circuits secondaires des centrales REP sont nombreuses et sont responsables des principaux incidents rencontrés sur les matériels des postes d'eau. Elles ont concerné aussi les circuits eau-vapeur des centrales thermiques à flamme. L'évènement le plus dramatique a été la rupture d'une tuyauterie d'eau alimentaire qui s'est produite en 1986 sur la centrale américaine de Surry, et qui a fait prendre conscience aux exploitants étrangers de l'importance du phénomène.

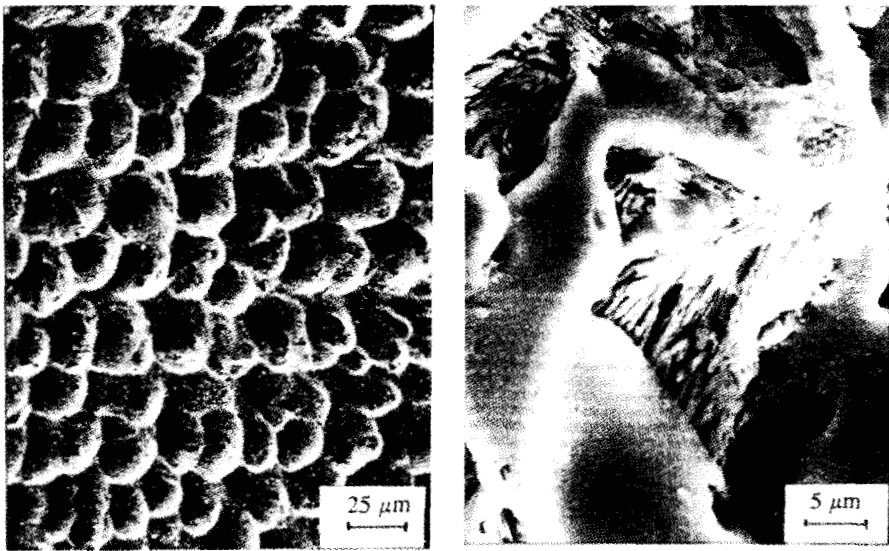


Figure 8. Aspect des surfaces affectées par de la corrosion-érosion. Clichés M. Bouchacourt.

La corrosion-érosion se manifeste, dans un domaine de température allant de 150 à 250°C, par une perte d'épaisseur pouvant atteindre plusieurs millimètres par an, d'où un risque important pour l'intégrité des circuits et la sécurité du personnel. La surface du composant affecté présente très souvent un faciès caractéristique en cupules (Fig. 8). La corrosion-érosion des aciers au carbone dans l'eau désoxygénée est un phénomène maintenant bien compris [10-11] mettant en jeu simultanément deux

mécanismes (Fig. 9) : un processus de corrosion pure du fer par une corrosion de type généralisé et la dissolution de la couche protectrice de magnétite par transfert de masse sous l'effet de conditions hydrauliques localement défavorables, notamment aux singularités des écoulements. En ce sens, le phénomène peut être considéré comme une corrosion de type localisé ; il se distingue de la corrosion "classique" du fer dans l'eau par le fait que la couche de magnétite, normalement protectrice, est mise en solution par l'eau en circulation. Les paramètres importants de la corrosion-érosion sont : d'une part, le pH et la pression partielle d'hydrogène, qui contrôlent la solubilité du fer, d'autre part, le coefficient de transfert de masse des ions fer de la surface vers la solution, qui contrôle la dissolution de la couche de magnétite, enfin la température et la composition chimique de l'acier (le chrome, même en faible teneur, renforce considérablement la passivité du fer).

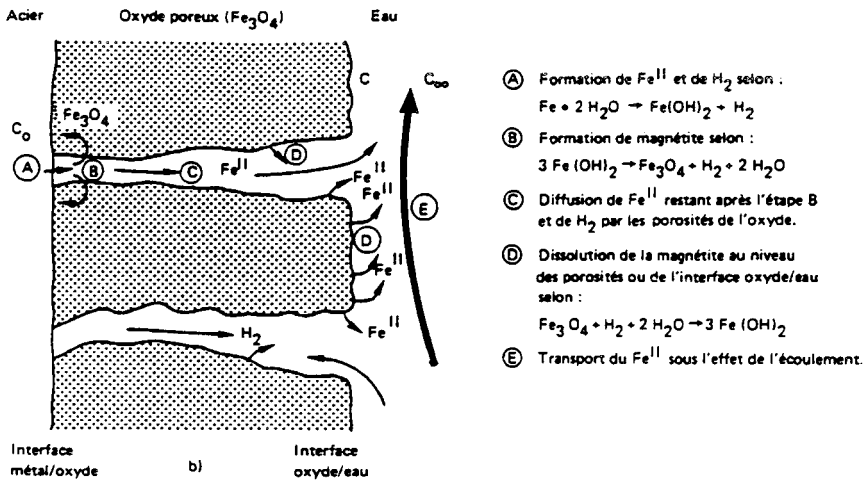


Figure 9. Etapes successives des mécanismes de la corrosion-érosion des aciers [11].

En appui aux multiples expertises effectuées sur les matériels des postes d'eau des centrales REP [12], et avant les graves incidents rencontrés sur des centrales étrangères, EDF a entrepris un vaste programme d'essais de laboratoire pour identifier les différents facteurs responsables des dégradations observées et mettre au point un modèle permettant de quantifier leur influence respective [13]. On ne détaillera pas l'ensemble des mesures prises pour protéger l'ensemble des tuyauteries de la corrosion-érosion (modification du conditionnement de l'eau, utilisation d'aciers contenant du chrome...), ni les études particulières réalisées pour étendre les formules de prévision des pertes d'épaisseur à des géométries complexes. Toute cette recherche-développement a permis d'élaborer des programmes de diagnostic prévisionnel, d'aide aux inspections et d'optimisation des modifications. Les producteurs d'électricité étrangers ont largement profité de l'expérience française.

VI. Conclusion.

Ces exemples montrent la diversité des cas de dégradation du matériel des centrales nucléaires par corrosion localisée. Les causes de ces dégradations sont multiples. Pour les composants des circuits primaire et secondaire, elles proviennent généralement de la contamination superficielle des pièces ou d'un choix de matériaux inadaptés aux conditions non nominales d'exploitation. C'est pour cette raison, par exemple, qu'EDF recommande le choix, parmi les aciers inoxydables austénitiques, de nuances à bas carbone de façon à réduire le risque de corrosion intercrystalline lors des opérations indépendantes de l'exploitation normale des matériels. Les problèmes rencontrés sur les circuits d'eau brute proviennent souvent de l'utilisation des matériels dans des conditions non prévues.

Moyen privilégié pour connaître la cause des incidents et en éviter le retour, l'expertise ne suffit pas toujours pour répondre complètement à un problème. Elle doit souvent s'appuyer sur des études approfondies, de façon à bien connaître les phénomènes mis en cause et à prévoir les corrosions susceptibles de se manifester sur les matériels.

Références.

- [1] Contribution of materials investigation to the resolution of problems encountered in PWR plants, Colloques Internationaux de Fontevraud, SFEN, (2-6 Septembre 1985) et (10-14 Septembre 1990).
- [2] CAMPANI M. et al., Rapport EDF-GDL D.5004/CPI/R.85.76, (Juillet 1985).
- [3] DONATI J.R., ZACHARIE G., Colloque Corrosion et anti-corrosion des assemblages soudés, Compiègne, (10-12 Octobre 1989).
- [4] NOEL D., Rapport EDF-EMA n° D 678, (Février 1989).
- [5] BERGE Ph., 26ème Séminaire CEFA organisé par le CEBELCOR, Bruxelles, (22 mars 1984).
- [6] BERGE Ph. et al., *J. of Electrochem. Soc.* 129, (1982) 2194.
- [7] GRAS J.M., Rapport EDF-EMA n° G 256, (Juillet 1986).
- [8] CALLE P. et al., Rapport EDF-GDL D.5002/CLE/R.88.0592, (Juin 1988).
- [9] NOEL D., Rapports EDF-EMA n° D-479, (Août 1980) et D-519, (Mai 1982).
- [10] BERGE Ph., KHAN F., *Mat. Techn.*, (Septembre-Octobre 1983) 224.
- [11] BOUCHACOURT M. et al., *Revue Générale Nucléaire*, n°6, (1989) 423.
- [12] MOUSSET P., L'expertise métallurgique appliquée aux centrales thermiques, éd. Kirk, (1990).
- [13] BOUCHACOURT M., GUERRAND B., dans 8ème Congrès Européen de Corrosion, Nice, (19-21 Novembre 1985).

La normalisation dans le domaine de la corrosion et de la protection contre la corrosion des métaux et alliages.

Y. Lefrancier et C. Cabrillac

I. Introduction.

Nous ne commencerons pas cet exposé en définissant de façon générale ce qu'est la Normalisation ; par contre nous essaierons d'en donner une définition spécifique dans le domaine objet de cette présentation.

La normalisation dans le domaine de l'anticorrosion, c'est d'abord l'analyse des phénomènes de corrosion, leur mesure, selon des méthodes fiables et reproductibles et, en conséquence, la définition des solutions techniques permettant de réduire la dégradation du matériau, et donc d'augmenter la durée de vie, la durabilité, du produit acheté.

Il ressort de cette définition un champ d'action extrêmement vaste, puisqu'il recouvre tous les secteurs d'activité d'un pays ; il commence aux recherches nécessaires pour approcher les mécanismes et va jusqu'à chaque produit pour lui apporter des solutions appropriées. On peut dire que c'est un *secteur doublement horizontal*, par :

- l'analyse des mécanismes
- l'adéquation, par des essais, de solutions à des secteurs d'activités donnés

Il interviendra aussi dans la conception et la définition de certains produits ou de certaines techniques.

L'énoncé de ces ambitions nous conduit à analyser les relations entre la corrosion, la recherche, la normalisation, avec l'innovation et le développement.

Il ne doit plus y avoir opposition entre normalisation et innovation. En particulier, la *nouvelle approche*, qui définit pour *l'Europe* les normes performantielles à mettre en place, devrait permettre de faire de la norme un instrument d'innovation et de développement.

La normalisation, dans ce secteur, ce sera d'abord la mise au point d'essais (Annexe 1)

La liste des essais faisant appel à des méthodes en chimie, électrochimie, est particulièrement longue. La complexité de cette situation est aggravée par le fait que les spécialistes de la corrosion souhaitent tous des méthodes spécifiques d'essais et

de contrôle. De ce point de vue, les méthodes visant à apprécier la permanence à la fonction d'un matériau dans le temps (c'est-à-dire sa *durabilité*) ont été dans certains secteurs, bien abordées. Il convient sans doute d'étendre les études, et donc la recherche, à la fois dans le secteur fondamental des mécanismes et dans celui, technologique cette fois, de mise au point de protections.

Le secteur dit fondamental, ou académique, est lié à des disciplines très variées, qui, outre la chimie et l'électrochimie traditionnelle, concernent par exemple :

- la biologie (cas de la corrosion en eau de mer)
- la corrosion à haute température (corrosion dans les systèmes énergétiques et traitements thermodynamiques)
- l'informatique (mise en place des systèmes-experts)
- la mécanique des fluides (corrosion - érosion - cavitation).

A la variété des disciplines auxquelles il est fait appel dans toutes les études de corrosion, s'ajoute la très grande variété des domaines d'applications industrielles. En conséquence, nous verrons que cette situation oblige à établir de complexes moyens de liaison entre les différentes instances normalisatrices.

Enfin, comment accepter de bloquer, dans ces secteurs fondamentaux, l'état des connaissances par une norme ? Ce n'est pas acceptable.

Il faudra donc lier ces documents à *deux notions* :

- Recherche prénormative
- Normes évolutives

La *recherche prénormative* permettra d'accompagner la norme par ses bases scientifiques nécessaires. Elle constituera une partie de la veille normative indispensable.

La *norme évolutive* permettra, quant à elle, de fixer les ambitions de la norme, quitte à faire d'abord une norme expérimentale (ENV), ce qui obligera *de facto* de la réviser dans un délai de trois ans. Elle pourra définir, dès le départ, des seuils à atteindre avec un calendrier de l'évolution de la norme, en fonction de l'avancement des travaux de recherche.

Avant de définir, dans la normalisation des produits, un système particulier de protection (par revêtement organique, métallique, par inhibiteur, ou par protection active, etc ...), la préoccupation première doit consister à définir des *méthodes performantielles* pour apprécier le degré d'efficacité du système choisi.

Force est de reconnaître qu'ici, nous abordons une sérieuse difficulté. C'est un secteur clé, qui assure la fonction entre les mécanismes analysés en recherche, et les solutions techniques originales apportées par l'industrie. Il faut donc définir *des essais* dont l'expression des résultats *s'exprime numériquement* et non d'une manière qualitative, comme c'est trop souvent le cas actuellement. Il faudra *quantifier* et définir, pour chaque usage, des seuils.

La *répétabilité* et la *reproductibilité* seront à l'évidence les caractéristiques essentielles de ces méthodes, même si, au-delà de ces notions, on recherche celle de la *représentativité*, plus complexe à atteindre et toujours fortement mise en cause.

Dans cette phase technologique, il est absolument nécessaire de tenir compte de *quatre facteurs technico-économiques* nouveaux :

1. Etude de la corrosion s'étendant à des produits non métalliques

2. Analyse des matériaux nouveaux et de leur durabilité
3. Recyclage des produits, lié à la fois aux problèmes de protection de l'environnement et d'économie d'énergie
4. Politique de choix en fonction des exigences essentielles du secteur d'activité considéré.

Les exemples ne manquent pas pour illustrer ces facteurs. Prenons-en un pour chaque cas :

Facteur 1 : protection cathodique des armatures du béton

Facteur 2 : importance de la veille technologique dans le domaine des matériaux nouveaux

Facteur 3 : problèmes posés par les alliages "empoisonnés", contenant des éléments nocifs, mais aussi par les tôles galvanisées

Facteur 4 : choix de solutions techniques adéquates en termes de rapport qualité-prix, face au critère durabilité par exemple.

Dans les domaines que nous venons d'évoquer, il y a un grand effort à réaliser en ce qui concerne les relations recherche-normalisation.

Il n'existe pas d'accords suffisants entre l'industrie et l'ensemble du monde de la normalisation. Au niveau européen, la Commission et le Comité Européen de Normalisation (CEN) essaient précisément, par des plans adaptés, de développer la recherche prénormative grâce à des contrats multinationaux qui, rapprochent les laboratoires des "Douze", et favorisent la mise au point d'essais fiables et *quantifiables*, avec l'obtention d'un consensus qui permettra d'élaborer plus rapidement des normes applicables, donc utiles.

II. Structures mises en place par le Comité Européen de Normalisation (CEN).

Après ce qui pourrait sembler un long préambule, mais qui n'est en fait que l'explicitation du domaine de travail de la normalisation européenne, *que fait-on et que reste-t-il à faire ?*

Après une réflexion européenne menée par un groupe de travail, il a été décidé, de ne créer qu'un seul Comité Technique, le TC 262, dont le Secrétariat est tenu par les instances de Normalisation Allemande (DIN). Ce TC recouvre aussi bien l'analyse des mécanismes de corrosion que celle des revêtements et des techniques complémentaires ; c'est dire l'importance de la mission qui lui a été confiée. Les liaisons que cela représente avec tous les comités fonctionnels ou produits qui, de près ou de loin, peuvent exister avec l'anticorrosion sont aussi très nombreuses. Il ne faut pas, bien sûr, faire double emploi. Prenons en exemple un revêtement intérieur de canalisation d'eau potable : il aura besoin de garantir la potabilité, donc le TC 164 WG 3 devra définir ce revêtement qui, d'un autre côté, devrait suivre certains critères définis au TC 262 8C 1, sous-comité chargé d'établir des normes performantielles pour les revêtements.

II.1 Normes performantielles.

Voici le mot prononcé. Le TC 262, dans son domaine de travail, doit établir ce type de normes. C'est ce que dit une des résolutions prises par ce comité.

. Coordonner et donner les informations sur la corrosion et la protection contre la corrosion, relatives aux travaux effectués au sein des autres comités CEN.

. Suivre les travaux de corrosion abordés au sein de l'ISO du CEN, du CENELEC, de l'ECISS, de l'EECMA, de l'ETSI et des autres instances internationales ou européennes.

. Etablir des normes de base (Terminologie, revêtements métalliques et autres revêtements inorganiques, essais de corrosion, évaluation des probabilités de corrosion dans différents systèmes).

. Etablir des normes de performance sur la protection contre la corrosion par revêtements.

. Etablir des normes de performance sur la protection contre la corrosion par protection électrochimique (cathodique et anodique).

. Etablir des normes de performance sur la protection contre la corrosion par inhibiteurs..

Nous avons, bien sûr, sur ce sujet un certain nombre d'idées qu'il serait bon de mettre en commun. Pour être franc, notre approche provient de ce que nous avons déjà dit au début de ce chapitre.

La performance d'une protection se jugera en terme de résultats, donc de durabilité, à partir d'essais permettant la *quantification* du résultat de l'expérimentation.

C'est dire que les essais définis dans le TC 262 seront fondamentaux. Pour faire face à ses responsabilités, le CEN TC 262 a défini la structure figurant en Annexe 2.

II.2 Structure du CENTC 262.

Quelques commentaires sur cette structure :

- Le WG 0 permettra à la fois de servir de conseil au Président pour définir les arbitrages à soumettre au BT et pour créer les liaisons fonctionnelles avec les autres TC intéressés par les travaux.

- Un grand travail attend le WG 2 et le SC 1 WG I en ce qui concerne les essais. Heureusement, ils pourront s'appuyer l'un et l'autre sur les travaux réalisés par les Comités ISO TC 107 et ISO TC 156. Il est fondamental que tout essai dans ce secteur de l'anticorrosion soit ratifié par un de ces deux groupes, si on veut éviter l'anarchie, et l'autoqualification.

Un nouvel aspect des travaux, non inclus encore dans cet organigramme, vient de commencer : il s'agit des problèmes de certification et de qualification des entreprises, des opérateurs, des contrôleurs, au niveau des chantiers de pose, de façon à ce que les solutions apportées en usine au problème de l'anticorrosion ne soient pas déviées de leur efficacité par une mise en oeuvre inadéquate.

Afin de donner à notre contribution un caractère pratique, ciblé sur la contribution normative dans le domaine de la corrosion et de l'anticorrosion, nous

indiquons ci-après, une liste non exhaustive, des principaux documents normatifs (actuellement les 3 tomes AFNOR, *Corrosion et Protection des Métaux*, recensent 243 normes) auxquels il est le plus généralement fait référence.

Un rappel de considérations générales, formulé par des normalisateurs, semble opportun afin de bien saisir la portée - et les limites - des essais de corrosion : ainsi la Commission Electrotechnique Internationale, dans sa publication 68, donne de l'essai de corrosion générale, idéal la définition suivante :

C'est un essai donnant en un temps court, de préférence en quelques heures, mais tout au moins en quelques jours ou semaines, une caractéristique de la tenue d'un matériau, d'un composant ou d'un matériel qui puisse être mis en corrélation avec ses performances dans des conditions d'utilisation pendant plusieurs années.

Un essai de corrosion se réalise généralement en atmosphère artificielle. C'est un essai de laboratoire réalisé à l'air en présence de facteurs intensificateurs de la corrosion des métaux et alliages protégés d'une façon permanente ou temporaire.

- *Cependant un essai idéal de corrosion est impossible pour plusieurs raisons :*
- *Les conditions d'utilisation ne sont pas définies et varient dans une très grande mesure ;*
- *De façon à accélérer les phénomènes de corrosion, certaines conditions corrosives doivent être intensifiées et il y a alors danger que le mécanisme de l'attaque et l'apparence des produits de corrosion puissent être changés ;*
- *Les différents matériaux réagissent d'une façon très différente à l'intensification des facteurs corrosifs.*

La démarche qui semble aujourd'hui la plus commune consiste à pratiquer des tests accélérés en laboratoire, soit en utilisant des appareillages disponibles sur le marché, soit en concevant des outils spécifiques à l'étude de l'influence de certains facteurs. Mais dans la plupart des cas, ces appareils de simulation font intervenir les facteurs qui ont une influence sur la durabilité du matériau, sans que ces derniers soient quantifiés ; les incidences de l'action de ces facteurs sur les caractéristiques thermiques, hydriques ou autres du produit ne sont également pas mesurées en cours d'expérimentation.

Malgré ces réserves, des industriels, des experts, réunis au sein d'une commission *ad hoc* ont, dépassant les problèmes et les difficultés quant à la recherche de la définition d'un essai idéal de corrosion, répondu à la question suivante :

Des essais de corrosion, pour quoi faire ?

- *Sélectionner le matériau le mieux adapté à l'emploi envisagé ;*
- *Déterminer le comportement d'un matériau dans divers environnements ;*
- *Comparer entre eux et sélectionner des matériaux dans un milieu donné ;*
- *Contrôler la résistance à la corrosion d'un métal ou d'un système de protection dans un milieu défini ;*
- *Etudier l'initiation et l'évolution des phénomènes de corrosion ;*
- *Déterminer pour un matériau donné le mode de fabrication ou de préparation le plus approprié ;*
- *Vérifier la constance de la fabrication d'un matériau.*

III. Essais de corrosion à caractère technologique.

III.1 Essais in-situ.

Ils sont réalisés en atmosphère naturelle

a) *Paramètres* : température, taux d'humidité relative, ensoleillement, poussières, pH, condensation.

Norme A 05-200 : tarage de l'agressivité des stations d'exposition en atmosphère naturelle.

b) *Cas d'une corrosion généralisée* :

Mesure de la perte de masse par unité d'aire de surface, après décapage des produits de corrosion.

c) *Cas d'une corrosion localisée* :

Détermination de la densité et de la profondeur maximale des piqûres, après décapage des produits de corrosion.

Norme NF T 30-056 : essai de vieillissement naturel des peintures

Exposition d'éprouvettes peintes aux intempéries, en climat défini

Examen du revêtement (ou subjectile)

Normes NF T 51-055, 51-165, 51-851 : essais de vieillissements naturels des revêtements plastiques

III.2 Essais de laboratoire.

a) *Essai au brouillard salin neutre* :

Normes NSS - NF X 41-002 - ISO 3768 - CEI 68.2.11 - essai Ka

- ce n'est pas un essai de tenue aux embruns marins

- essai éventuellement comparatif

- essai de corrosion pour tous dépôts métalliques

cathodiques : contrôle de la porosité

anodiques : essai de dissolution

- essai pour revêtements de peinture

- non recommandé pour les dépôts de cuivre - nickel - chrome - cadmium - étain (sur fer)

b) *Essai au brouillard salin acétique*

Normes ASS - NF A 91-101 - ISO 3769

- pour dépôts électrolytiques :

cuivre - nickel - chrome (16 à 240 heures)

aluminium anodisé - cadmium

c) *Essai au brouillard salin cupro-acétique*

Normes CASS - NF A 91-101 - ISO 3770

- uniquement pour dépôts cuivre - nickel - chrome et nickel - chrome (16 à 72 heures)

- essai reproductible sous réserve d'étalonner les conditions d'essais

d) *Essai Kersternich*

Normes NF A 91-106

- milieu corrosif : air humide mélangé à du SO₂ fabriqué à partir d'une solution contenant :

1 partie par volume de H₂SO₄ à 0,1 N

4 parties d'une solution à 10 g/l de Na₂S₂O₃ cristallisé

- température : 20°C

- essai pour dépôts électrolytiques d'étain et alliages étain - nickel

Normes NF A 91-108

- milieu corrosif : anhydride sulfureux

- pour les revêtements d'or et alliages d'or (contacts électroniques)

Normes NF T 30-055

- milieu corrosif : faible concentration en SO₂ (0,2 l pour 2 l d'eau distillée)

- essai cyclique : 8 heures de chauffage (40°C) suivies de 16 heures de repos (ambiante)

- pour les revêtements de peintures et vernis

e) *Essai Corrodokote*

Normes NF A 91-101 - ISO 4541

- pour dépôts nickel - chrome et nickel - cuivre - chrome sur acier ou zinc

- étude de tenue à la boue

f) *Essai à la thiocétamine (CH₃CSNH₂)*

Normes ISO 4538 : essai similaire à la norme 91-108

g) *Essai de corrosion électrolytique en présence de matériaux isolants*

Normes NF C 26-260

Cette méthode permet d'évaluer le degré de corrosion de deux lames de laiton (anode et cathode), mises en contact avec le matériau isolant et soumises à une différence de potentiel continue.

Le degré de corrosion est obtenu soit par :

- la méthode visuelle

- la méthode de la charge de rupture d'un fil

- la méthode de la résistance d'isolement

h) *Méthode coulométrique*

Normes NF A 91-111

- Dissolution anodique du dépôt

- méthode prévue pour la mesure d'épaisseur et des caractéristique du revêtement

- s'applique pour les revêtements de cadmium, chrome, cuivre, plomb, nickel, argent, étain et zinc.

i) *Essai de corrosion atmosphérique à très basse concentration de polluants*

3 méthodes d'essais :

- **méthode A**

- gaz polluant : SO₂ (0,5 x 10⁻⁶ vol/vol)
- température d'essai : 25°C
- taux HR : 75%
- taux de renouvellement de l'atmosphère de l'enceinte : 3h.

- **méthode B**

- gaz polluant : H₂S (0,1 x 10⁻⁶ vol/vol)
- température d'essai : 25°C
- taux HR : 75%
- taux de renouvellement de l'atmosphère de l'enceinte : 3h.

- **méthode C**

- gaz polluants mélangés : SO₂ (0,5 x 10⁻⁶ vol/vol)
H₂S (0,1 x 10⁻⁶ vol/vol)
- température d'essai : 25°C
- taux HR : 75%
- taux de renouvellement de l'atmosphère de l'enceinte : 3h.

Note :

- l'agressivité des trois méthodes A, B, C étant différente de nature, on ne peut faire aucune comparaison des résultats ;
- la sévérité des méthodes s'exprime par la durée de l'essai (4, 10 ou 21 jours).

III.3 Essais à tendance actuelle.

- *Essais climatiques*

Normes ASTM B 117

- pulvérisation constante d'un brouillard salin (5% de NaCl, HR = 97%, 35°C)

Essai prohesion

Cycle de 2 000 heures comprenant :

- 1 heure de pulvérisation d'un brouillard (35% de (NH₄)₂SO₄ + 5% de NaCl) :
- 1 heure de température sèche à 35°C (air purgé).

Essai Sherwin Williams

Il permet de tester des revêtements épais de peinture (résines alkyde ou époxy), cas de l'automobile.

Cycle de 2 000 heures comprenant :

- 200 heures de corrosion :
 - * 1 heure de pulvérisation à température ambiante, d'une solution à 3,5 g/l de (NH₄)₂SO₄ + 0,5 g/l de NaCl :
 - * 1 heure de température sèche à 35°C (air purgé)
- 200 heures climatiques :
 - * 4 heures de condensation à 50°C
 - * 4 heures d'exposition UV à 60°C

III.4 Cas particulier des aciers inoxydables.

La détermination de la corrosion intergranulaire est suffisamment importante pour y consacrer un chapitre particulier, comme cela a été fait dans cet ouvrage.

III.5 Essai de vieillissement artificiel.

1) Principe

L'essai de vieillissement artificiel consiste à exposer des éprouvettes définies à des cycles déterminés. Les conditions opératoires, nécessairement conventionnelles, ont pour but de faire apparaître certaines dégradations que l'on peut observer en service. Cet essai peut être conduit, soit en chambres séparées, soit dans une chambre unique.

2) Sévérité de l'essai

La sévérité est essentiellement due à la fréquence des alternances d'ambiance et à leur intensité.

3) Représentativité de l'essai

La représentativité est due au fait que :

- les principaux facteurs de dégradation rencontrés en conditions normales d'exploitation s'y retrouvent :
- les valeurs admises pour ces facteurs sont des valeurs maximales volontairement limitées de façon à ne pas modifier fondamentalement la nature du processus de dégradation.

4) Reproductibilité de l'essai

La reproductibilité est assurée par :

- des conditions précises de préparation des éprouvettes,
- le contrôle des conditions d'essai,
- l'essai simultané, recommandé d'un produit dont on connaît le comportement

Exemples type :

- 1) Essai de vieillissement artificiel : NFT 30049
- 2) Evaluation primaire d'atelier

- détermination du pouvoir anticorrosion : NFJ 17110
- essai in situ : longue durée

III.6 Essais climatiques in situ sur sites naturels.

- Ils permettent d'apprécier, par des méthodes instrumentales, l'effet des paramètres climatiques et leurs variations sur les caractéristiques des matériaux exposés sur sites naturels spécifiques :

- L'angle d'exposition à 45° doit, sous nos latitudes, être retenu.

- Les mesures d'environnement ne doivent pas se limiter aux seuls paramètres climatiques mais s'étendre aussi à la pollution. En effet, en dehors des mesures de température, d'humidité, de précipitations, on conviendra de pratiquer les mesures normalisées de pollution atmosphérique, notamment celles qui permettent d'identifier la nature du polluant.

Les résultats sont en général exprimés en pertes de poids par unité d'aire de surface et par an.

III.7 Essais climatiques.

Dans cette longue énumération d'essais de corrosion - et de vieillissement - une mention particulière doit être réservée aux essais climatiques : ceux-ci sont souvent utilisés comme essais de corrosion dans les cas d'exposition où les seuls paramètres sont l'humidité et la température.

Annexe 1. Normes à caractère général.

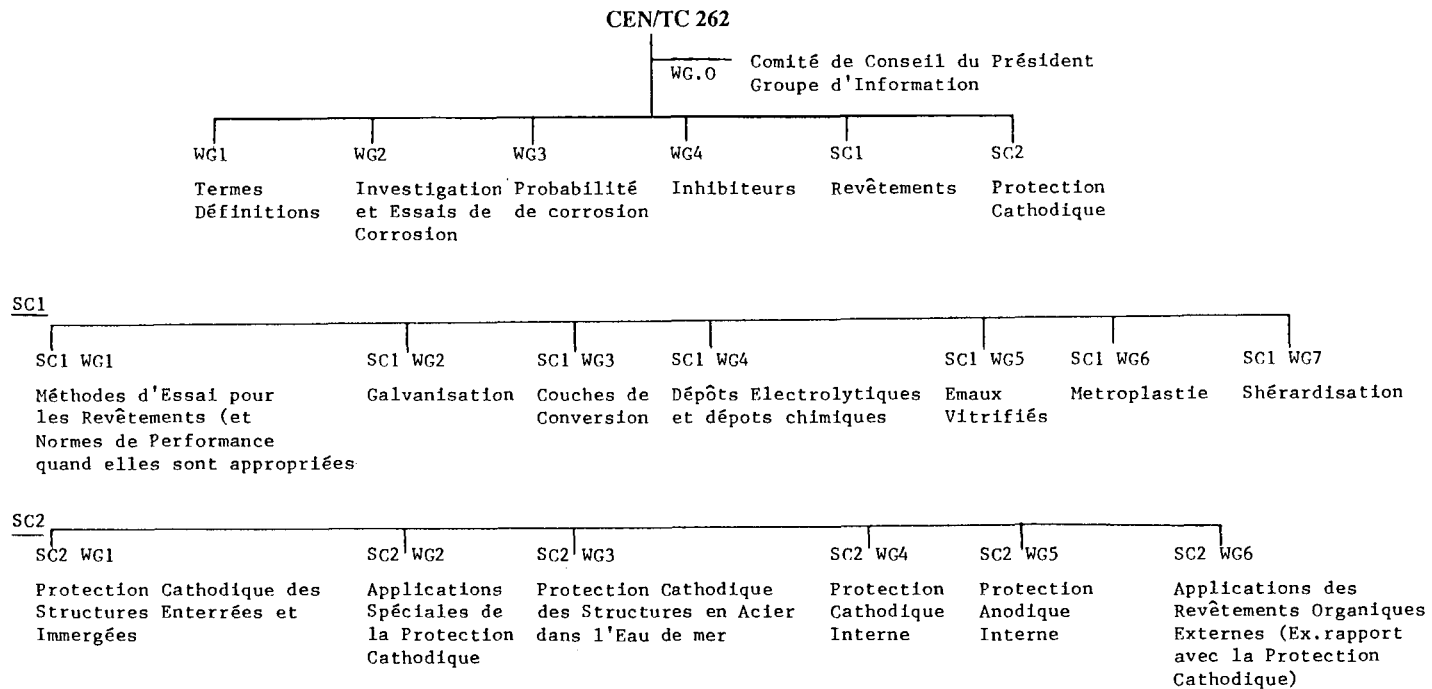
Liste des normes

CEI 68-1 (1978)	Essais fondamentaux climatiques et de robustesse mécanique Généralités
NF C 20-500 (11/1974)	Essais généraux climatiques et mécaniques Généralités (Méthodes applicables aux matériels) (§ 5, 6 et tableau récapitulatif)
NF C 20-600 (12/1975)	Essais généraux climatiques et mécaniques Généralités (Méthodes applicables aux composants)
UTE C 20-470 (01/1981)	Une approche des problèmes posés par les essais accélérés en atmosphère corrosive (§ 2 et 6)
NF T 51-185 (10/1979)	Détermination des changements de coloration et des variations de caractéristiques après exposition à la lumière naturelle sous verre, aux agents atmosphériques, à la lumière artificielle, ou à d'autres expositions (§ 3 et 4)
ISO 4582 (02/1980)	Détermination des changements de coloration et des variations de propriétés après exposition à la lumière naturelle sous verre, aux agents atmosphériques ou à la lumière artificielle (§ 3)
NF C 26-202 (12/1975)	Analyse statistique de données d'essais de vieillissement (applicable aux matières isolantes)

Normes en large concordance :

- CEI 68-1, NF C 20-500 et NF C 20-600
- NF T 51-185 et ISO 4582

Annexe 2. Protection des matériaux métalliques contre la corrosion.



Annexe 3. Exemple de "Draft-Resolution".

Draft Resolution N° 6

CEN/TC 262/SC 1 has the following scope :

To prepare appropriate documents, e, g, specifications notably for metallic and other inorganic coatings

CEN/TC 262/SC 1 hat folgendes Arbeitsgebiet :

Erarbeiten von Dokumenten, z, B, Anforderungen an metalischen und anderen anorganischen Überzügen

CEN/TC 262/SC 1 à le domaine de travail suivant :

Elaboration des documents, par exemple spécification des revêtements métalliques et autres revêtements inorganiques

CEN/TC 262/SC 2 has the following scope :

Standarization in the field of external and internal cathodic protection of buried or immersed structures of metallic materials (e, g, pipes for the transport of gas, water and fuels ; off-shore constructions ; fuel storage tanks ; telecommnication and electricity cables, etc ...), regarding also the influence of stray currents (ac and dc) and internal anodic protection of structural components of metallic materials, preferably of steel components, and of coatings.

CEN/TC 262/SC 2 hat folgendes Arbeitsgebiet :

Normung auf dem Gebiet des kathodischen, äußeren und inneren korrosionsschutzes von erdverlegten oder eigetauchten Stahlbauteilen (z. b. Rohre für den Transport von Gas, Wasser und Brennstoffen : Bauteile in Meerwasser : Öltanks : Telefonleitungen : Elektrizitätskabe) usw.) auch unter Berücksichtigung des Einflusses von Streuströmen (Gleich- und Wechselstrom), des anodischen Innenschutzes von Bouteilen aus metallischen Werkstoffen, vorzugsweise von Stahlbauteilen und von Umbüllungen.

CEN/TC 262/SC 2

Normalisation dans le domaine de la protection cathodique externe et interne des structures en matériaux métalliques enterrés ou immergés (par exemple canalisation pour le transport de gaz, de l'eau et des produits pétroliers : constructions offshore : réservoir à mazout : cables électriques et de télécommunication, etc ...) également compte tenu de l'influence des courants vagabonds (courant alternatif et courant continu) et de la protection anodique interne des éléments de construction en matériaux métalliques, en particulier de pièces en acier et des revêtements.

ADRESSES DES AUTEURS

- AUDISIO SYLVAIN** Laboratoire de Physicochimie Industrielle, Bat. 401
INSA LYON, 20, Avenue Albert Einstein
69621 VILLEURBANNE CEDEX
Tél : 72 43 82 83 Fax : 72 43 87 15
- BAROUX Bernard** UGINE - Laboratoire de Corrosion
Centre de Recherches, Avenue Paul Girod
73403 UGINE CEDEX
Tél : 79 89 32 98 Fax : 79 89 35 00
ou
LTPCM, Groupe Réactivité des Interfaces Passivables
ENSEE GRENOBLE, 1130, Rue de la piscine
Domaine Universitaire BP 75
38402 SAINT MARTIN D'HERES CEDEX
Tél : 76 82 66 78 Fax : 79 89 32 98
- BEAUNIER Luc** Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie
(UPR 15 CNRS) Université Pierre et Marie Curie
Tour 22, 4, Place Jussieu
75252 PARIS CEDEX 5
Tél : (1) 44 27 72 15 Fax : (1) 44 27 40 74
- BERANGER Gérard** Laboratoire de Génie Mécanique pour les Matériaux et les
Structures (LG2MS, URA 1505 CNRS)
UTC BP 649
60206 COMPIEGNE CEDEX
Tél : 44 23 45 34 Fax : 44 20 48 13
- BODU Jean Jacques** AEROSPATIALE Centre Commun de
Recherches L. Blériot
12, Rue Pasteur BP 76
92152 SURESNES CEDEX
Tél : (1) 46 97 32 63 Fax : (1) 46 97 37 30
- BONNET Marie Claude** E.P.I.
19, Rue de Cordes
42700 FIRMINY
Tél et Fax : 77 61 82 92
- BOSSON Jean Charles** CREUSOT LOIRE INDUSTRIE
56, Rue Clémenceau, BP 56
71202 LE CREUSOT
Tél : 85 80 58 28 Fax : 85 80 55 99
- CABRILLAC Claude** Laboratoire Corrosion, Fragilisation, Hydrogène (CFH)
Ecole Centrale de PARIS B
Grande Voie des Vignes
92295 CHATENAY MALABRY
Tél : (1) 41 13 12 44 Fax : (1) 41 13 14 37
ou
9, Rue de l'Avenir
91140 VILLEBON/S/YVETTE
Tél : (1) 47 05 39 26 Fax : (1) 45 55 90 74

- CHARBONNIER
Jean Claude USINOR SACILOR SGRT
Immeuble Ile de France
4, Place de la Pyramide
92070 PARIS LA DEFENSE CEDEX 33
Tél : (1) 41 25 58 62 Fax (1) 41 25 67 95
- CIHAL Vladimir Vysoka Skola banska, Technical University
Faculty of Metallurgy and Materials Engineering
Trida 17 listopadu
70833 OSTRAVA-PORUBA
Czech - Republic
- COMBRADE Pierre FRAMATOME - Centre Technique - Département Chimie
et Corrosion
BP 181
71205 LE CREUSOT
Tél : 85 80 66 18 Fax 85 80 69 99
- CROLET Jean LOUIS ELF AQUITAINE PRODUCTION
26, Avenue des Lilas
64018 PAU CEDEX
Tél : 59 83 45 59 Fax 59 83 50 82
- DABOSI Francis Laboratoire des Matériaux (URA 445 CNRS)
ENSC TOULOUSE, 118, Route de Narbonne
31077 TOULOUSE CEDEX
Tél : 61 17 56 57 Fax : 61 17 56 00
- DE KEROULAS
François EDF/GDL
Carrefour Pleyel
21, Allée Privée
93206 SAINT DENIS CEDEX 01
Tél : (1) 47 98 67 10 Fax : (1) 42 43 56 86
- DUPOIRON François CREUSOT LOIRE INDUSTRIE - Centre de Recherches
Matériaux du CREUSOT (CRMC)
56, Rue Clémenceau BP 56
71202 LE CREUSOT
Tél : 85 80 57 19 Fax : 85 80 59 55
- DURET-THUAL
Claude CORREX
19, rue de Cordes
42700 FIRMINY
Tél : 77 40 33 59 Fax : 77 40 33 94
(numéros provisoires)
- FERAT Alain RHONE POULENC INDUSTRIALISATION
Centre d'industrialisation de DECINES
24, Avenue Jean Jaurès BP 166
69151 DECINES CHARPIEU CEDEX
Tél : 72 05 26 30 Fax : 72 05 25 00
- GALLAND Jacques Laboratoire Corrosion, Fragilisation, Hydrogène (CFH)
Ecole Centrale de PARIS B
Grande Voie des Vignes
92295 CHATENAY MALABRY
Tél : (1) 41 13 12 62 Fax : (1) 41 13 14 37

- GORSE Dominique** Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique
(UPR 2801 CNRS)
15, rue Georges Urbain
94407 VITRY/S/SEINE CEDEX
Tél : (1) 46 87 35 93 Fax : (1) 46 75 04 33
- GRAS Jean Marie** EDF Département Etude des Matériaux
Les Renardières
77250 MORET/S/LOING
Tél : (1) 60 70 68 14 Fax : (1) 60 70 68 89
- HOULLE Patrice** HAYNES International
43, Rue de Bellevue
BP 47
92101 BOULOGNE CEDEX
Tél : (1) 48 25 22 76 Fax : (1) 48 25 02 51
- KEDDAM Michel** Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie
(UPR 15 CNRS) Université Pierre et Marie Curie
Tour 22, 4 Place Jussieu
75252 PARIS CEDEX 5
Tél : (1) 44 27 41 48 Fax : (1) 44 27 40 74
- LAMBERTIN Michel** Laboratoire Bourguignon des Matériaux et des Procédés
ENSAM de CLUNY
Place du 11 Août
71250 CLUNY
Tél : 85 59 02 25 Fax : 85 59 22 06
- LEFRANCIER Yves** PONT A MOUSSON Direction Commerciale
Europe à PARIS
4, Rue Paul Valéry
75116 PARIS
Tél : (1) 44 05 82 26 Fax : (1) 47 55 60 48
- LEMAITRE Christian** Laboratoire de Génie Mécanique pour les Matériaux et
les Structures (LG2MS, URA 1505 CNRS)
UTC BP 649
60206 COMPIEGNE CEDEX
Tél : 44 23 45 32 Fax : 44 20 48 13
- MANKOWSKI Georges** Laboratoire des Matériaux (URA 445 CNRS)
ENSC TOULOUSE 118, Route de Narbonne
31077 TOULOUSE CEDEX
Tél : 61 17 56 60 Fax : 61 17 56 00
- MARCUS Philippe** Laboratoire de Physicochimie des Surfaces
(URA 425 CNRS)
ENSC PARIS 11, Rue Pierre et Marie Curie
75231 PARIS CEDEX 5
Tél : (1) 43 54 34 03 Fax : (1) 46 34 07 53
- MASSINON Denis** Fonderies MONTUPET
67, rue Jean de la Fontaine
60180 NOGENT/S/OISE
Tél : 44 71 22 99 Fax : 44 71 39 87

