



**HAL**  
open science

# Etude du dealliage des aciers inoxydables austenitiques et austenoferritiques dans NaOH concentré et chaud

Sandrine Guerin-Deletang

► **To cite this version:**

Sandrine Guerin-Deletang. Etude du dealliage des aciers inoxydables austenitiques et austenoferritiques dans NaOH concentré et chaud. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2012. Français. NNT : 2012EMSE0639 . tel-01424210

**HAL Id: tel-01424210**

**<https://theses.hal.science/tel-01424210>**

Submitted on 2 Jan 2017

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

NNT : 2012 EMSE 0639

## THÈSE

Présentée par

Sandrine GUERIN-DELETANG

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne

Spécialité : Science et Génie des Matériaux

### ETUDE DU DEALLIAGE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES ET AUSTENOFERRITIQUES DANS NaOH CONCENTRE ET CHAUD

Soutenue à Saint-Etienne, le 11 janvier 2012

Membres du jury

Président :	Bertrand NORMAN	Professeur des Universités, Laboratoire MATEIS, INSA Lyon
Rapporteurs :	Jean-Marc OLIVE	Directeur de recherche, Laboratoire LMP, Université de Bordeaux
Directeur(s) de thèse :	Krzysztof WOLSKI	Directeur de recherche, Laboratoire LCG, ENSMSE
Co-directeur de thèse :	David DELEFOSSE	Professeur, Laboratoire LCG, ENSMSE



**Spécialités doctorales :**

SCIENCES ET GENIE DES MATERIAUX  
 MECANIQUE ET INGENIERIE  
 GENIE DES PROCEDES  
 SCIENCES DE LA TERRE  
 SCIENCES ET GENIE DE L'ENVIRONNEMENT  
 MATHEMATIQUES APPLIQUEES  
 INFORMATIQUE  
 IMAGE, VISION, SIGNAL  
 GENIE INDUSTRIEL  
 MICROELECTRONIQUE

**Responsables :**

J. DRIVER Directeur de recherche – Centre SMS  
 A. VAUTRIN Professeur – Centre SMS  
 G. THOMAS Professeur – Centre SPIN  
 B. GUY Maître de recherche – Centre SPIN  
 J. BOURGOIS Professeur – Centre SITE  
 E. TOUBOUL Ingénieur – Centre G2I  
 O. BOISSIER Professeur – Centre G2I  
 JC. PINOLI Professeur – Centre CIS  
 P. BURLAT Professeur – Centre G2I  
 Ph. COLLOT Professeur – Centre CMP

**Enseignants-chercheurs et chercheurs autorisés à diriger des thèses de doctorat (titulaires d'un doctorat d'État ou d'une HDR)**

AVRIL	Stéphane	MA	Mécanique & Ingénierie	CIS
BATTON-HUBERT	Mireille	MA	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BENABEN	Patrick	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CMP
BERNACHE-ASSOLLANT	Didier	PR 0	Génie des Procédés	CIS
BIGOT	Jean-Pierre	MR	Génie des Procédés	SPIN
BILAL	Essaïd	DR	Sciences de la Terre	SPIN
BOISSIER	Olivier	PR 1	Informatique	G2I
BORBELY	Andras	MR	Sciences et Génie des Matériaux	SMS
BOUCHER	Xavier	MA	Génie Industriel	G2I
BOUDAREL	Marie-Reine	PR 2	Génie Industriel	DF
BOURGOIS	Jacques	PR 0	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BRODHAG	Christian	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
BURLAT	Patrick	PR 2	Génie industriel	G2I
COLLOT	Philippe	PR 1	Microélectronique	CMP
COURNIL	Michel	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
DAUZERE-PERES	Stéphane	PR 1	Génie industriel	CMP
DARRIEULAT	Michel	IGM	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DECHOMETS	Roland	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
DESRAYAUD	Christophe	MA	Mécanique & Ingénierie	SMS
DELAFOSSÉ	David	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
DOLGUI	Alexandre	PR 1	Génie Industriel	G2I
DRAPIER	Sylvain	PR 2	Mécanique & Ingénierie	SMS
DRIVER	Julian	DR 0	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
FEILLET	Dominique	PR 2	Génie Industriel	CMP
FOREST	Bernard	PR 1	Sciences & Génie des Matériaux	CIS
FORMISYN	Pascal	PR 1	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
FRACZKIEWICZ	Anna	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GARCIA	Daniel	MR	Génie des Procédés	SPIN
GIRARDOT	Jean-Jacques	MR	Informatique	G2I
GOEURIOT	Dominique	MR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
GRAILLOT	Didier	DR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
GROSSEAU	Philippe	MR	Génie des Procédés	SPIN
GRUY	Frédéric	MR	Génie des Procédés	SPIN
GUY	Bernard	MR	Sciences de la Terre	SPIN
GUYONNET	René	DR	Génie des Procédés	SPIN
HERRI	Jean-Michel	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
INAL	Karim	PR 2	Microélectronique	CMP
KLÖCKER	Helmut	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
LAFOREST	Valérie	CR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
LERICHE	Rodolphe	CR CNRS	Mécanique et Ingénierie	SMS
LI	Jean-Michel	EC (CCI MP)	Microélectronique	CMP
MALLIARAS	George Grégory	PR 1	Microélectronique	CMP
MOLIMARD	Jérôme	MA	Mécanique et Ingénierie	SMS
MONTHEILLET	Frank	DR 1 CNRS	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
PERIER-CAMBY	Laurent	PR 2	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Christophe	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PIJOLAT	Michèle	PR 1	Génie des Procédés	SPIN
PINOLI	Jean-Charles	PR 0	Image, Vision, Signal	CIS
STOLARZ	Jacques	CR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
SZAFNICKI	Konrad	MR	Sciences & Génie de l'Environnement	SITE
THOMAS	Gérard	PR 0	Génie des Procédés	SPIN
TRIA	Assia		Microélectronique	CMP
VALDIVIESO	François	MA	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
VAUTRIN	Alain	PR 0	Mécanique & Ingénierie	SMS
VIRICELLE	Jean-Paul	MR	Génie des procédés	SPIN
WOLSKI	Krzysztof	DR	Sciences & Génie des Matériaux	SMS
XIE	Xiaolan	PR 1	Génie industriel	CIS

**Glossaire :**

PR 0	Professeur classe exceptionnelle
PR 1	Professeur 1 <sup>ère</sup> classe
PR 2	Professeur 2 <sup>ème</sup> classe
MA(MDC)	Maître assistant
DR	Directeur de recherche
Ing.	Ingénieur
MR(DR2)	Maître de recherche
CR	Chargé de recherche
EC	Enseignant-chercheur
IGM	Ingénieur général des mines

**Centres :**

SMS	Sciences des Matériaux et des Structures
SPIN	Sciences des Processus Industriels et Naturels
SITE	Sciences Information et Technologies pour l'Environnement
G2I	Génie Industriel et Informatique
CMP	Centre de Microélectronique de Provence
CIS	Centre Ingénierie et Santé



# Sommaire

## Introduction

### I. Etude bibliographique

- I.1. Utilisation de l'hydroxyde de sodium
- I.2. Relation entre corrosion sous contrainte et déalliage
- I.3 La théorie classique de déalliage
  - I.3.1 Résultats empiriques
  - I.3.2 Modèles mécaniques et mécanismes de déalliage
    - I.3.2.1 Modèle de diffusion en volume
    - I.3.2.2 Modèle de diffusion de surface
    - I.3.2.3 Modèle de formation d'oxyde
    - I.3.2.4 Modèle de percolation
    - I.3.2.5 Modèle de dissolution / précipitation
    - I.3.2.6 Difficultés des modèles
  - I.3.3 Microstructure et nature de la couche déalliée
  - I.3.4 Seuil limite de déalliage
  - I.3.5 Potentiel critique de déalliage
  - I.3.6 Techniques utilisées dans l'étude du déalliage
    - I.3.6.1 Immersion et observation
    - I.3.6.2 Méthodes électrochimiques
    - I.3.6.3 Examen microstructural
    - I.3.6.4 Evaluation des résultats des tests
    - I.3.6.5 Utilisation de Standard
      - I.3.6.5.1 Standards ISO
      - I.3.6.5.2 Standards ASTM et NACE
- I.4 Orientation de la thèse

### II. Montage expérimental et techniques d'analyses utilisées dans l'étude du déalliage

- II.1. Matériau
  - II.1.1. Composition chimique
  - II.1.2. Usinage des échantillons
  - II.1.3. Polissage des échantillons
  - II.1.4. Microstructure
- II.2. Essais de corrosion
  - II.2.1. Dispositif expérimental
    - II.2.1.1. Cellule électrochimique
    - II.2.1.2. Les électrodes
    - II.2.1.3. L'électrode de travail
    - II.2.1.4. La contre-électrode
    - II.2.1.5. L'électrode de référence
    - II.2.1.6. Le pont salin : l'allonge
    - II.2.1.7. Les erreurs systématiques

- II.2.1.7.1. Chute ohmique
- II.2.1.7.2. Potentiels de diffusion
- II.2.1.8. Appareillage électronique
  - II.2.1.8.1. Le potentiostat
  - II.2.1.8.2. L'enregistreur : logiciel LabView
  - II.2.1.8.3. L'enregistreur : logiciel Voltmaster
  - II.2.1.8.4. Le multimètre de table
- II.3 Méthodes d'analyse
  - II.3.1. Spectroscopie à décharge luminescente (SDL)
    - II.3.1.1. Description rapide de la technique
    - II.3.1.2. Méthode de normalisation des données brutes
  - II.3.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)
  - II.3.3. Microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB-FEG)
  - II.3.4. Microscopie à force atomique (AFM)
  - II.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX)
  - II.3.6. Techniques électrochimiques : courbes de polarisation
    - II.3.6.1. Rappels théoriques
    - II.3.6.2. Dispositif expérimental
    - II.3.6.3. Résistance de polarisation
      - II.3.6.3.1. Dispositif expérimental
      - II.3.6.3.2. Théorie
      - II.3.6.3.3. Détermination de la vitesse de corrosion

### **III. Résultats et Interprétation des essais réalisés sur l'alliage austénitique 304L en milieu caustique**

- III.1. Listing des essais réalisés
- III.2. Analyse de l'alliage référence 304L
  - III.2.1. Analyse SDL
  - III.2.2. Analyse XPS de l'échantillon de référence
  - III.2.3. Analyse DRX de l'échantillon référence de 304L
- III.3. Essais en corrosion libre
  - III.3.1. Perte de masse
  - III.3.2. Mesures électrochimiques à potentiel libre
  - III.3.3. Etude de l'échantillon 304L-24F (80°C, 26h)
    - III.3.3.1. Analyse SDL de l'échantillon 304L-24F
    - III.3.3.2. Analyse XPS de l'échantillon 304L-24F
  - III.3.4. Etude de l'alliage 304L-8F (80°C, 20h)
    - III.3.4.1. Analyse EDX
    - III.3.4.2. Analyse DRX
  - III.3.5. Mesures AFM
- III.4. Observations MEB et analyses complémentaires
  - III.4.1. Essais à température ambiante
    - III.4.1.1. Echantillon 304L-89F (24h/80°C)
    - III.4.4.2. Echantillon 304L-98F-b
    - III.4.4.3. Echantillon 304L-101F
- III.5. Expériences potentiodynamiques
- III.6. Bilan

## **IV. Résultats et Interprétation des essais réalisés sur l'alliage austéno-ferritique 2202 en milieu caustique**

### IV.1. Matériau : acier duplex 2202

#### IV.1.1. Composition chimique

#### IV.1.2. Origine des échantillons

#### IV.1.3. Usinage de l'alliage duplex

#### IV.1.4. Structure métallographique des aciers duplex

#### IV.1.5. Préparation des échantillons

### IV.2. Essais réalisés

### IV.3. Essais de corrosion libre

#### IV.3.1. Perte de masse

#### IV.3.2. Mesures électrochimiques à potentiel libre

#### IV.3.3. Epaisseur théorique dissoute

#### IV.3.4. Mesures DRX

#### IV.3.5. Observations microscopiques

#### IV.3.6. Analyse DRX des produits de corrosion formés

### IV.4. Bilan

## **V. Conclusions et perspectives**

## **Annexes**



Je tiens en premier lieu à remercier David et Krzysztof, qui m'ont encadré pendant la durée de cette thèse. Ils ont su m'indiquer des directions de recherche et me laisser chercher seule quand il le fallait. Je pense avoir énormément appris à leur contact.

Mes remerciements vont également à la Team Chimie (Max, Yoann, Delphine, Annie, Huguette, Maud, Claude, Pauline, Paul, Sergio) et la Team Atelier (Marc, Nicolas, André, Gilles et Bernard) qui sans être mes directeurs de thèse, ont grandement contribué à ma formation en répondant avec patience à mes questions. Je vous suis sincèrement reconnaissante d'être aussi funky (et beaux et intelligents, cela va sans dire).

Je suis également très reconnaissant à Bernard Normand et Jean-Marc Olive d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse et pour toutes leurs questions, remarques et suggestions.

J'ai eu la chance tout au long de ces trois années d'être aidé par des assistantes administratives extrêmement efficaces et qui m'ont rendu la vie plus facile. Merci beaucoup donc à Jacqueline, Muriel, Olivier et Pierrette.

Je remercie aussi tous mes collègues des Mines et tout particulièrement Dominique Barnéoud pour m'avoir materné toutes ces années durant, pour son soutien et sa gentillesse. Merci aussi aux autres étudiants avec qui j'ai eu l'occasion d'interagir.

Un grand merci à mes amis, en particulier Magalie, Stéphane, Loïc, Jessica et Jennifer (à peu près par ordre d'apparition), qui ont continué à m'appeler pour sortir alors même que je ne donnais plus signe de vie et que je dormais debout et qui ont eu la gentillesse de toujours s'intéresser à ce que je faisais même si l'intérêt de ce que je faisais ne devait a priori pas être flagrant.

Merci à ma famille, notamment à ma mère, ma sœur et mon beau-frère (avec mes crevettes Jade et Emma dont l'intérêt pour la science va croissant) pour leur soutien et leur amour (même toi Gégé !). Tout au long de ma vie on m'a demandé ce que je voulais faire. Aujourd'hui je sais : je veux te ressembler Maman, devenir aussi forte.

Merci à ma (future) belle-famille d'avoir été présente (toi aussi Séverine !), de m'avoir fait passer tous ces moments de joie et de gastronomie. Merci d'être venue m'encourager. Yvon, Monique, une dédicace particulière pour deux personnes que j'admire beaucoup et sur qui je peux compter quoi qu'il arrive.

Un grand merci au personnel de l'école des Mines, dont certains, qui se reconnaîtront, m'auront plus d'une fois dépanné là où rien ne les y obligeait.

Merci enfin à Fabrice pour m'avoir soutenu et parfois pour avoir gardé le moral à ma place. Tu es une personne exceptionnelle qui ne connaît pas sa vraie valeur. Merci aussi pour m'avoir fait découvrir la plus grande équipe de football du monde : l'ASSE !



# *Chapitre 1*

---

## *Etude bibliographique*

## **Introduction**

Les aciers inoxydables sont des matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels du fait de leur très grande résistance à la corrosion uniforme. Celle-ci est due à la formation d'une couche protectrice, appelé film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage. Ces aciers peuvent cependant être sensibles à la corrosion avec pour conséquence un endommagement et des dégradations sur sites industriel. La détection de la corrosion joue donc un rôle important dans la prévention des risques industriels tant sur le plan économique, qu'environnemental et sécuritaire.

De nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre et maîtriser les mécanismes responsables du développement de la corrosion sous contrainte des aciers inoxydables. Plusieurs modèles, dont le déalliage, ont été proposés pour interpréter les étapes d'amorçage et de propagation de ce type de corrosion. Les milieux dans lesquels peut apparaître ce phénomène de corrosion sont extrêmement variés mais il s'agit le plus souvent de solutions aqueuses ioniques, de sorte que les phénomènes mis en jeu présentent obligatoirement un aspect électrochimique. Les études du déalliage s'appuient donc principalement sur les méthodes électrochimiques.

Dans ce contexte, il semble évidemment important de connaître les mécanismes à l'échelle nanométrique ainsi que ceux entrant en jeu dans ce type de la corrosion et de caractériser les couches d'oxydes à la surface d'aciers inoxydables. La compréhension des mécanismes en jeu passe par l'étude, aux premiers stades de croissance, du ou des oxyde(s) qui se forme(nt) sur la surface, à 80°C dans un milieu d'hydroxyde de sodium à 50%, mais aussi a des temps plus longs afin de définir une cinétique d'endommagement.

Cette étude porte sur les aspects électrochimiques du déalliage en milieu aqueux de l'alliage 304L et 2202. La dissolution sélective et l'aspect électrochimique sont deux points clefs de ce type de corrosion. C'est sur ces aspects que cette étude va être orientée.

### **I.1. Utilisation de l'hydroxyde de sodium**

Les environnements chauds et caustiques sont connus pour causer, par corrosion sous contrainte, la rupture des aciers inoxydables austénitiques et duplex dans l'industrie des pâtes et papiers. Ces fissurations s'amorcent dans un environnement ayant une concentration en hydroxyde de sodium variant entre 10 et 50% pour des températures comprises entre 90 et 140°C [Réf. I. 1, Réf. I. 2 et Réf. I. 3]. Ces environnements sont encore utilisés comme milieu modèle pour les études de la CSC dans l'industrie nucléaire entre autre.

L'hydroxyde de sodium est utilisé dans de nombreuses industries et les problèmes liés à son emploi sont principalement observés dans des environnements alliant corrosivité du milieu et contraintes mécaniques. Par ailleurs l'utilisation de cet environnement modèle

permet à cette étude d'être réalisée dans un système où non seulement le comportement déalliage est susceptible d'être bien définis et des résultats réalisables dans un délai raisonnable, mais qui dans une certaine mesure reflète également l'environnement industriel.

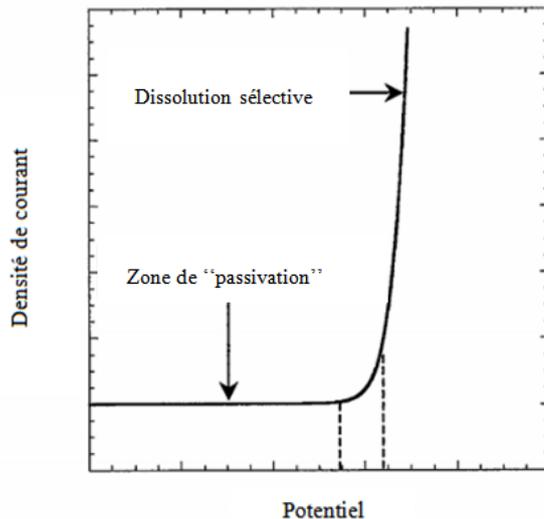
## **I.2. Relation entre corrosion sous contrainte et déalliage**

La plupart des alliages qui subissent le phénomène de dissolution sélective sont aussi sensibles à la corrosion sous contrainte. D'après la définition ASTM, la corrosion sous contrainte est l'action simultanée d'un environnement corrosif et d'une force pouvant amenée à la rupture du matériau [Réf. I. 4]. Généralement la corrosion sous contrainte et le déalliage se passent dans les mêmes environnements. Depuis les années 1940, le déalliage est considéré comme étant responsable de l'amorçage à la corrosion sous contrainte [Réf. I. 5].

La CSC est associée au mécanisme de déalliage [Réf. I. 6] qui implique la dissolution sélective de l'élément le moins noble d'un alliage pour aboutir à la formation d'une structure poreuse enrichie en élément noble.

Des études effectuées dans des systèmes classiques (laiton) indiquent que la formation d'une structure poreuse déalliée exige qu'un certain nombre de conditions soit remplies:

- les composants de l'alliage doivent avoir une différence de potentiel significative (ddp entre le milieu ionique et le matériau) afin que la dissolution sélective puisse se produire. La différence minimale requise doit être ~ 100 mV [Réf. I. 7].
- la teneur de l'élément le moins noble de l'alliage doit être supérieure à un seuil déterminé afin de permettre la formation de chemins à travers le matériau. Ce seuil est appelé la limite de séparation et est typiquement de l'ordre de 55 à 60% en élément actif [Réf. I. 8]. À des concentrations en élément actif au-dessous de cette limite, le déalliage ne se produit pas car la dissolution de ces atomes est bloquée par les atomes de l'élément le plus noble.
- le potentiel électrochimique critique doit être atteint avant que le déalliage se produise sinon la vitesse de dissolution de la composante la moins noble peut dépasser la vitesse de passivation de la surface par diffusion des atomes de la composante la plus noble [Réf. I. 9]. Si ce n'est pas le cas, la surface devient lisse. Le potentiel critique est un paramètre qui dépend de la composition de l'alliage et de l'environnement.



*Figure I. 1 Schématisation de la courbe électrochimique d'un alliage au cours de sa dissolution sélective. Le potentiel critique correspond au potentiel où l'alliage passe de l'état passif à actif*

Dans les années 1960, Edeleanu et Forty [Réf. I. 10] ont suggéré que la couche mince déalliée créée sur le cuivre alpha dans une solution d'ammoniac, a été en mesure de transférer une fissure dans le substrat sous-jacent.

En 1985, Sieradzki et Newman [Réf. I. 11] ont introduit l'idée que les couches déalliées pouvaient être à l'origine de rupture fragile dans des matériaux ductiles (cubique faces centrées) via un mécanisme appelé clivage induit par un film superficiel ou FIC.

Ce mécanisme de rupture a notamment été observé sur des systèmes d'alliage tels Ag-Au dans de l'acide [Réf. I. 12] et sur des aciers inoxydables dans d'autres milieux [Réf. I. 13]. Deakin et al [Réf. I. 14] ont examiné le comportement de l'acier inoxydable 316H dans un environnement caustique concentré et ils ont constaté que le phénomène de déalliage entraîne l'amorçage à la CSC, néanmoins ils n'ont pas pu déterminer si ce fut par FIC.

Un enrichissement en nickel au niveau des pointes de fissures de structure en acier inoxydable a récemment été signalé dans les réacteurs à eau bouillante. Cet enrichissement peut être du au déalliage, toutefois il existe d'autres explications possibles. Par exemple selon Arioka [Réf. I. 15] l'enrichissement peut se produire à la suite de la diffusion différentielle des constituants de l'alliage à la suite d'un flux de lacunes associé à un mécanisme de croissance des fissures.

Même si une couche déalliée n'est pas responsable directement de la fissuration, elle peut mettre en avant d'autres mécanismes. Par exemple la formation d'un film fragile déallié qui est facilement rompu faciliterait le mécanisme de dissolution / glissement.

Il existe une variété de mécanismes qui peuvent provoquer la fissuration par corrosion d'alliages Fe-Ni-Cr dans de nombreux environnements. Il est connu, qu'à faible potentiel, dans une solution caustique chaude, que la CSC de la série 300 des aciers inoxydables semble être associée au déalliage du Fe et du Cr [Réf. I. 14].

Des matériaux alliés comme les alliages duplex ont de bons résultats dans les systèmes d'eaux potables ainsi que pour les industries des pâtes et papiers (réservoirs, habillage de machines à papier) et les structure automobile. Leur résistance relative permet de supposer que les alliages duplex contiennent suffisamment de Cr pour former une couche d'oxyde protectrice qui empêche leur corrosion. Les alliages qui possèdent une teneur élevée en nickel suppriment la dissolution du fer et du chrome, annihilant ainsi le déalliage.

D'après la littérature, la CSC des alliages Fe-Cr-Ni, exposés à un milieu caustique, se produit via le mécanisme de déalliage. Ce mécanisme semble prédominé lorsque la teneur en nickel est faible. L'appauvrissement en fer (et l'enrichissement en nickel) sur la surface en contact avec le milieu est susceptibles d'entraîner la CSC alors qu'une augmentation des teneurs en chrome et en nickel d'un alliage lui est bénéfique.

L'examen des relations entre le déalliage et l'amorçage à la corrosion sous contrainte suppose l'exposition d'un alliage à un environnement susceptible de promouvoir le déalliage. Une fois celui-ci établi, la surface de l'alliage devient poreuse et l'application d'une contrainte provoque la rupture ductile de la surface déalliée. La rupture peut alors se propager dans le volume de l'alliage et amener à sa rupture. L'étude de l'initiation à la corrosion sous contrainte par le mécanisme de déalliage demeure d'une grande importance technologique [Réf. I. 16, Réf. I. 17 et Réf. I. 18]. De récentes études ont portées l'attention sur la rupture du matériau déalliée, [Réf. I.19, Réf. I. 20, Réf. I. 21 et Réf. I. 22]. Certains environnements provoquent un déalliage du matériau et entraînent la rupture de celui-ci. Dans d'autres environnements le déalliage est bénéfique, par exemple lors du processus de Raney (1925) qui correspond à l'augmentation de l'aire de la surface de nickel pour la catalyse par la dissolution préférentielle de l'aluminium dans les alliages Al-Ni. Le déalliage est utile lorsque l'objectif est de créer une surface poreuse. Le processus de déalliage a été récemment utilisé par Verink et al. pour la décontamination de l'eau. Cet exemple montre bien que le déalliage a un intérêt commercial.

### **I.3 La théorie classique de déalliage**

Le phénomène de déalliage est connu depuis de nombreuses années, pour divers systèmes d'alliage et sous différentes conditions. De nombreux mécanismes ont été proposés et étudiés au fil du temps. Plusieurs d'entre eux ont été retenus et seront expliqués puis décrits vis-à-vis des environnements et des systèmes où ils ont pu être observés. Les méthodes utilisées pour l'examen du déalliage sont mentionnées tout au long de ces observations. Bien

que quelques standards fassent référence au déalliage, le manque de référence propre au déalliage pose des problèmes de caractérisation du mécanisme en jeu notamment.

Les normes ASTM définissent le déalliage comme étant la dissolution sélective d'un composé (ou plus) d'un alliage [Réf. I. 23]. Cette dissolution préférentielle est principalement connue pour les alliages Cu-Zn (dezincification) depuis de nombreuses années. Calvert et Johnson ont montré que le zinc se dissolvait totalement de l'alliage alors que celui-ci prenait la couleur du cuivre. Le phénomène de déalliage peut néanmoins se dérouler dans d'autres environnements : à température élevée ou ambiante, en environnements vapeur ou liquide, en milieu acide ou basique et avec d'autres systèmes d'alliages : Ni-Cu, Cu-Mn, Cu-Sn, Cu-Au ou encore Al-Cu-Li. Clarke et al. ont montré que le fer et le chrome des alliages Fe-Cr-Ni sont préférentiellement dissout [Réf. I. 24] alors qu'à haute température c'est le chrome qui se dissout préférentiellement [Réf. I. 25].

Le déalliage est caractérisé par la formation d'une microstructure poreuse ayant un aspect spongieux. Les pores sont interconnectés et ouverts sur l'environnement. La microstructure est formée d'îlots composés d'élément noble, chaque îlot étant relié avec ses voisins. Les dimensions de la microstructure varient selon la composition de l'alliage en élément noble, la température, l'environnement et le temps d'exposition. Pour un environnement défini, la taille des îlots et des pores est approximativement égale. Dans certains cas, les pores peuvent être observés au microscope optique et dans d'autres, ils ne peuvent être vus que par un microscope à transmission. Récemment des études ont montrés les possibles utilisations de ces matériaux nanoporeux dans l'industrie de la catalyse et des capteurs en raison de la surface spécifique élevée créée lors du déalliage.

Les recherches actuelles ont pour objectif la compréhension du mécanisme en vue de 1) faire progresser les connaissances sur l'amorçage à la CSC et 2) contrôler la formation de la structure nanoporeuse pour diverses applications. La partie suivante est destinée à apporter une compréhension de la connaissance scientifique du mécanisme déalliage à ce jour.

### I.3.1 Résultats empiriques

En 1983, Pickering [Réf. I. 26] a comparé le comportement électrochimique général d'alliages binaires (par exemple Ag-Au) à ses composants pris individuellement. Il a noté l'existence de comportements caractéristiques directement reliés à la composition de l'élément ou l'alliage étudié.

L'examen des courbes de polarisation de ces matériaux binaires a permis de mettre en évidence l'existence d'une zone de pseudo passivité. Considérons un alliage binaire de composition  $A_pB_{(1-p)}$  où A est l'élément le moins noble (le plus actif) et B est l'élément noble. La compréhension du comportement de l'alliage et de ses composés purs passe par la description des courbes ci-dessous :

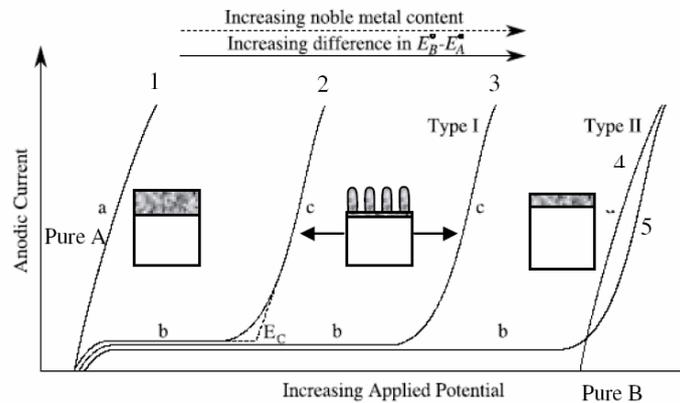


Figure I. 2 Schéma du comportement électrochimique des alliages binaires d'après Pickering [Réf. I. 26]

- La courbe n°1 traduit la dissolution de l'élément A pur et la courbe n°4, celle de l'élément B pur.
- La région notée *b* correspond à une zone de passivité, celle-ci voit son intervalle de potentiel augmenté avec la teneur en élément B.
- Au-delà du potentiel critique ( $E_c$ ), il existe une force motrice suffisamment élevée pour permettre la dissolution de l'élément A (zone *c* des courbes 2 et 3). La valeur du potentiel de corrosion est fonction de la concentration en B. La morphologie de la surface correspond à un réseau de ligaments nanoporeux riches en B [Réf. I. 26].
- Au dessus d'un certain seuil de concentration en B, la porosité ne se forme plus. Par conséquent, dans la région *d* de la courbe n°5, le matériau se comporte davantage comme le composé B pur et aucune porosité de surface n'est observable. La présence de ce seuil électrochimique est étroitement associée à la composition de l'alliage (à savoir la concentration de B) et est une caractéristique du déalliage.

Pickering suggère que les couches déalliées se forment par injection de défauts issus du réseau cristallin et par diffusion en volume du composé B vers la surface. Toutefois, il est généralement admis que la cinétique de déalliage est tellement rapide que le mécanisme de diffusion en volume est proscrit. D'un point de vu théorique, la diffusion de surface de B peut être en concurrence avec le mécanisme de dissolution sélective de A [Réf. I. 27 et Réf. I. 28]. Il en résulte alors la croissance d'une couche superficielle poreuse enrichie en B [Réf. I. 29].

De ces études, Pickering a déterminé un certain nombre de points caractéristiques du déalliage :

- le déalliage aboutit à la formation d'une couche fine et poreuse enrichie en élément le plus noble de l'alliage,
- les composés de l'alliage doivent avoir des potentiels d'équilibre très différents dans le milieu considéré,

- la formation de la couche poreuse dépend essentiellement de la teneur en élément noble : ce seuil de concentration est appelée limite de déalliage et se produit généralement pour des teneurs en élément actif comprises entre 55 et 60%,
- le potentiel critique doit être atteint avant le commencement du déalliage. Ce potentiel indique le début de zone de potentiel au-delà de laquelle la dissolution du composé actif est suffisante pour permettre la formation de la structure déalliée.

Bien que Pickering ait posé un certain nombre de conditions (semblant parfois nécessaires) à l'établissement du déalliage, d'autres mécanismes ont été étudiés et analysés.

### I.3.2 Modèles mécaniques et mécanismes de déalliage

Afin d'exercer un contrôle sur le processus, le mécanisme de déalliage doit être compris. Le mécanisme de déalliage est au centre des débats depuis l'apparition de ce phénomène mais il demeure incompris. Six modèles du mécanisme ont été développés pour expliquer comment le déalliage se produit : diffusion en volume, diffusion des lacunes, diffusion de surface, formation d'oxydes, de percolation et de dissolution / reprecipitation. Le tableau ci-dessous récapitule les caractéristiques de chaque modèle avec les informations relatives à la température et aux alliages concernés.

Mécanisme	Température	Caractéristiques	Preuves	Alliages
Diffusion en volume	HT	Diffusion en volume des atomes qui s'ionisent à interface	Phases de composition intermédiaire (XPS)	Au-Ag, Au-Cu, Cu-Ni, Co-Pt
Diffusion de lacunes	RT HT	Addition des lacunes qui créées des tunnels de diffusion	Modèle mathématique et DRX	Au-Cu, Co-Pt
Diffusion de surface	RT	Sites de hautes énergies permettent aux éléments les moins nobles de se dissoudre	Simulation mathématique	Au-Cu, Au-Ag, Cu-Zn
Formation d'oxydes	RT	Oxydes du métal noble sont métastables et se réarrangent en îlots de métal noble	Cliché de diffraction des électrons montrent des spots	Au-Ag seulement
Percolation	RT	Réseau interconnecté permettant aux atomes des éléments les moins nobles de se dissoudre	Simulation mathématique de la structure	Au-Ag, Fe-Cr, Ni-Co
Dissolution et reprecipitation	RT	Dissolution de tous les composants, reprecipitation du composé le plus noble en îlots	Cliché de diffraction montrent des anneaux, solution composée de métaux purs	Au-Ag, Cu-Zn, Fe-Ni

*Tableau I.1 Présentation des six modèles pouvant expliquer le mécanisme de déalliage avec informations sur la température, la microstructure et les preuves justifiant le modèle*

Des interrogations subsistent quant à la formation de métaux poreux, au mécanisme par lequel le processus de dissolution sélective est maintenu sur plus de quelques couches atomiques et à la manière dont il conduit à une structure poreuse en trois dimensions. Le mécanisme de déalliage a fait l'objet de nombreuses discussions [Réf. I. 30, Réf. I. 31, Réf. I. 32 et Réf. I. 33]. Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer le processus de dissolution sélective

induisant la formation d'une couche déalliée poreuse. Ci-dessous sont reportés les mécanismes proposés dans la littérature.

### I.3.2.1 Modèle de diffusion en volume

Puisque le composé le moins noble est dissout par ionisation et diffuse à travers le métal, un apport constant en élément actif doit être maintenu par diffusion à travers la surface corrodée (+ interdiffusion). Les atomes les plus actifs s'accumulent (adatomes) sur la surface de l'électrode puisque des lacunes superficielles ont été créées sur la surface lors de la dissolution des atomes les moins actifs. Le concept du mécanisme de diffusion en volume est le suivant : des sites vacants et des lacunes sont 'injectés' sur la surface et en volume et une sursaturation de lacunes se développe. Cette sursaturation est attenante à l'interface alliage / électrolyte, ce qui se traduit par une diffusion accrue des éléments les moins actifs vers la surface et des éléments les plus actifs loin de la surface. Ce mouvement simultané est dû aux gradients de composition créés par le processus de dissolution sélective.

Wagner a démontré que la diffusion en volume contrôle le taux de déalliage, et que les instabilités géométriques qui se développent - rapidement avec le temps - le long de l'interface, sont responsables de la morphologie en éponge caractéristique des systèmes déalliés.

A haute température, la diffusion peut être suffisamment rapide pour permettre un apport constant en élément ionisé. C'est pour de tels environnements que Wagner proposa son modèle de diffusion. Bien que le modèle de diffusion en volume soit principalement utilisé à haute température, l'extrapolation du modèle peut être effectuée à température plus basse ou à l'ambiante. Celles-ci montrent que la diffusion est trop lente sous certaine condition pour pouvoir être utilisées pour l'explication du mécanisme de déalliage. A température ambiante, l'extrapolation est sous-estimée puisqu'il faut prendre en compte la diffusion le long des joints de grain, des dislocations ou encore des lacunes. Des données démontrent que l'interdiffusion à température ambiante est trop lente [Réf. I. 34 et Réf. I. 35].

Le problème inhérent à ce mécanisme est que, à température ambiante, le taux de transport de l'élément le moins noble jusqu'à la surface n'est pas suffisant pour maintenir le déalliage à des densités de courant allant au-delà de ( $>10 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) observé expérimentalement. Le modèle ne semble pas confirmer les observations expérimentales en ce qui concerne la prédiction d'un potentiel critique.

### I.3.2.2 Modèle de diffusion de surface

La diffusion de surface est plus rapide que l'interdiffusion. Tischer et Gerisher [Réf. I. 36] ont été les premiers à proposer le modèle de diffusion de surface par renouvellement du métal le moins noble sur la surface corrodée. Le modèle tel qu'il est proposé à l'origine

suppose que le transport d'atomes d'éléments les moins nobles à la surface des électrodes par l'intermédiaire d'un mécanisme de diffusion en volume, ne se fait pas. Théoriquement, une fois que le métal le moins noble s'est dissout, il laisse derrière lui des sites précédemment occupés par des atomes liés plus ou moins fortement ; d'où la nécessité d'une énergie d'activation élevée (surtension) permettant la diffusion de surface des atomes plus nobles. Comme l'élément le moins noble est sélectivement dissous de la surface de l'alliage, l'élément le plus noble restant, qui est maintenant dans un état désordonné, commence à se réorganiser par diffusion de surface, causant alors la nucléation et la croissance d'îlots riches en élément noble. L'alliage devient complètement passivé lorsque tous les sites de la surface de l'alliage sont occupés par la composante la plus noble. Toutefois, cette théorie est contraire à l'expérience, par conséquent il faut en déduire que ce modèle simple de dissolution sélective est incorrect. C'est pourquoi des mécanismes alternatifs ont été proposés, premièrement, par A.J Forty et plus tard par K.Sieradzki.

Forty et.al ont proposé un processus faisant intervenir la diffusion de surface et en volume, processus primordiaux dans le mécanisme de dissolution sélective. La dissolution sélective de l'espèce la moins noble d'un alliage devrait conduire à la création de lacunes sur sa surface. Ces lacunes peuvent alors migrer sur celle-ci et former des « puits » et/ou des marches, l'ensemble accentuant la rugosité de surface de l'alliage et pouvant aider à la migration des atomes les plus nobles (croissance des îlots). La coalescence de ces îlots par migration des atomes nobles, se fait dans cet environnement corrosif, où la dissolution se poursuivra formant des puits et des tunnels profonds. Ces lacunes peuvent également diffuser dans l'alliage sous-jacent aidant ainsi la diffusion en volume du composé le moins noble jusqu'à la surface de corrosion.

Une autre forme de modèle de diffusion est envisagée par Galvele et Young: les atomes du métal le plus noble se réarrangent pour former des îlots. Young suggère la présence de diffusion à l'interface matériau déallié – zone n'ayant pas subi le déalliage, ségrégeant ainsi à l'interface les atomes de l'élément le moins noble. Il utilise le mécanisme de réarrangement afin d'expliquer la manière dont l'élément le moins noble atteint la surface pour être ionisé. Les atomes de l'élément le plus noble se réarrangent entraînant la formation de chemins permettant l'ionisation des atomes les moins nobles. Dans le modèle de Galvele, le réarrangement des atomes n'est qu'une étape intermédiaire à la formation d'une microstructure poreuse [Réf. I. 37].

Dans le modèle de Forty, la dissolution se fait au niveau des sites de dislocation de la surface alors que les atomes du composé le plus noble diffusent pour former des îlots. Forty suggère que la dissolution du composé le moins noble laisse place à de nombreuses lacunes qui migrent et aident au réarrangement du composé noble. Les lacunes créent une zone désordonnée et instable composée d'îlots d'atomes d'élément noble qui croissent par diffusion de surface et permettent la dissolution des éléments les moins nobles. La création et la diffusion des lacunes de surface nécessitent un apport énergétique pouvant créer une barrière

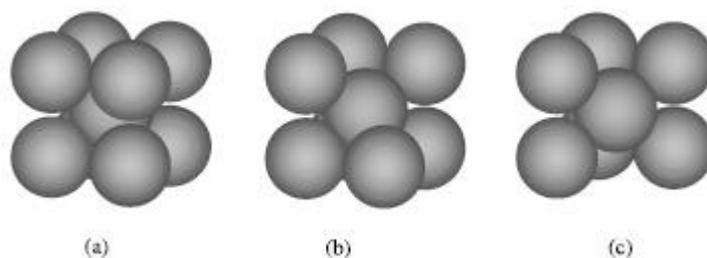
à la diffusion. Cook et Hilliard ont démontrés que la présence de lacunes n'affectait en rien la vitesse de diffusion. De récentes recherches ont intégré le mécanisme de diffusion de surface stipulant que ce mécanisme est celui qui explique le mieux le phénomène de déalliage [Réf. I. 38 et Réf. I. 39]. Des études réalisées par Moffat et al. sur des alliages cuivre-or, puis reprises par d'autres auteurs, montrent qu'une diffusion de surface rapide est le seul moyen pour qu'un déalliage se produise.

Les alliages à faible teneur en élément noble ont une nucléation sous forme d'îlots difficile en raison de la faible concentration d'atomes 'nobles' alors que, dans les alliages riches en élément noble, ces atomes sont plus denses et leur migration sur la surface est plus difficile. Sieradzki justifie la limitation de la quantité en élément noble par le modèle de percolation, dans lequel le modèle de diffusion de surface est développé en incluant la préexistence de chemins interconnectés et les effets de courbure du potentiel de dissolution de l'alliage.

Une combinaison de la diffusion de surface et en volume conduit à l'instabilité de la surface lors de la dissolution sélective comme l'ont précédemment stipulé Harrison et Wagner [Réf. I. 40].

Ce modèle a été largement critiqué, en effet, le mécanisme de formation de cette structure poreuse en trois dimensions n'est pas clair. Le modèle prévoit un enrichissement en élément noble sur la surface, mettant un terme au processus de déalliage et entraînant donc la passivation complète de l'alliage. Les calculs de Forty et Rowlands [Réf. I. 41] prédisent la formation de trous sur la surface de l'alliage, mais prévoient aussi une diminution continue du rayon des piqûres dans le temps au cours duquel le processus de déalliage cesse. Cette prédiction est à ce jour en conflit avec les premiers résultats qui montrent que l'augmentation significative du diamètre de la porosité est due à l'augmentation de la diffusion de surface des composés les plus nobles. De nos données expérimentales, il semble que le processus de déalliage pourrait être maintenu indéfiniment.

M. Legrand et al. [Réf. I. 42] ont développé une modélisation en trois dimensions de la dissolution sélective et de la passivation d'alliages cubiques faces centrées. Il résulte de ces recherches que les atomes en contact avec la solution aqueuse, doivent avoir au moins deux lacunes adjacentes parmi ses plus proches voisins. En effet, il semble que se soit la condition requise pour qu'un atome puisse diffuser à la surface de l'alliage ou se dissoudre.



*Figure I. 3 Environnement local définissant la diffusion de surface d'un atome : l'atome avec deux (ou plus) plus proches voisins en moins (c) est un atome de surface qui peut diffusé ou être dissout dans la simulation*

### I.3.2.3 Modèle de formation d'oxyde

Dans le modèle de formation d'oxydes, l'oxydation du métal le plus noble (de l'or dans l'exemple de Durkin et Forty) se passe à cause de la modification de l'environnement chimique du à la dissolution sélective du métal le moins noble L'oxyde d'or est métastable comme le rend compte le rapide réarrangement en îlots de l'or. La diffusion de surface est le mécanisme par lequel les atomes 'nobles' se réarrangent. Cette interprétation est sujette à problème puisque la stabilité des oxydes de métal noble dans de tels environnements n'est pas connue. De plus, ce modèle de formation d'oxydes est généralement considéré comme une simple étape du mécanisme de diffusion de surface.

### I.3.2.4 Modèle de percolation

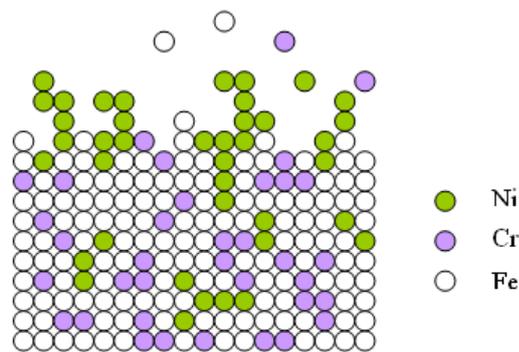
La diffusion joue un rôle mineur dans le modèle récemment décrit par Sieradzki et al. et Halley [Réf. I. 43] qui relie la structure interconnectée du matériel déallié et le réseau de la matrice de l'alliage. Puisque le composé le moins noble passe en solution, la percolation permet à la solution de s'insérer dans la matrice de l'alliage. Le composé le moins noble s'ionise.

Ce modèle est directement relié à la théorie du chaos expliquant alors le comportement complexe que subissent les systèmes déalliés. La simulation mathématique Monte Carlo modélise la diffusion, utilisant la théorie de la percolation, avec des règles simples de dissolution du composé le moins noble, tout en y combinant les caractéristiques morphologiques du phénomène. Néanmoins dans la simulation initiale, ces 'règles' amenaient à la cessation du processus de déalliage si la diffusion de surface n'était pas prise en compte. Les simulations du processus de déalliage avec la prise en compte de la diffusion de surface et de la dissolution de l'élément le moins noble, ont amené à des résultats en 2 et 3D présentant la plupart des caractéristiques du phénomène de déalliage, comme la présence d'îlots d'élément noble ayant une structure spongieuse et des sortes de tunnels de diffusion l'ensemble étant à l'échelle atomique. Bien que cette simulation n'ai pas les mêmes ordres de grandeur que ceux trouvés expérimentalement, la simulation mathématique est intéressante dans la mesure où elle est capable de produire des îlots et une structure poreuse. Le modèle originel du phénomène de déalliage a été émis par Keir et Pryor [Réf. I. 44] puis Sieradzki et al. ont contribué à son développement. De récents travaux sur la taille de la microstructure déalliée recuite ont permis de retrouver celle du modèle mathématique [Réf. I. 45 et Réf. I.46].

Les travaux de Halley ont mis en évidence certaines limites du modèle de percolation : à des potentiels de surface élevés, la percolation ne s'établit pas. Sieradzki et al. ont surmonté cette limitation en permettant une diffusion de surface de s'effectuer. Ce modèle prolonge celui de la diffusion de surface pour inclure l'importance du positionnement aléatoire des atomes sur le solide. À l'heure actuelle, c'est le modèle le plus prometteur car il peut rendre compte de certaines caractéristiques du déalliage comme les seuils de potentiel critique, les relations entre potentiels critiques et composition de l'alliage ainsi que la formation d'une couche ayant une morphologie en trois dimensions continue.

Le modèle de Sieradzki suggère que le processus de dissolution sélective est possible uniquement si un chemin continu existe sur toute l'épaisseur du solide. Dans ce cas, le transport de la composante la moins noble à la surface par diffusion en volume n'est pas nécessaire. L'interconnexion des éléments nobles est un phénomène contrôlé par la diffusion de surface connu dans la littérature comme étant la maturation d'Ostwald, qui permet de produire en continu des chemins actifs pour que l'électrolyte pénètre dans le solide. Une fois que l'élément le plus actif est entièrement dissout, il reste une structure sous forme d'un réseau poreux formé par l'élément le plus noble dont la taille des pores varie de quelques nanomètres à quelques micromètres. Par ailleurs Sieradzki a montré l'existence d'un seuil de concentration limite en élément noble (seuil critique) au-delà duquel le processus de déalliage ne se produit pas.

La figure ci-dessous illustre le modèle de Sieradzki où le processus de dissolution sélective est possible uniquement si un chemin continu de l'élément le plus électrochimiquement actif (percolation cluster) existe sur toute l'épaisseur du solide.



*Figure I. 4 Illustration de la percolation en 2D pour un alliage Fe Cr Ni d'après le modèle de Sieradzki*

Sieradzki a suggéré que la morphologie de la surface est contrôlée par la concurrence entre la dissolution de l'élément le moins noble qui entraîne une certaine rugosité de surface (rayon des atomes) et la diffusion du métal actif qui tend à lisser la surface. Cette analyse fournit également une base pour la compréhension de la composition critique qui n'est pas compatible avec les seuils de percolation classiques.

### I.3.2.5 Modèle de dissolution / reprécipitation

Ce modèle ne prend pas en compte les phénomènes de diffusion (de surface ou/et en volume) car basé sur la dissolution et la reprécipitation des constituants de l'alliage. Sous condition anodique l'alliage se dissout entièrement dans l'électrolyte, puis le composant le plus noble de l'alliage se redépose sur la surface de celui-ci. Selon certains auteurs il s'agit du mécanisme de déalliage le plus probable [Réf. I. 47, Réf. I. 48 et Réf. I. 49]. Dans de récentes études, certains auteurs ont réalisé des analyses chimiques de la solution électrolytique durant le déalliage. Ces analyses montrent la présence de l'ensemble des constituants des matériaux étudiés.

Ce mécanisme a été l'un des premiers proposés pour, entre autre, expliquer la dézincification de l'étain où les deux éléments cuivre et zinc se dissolvent dans l'électrolyte, à des vitesses différentes, suivie par la redéposition du cuivre [Réf. I. 50 et Réf. I. 51]. Ce modèle a été jugé nécessaire pour expliquer comment le déalliage pouvait être maintenue sur des profondeurs macroscopiques. Ce mécanisme, cependant, n'est pas une condition nécessaire pour l'observation du déalliage. Il convient d'ajouter que la dissolution de la composante la plus noble de l'alliage peut se produire à des valeurs inférieures de celle de l'équilibre du potentiel standard d'oxydoréduction du composé le plus noble pur en raison des effets de courbure.

Holloman et Wulf [Réf. I. 52] ainsi que Fink et Evans [Réf. I. 53] suggèrent que les inhomogénéités de la solution favorisent la redéposition. Plus récemment, Heidersbach [Réf. I. 54 et Réf. I. 55] et Heidersbach et Verink [Réf. I. 56] ont montré que sous certaines conditions, la dissolution et la redéposition sont les phénomènes contrôlant le déalliage du système cuivre-zinc. Hamilton [Réf. I. 57], qui ne prend en compte que la redéposition, montre que les instabilités de surface amènent à la formation de particules créant ainsi une surface rugueuse. Young [Réf. I. 58] décrit le déalliage du système cuivre-aluminium comme étant un mécanisme de dissolution et reprécipitation du cuivre entraînant alors la formation d'une structure poreuse.

Ce modèle de dissolution / reprécipitation ne permet pas d'expliquer le mécanisme de déalliage de certains alliages. Ainsi des analyses chimiques de la solution électrolytique, lors d'essais sur des alliages cuivre-or, n'ont pas détecté la présence d'or, suggérant donc l'absence de particules d'or dans la solution. Ce modèle échoue donc dans l'explication du mécanisme de déalliage de certains systèmes d'alliage [Réf. I. 59].

### I.3.2.6 Difficultés des modèles

Aucun des mécanismes proposés pour expliquer le déalliage n'est sans problème. Le modèle de diffusion en volume est trop lent à température ambiante pour permettre un déalliage complet. Le modèle de diffusion des lacunes rencontre des difficultés lors de l'explication de l'énergie requise pour former des bi- et tri- lacunes qui sont nécessaires à la

réussite du modèle. Le mécanisme de diffusion de surface est suffisamment rapide pour permettre un déalliage complet. La difficulté ici réside dans la nécessité de créer une surface élevée afin que la diffusion de surface soit le seul mécanisme envisagé. Le modèle de percolation peut expliquer le déplacement des atomes les moins nobles mais il ne peut pas fournir une explication à la présence de cristallites [Réf. I. 60]. Le seul modèle capable d'expliquer la formation de cristallites est le modèle de dissolution-reprécipitation.

### I.3.3 Microstructure et nature de la couche déalliée

La structure de la couche déalliée est communément décrite comme étant spongieuse d'aspect mais fragile. La couche déalliée est composée de canaux ou pores et de l'élément le plus noble de l'alliage qui forme le squelette.

La formation de cette structure résulte de la compétition entre deux mécanismes simultanés : la dissolution et la diffusion de surface. La dissolution des composés les plus actifs augmente la rugosité de surface alors que la diffusion de surface du composé noble lisse la surface [Réf. I. 61 et Réf. I. 62]. Erlebacher a montré sur un alliage Au-Ag que dès les premiers instants d'exposition de la surface au milieu caustique, les atomes d'Ag se dissolvent permettant aux atomes d'Au de se regrouper par diffusion. L'espacement entre les clusters formés dépend de la distance sur laquelle les atomes d'Au diffusent ainsi que du potentiel.

En 1989 Sieradzki et al sont les premiers à utiliser des simulations Monte Carlo pour approfondir les caractéristiques du déalliage par l'étude de la cinétique de surface : en supposant que la croissance de la couche déalliée est une compétition entre la dissolution du composé actif et la diffusion de surface du composé noble, ils établirent que la dissolution sélective peut être expliquée à l'aide de la théorie de la percolation. Depuis Erlebacher a développé un modèle de simulation atomistique 3D appelé MESOSIM, qui vise la compréhension de la physique fondamentale du déalliage.

Ce modèle prédit entre autre que l'épaisseur de la couche déalliée est à l'échelle du nanomètre. Résultats confirmés par Deakin et al. sur des alliages de 316H en milieu caustique. Quant à la nature de la couche déalliée, Deakin et al ont montré qu'elle est composée de 23% de fer et de 77% de nickel. Bien que les paramètres expérimentaux diffèrent quelque peu, Santarini et Boos [Réf. I. 63] ont mis en évidence, sur l'alliage 316 et 304, la présence d'une couche déalliée d'épaisseur micrométrique composée d'oxydes mixtes et de nickel métallique. La différence entre les paramètres expérimentaux ne peut pas expliquer un tel écart d'épaisseur. Les études de Abreu et al [Réf. I. 64] sur les films passifs formés électrochimiquement sur divers alliages en milieu caustique, ont montré que l'épaisseur et la qualité de cette couche varient en fonction de la teneur en nickel de l'alliage. Ainsi l'alliage 304L se voit recouvert d'environ 10 nm de film alors que des alliages ayant une concentration en nickel beaucoup plus élevée voient la dissolution du fer et du chrome supprimée. Il a été vu

précédemment qu'il existe un seuil critique au-delà duquel le déalliage ne se produit pas, cette limitation en élément noble va être précisée.

#### I.3.4 Seuil limite de déalliage

Dans certains systèmes d'alliages, des études montrent un seuil limite. Les normes ASTM le définissent comme étant 'la concentration minimum en composant noble d'un alliage au-dessous duquel la dissolution préférentielle ne se produit plus'. Ce seuil limite se retrouve dans de nombreux systèmes d'alliage, en particulier pour des alliages binaires. Pickering en 1983 publie un article approfondi sur la création et l'existence d'un tel seuil [Réf. 26]. Afin d'expliquer la création de ce seuil, un alliage or-argent est pris comme exemple. Un seuil limite est découvert lors de l'extraction de l'or de l'alliage Au-Ag [Réf. I. 65] le but étant de séparer complètement les composants entre eux. Il existe un pourcentage en or au-dessous duquel l'alliage ne déallie plus.

Pickering utilise une représentation schématique [Figure I. 2] décrivant le comportement d'alliages lors de polarisation anodique. Il dénombre trois zones permettant de décrire la dissolution anodique d'alliages. La première région est caractérisée par des densités de courant faibles sur une zone plus ou moins large de potentiel. Les atomes des composés les moins nobles se dissolvent entraînant un enrichissement du composé le plus noble sur la surface de l'alliage. Aucune porosité n'est attendue, seulement la dissolution uniforme des composants les moins nobles se produit. L'apparition de la seconde zone s'observe avec l'augmentation des densités de courant avec, en particulier, un brusque accroissement des valeurs d'intensité pour une faible variation du potentiel. Les composants les moins nobles se dissolvent préférentiellement dans cette zone traduisant alors les fortes densités d'intensité. Le déalliage se déroule au sein de cette zone de potentiel et entraîne la formation d'une couche poreuse où le composant le moins noble est dissout. Les explications de Pickering sur les transitions entre les zones ne sont pas explicites mais il pense qu'il ne faut pas aller au-delà du potentiel auquel le composant le plus noble commence à se dissoudre. Au-delà de ce potentiel, la zone 3 apparaît. Cette région est caractérisée par la non sélectivité de la dissolution et l'absence de porosités. Pickering nomme les alliages de la région 2 comme subissant un comportement de type 1 et la région 3, de type 2. La transition entre les comportements de type 1 et 2 dépend du potentiel et des alliages concernés. La transition entre le comportement de type 1 (dissolution préférentielle et création d'une microstructure poreuse) et de type 2 (dissolution non uniforme et absence de porosités), est considérée par de nombreux auteurs comme étant le seuil limite. Néanmoins d'autres auteurs montrent que le déalliage se déroule quelque soit la phase [Réf. I. 66 et Réf. I. 67]. A ce seuil critique de déalliage est associé un potentiel critique.

#### I.3.5 Potentiel critique de déalliage

Il arrive qu'un alliage ne subisse pas de dissolution sélective au dessous d'un certain potentiel connu comme étant le potentiel critique. Le potentiel critique est une façon de mesurer la sensibilité d'un alliage à la dissolution sélective. Il peut être simplement défini comme l'apparition de la dissolution sélective caractérisée par une augmentation brutale de la densité de courant sur les courbes  $\log(i)$  vs.  $E$ .

Sieradzki a proposé deux interprétations concernant le potentiel critique. D'une part, le potentiel critique est déterminé par des cinétiques concurrentes : de dissolution de l'élément le moins noble (rugosité) et de diffusion de surface de l'élément le plus actif (lissage de la surface).

En fonction de la vitesse relative de ces processus, la diffusion de surface peut passiver la surface de l'alliage ou dégager des sites de dissolution. D'après cette description, le potentiel critique peut être défini comme étant un point de transition entre la diffusion de surface du métal le plus actif qui provoque un lissage de la surface et la dissolution de la composante la moins noble qui entraîne la rugosité de surface. D'autre part,  $E_c$  peut être déterminé par le nombre et le type de plus proches voisins de l'élément le moins actif. Les alliages ayant un pourcentage en élément actif élevé auront une densité de clusters d'atomes nobles plus élevée et le potentiel de dissolution sera inférieur. Par conséquent,  $E_c$  est le potentiel nécessaire pour dissoudre le plus grand des clusters de l'alliage.

Récemment le processus de déalliage a été traité comme étant une transition morphologique contrôlée cinétiquement et comme un processus de séparation de phase [Réf. I. 68]. Au-dessous du potentiel critique, la composante noble recouvre les sites actifs conduisant ainsi à une densité de courant et une diffusion de surface limitées et par conséquent, à une surface macroscopiquement plate. Au-dessus du potentiel critique, le taux de dissolution surmonte le taux de diffusion de surface de l'élément noble et le courant augmente rapidement avec le potentiel.

Le potentiel critique dépend de la concentration en élément noble dans un alliage : une augmentation de cette teneur entraîne une augmentation de la valeur du potentiel critique.

Il existe quelques ambiguïtés dans la définition du potentiel critique. Le potentiel critique est pris comme étant le début de l'augmentation rapide de l'intensité. Une étude réalisée par Pickering [Réf. I. 26] en 1983, permet d'admettre que le potentiel critique est déterminé par la hausse rapide de la densité de courant. La détermination des potentiels critiques est soumise systématiquement à des erreurs puisque le potentiel critique correspond à l'intersection entre la droite extrapolée de la zone de passivation et celle de la hausse de densité de courant. Nos courbes de polarisation anodique pour les alliages Fe-Cr-Ni ne révèlent pas clairement l'existence d'un plateau correspondant à la zone de passivation de l'alliage, d'où une difficulté supplémentaire dans la détermination du potentiel critique. Une étude récente réalisée par Sieradzki a également montré que le potentiel critique est très sensible à la vitesse

de balayage du potentiel. Cela signifie que le temps d'immersion d'un alliage dans un électrolyte est aussi très important surtout lorsque une rampe de potentiel est appliquée.

Le potentiel critique dépend d'un certain nombre de paramètres. Selon la théorie de la percolation, le potentiel critique décroît lorsque la quantité en élément noble augmente. Les alliages riches en élément actif ont une plus grande densité de clusters, formés par les atomes nobles, ce qui entraîne une baisse significative du potentiel de dissolution. Une augmentation de la concentration en ions métalliques de l'élément le moins noble dans la solution entraîne une augmentation des densités de courant, et de ce fait une diminution du potentiel critique. D'autres paramètres ont une influence sur la valeur du potentiel critique : la température, la composition ainsi que la concentration de la solution et la vitesse de balayage de potentiel.

### I.3.6 Techniques utilisées dans l'étude du déalliage

Depuis la mise en évidence de l'existence du déalliage, de nombreux travaux entraînent la découverte de nouveaux système alliage / environnement sensibles à ce phénomène. Lorsque le déalliage a été relié à la corrosion sous contrainte [Réf. I. 69], les tests de déalliage effectués sur les matériaux ont été combinés aux tests de la corrosion sous contrainte.

La plupart des études réalisées sur le déalliage (compréhension du mécanisme, amorçage ou aspects fondamentaux) comporte une grande part de tests électrochimiques [Réf. I. 70 et Réf. I. 71]. Les méthodes électrochimiques les plus souvent utilisées sont celles à potentiels et à courants constants ou à potentiel cyclique. Les méthodes d'examen électrochimiques du déalliage sont décrites dans les normes ASTM [Réf. I. 72]. L'observation de la microstructure déalliée nécessite l'utilisation de Auger-XPS, MEB, MET et autres techniques à haute résolution.

#### I.3.6.1 Immersion et observation

La première méthode de détermination de la sensibilité d'un matériau au déalliage est décrite par Calvert et Johnson [Réf. I. 73] dans un ouvrage de 1866. Il s'agit de plonger un alliage dans une solution pendant un certain temps puis d'en observer la surface visuellement ou au microscope. Bien que pour certains alliages l'observation de la microstructure et des porosités est aisée (Cu-Zn), d'autres nécessitent des techniques plus performantes : les alliages Fe-Cr- Ni ont une microstructure de quelques dizaines de nanomètres après déalliage.

La plupart des études référencées concerne des environnements gazeux à haute température. Les informations issues de ces études sont alors étendues à d'autres environnements : à température ambiante et en solutions aqueuses, formant maintenant la base pour la compréhension des mécanismes de déalliage [Réf. I. 74].

A partir des travaux de Bengough et May [Réf. I. 75], Newman et al. [Réf. I. 76] ont récemment développé un nouveau test d'immersion statique, c'est-à-dire sans appliquer de potentiel.

### I.3.6.2 Méthodes électrochimiques

Dans certains cas, l'amorçage du déalliage peut nécessiter l'application d'un potentiel qui permet aux composants les moins nobles de l'alliage de commencer à se dissoudre. En plus de cette polarisation, une combinaison spécifique alliage/environnement est nécessaire afin de permettre le déalliage. Il existe une valeur de potentiel pour laquelle le déalliage ne se produit pas. Ce potentiel est usuellement appelé potentiel critique. La détermination de celui-ci représente une part importante de l'étude électrochimique du déalliage [Réf. I. 77 et Réf. I. 78]. La nature de ce potentiel dit critique reste un vrai débat : des auteurs tels Forty, favorables au mécanisme de réarrangement, suggèrent que le potentiel critique correspond au potentiel auquel la dissolution des atomes de surface est activée. D'autres auteurs, eux favorables aux mécanismes de diffusion, suggèrent que le potentiel critique est relié au déblocage des chemins de diffusion, permettant alors aux atomes les moins nobles de diffuser en surface [Réf. I. 79 et Réf. I. 80]. L'explication la plus probable à l'existence d'un potentiel critique est contenue dans la représentation graphique de Pickering [Réf. I.26]. Au dessous du potentiel critique, la dissolution du composé le moins noble est préférentielle sur une zone de potentiel pour un alliage donné. La formation d'une couche poreuse après dissolution de l'élément le moins noble est un signe visible du déalliage.

Un échantillon peut être exposé à différentes conditions électrochimiques et examiné après chaque exposition (à potentiel anodique et cathodique).

Lorsque des méthodes électrochimiques sont utilisées pour ioniser le métal le moins noble, des flux de courant peuvent être quantitativement mesurés. La quantité de matière du métal ionisé peut être calculée puis comparée à la masse que l'échantillon a perdue. Lorsque la densité de courant est à zéro ou proche de zéro, cela indique la fin du déalliage. L'enregistrement du courant peut être utilisé comme indicateur électrochimique car traduisant le type d'attaque [Réf. I. 81].

### I.3.6.3 Examen microstructural

L'observation des microstructures formées par déalliage permet de remarquer que les dimensions des îlots et des tunnels formés sont très différentes [Réf. I. 82 et Réf. I. 83]. Il est connu que les dimensions des microstructures varient avec le type de traitement subit (recuit...) par le matériau.

Dans la théorie classique de déalliage, une structure poreuse est caractéristique du mécanisme, c'est pourquoi une observation de la microstructure est indispensable. Associer des analyses

chimiques à ces observations est pertinent dans la mesure où le squelette poreux est sensé être constitué des atomes de l'élément le plus noble.

#### I.3.6.4 Evaluation des résultats des tests

Les échantillons ayant déalliés ont une structure reconnaissable. En effet le déalliage forme des connections et tend à s'étendre sur toute la surface du matériau avec le temps ou à potentiel constant. L'existence d'îlots et de tunnels dans la microstructure permet aussi d'identifier le phénomène de déalliage. L'analyse chimique de la solution est utilisée pour détecter la présence de composés moins nobles dissous lors du processus de déalliage.

L'observation de la surface pour détecter la présence d'une structure poreuse peut être utilisée comme test dans la détermination de la présence de déalliage. Sous contrôle laboratoire, le déalliage se détecte visuellement au microscope. En conditions de services, il peut être parfois trop tard pour empêcher que le déalliage ne mène à une fissure catastrophique : manque de force dans la structure due à la porosité du matériau ou corrosion sous contrainte. La détection du composé le moins noble en solution, par analyses chimiques, est souvent pratiquée. Des tests sont développés afin de caractériser la sensibilité d'un matériau à la corrosion sous contrainte [Réf. I. 84, Réf. I. 85 et Réf. I. 86], ces méthodes sont aussi utilisées pour caractériser le déalliage puisque les deux phénomènes sont liés. Des tests électrochimiques existent pour étudier le processus de déalliage et peuvent être combinés à des analyses chimiques afin de prouver instantanément l'initiation du déalliage.

D'autres méthodes existent pour déterminer l'existence du déalliage, ainsi l'étude du bruit électrochimique et les mesures d'impédance sont utilisées pour évaluer le déalliage mais pas pour prédire son existence. Verink et Parish montrent que l'utilisation des diagrammes de Pourbaix pour les alliages peut amener des informations sur leur potentiel de déalliage en solution aqueuse. L'utilisation des techniques électrochimiques peut fournir des données pouvant être à leur tour utilisées pour renforcer les conclusions sur la sensibilité au déalliage.

#### I.3.6.5 Utilisation de Standard

Les industries, en particulier les industries énergétiques, où le déalliage continue à être un réel problème, utilisent des combinaisons spécifiques d'alliages et de solutions électrolytiques de composition bien définies pour minimiser les conséquences du déalliage (rupture prématurée des condenseurs [Réf. I. 87]). L'industrie minière utilise des méthodes, nombreuses et complémentaires, afin de séparer les alliages de composition caractéristiques. L'objectif premier est alors l'enlèvement des composés les moins nobles de l'alliage tout en minimisant l'énergie nécessaire à ce processus. Le recyclage des métaux précieux d'alliages (joaillerie, électronique, médecine) requière le développement de procédures pour enlever les composants les moins nobles et concentrer les composants précieux. Le déalliage nécessite une grande quantité d'énergie pour séparer complètement le composant noble de l'alliage

initial (la quantité initiale en élément noble dans l'alliage est aussi à prendre en compte). Cet apport énergétique peut être important et alors influencer le prix des métaux précieux et des alliages. Des études sont continuellement en cours ; leur objectif est d'abaisser la quantité en élément noble dans les alliages industriels tout en évitant la corrosion et ainsi de permettre l'abaissement de coûts [Réf. I. 88].

#### I.3.6.5.1 Standards ISO

La relation entre le déalliage et l'amorçage à la corrosion sous contrainte est d'un grand intérêt technologique. L'organisation internationale des standards (ISO) a développé une étude standard relative à l'amorçage à la corrosion sous contrainte par le déalliage [Réf. I. 89]. Une surface poreuse et fragile se développe sur la surface ou au niveau d'une fissure préexistante par déalliage, l'addition d'une contrainte peut aboutir à une rupture fragile qui se propagera alors dans le matériau. Le niveau de contrainte peut être tel que la fissure s'étendra à travers tout le matériau même au niveau de zones non corrodées. L'amorçage et la propagation de fissures sont responsables de ruptures au sein de matériaux.

#### I.3.6.5.2 Standards ASTM et NACE

Les normes ASTM ne présentent aucun test permettant l'identification du phénomène de déalliage. Le déalliage n'est pas explicitement mentionné mais des inférences sont faites lors de remarques sur l'amorçage de la corrosion sous contrainte. NACE n'invoque en aucun cas le déalliage.

### **I.4 Le déalliage des aciers duplex**

Les aciers duplex constituent une catégorie relativement nouvelle d'aciers inoxydables, même s'ils sont connus depuis 50 ans. Comme leur nom l'indique, les aciers duplex sont composés de deux types de phases : austénitique (cubique faces centrées) et ferritique (faces centrées). De nombreux aciers duplex contiennent jusqu'à 20% en volume de ferrite mais les aciers duplex modernes contiennent 50% de ferrite. Combinant favorablement les propriétés des deux phases à une faible taille de grains, ces aciers possèdent de très bonnes propriétés mécaniques et une excellente résistance à la corrosion. Ils sont, en conséquence, utilisés dans les industries du pétrole, du gaz, dans les installations énergétiques ainsi que dans les industries du secteur de la chimie et du papier entre autre.

La dissolution sélective et la corrosion galvanique entre les phases ferritique et austénitique d'un alliage duplex ont été largement étudiées. Les conclusions de ces études sont les suivantes :

- la corrosion sélective ne peut se produire que lorsque le matériau est à l'état actif (dans des environnements très agressifs),

- il existe des preuves de l'existence d'effets galvaniques entre les deux phases lorsque le matériau est à l'état actif.

Assez souvent, on observe la corrosion sélective au niveau de piqures et de fissures de corrosion. Dans ce dernier cas, cette corrosion sélective se produit au niveau des pointes de fissures. Selon l'environnement et le potentiel de corrosion, c'est soit la phase austénitique ou soit la phase ferritique qui peut être sélectivement dissoute.

Si, lors d'une application spécifique, l'alliage duplex choisi n'est pas adéquate, alors il y a activation du processus de corrosion. La propagation de ces attaques est due au mécanisme de dissolution sélective en raison des différences de composition chimique entre les deux phases.

## **I.5 Orientation de la thèse**

Historiquement le déalliage est connu et étudié depuis plus de 150 ans. Le mécanisme responsable du déalliage est conjecturé depuis tout aussi longtemps. De nombreux alliages sont connus comme étant sensibles au déalliage, processus impliqué dans l'amorçage à la corrosion sous contrainte. Six mécanismes différents existent, chacun ayant déjà été mis en évidence par un système alliage - environnement. Des descriptions détaillées ont été présentées pour chaque mécanisme. Les mécanismes les plus cités et étudiés sont la diffusion de surface ainsi que la dissolution / reprécipitation. De récentes recherches ont amenées des questions quant à l'existence du seuil limite de déalliage.

L'amorçage et la croissance du déalliage sont bien documentées et peuvent être mises en évidence visuellement, par l'utilisation de microscopes et chimiquement, par l'analyse de la solution électrolytique. Il n'existe aucun test électrochimique permettant de détecter directement le processus de déalliage, néanmoins le passage de courant anodique important dans des alliages sensibles peut permettre de mettre en évidence le déalliage. Des méthodes, tel l'analyse du bruit électrochimique, semblent être prometteurs car elles permettraient la détection du déalliage par des tests électrochimiques.

A la lecture des travaux – récents ou non – effectués sur les aciers inoxydables en milieu caustique, plusieurs questions se posent :

- les aciers Fe-Cr-Ni subissent-ils le phénomène de déalliage dans un tel milieu ? Si oui selon quel mécanisme ?
- s'agit-il d'un mécanisme classique de déalliage avec formation d'une couche fine nanoporeuse ?
- quelle est la composition chimique de cette couche et quelle est son épaisseur ? La plupart des auteurs concluent sur un fort enrichissement en nickel sur une épaisseur à l'échelle du nanomètre.

- le déalliage entraîne-t-il la formation de couches de composition intermédiaires? Des auteurs ont indiqué l'importance du ratio Ni/Fe dans la création d'une couche de morphologie poreuse solide pour un alliage 316L en environnement caustique.
- dans le cas d'études à potentiel libre, existe-t-il un temps limite au bout duquel le déalliage et la dissolution cessent ?
- la faible teneur en nickel permet-elle au duplex 2202 d'être une bonne alternative à l'alliage 304L ? L'étude du potentiel permettra de prouver si la teneur élevée en chrome du 2202 est suffisante pour former une couche d'oxyde assez protectrice ; sachant qu'une teneur élevée en nickel supprime la dissolution du fer et du chrome empêchant ainsi le déalliage de se produire.
- Selon Deakin et Newman, une faible teneur en nickel proscrit la formation d'une couche poreuse, car il n'y aurait pas assez de nickel pour former un réseau poreux. Toutefois, actuellement, la limite inférieure de formation de la porosité n'est pas connue. Les teneurs en nickel de l'alliage 304L à 9,3% et du 2202 à 3,1% permettent-elles de définir cette valeur limite ?

- [Réf. I. 1] PM. Singh, O. Ige, J. Mahmood, "Stress corrosion cracking of type 304L stainless steel in sodium caustic solution containing sulphide", *Corrosion*, 59, 10, pp. 843-850, 2003
- [Réf. I. 2] DC. Crowe, D. Tromans, "Caustic Cracking of Stainless Steel", *Can. Metall. Q.*, 23, 1, pp. 99-106, 1984
- [Réf. I. 3] A. Bhattacharya, PM. Singh, "Stress Corrosion Cracking of Welded 2205 Duplex Stainless Steel in Sulfide containing Caustic Solution", *Journal of Failure Analysis and Prevention*, 7-5, pp. 371-377, 2007
- [Réf. I. 4] Annual book of ASTM standards, Vol. 3, ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 77, 1992
- [Réf. I. 5] R. Bakish, WD. Robertson, "Structure dependant chemical reaction and nucleation of fracture in Cu<sub>3</sub>Au single crystals", *Acta Metallurgica*, Vol. 4, pp. 342-351, 1956
- [La CSC est associée au mécanisme de déalliage [Réf. I.] RC. Newman, "Stress-corrosion cracking mechanisms", 2002
- [Réf. I.7] J. Erlebacher, "An Atomistic Description of Dealloying Porosity Evolution, the Critical Potential, and Rate-Limiting Behavior", *J. Electrochem. Soc.*, 2004
- [Réf. I.8] DM. Artymowicz, J. Erlebacher, RC. Newman, "Relationship between the parting limit for de-alloying and a particular geometric high-density site percolation threshold", *Philos. Mag* pp. 1663-1693, 2009
- [Réf. I.9] Sieradzki K, Dimitrov N, Movrin D, McCall C, Vasiljevic N, Erlebacher J. "The dealloying critical potential", *J. Electrochem. Soc.*, 149, 8, B370-B37734, 2002
- [Réf. I. 10] C. Edeleanu, AJ. Forty, "Some Observations on the Stress-Corrosion Cracking of -Brass and Similar Alloys", *Philos. Mag*, 5, 58, pp. 1029-1040, 1960
- [Réf. I. 11] K. Sieradzki, RC. Newman, "Brittle Behaviour of Ductile Metals During Stress-Corrosion Cracking", *Philos. Mag.A*, 51, 1, pp. 95-132, 1985
- [Réf. I.12] A. Barnes, NA. Senior, RC. Newman, "Film-Induced Cleavage of Ag-Au Alloy", *Metallurgical and Materials Transactions A*, 40, 1, pp. 58-68, 2009
- [Réf. I.13] RC. Newman, A. Mehta, "An AC Impedance Study of the De-Alloying of Fe-Ni Alloys, and Its Relevance to Chloride SCC of Stainless Steels", *Corros. Sci.*, 28, 12, pp. 1183-1187, 1988
- [Réf. I. 14] J. Deakin, Z. Dong, B. Lynch, RC. Newman, "De-alloying of type 316 stainless steel in hot, concentrated sodium hydroxide solution", *Corros. Sci.* 46, 9, pp. 2117-2133, 2004
- [Réf. I. 15] K. Arioka, T. Yamada, T. Terachi, T. Miyamoto, "Dependence of stress corrosion cracking for cold-worked stainless steel on temperature and potential, and role of diffusion of vacancies at crack tips", *Corrosion*, 64, 9, pp. 691-706, 2008
- [Réf. I. 16] HR. Copson and CF. Cheng, "Some cases histories of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels associated with chlorides", *Corrosion*, p.55, 1957
- [Réf. I. 17] DV. Rooy, "Qualitative mechanism of stress corrosion cracking of austenitic stainless steels", *Corrosion*, p. 93, 1960
- [Réf. I. 18] WL. Williams, "Stress corrosion cracking: a review of current status", *Corrosion*, p. 92, 1961

- [Réf. I. 19] TB. Cassagnes, WF. Flanagan and BD. Lichter, "Stress corrosion cracking of copper – 24 gold single crystals in aqueous chloride media", *Chemistry and physics of fracture*, pp. 659-669; 1988
- [Réf. I. 20] HW. Pickering and PR. Swann, "Electron metallography of chemical attack upon some alloys susceptible to stress corrosion cracking", *Corrosion*, Vol. 19, pp. 373-389, 1963
- [Réf. I. 21] K. Sieradzki, GJ. Dienes, A. Paskin and B. Massoumzadeh, "Atomistics of crack propagation", *Acta metallurgica*, Vol. 36, 3, pp. 651-663, 1988
- [Réf. I. 22] TB. Cassagnes, WF. Flanagan and BD. Lichter, "On the failure mechanism of chemically embrittled Cu<sub>3</sub>Au single crystals", *Metallurgical Transaction A*, Vol. 17A, pp. 703-710, 1986
- [Réf. I. 23] ASTM Standard G31-72 : Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, *Annual Book of ASTM Standards*, Vol. 3.02, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1992
- [Réf. I. 24] WL. Clarke and GM. Gordon, "Investigation of stress corrosion cracking susceptibility of Ni-Fe-Cr alloys in nuclear reactor water environments", *Corrosion*, p. 1, 1973
- [Réf. I. 25] R. Trax and JC. Holzwarth, "High temperature oxidation of stainless steel", *Corrosion*, Vol. 16, PP. 105-108, 1960
- [Réf. I. 26] HW. Pickering, "Characteristic Features of Alloy Polarization Curves", *Corros. Sci.* 23, 10, pp. 1107-1120, 1983
- [Réf. I. 27] AJ. Forty, P. Durkin, "Micromorphological Study of the Dissolution of Silver-Gold Alloys in Nitric Acid", *Phil. Mag. A.42*, 3, pp. 295-318, 1980
- [Réf. I. 28] AJ. Forty, "Micromorphological Studies of the Corrosion of Gold Alloys", *Gold Bulletin* 14, 1, pp. 25-35, 1981
- [Réf. I. 29] K. Wagner, SR. Brankovic, N. Dimitrov, K. Sieradzki, "Dealloying below the critical potential", *J. Electrochem. Soc.* 144, 10, pp. 3545-3555, 1997
- [Réf. I. 30] K. Sieradzki, *JECS*, 140, 10, pp. 2868-2872, 1993
- [Réf. I. 31] RC. Newman, SG. Corcoran, J. Erlebacher, M.J. Aziz, and K. Sieradzki, *MRS Bulletin*, 24, 1999
- [Réf. I. 32] C. Wagner, *JECS*, 101, p. 225, 1954
- [Réf. I. 33] K. Sieradzki, RR. Corderman and K. Shukla, "Computer simulation of corrosion: selective dissolution of binary alloys", *Philosophical Magazine*, Vol. 59, pp. 713-746, 1989
- [Réf. I. 34] HE. Cook and JE. Hilliard, "Interdiffusion in Au-Ag alloys at low temperature", *Journal of applied physics letters*, Vol. 8, 1, pp. 24-26, 1966
- [Réf. I. 35] HE. Cook and JE. Hilliard, "Interdiffusion in gold silver", *Journal of applied physics letters*, Vol. 40, pp. 2195-2193, 1969
- [Réf. I. 36] H. Gerisher *Korrosion XIV Korrosionsschutz durch Lagieren*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962
- [Réf. I. 37] GS. Duffo and JR. Galvele, "Experimental confirmation of the surface mobility stress corrosion cracking mechanism: Ag-15Pd, Ag-15Au and Ag-30Cd alloys in halide and sulfate containing solutions", *Corrosion science*, Vol. 30, pp. 249-265, 1990

- [Réf. I. 38] IC. Oppenheim, CED. Chidsey, DJ. Trevor and K. Sieradzki, "Surface morphology alterations occurring during selective dissolution of Ag-Au alloys", Research in progress symposium, NACE, Houston, pp. 3-4, 1990
- [Réf. I. 39] MJ. Pryor and L. Lin, "The mechanism of stress corrosion cracking of Cu-base alloys", Corrosion Science, Vol. 30, 2-3, pp. 267-280, 1990
- [Réf. I. 40] Harrison, C. Wagner, Acta Metall., 7, p. 722, 1959
- [Réf. I. 41] A.J. Forty, G. Rowlands, Philosophical Magazine A, 43, 1, pp. 171-188, 1981
- [Réf. I. 42] M. Legrand, B. Diawara, JJ. Legendre et P. Marcus, "Three-dimensional modelling of selective dissolution and passivation of iron-chromium alloys", Corrosion Science, Vol. 44, pp. 773-790, 2002
- [Réf. I. 43] JW. Halley, "Studies of the mechanical properties of solid with random porosity", pp. 1-220, 1990
- [Réf. I. 44] DS. Keir and MJ. Pryor, "The dealloying of Cu-Mn alloys", Journal of electrochemical society, Vol. 127, 10, pp. 2138-2144, 1980
- [Réf. I. 45] RG. Kelly, AJ. Young and RC. Newman, "The coarsening of dealloyed layers by EIS and its correlation with stress corrosion cracking", Electrochemical impedance: analysis and interpretation, pp. 94-112, 1993
- [Réf. I. 46] JW. Halley, "Studies of the mechanical properties of solid with random porosity", pp. 1-220, 1990
- [Réf. I. 47] DB. Bird, KL. Moore, "Dezincification of brasses in seawater", Materials Protection, Vol. 1, pp. 70-74, 1962
- [Réf. I. 48] HT. Storey, "Corrosion of metallic brasses", Met. Chem. Eng.; Vol. 17, pp. 650-654, 1917
- [Réf. I. 49] GD. Bengough, G. Jones and R. Pirret, "Diagnosis of brass condenser tube corrosion", Journal of the institute of metals, Vol. 23, pp. 5686-5697, 1983
- [Réf. I. 50] RB. Abrams, "Transactions of the American Chemical Society", 42, pp. 39-55, 1922
- [Réf. I. 51] GD. Bengough, R.M. Jones, and Ruth Pirre, "Fifth Report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals," J.Inst.Metals, 23, pp. 65-158, 1920
- [Réf. I. 52] JH. Holloman and J. Wulf, "Dezincification of alpha and beta brasses", Transactions AIME, Vol. 147, p. 297, 1942
- [Réf. I. 53] FW. Fink and UR. Evans, "Dezincification of alpha brass with special reference to arsenic", Journal of the electrochemical society, Vol. 75, pp. 441-448, 1939
- [Réf. I. 54] RH. Heidersbach, "The dezincification of alpha and beta brasses", dissertation, University of Florida, College Engineering, Gainesville, FL, pp. 1-145, 1971
- [Réf. I. 55] RH. Heidersbach, "Clarification of the mechanism of dealloying phenomenon", Corrosion, Vol. 24, 2, pp. 38-44
- [Réf. I. 56] RH. Heidersbach and ED. Verink, "The dezincification of alpha and beta brasses", Corrosion, Vol. 28, 11, pp. 397-418, 1972
- [Réf. I. 57] DR. Hamilton, "A theory of dendritic growth in electrolytes", Electrochimica Acta, Vol. 8, pp. 731-740, 1963

- [Réf. I. 58] DJ. Young, "Dealloying reactions as cellular phase transformations", in advances in phase transformations, Permagon Press, pp. 116-130, 1988
- [Réf. I. 59] HW. Pickering and YS. Kim, "Dealloying at high temperatures and at 298K – Similarities and differences", Corrosion Sciences, Vol. 22, N°7, pp. 621-635, 1982
- [Réf. I. 60] AC. Van Oren, "Dealloying of silver-gold in perchloric acid", dissertation, University of Maryland, College Park, MD, pp. 1-186, 1994
- [Réf. I. 61] K. Sieradzki, "Curvature effects in alloy dissolution" J. Electrochem. Soc., 140, 10, pp. 2868-2872, 1993
- [Réf. I. 62] FU. Renner, "Initial corrosion observed on atomic scale", Nature, 439, pp. 707-710, 2006
- [Réf. I. 63] G. Santarini, JY. Boos, "Corrosion of Austenitic Stainless Steels in Hot Concentrated Aqueous NaOH Solutions", Corros. Sci. 19, 4, pp. 261-281, 1979
- [Réf. I. 64] CM. Abreu, MJ. Critòbal, R. Losada, "The effect of Ni in the electrochemical properties of oxide layers grown on stainless steel", Electrochem. Acta, pp. 2991-3000, 2005
- [Réf. I. 65] J. Laist, "Comprehensive Inorganic Chemistry, Copper, Silver and Gold", Vol. 2-3, Van Nostrand Company, 1954
- [Réf. I. 66] HW. Pickering et PJ. Byrne, "Stress Corrosion of alpha-brass in Acid Sulfate Solution", Corrosion, p. 325, 1973
- [Réf. I. 67] ED. Verink et PA. Parrish, "Use of Pourbaix Diagrams in Predicting the Susceptibility to Dealloying Phenomena", Corrosion, Vol. 26, 5, pp. 214-217, 1970
- [Réf. I. 68] J. Erlebacher and al., "Evolution of Nanoporosity in Dealloying", Nature 410, 450, 2001
- [Réf. I. 69] SC. Britton, "Dealloying in Aluminium Bronzes", Journal of the Institute of Metals, Vol. 67, pp. 119-123,
- [Réf. I. 70] HW. Pickering et PJ. Byrne, "Partial Currents During Anodic Dissolution of Cu-Zn Alloys at Constant Potential", Journal of the Electrochemical Society, Vol. 116, N°11, pp. 3-15, 1973
- [Réf. I. 71] M. Schussler et DS. Napolitan, "Selective Dissolution from Copper-Based Alloys", Corrosion, Vol. 12, p. 107t, 1956; WL. Williams, "Stress Corrosion Cracking: A Review of Current Status (An Educational lecture)", Corrosion, p. 92, 1961
- [Réf. I. 72] ASTM International, West Conshohocken, PA, p. 77, 1992
- [Réf. I. 73] C. Calcet et R. Johnson, "Action of Acid Upon Metals and Alloys", Philosophical Magazine, pp. 434-455, 1866
- [Réf. I. 74] K. Hiller, H. Kaiser et H. Kaesche, "Dealloying for Silver-Paladium in Chloride Systems", Werkstoffe und Korrosion, Vol. 33, pp. 83-95, 1982
- [Réf. I. 75] WE. Gibbs, RH. Smith et GD. Bengough, "Third report to the Corrosion Committee of the Institute of Metals", Journal of the Institute of Metals, Vol. 15, pp. 41-157, 1916
- [Réf. I. 76] RC. Newman, T. Shahrabi et K. Sieradzki, "Direct Electrochemical Measurement of Dezincification Including the Effect of Alloyed Arsenic", Corrosion Science, Vol. 28, pp. 873-886, 1988

- [Réf. I. 77] HW. Pickering, “Metallurgical Aspects of Electrolytic Dissolution of Alloys”, in Proceedings of the Darken Conference, pp. 1-21, 1976
- [Réf. I. 78] TP. Moffat et FRF. Fan et AJ. Bard, “Electrochemical and Scanning Tunneling Microscopic Study of Dealloying of Cu<sub>3</sub>Au”, Journal of the Electrochemical Society, Vol. 138, 11, pp. 3224-3235, 1991
- [Réf. I. 79] R. Li et K. Sieradzki, “Mechanical Properties of Dealloyed Microstructure and Coarsening”, Phy. Rev. Lett., Vol. 45, 6, pp. 634-642, 1993
- [Réf. I. 80] RC. Newman, JS. Kim et K. Sieradzki, “Dealloying and Growth of Cracks in Ductile Materials”, in Modelling Environemenal Effects on Cracks Growth Processes, pp. 127-140, 1986
- [Réf. I. 81] DA. Eden, AN. Rothwell et JL. Dawson, “Electrochemical Noise for Detection of Stress Corrosion Cracking”, NACE, Houston, TX, 1989
- [Réf. I. 82] D. Carter, “Electrochemical and Electron-Microscopical Studies of Anodically Corroded Silver-Gold Alloys”, University of Warwick, Department of Physics, pp. 1-145, 1985
- [Réf. I. 83] AC. Van orden, “Dealloying of Ag-Au an Interface Morphology Problem”, NACE, pp. 156-1 – 156-8, 1988
- [Réf. I. 84] EE. Langenegger et FP. Robinson, “Effect of the Polarization Technique of Dezincification Rates and the Physical Structure of Dezincified Zones”, Corrosion, p. 411, 1968
- [Réf. I. 85] HW. Schmidt, PJ. Gegner et al., “Stress Corrosion Cracking in Alkaline Solutions-TP-5C – Sub-Surface Corrosion by Alkaline Solutions, A Tehnical Practices Committee Report”, Corrosion, 1951, NACE, Report by Technical Unit Committee 1-G on Sulfide Stress Corrosion Cracking: Sulfide Corrosion Cracking of Production Equipment, Publication 54-5, 1954
- [Réf. I. 86] M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions”, Pergamon Press, New York, 1966
- [Réf. I. 87] A. Cohen, “Process Industries Corrosion”, NACE, Houston, TX, p. 500, 1986
- [Réf. I. 88] MW. Bidez, JE. Lemon et BP. Isenberg, “A Corrosion Study of Gold and Nickel-Based Dental Systems”, World Congress in Biomaterials, Society for Biomaterials, Washington DC., 1984
- [Réf. I. 89] International Standards Organization, “Corrosion of Metals and Alloys-Determination of Dezincification Resistance on Brass”, International Standard Number 6509, 1981, 2001

## *Chapitre 2*

---

*Montage expérimental et techniques d'analyses  
utilisées dans l'étude du déalliage*

## II.1. Matériau

### II.1.1. Composition chimique

Les échantillons étudiés ont une composition chimique spécifique qui a été mise en évidence par spectroscopie d'émission à étincelles JY50 dont les résultats sont présentés ci-après [Tableau II.1].

Elément dosé %	C	Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	S	O	N
304L	0,018	0,500	1,050	0,020	18,200	0,170	9,300	0,021	0,010	0,050

*(Le reste correspond à la teneur en Fe)*

*Tableau II.1 Composition chimique de l'acier inoxydable 304L par spectroscopie étincelles*

L'acier 304L est un acier inoxydable austénitique ayant un taux de carbone très bas (L = Low carbon). Il présente en outre une bonne résistance à la corrosion générale à température ambiante. Les teneurs en carbone/soufre et en oxygène/azote sont déterminées par fusion oxydante et fusion réductrice à l'aide des analyseurs Leco TC 436 pour l'oxygène et l'azote et Leco CS 444 pour le carbone et le soufre.

### II.1.2. Usinage des échantillons

Les échantillons sont issus d'une barre en acier 304L qui est usinée à l'atelier de l'Ecole des Mines. Cette barre est exclusivement utilisée pour cette étude.

### II.1.3. Polissage des échantillons

Le polissage des échantillons est mécanique (MECAPOLP320) ou parfois manuel (cas de petits échantillons à utilisation spécifique). La procédure de polissage est la suivante :

- P80 jusqu'à disparition des traces d'usinage
- P240 pendant 6 minutes (nettoyage eau)
- P320 pendant 9 minutes (nettoyage eau)
- P600 pendant 9 minutes (nettoyage eau)
- P1000 pendant 9 minutes (bien nettoyer les échantillons aux ultrasons et la polisseuse)
- P2000 pendant 12 minutes (bien nettoyer les échantillons aux ultrasons et la polisseuse)
- 3  $\mu\text{m}$  pendant 5 minutes,
- 1  $\mu\text{m}$  pendant 5 minutes,
- Passage des échantillons au Vibromet : silice colloïdale (pH de 9) + alumine micronisée. Le temps de passage au Vibromet est de 2h minimum.

Une cartographie a été effectuée à l'aide d'un microscope à force atomique (AFM) sur un échantillon poli de 304L afin d'en déterminer la rugosité de surface et de valider ou d'infirmer le protocole de polissage. La rugosité est de 2 nm en moyenne (Ra) sur 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ .

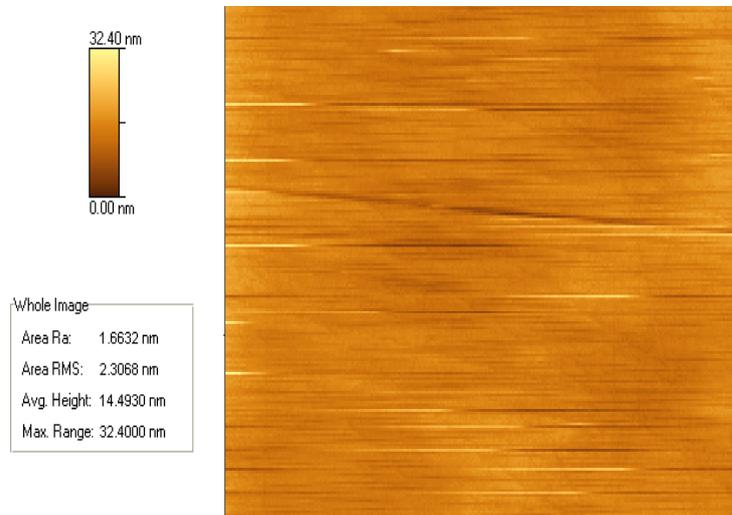


Figure II. 1 Carte AFM d'un échantillon référence de 304L

#### II.1.4. Microstructure

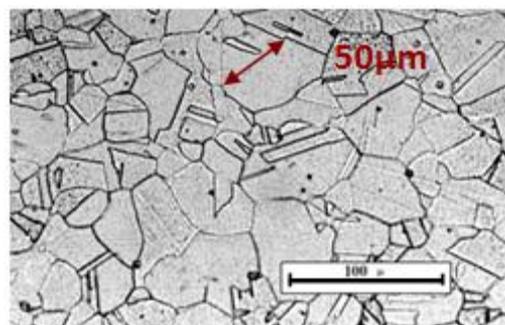


Figure II. 2 Microstructure d'un état de référence du 304L

La microstructure de l'acier inoxydable austénitique 304L a été révélée par attaque électrochimique à l'acide oxalique. Cette attaque permet de faire apparaître les interfaces : joints de grains et de créer un microrelief par dissolution anodique, créant ainsi une dissolution préférentielle aux interfaces. La taille des grains est de l'ordre de 50  $\mu\text{m}$ .

## II.2. Essais de corrosion

### II.2.1. Dispositif expérimental



a)



b)

Figure II. 3 Photos du dispositif expérimental : partie acquisition et partie expérimentation

### II.2.1.1. Cellule électrochimique [n°1, Figure II. 3.b]

Toutes les pièces de la cellule électrochimique ont été réalisées en polytétrafluoroéthylène (PTFE ou Téflon®). En effet il faut s'affranchir de certaines difficultés liées à l'utilisation de l'hydroxyde de sodium:

- proscrire le verre dû à la formation de silicates solubles,
- exclure les métaux qui posent le problème de couplages galvaniques.

Le PTFE résiste aux solutions de soude allant jusqu'à 70% en concentration et supporte des températures atteignant 130-150°C.

La cellule électrochimique est constituée d'un bêcher pouvant contenir 3,5L de solution et est fermée par un couvercle surmonté d'un condensateur à reflux. La solution est chauffée à l'aide d'une résistance chauffante et la température contrôlée par un thermorégulateur qui est placé au voisinage de la résistance chauffante.

La solution d'hydroxyde de sodium est changée régulièrement à cause de la différence de conductivité ionique entre une 'solution neuve' et une 'solution ancienne'. Le tableau ci après présente quelques valeurs de conductivité ionique pour les deux solutions et pour des températures différentes.

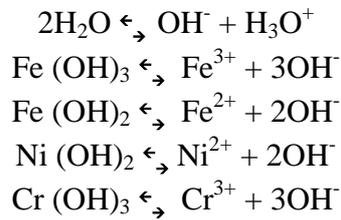
Solution étudiée	KCl 0,01M	KCl 0,01M	NaOH à 50%						
Température °C	19	20	88	80	35	31,8	21,2	21,2	80
Valeurs théoriques /cm	1,230 μS	1,278 μS	-	-	-	-	-	-	-
Valeurs expérimentales /cm	1,452 μS	1,463 μS	265 mS	264,2 mS	203,6 mS	195,5 mS	115,9 mS	92,5 mS	210,8 mS

	Vérification des valeurs expérimentale et théorique
	Ancienne solution de NaOH (20 expériences faites)
	Nouvelle solution de NaOH

Les différences de valeurs de conductivité ionique entre une solution neuve et ancienne sont importantes (de l'ordre de 20%). La contamination de la solution ainsi que la température ont un réel impact sur la conductivité de la solution d'où l'importance d'effectuer les expériences à température constante et avec une solution régulièrement changée.

Il faut aussi prendre en compte la saturation de la solution d'hydroxyde de sodium par les cations issus de la dissolution. Théoriquement les cations métalliques forment des hydroxydes

dans une solution concentrée d'hydroxyde de sodium (loi de Le Chatelier). Il faut maintenant déterminer si ces hydroxydes se forment ou non dans une solution de NaOH à 19 mol/L (pH > 13). Ces calculs sont effectués à partir des produits de solubilité des composés métalliques hydroxydes.

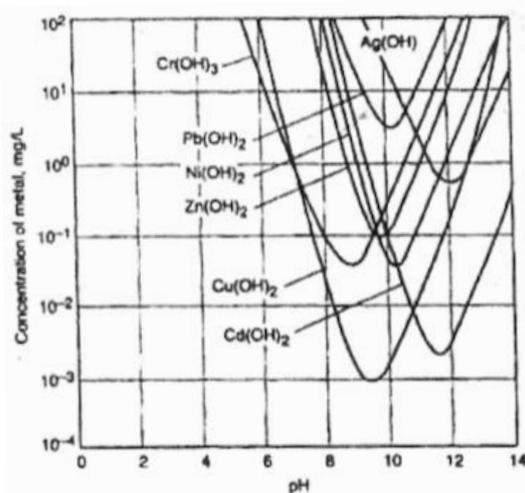


Elément	Produit de solubilité pks	[Elément] <sub>max</sub> à pH 13
Fe(OH) <sub>3</sub>	$2,51 \cdot 10^{-39}$	$[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-36} \text{ M}$
Fe(OH) <sub>2</sub>	$7,94 \cdot 10^{-16}$	$[\text{Fe}^{2+}] = 8 \cdot 10^{-14} \text{ M}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	$5 \cdot 10^{-14}$	$[\text{Ni}^{2+}] = 5 \cdot 10^{-16} \text{ M}$
Cr(OH) <sub>3</sub>	$1 \cdot 10^{-7}$	$[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$

La confrontation entre les calculs et la littérature donne :

- Ni(OH)<sub>2</sub> se formerai à de tel pH selon le calcul, néanmoins à de trop forte concentration en hydroxyde de sodium Ni(OH)<sub>2</sub> se dissout [Réf. II. 1].
- Le cas du fer est particulier puisque  $\text{Fe}^{2+} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$  d'après S.K. Ong et al. [Réf. II. 2].
- Cr(OH)<sub>3</sub> ne se forme pas dans NaOH [calcul + Réf. II. 3].

De plus si l'on considère les valeurs de saturation de NaOH par les hydroxydes :



Elément	Solubilité maximale
Cr(OH) <sub>3</sub>	$4 \cdot 10^{+3} \text{ mg/L}$
Ni(OH) <sub>2</sub>	$10^{+2} \text{ mg/L}$

Figure II. 4 Concentration maximale en hydroxydes pour saturer NaOH à pH 13 [Réf. II. 4]

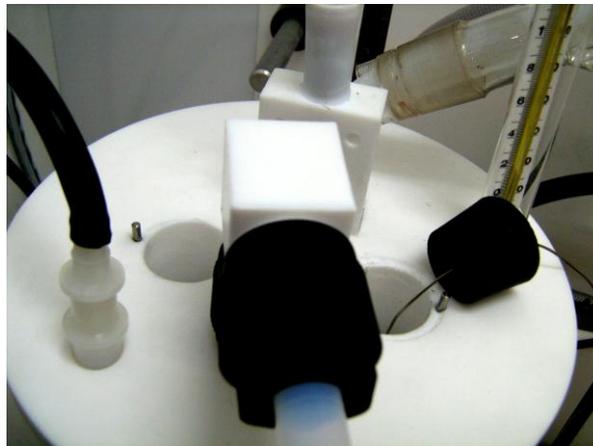
Les valeurs de concentration en hydroxydes métalliques (mg/L) pour saturer NaOH à pH 13 sont trop élevées pour qu'on les atteigne durant les expériences :

- la cellule contient 3,5L de solution c'est-à-dire qu'il faut 4g de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  et 0,35 g de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  pour saturer la solution de soude,
- l'échantillon ne pèse pas plus de 40g et ne reste pas assez longtemps pour qu'il se dissolve totalement.

Nous pouvons considérer que le changement de solution toutes les 20 expériences est suffisant (pas de minéralisation excessive, pas de saturation par les cations...).

### II.2.1.2. Les électrodes

Un système à trois électrodes est utilisé lors des mesures : une électrode travail (l'échantillon), une électrode auxiliaire au platine et une électrode de référence au calomel saturé.



*Figure II. 5 Photographie du couvercle de la cellule électrochimique où s'insèrent les électrodes de travail, auxiliaire et de référence*

### II.2.1.3. L'électrode de travail

La forme des échantillons a été étudiée afin que ceux-ci s'insèrent aisément dans le doigt en PTFE prévu à cet effet [Figure II. 5]. Les surfaces d'exposition vont de 2,54 à 21  $\text{cm}^2$ , c'est pourquoi les résultats électrochimiques sont présentés en unité/ $\text{cm}^2$ .



*Figure II. 6 Selon les essais : 2 types d'échantillons sont utilisables*

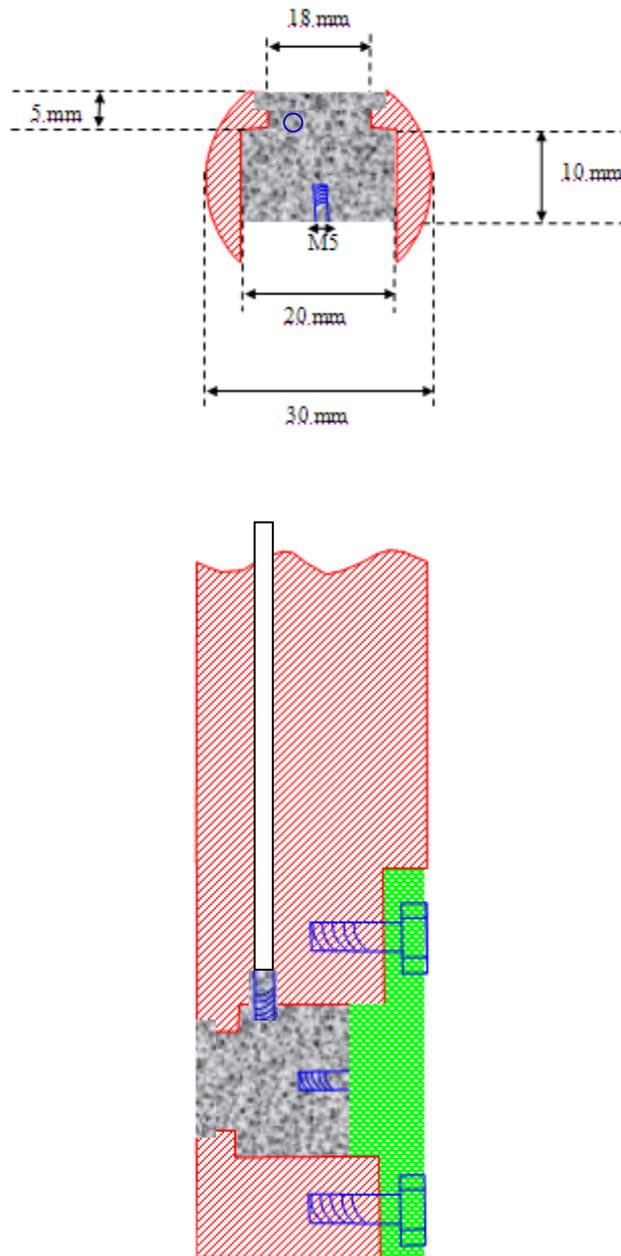


Figure II. 7 Schéma de l'électrode de travail

#### II.2.1.4. La contre-électrode

La contre-électrode est constituée d'une plaque de platine. Ce métal est très stable dans des solutions caustiques : utilisé comme anode il se recouvre d'oxyde de platine  $PtO_2$  ou  $PtO_3$  qui forme une couche protectrice. Employé comme cathode, il absorbe l'hydrogène mais demeure inattaqué. Il est donc nécessaire de décaper soigneusement la contre-électrode avant chaque expérience afin d'éviter le passage en solution de produits solides éventuellement déposés à sa surface.

### II.2.1.5. L'électrode de référence

L'électrode de référence est une électrode au calomel saturée (ECS), elle est placée en contact électrique avec la cellule par l'intermédiaire d'une allonge en verre rempli d'une solution de KCl saturé. L'allonge est protégée par une gaine en PTFE, seul le poreux est en contact avec la solution. Après chaque expérience, il convient de vérifier l'état du poreux. Le potentiel de cette électrode est de +244mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène (ENH) à 20°C.

### II.2.1.6. Le pont salin : l'allonge

L'allonge réduit au minimum les risques de contamination du bain par les ions chlorures. Quant à la propagation de la solution de KCl par la soude, elle s'est avérée relativement faible moyennant le changement fréquent de cette solution. Comme l'a précédemment observé G. Santarini [Réf. II. 5], l'agencement des électrodes soulève quelques difficultés qui sont interprétées pour notre cas ci-dessous.

### II.2.1.7. Les erreurs systématiques

L'erreur systématique comprend des phénomènes comme l'erreur d'échantillonnage, l'erreur de préparation ; ces problèmes peuvent introduire une dispersion statistique ou bien un décalage des résultats si l'erreur commise est toujours la même.

#### II.2.1.7.1. Chute ohmique

La tension d'électrolyse  $V$  est composée de la différence des potentiels d'électrode (différence des potentiels absolus, d'où également différence des potentiels d'électrode relatifs  $|E_a - E_c|$ ), augmentée de la différence de potentiel due à la résistance électrique interne  $R_{cell}$  de la cellule; soit, selon la loi d'Ohm, le produit  $I \cdot R_{cell}$  que l'on appelle chute ohmique de tension dans la cellule :

$$V = |E_a - E_c| + I \cdot R_{cell} \quad \text{Equation II.1}$$

$R_{cell}$  peut être due à un ensemble de phénomènes s'additionnant : courants de fuite entre autre.

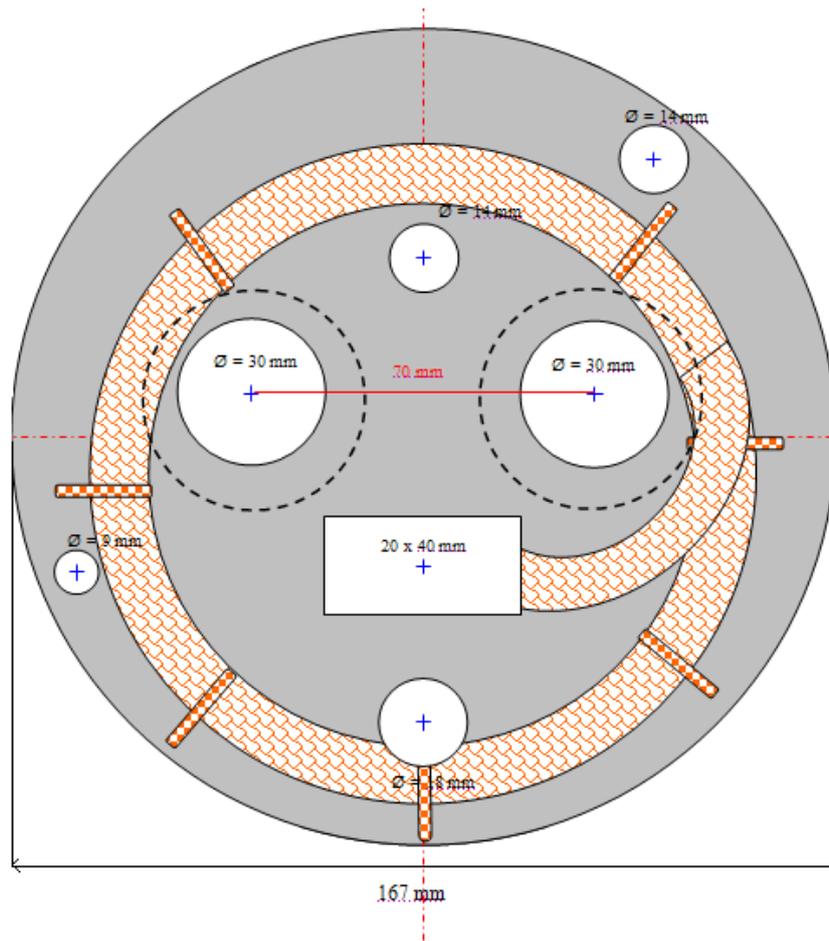


Figure II. 8 Schéma du couvercle de la cellule électrochimique

La contre-électrode, l'électrode de travail ainsi que l'électrode de référence sont localisées aux sommets d'un triangle isocèle de petit côté  $d = 70$  mm et de grand côté  $77$  mm [Figure II. 9].

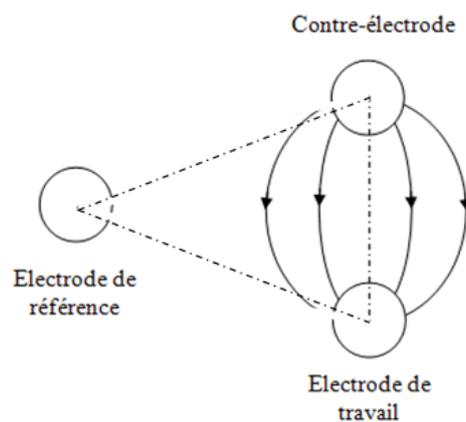


Figure II. 9 Disposition des électrodes

On peut évaluer grossièrement la chute Ohmique entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en assimilant la contre-électrode et l'électrode de travail à deux sphères conductrices de rayons respectifs  $a$  et  $b$ . Pour un courant  $I$  traversant la solution entre la

contre-électrode et l'électrode de travail, le potentiel en un point  $r$  de l'électrode de travail et de  $r'$  de la contre-électrode est alors donné par :

*Equation II.2*

$$V = \frac{I}{4\pi\gamma} \left( \frac{1}{r} - \frac{1}{r'} \right)$$

( $\gamma$  étant la conductivité de la solution).

Le plan médiateur de segment C.E. – E.T. est équipotentiel ( $V=0$ ) et on a :

$$V(S) = 0$$

$$V(C.E.) = \frac{I}{4\pi\gamma a}$$

$$V(E.T.) = \frac{-I}{4\pi\gamma b}$$

$$V(S) - V(E.T.) = \frac{I}{4\pi\gamma b}$$

*Equation II.3*

Pour le calcul, la surface de l'électrode de travail a une aire de 2,54 cm<sup>2</sup> (par défaut l'aire prise pour le calcul est celle qui est la plus utilisée). Nous pouvons choisir comme rayon  $b$  de la sphère fictive :

$$b = \sqrt{\frac{2,54^2}{4\pi}} \approx 0,71 \text{ cm} \quad \text{Equation II.4}$$

La conductivité d'une solution aqueuse de soude à 50%, à 80°C est proche de 1 cm<sup>-1</sup>Ω<sup>-1</sup> [Réf. II. 6]. On a donc:

$$V(S) - V(E.T.) [\text{Volt}] \approx 0,11. I [\text{Ampère}] \quad \text{Equation II.5}$$

Cette différence de potentiel ne devient importante (7 mV) que pour des courants d'au moins 10 mA. Pour des courants inférieurs, on peut négliger l'erreur due à la chute Ohmique.

## II.2.1.7.2. Potentiels de diffusion

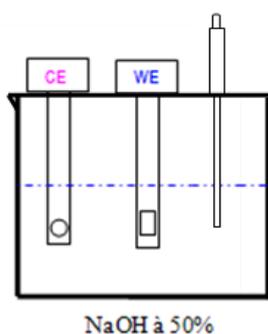


Figure II. 10 Potentiels de jonction

On considère des solutions contenant des électrolytes, c'est à dire des substances qui se dissocient en ions en solution ( $\text{Na}^+ \dots$ ). Cela ne cause pas de problème tant que le potentiel électrique est le même partout en solution, ce qui, malgré l'agitation continue, n'est pas le cas.

Une différence d'activité d'un ion au niveau de la jonction poreuse peut être compensée par une différence de potentiel électrique. Plus généralement, tout contact entre deux phases différentes (NaOH à 50% - KCl saturé) peut induire une différence de potentiel électrique. Cette différence de potentiel correspond à l'expression due aux potentiels de diffusion à la jonction de l'allonge. Ces potentiels de diffusion peuvent être évalués à l'aide de la formule d'Henderson [Réf. II. 7 et Réf. II. 8] :

Equation II.6

$$E_2 - E_1 = \frac{RT}{F} \cdot \frac{C_1(\mu_{1+} - \mu_{1-}) - C_2(\mu_{2+} - \mu_{2-})}{C_1(\mu_{1+} + \mu_{1-}) - C_2(\mu_{2+} + \mu_{2-})} \ln \frac{C_1(\mu_{1+} + \mu_{1-})}{C_2(\mu_{2+} + \mu_{2-})}$$

Formule pour les électrolytes 1 et 2 tout deux monovalents,  $\mu_+$  et  $\mu_-$  étant les mobilités électriques des cations et des anions. Ici, la solution 1 = KCl saturé et la solution 2 = NaOH à 50%, pour ce couple.

Jonction KCl - NaOH à 50%				
solution	KCl		NaOH à 50%	
concentration [mol/L]	4,76 (à 25°C)		19 (à 20°C)	
ions	$\text{K}^+$	$\text{Cl}^-$	$\text{Na}^+$	$\text{OH}^-$
mobilité $\mu$ (à 18°C) [( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )/( $\text{V}/\text{cm}^{-1}$ ) $\times 10^5$ ]	67	68	45	176

Tableau II.2 Données pour le calcul des potentiels de diffusion [Réf. II.7-II.8]

L'application de la formule donne :

$$U_1 = E_2 - E_1 \approx 33,1mV \quad \text{Equation II.7}$$

Dans ce calcul, les activités sont assimilées aux concentrations, ce qui est une erreur grossière mais elle nous permet d'avoir accès à un ordre de grandeur du potentiel de diffusion.

Ce terme n'est donc pas négligeable par rapport aux tensions mesurées durant les expériences. Cependant, on peut supposer que l'erreur introduite est systématique et constante pour une même série d'expériences. Les essais comparatifs n'en seront pas affectés, toutefois, les comparaisons avec les données de la littérature nécessiteront de prendre en compte cette erreur systématique.

## II.2.1.8. Appareillage électronique

### II.2.1.8.1. Le potentiostat [n°2, Figure II. 3.a]

Le potentiostat utilisé est un PGP201 qui permet l'acquisition en mode « potentiel libre », en mode intensio-dynamique ou potentiodynamique. Il est relié à l'unité centrale par un câble RS232 qui permet la sauvegarde automatique des données intensité, temps et potentiel. Ces données seront traitées soit à l'aide du logiciel Labview, soit en passant par le logiciel Voltamaster.

### II.2.1.8.2. L'enregistreur : logiciel LabView [n°3, Figure II. 3.a]

Labview est utilisé pour l'acquisition des données temps, intensité et potentiel mais lors d'expérience potentiodynamique, la rampe de potentiel et la vitesse de balayage sont réglées directement sur le potentiostat.

### II.2.1.8.3. L'enregistreur : logiciel Voltamaster [n°3, Figure II. 3.a]

Voltamaster est un logiciel développé pour l'électrochimie. L'option traitements différés permet la comparaison des courbes obtenues et leur interprétation. Le potentiel mesuré est celui situé entre l'électrode de référence et l'électrode de travail. L'intensité quant à elle, est mesurée à l'électrode de travail [Figure II. 11].

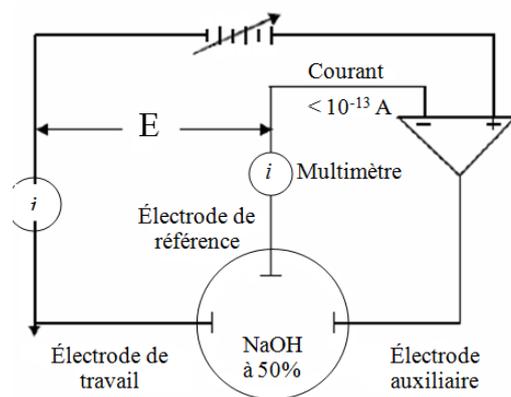


Figure II. 11 Représentation schématique du circuit électronique d'un potentiostat

#### II.2.1.8.4. Le multimètre de table [n°4, Figure II. 3.a]

Le multimètre de table permet de vérifier les valeurs soit de potentiel, soit de courant en fonction du temps d'expérience. Il est situé entre l'électrode de référence et le potentiostat. Lors d'essai en corrosion libre, le multimètre de table mesure des valeurs d'intensité de l'ordre des nano-ampères, mesures en contradiction avec la littérature ou l'intensité devrait être nulle. L'impédance du potentiostat n'étant pas infinie, les grandeurs mesurées sont considérées comme étant des courants de fuites.

### II.3 Méthodes d'analyse

Afin de caractériser la surface affectée par la mise en solution de l'acier dans NaOH à 50%, nous avons utilisé les équipements de spectroscopie ESCA et de spectroscopie à décharge lumineuse SDL existant au sein des laboratoires de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Étienne. Des mesures complémentaires par diffraction des rayons X ont été réalisées ainsi que des microanalyses EDX.

#### II.3.1. Spectroscopie à décharge lumineuse (SDL)

##### II.3.1.1. Description rapide de la technique

L'utilisation de la spectroscopie à décharge lumineuse (SDL), plus couramment appelée par son anglicisme GD-OES (Glow Discharge – Optical Emission Spectroscopy), permet d'obtenir rapidement des profils de concentration dont les conclusions seront affinées par XPS. Cette technique est une méthode d'analyse élémentaire fondée sur la spectroscopie d'émission optique et permet de réaliser des profils de concentration en profondeur ( $\mu\text{m}$ ).

La décharge appliquée entre l'anode et la cathode provoque une érosion de la surface de la cathode (5 mm sur la surface de l'échantillon). Les atomes éjectés sont alors excités par un plasma d'Argon, et leur retour à l'état fondamental s'accompagne d'une émission de photons

d'énergie caractéristique. Chaque longueur d'onde, caractéristique d'un élément spécifique, est ensuite reçue par des photomultiplicateurs, ce qui permet de quantifier la composition élémentaire de l'échantillon. Après étalonnage, elle fournit des données brutes quantitatives qui nécessitent d'être normalisées.

### II.3.1.2. Méthode de normalisation des données brutes

Les données brutes sont définies par les intensités lumineuses pour chaque élément (unité arbitraire) en fonction du temps d'abrasion. Ces profils ne fournissent aucune indication sur :

- épaisseur de la ou des couche(s) mais une estimation est possible,
- les liaisons chimiques,
- la ou les structures cristallographiques.

Il s'agit donc d'effectuer une quantification qui permettra d'avoir accès aux épaisseurs des couches ainsi qu'à la teneur de chaque élément en surface et en volume.

La **normalisation** se déroule en trois étapes principales [Figure II. 13], il s'agit de :

- Mettre les intensités lumineuses en fonction du temps d'érosion (la vitesse d'abrasion des métaux est d'environ  $6\mu\text{m}/\text{min}$  et celle des oxydes d'environ  $2\mu\text{m}/\text{min}$ ). Afin de réaliser correctement la conversion du temps en épaisseur, une décharge SDL a été faite sur un échantillon d'acier 304L après immersion dans la cellule. Cet échantillon est ensuite analysé au rugosimètre [Figure II. 12], ce qui nous permet d'avoir accès à la profondeur du « cratère » créé par la décharge et d'estimer la vitesse d'abrasion (la donnée « temps » étant enregistrée lors de l'analyse).

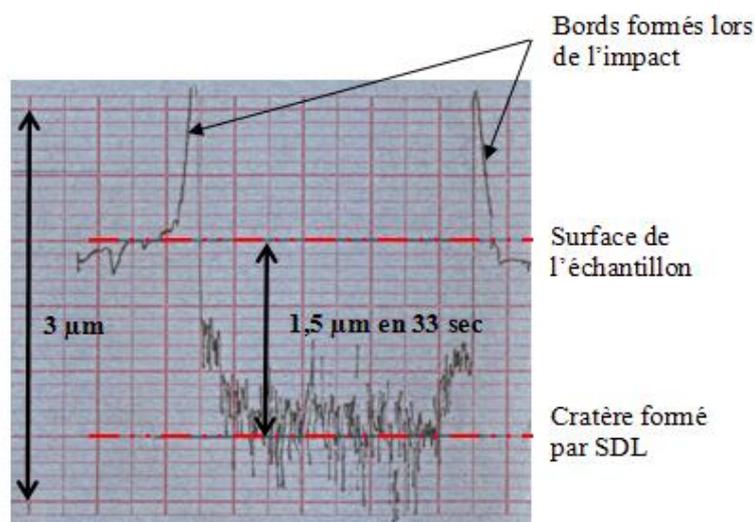


Figure II. 12 Profil d'un échantillon après impact SDL

La vitesse d'abrasion trouvée =  **$2,7\mu\text{m}/\text{min}$** .

- Effectuer les rapports des intensités normalisées par les teneurs en volume pour chaque élément à partir des compositions chimiques obtenues par spectroscopie étincelle (on obtient à ce stade les teneurs relatives de chaque élément, en pourcentage massique, en fonction de la profondeur d'analyse). Les éléments initialement considérés sont le chrome, le fer et le nickel. Ainsi tous les autres composants de l'alliage (Mn, Mo, S, Si...) sont considérées dans le pourcentage de fer afin d'avoir un pourcentage massique normalisé à 100.

Elément	% massique	Moyenne intensité lumineuse dans la matrice
Cr	18,2	3,11339966
Fe	72,5	3,63460072
Ni	9,3	3,24740131

Tab. II.3 Données utilisées pour le calcul des pourcentages massiques en SDL

Le rapport des intensités normalisé par les teneurs en volume se déduit :

Equation II.8

$$\% X [1st - N] = \frac{X_i}{\%m(X)} \cdot X_i^{Volume}$$

$\%X [1st-N]$  : pourcentage d'un élément X après sa première normalisation

$X_i$  : valeur de l'intensité de l'élément

$\%m(X)$  : moyenne des intensités de l'élément dans la matrice d'acier, valeur fixe

$X_i^{volume}$  : valeur du pourcentage de l'élément dans la matrice d'acier, valeur fixe

Formule appliquée pour toutes les valeurs d'intensités lumineuses de  $t = 0$  à  $t = 60$  sec soit 1203 mesures.

- Normaliser à 100% d'éléments métalliques afin d'obtenir des profils de concentration.

Equation II.9

$$\% X = 100 \cdot \frac{\% X [1^{st} - N]}{\% Cr [1st - N] + \% Fe [1st - N] + \% Ni [1st - N]}$$

$\%X [1st-N]$  : pourcentage d'un élément X après sa première normalisation

$\%X$  : pourcentage massique d'un élément

Ces deux normalisations permettent d'accéder aux profils de concentration des éléments Fe, Cr et Ni en fonction de la profondeur d'analyse. Celles-ci peuvent être réalisées avec d'autres composants de l'alliage à condition de connaître leur pourcentage massique en volume.

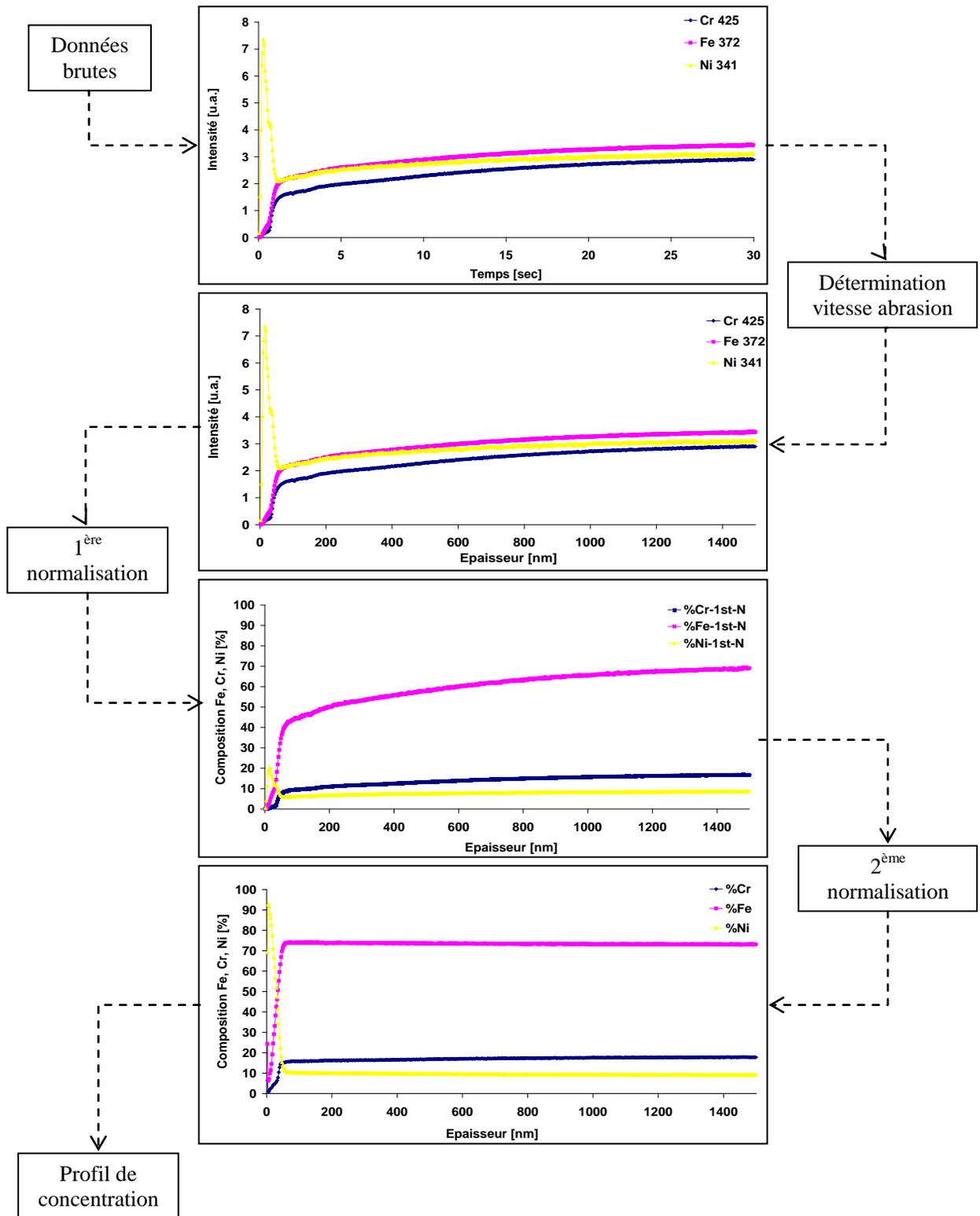


Figure II. 13 Profils SDL : du qualitatif au quantitatif

### II.3.2. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS ou ESCA)

La spectroscopie XPS est basée sur la photoémission. Lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent, par effet photoélectrique, des électrons appelés photoélectrons. Le principe consiste à analyser en énergie cinétique les électrons photo émis lors de l'irradiation par un faisceau mono énergétique de photons X.

La spectroscopie XPS est une méthode d'analyse élémentaire quantitative de surface. Il est aussi possible d'établir des profils de concentration sur des épaisseurs importantes : l'échantillon est bombardé par un faisceau d'ions (en général de l'argon) de quelques keV induisant ainsi une abrasion de la surface. L'alternance de points d'analyse et d'étapes de pulvérisation permet de reconstituer des profils de concentration. Cette méthode, qui est destructive, nécessite une bonne connaissance des vitesses de pulvérisation si l'on souhaite tracer l'évolution des concentrations en fonction de la profondeur.

Les spectres des photoélectrons sont représentés directement en énergie de liaison et l'identification des éléments présents en surface du matériau est effectuée à partir des pics photoélectriques qui apparaissent sur le spectre (grande fenêtre en énergie).

La spectroscopie ESCA va sonder les premiers nanomètres et donner des informations sur la composition chimique (quantitatif) et les formes chimiques des éléments détectés.

### II.3.3. Microscopie électronique à balayage à haute résolution (MEB-FEG)

En microscopie électronique, un faisceau d'électrons primaires vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X qui apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

Cette technique est une technique d'observation directe de la morphologie des surfaces. Couplée à l'analyse X, elle donne une composition élémentaire (sur une profondeur de l'ordre du  $\mu\text{m}$ ) et permet de réaliser des images élémentaires.

Les électrons secondaires permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers et c'est cette particularité qui sera utilisée pour l'analyse. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative. L'analyse des rayons X permet d'obtenir des informations sur la nature chimique de l'atome (cartographies des éléments).

### II.3.4. Microscopie à force atomique (AFM)

Le principe de l'AFM est de mesurer les différentes forces d'interaction entre une pointe idéalement atomique fixée à l'extrémité d'un bras de levier et les atomes de la surface d'un matériau. La déflexion du cantilever est suivi en positionnant un faisceau laser sur la face supérieure du cantilever, le faisceau est réfléchi sur un miroir puis tombe sur des photodétecteurs qui enregistrent le signal lumineux. Les déplacements x-y-z se font grâce à une céramique piézo-électrique.

Il s'agit d'un dispositif capable d'amplifier les variations locales des forces au cours du balayage qui permet une cartographie de force à l'échelle atomique, révélatrice de la topographie de surface. Cette technique permet d'obtenir une image de la surface du matériau sondé dans une grande gamme d'échelle (du micromètre au nanomètre). Ces images donnent accès à la topographie de la surface, à sa rugosité et éventuellement à sa structure moléculaire.

### II.3.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre. Un détecteur mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé. La variation de l'angle d'analyse permet de suivre l'évolution de la composition du matériau en profondeur.

Par la variation de l'angle  $\omega$  aux petits angles, l'épaisseur d'une couche composée de  $i$  peut être déterminée à l'aide de l'équation suivante, en supposant que la couche n'est constituée que de  $i$  (utilisation du coefficient d'absorption de  $i$ ) :

$$\mu(x) = 1 - \exp \left[ -\mu x \left( \frac{1}{\sin \omega} + \frac{1}{\sin(2\theta - \omega)} \right) \right] \quad \text{Equation II.10}$$

$\mu(x)$  : coefficient d'absorption massique de  $i$

$x$  : épaisseur de la couche  $i$

$\theta = 91^\circ$ , correspond au pic  $\gamma(311)$  de l'alliage de 304L (pic distinct et sans interférence par rapport aux autres pics)

En diminuant l'angle d'incidence on s'arrange pour que les rayons X diffractés proviennent des couches les plus proches de la surface. Dans cette étude la diffraction des rayons X est utilisée pour identifier les éléments présents sur la surface du matériau et pour mesurer des épaisseurs de couche.

Les paramètres expérimentaux de l'appareil MRD Panalytical sont les suivants :

- anticathode Cu 45KV 40mA,
- fente D1/2° +MH + masque 10,
- collimateur 0.18° + monochromateur graphite + DP.

### II.3.6. Techniques électrochimiques : courbes de polarisation

Les techniques utilisées comprennent le principe d'extrapolation de Tafel, le suivi de l'évolution de la résistance de polarisation ainsi que l'examen de la résistance au bruit électrochimique. Ces méthodes permettent d'évaluer la susceptibilité de l'alliage 304L et de l'alliage 2202 à la corrosion dans cet environnement caustique.

#### II.3.6.1. Rappels théoriques

L'électrochimie suppose la mesure et le contrôle des signaux électriques associés aux processus physico-chimiques qui se déroulent à l'intérieur d'une cellule électrochimique. Par le traitement et l'analyse des signaux électriques, on peut obtenir des informations comme la concentration, la vitesse de transfert de charge, le coefficient de diffusion, le potentiel redox, le nombre d'électrons transférés pendant une réaction redox, la réversibilité ou l'irréversibilité d'une réaction, etc. Les méthodes électro analytiques sont des techniques de mesure et de contrôle des signaux électriques appliqués aux électrodes, qui ne modifient pas le contenu initial de la cellule. En général toutes les méthodes consistent à imposer un signal prédéfini et à mesurer la réponse du système. Par exemple on impose une différence de potentiel entre deux électrodes et on mesure le courant qui les traverse ou vice versa. Une série de méthodes électro-analytiques sont connues et quelques unes parmi les plus usuelles sont présentées puis classifiées d'après la forme et le type (courant ou potentiel) du signal imposé :

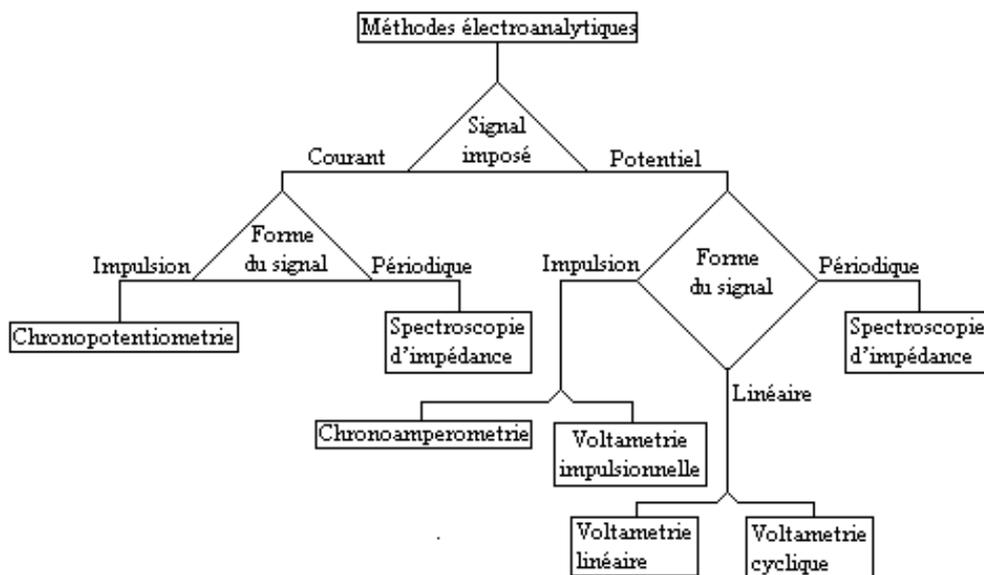


Figure II. 14 Techniques électrochimiques

Un métal plongé dans un liquide tend à se dissoudre et à se charger électriquement avec création d'une double couche électrochimique assimilable à un condensateur électrique. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'il s'établisse un régime stationnaire, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel appelé potentiel de corrosion. Celui-ci est repéré par rapport à une électrode de référence.

L'utilisation d'un générateur et d'une contre-électrode permet de faire passer un courant à travers l'électrode métallique, son état stationnaire en est donc modifié et sa surface prend une nouvelle valeur de potentiel. Les courbes  $I = f(E)$  constituent les courbes de polarisation. Le tracé de ces courbes renseigne sur la cinétique de l'étape la plus lente du processus global de corrosion. Etant donné que la vitesse de la réaction globale est déterminée par celle de l'étape la plus lente, le tracé des courbes de polarisation peut être exploité pour mesurer la vitesse de corrosion. La courbe voltampérométrique  $I=f(E)$ , réalisée après un certain temps d'immersion, permet de suivre le comportement intrinsèque du matériau immergé dans la solution d'étude. Les essais potentiodynamiques ont été réalisés après minimum 1h d'immersion au potentiel d'abandon afin de se situer dans un état quasi-stationnaire.

Trois types de courbes de polarisation sont observés en fonction de la cinétique de la réaction :

- Cinétique d'activation (ou transfert de charge) : dans ce cas on obtient une relation linéaire entre le potentiel et le logarithme du courant mesuré (loi de Tafel). L'extrapolation de la droite de Tafel au potentiel de corrosion fournit le courant de corrosion.
- Cinétique de diffusion (ou transfert de matière) : les courbes de polarisation font apparaître un palier de diffusion auquel correspond un courant limite. La vitesse de diffusion est égale à la densité du courant limite de diffusion. Dans ce cas, la vitesse de corrosion est affectée par l'agitation de la solution.
- Cinétique mixte : obtention de l'intensité de corrosion à l'aide d'une correction de diffusion.

Cette méthode permet d'estimer rapidement les vitesses de corrosion qu'elles soient faibles ou élevées.

### II.3.6.2. Dispositif expérimental

Le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon lorsqu'une rampe de potentiel est appliquée. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend par rapport à la solution un potentiel (potentiel de corrosion).

A l'aide d'un générateur et d'une contre électrode (au platine), un courant est passé à travers l'électrode métallique (l'échantillon), son état stationnaire est modifié et sa surface

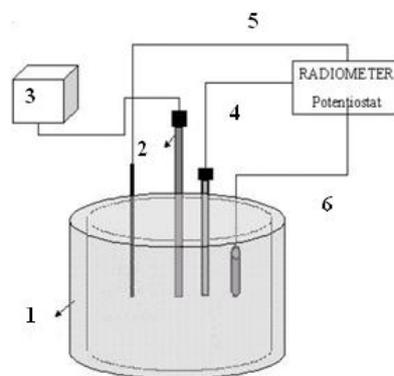
prend une nouvelle valeur de potentiel. Le potentiel est imposé entre l'électrode de travail et l'électrode de référence et la réponse en courant est mesurée entre l'électrode de travail et la contre électrode. Les courbes  $\log I = f(E)$  ou  $I = f(E)$  constituent les courbes de polarisation,  $I$  étant la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'échantillon. Cette technique permet d'obtenir des informations sur la nature des processus en cours à l'interface acier inoxydable/solution d'hydroxyde de sodium (corrosion, passivation...).

Un grand nombre de données électrochimiques existe sur le comportement des métaux dans un environnement caustique. Néanmoins, la concentration, la température, la pureté de la solution entre autre, sont souvent différentes, c'est pourquoi seule une tendance globale peut être établie.

### II.3.6.3. Résistance de polarisation

#### II.3.6.3.1. Dispositif expérimental

Pour caractériser la qualité des surfaces, des mesures de résistance de polarisation sont réalisées à l'aide d'un montage expérimental classique à trois électrodes. Le traitement électrochimique est réalisé dans une cellule en PTFE thermostatée chauffé à une température de  $80^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$  et ayant un volume de 3.5L.



- 1- cellule électrochimique
- 2- thermomètre
- 3- thermostat
- 4- électrode de référence (ECS)
- 5- contre électrode (Pt)
- 6- électrode de travail

*Figure II. 15 Dispositif expérimental pour la mesure de la résistance de polarisation*

Les mesures électrochimiques (le suivi de la résistance de polarisation et du potentiel de corrosion) sont acquises à l'aide d'un potentiostat RADIOMETER.

### II.3.6.3.2. Théorie

Cette mesure consiste à faire varier le potentiel d'électrode de quelques millivolts (+/- 10 à 20 mV) autour du potentiel de corrosion et à mesurer la variation de courant correspondante. La courbe se présente sous la forme d'un cycle traduisant l'hystérésis due à la polarisation au niveau des électrodes et à une vitesse de balayage en tension telle que le système ne soit pas en équilibre. En admettant la linéarité entre la tension appliquée et la densité de courant au voisinage immédiat du potentiel de corrosion, la pente  $di/dE$  de la courbe de polarisation  $i(E)$  peut être déterminée. La résistance de polarisation est alors égale à l'inverse de la pente de la courbe de polarisation  $i=f(E)$  au voisinage du potentiel de corrosion.

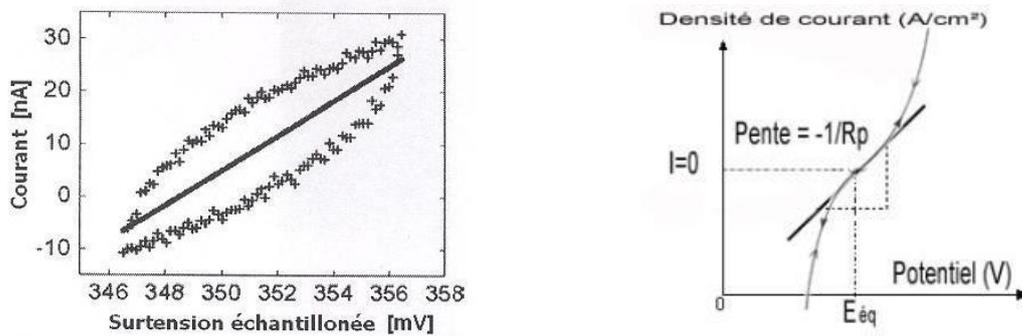


Figure II. 16 Exemple de résultats obtenus pour la mesure de résistance de polarisation

Si la vitesse de balayage est réduite, l'écart entre les deux branches (aller et retour) diminue, et pour une vitesse suffisamment lente, les cycles de balayage en tension permettent de décrire le segment passant par l'origine  $E$  ( $i=0$ ). Cette méthode permet des mesures rapides néanmoins l'interprétation des mesures est délicate. La résistance de polarisation peut être déterminée à l'aide des droites de Tafel mais elle reste malaisée du fait de la détermination des coefficients de Tafel en échelle logarithmique.

### II.3.6.3.3. Détermination de la vitesse de corrosion

Une des techniques de détermination de la vitesse de corrosion consiste à appliquer la formule de Stern et Geary valable pour les réactions simples de transfert de charge :

Equation II.11

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p}$$

La résistance de polarisation ayant été précédemment définie comme étant la tangente à la courbe de polarisation au potentiel de corrosion, elle s'écrit :

Equation II.12

$$\frac{dE}{dI} = R_p$$

Lorsque le processus cathodique est sous contrôle diffusionnel ( $b_c \rightarrow \infty$ ) la formule de Stern et Geary est réduite à :

*Equation II.13*

$$I_{corr} = \frac{b_a}{2,3R_p}$$

La vitesse de corrosion est aussi déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensités - potentiels.

L'ensemble des mesures électrochimiques associé aux diverses techniques de caractérisation permettront d'appréhender le mécanisme de déalliage des aciers 304L et 2202.

- [II.1] Chemical Treatment Technologies, S.K. Ong et A. Kolz
- [II.2] S.K. Ong et A. Kolz dans Chemical Treatment Technologies]
- [II.3] Dhanpat Rai, “Thermodynamic model for the solubility of  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  in concentrated NaOH solutions”, 2002
- [II.4] A. Bhandari, “Remediation technologies for soils and groundwater”, US EPA, 1983]
- [II.5] G. Santarini et J.Y Boos, “Aspects électrochimiques et cristallographiques de la corrosion des aciers inoxydables dans des solutions de soude concentrées et chaudes”, Communication présentée aux 15<sup>ème</sup> journées des Aciers Spéciaux, Saint-Etienne, 13-14 mai 1976
- [II.6] P. Pascal, Nouveau traité de chimie minérale, Masson, 1964
- [II.7] M. Quintin, Electrochimie, P.U.F., 1970
- [II.8] G. Milazzo, Electrochimie, Dunod, 1969



## *Chapitre 3*

---

### *Résultats et Interprétation des essais réalisés sur l'alliage austénitique 304L en milieu caustique à potentiel libre*



## Introduction

Les aciers inoxydables sont largement utilisés en raison de leur bonne résistance à la corrosion générale. Néanmoins ils restent sensibles à l'action simultanée d'une contrainte et d'un environnement agressif (Corrosion Sous Contrainte). Le mécanisme responsable de l'amorçage à la CSC n'a toujours pas été appréhendé et de nombreuses questions demeurent. Il a été vu que le phénomène de déalliage est un des processus initiateurs de la CSC en milieu basique. Le couple environnement / matériau semble également avoir un impact sur le mécanisme en jeu. L'objectif de cette partie est, par l'utilisation d'un alliage classique largement connu, l'acier inoxydable AISI 304L, de comprendre l'impact de l'environnement caustique sur la surface du matériau et ainsi d'en déduire le mécanisme.

L'objectif de cette partie est de déterminer si l'alliage se dissout selon un mécanisme de déalliage, avec formation d'une surface nanoporeuse enrichie en élément noble. Les échantillons sont immergés dans une solution d'hydroxyde de sodium puis analysés et observés afin d'en caractériser la surface.

Les premières analyses porteront sur un échantillon référence de 304L. Lorsque l'état de surface initial de l'alliage sera connu alors des comparaisons pourront être effectuées avec d'autres échantillons, permettant ainsi de comprendre les modifications induites par le processus de corrosion. Toutefois avant d'étudier ce mécanisme, il convient de vérifier l'impact des conditions expérimentales sur l'alliage 304L.

Enfin ce chapitre se terminera par une estimation de la cinétique de corrosion de l'alliage. L'ensemble des mesures issues des différentes techniques d'analyse sera mis à contribution et confronté aux hypothèses émises dans l'explication du processus de corrosion.

### III.1. Listing des essais réalisés

Les essais réalisés sont regroupés en fonction du numéro de l'échantillon et de ses paramètres expérimentaux (traçabilité). Après polissage de sa surface, l'échantillon est soigneusement pesé puis inséré dans le doigt en PTFE. Une fois la température voulue atteinte, l'échantillon est placé dans la cellule électrochimique et pesé à la fin de l'expérience après rinçage.

Nom de l'échantillon	[NaOH]	Temps immersion	Type d'essai	Température °C
5F	50%	2h	corrosion libre	ambiante
6F	50%	2h	corrosion libre	ambiante
7F	50%	2h	corrosion libre	ambiante
8F-a	50%	2h	corrosion libre	ambiante
8F-b	50%	20h	corrosion libre	80°C
12F	50%	1h	corrosion libre	80 °C
13F	50%	4h	corrosion libre	80 °C

15F	50%	65h 30min	corrosion libre	80 °C
18F	50%	4h	corrosion libre	80 °C
19F	50%	2h	corrosion libre	80 °C
20F	50%	1h	corrosion libre	80 °C
21F	50%	30 min	corrosion libre	80 °C
22F	50%	15 min	corrosion libre	80 °C
23F	50%	5 min	corrosion libre	80 °C
24F	50%	26h	corrosion libre	80 °C
25F	50%	4h	corrosion libre	80 °C
26F	50%	2h	corrosion libre	80 °C
27F	50%	1h	corrosion libre	80 °C
28F	50%	30 min	corrosion libre	80 °C
29F	50%	15 min	corrosion libre	80 °C
14F	50%	4h	corrosion libre	100°C
30F	50%	4h	corrosion libre	100°C
32F	50%	4h	corrosion libre	140°C
33F	50%	2h	corrosion libre	140°C
34F	50%	15 min	corrosion libre	140°C
39F	50%	6h	corrosion libre	80°C
40F	50%	2h	corrosion libre	100°C
41F	50%	2h	corrosion libre	80°C
42F	50%	2h	corrosion libre	100°C
43F	50%	2h	corrosion libre	130°C
44F	50%	6h	corrosion libre	100°C
45F	50%	2h	corrosion libre	ambiante
46F	50%	2h	corrosion libre	ambiante
47F	50%	2h	corrosion libre	80°C
48F	50%	2h	corrosion libre	100°C
54F	50%	73h	corrosion libre	ambiante
55F	50%	4h	corrosion libre	80°C
56F	50%	4h	corrosion libre	80°C
57F	50%	224h	corrosion libre	80°C
58F	50%	26h	corrosion libre	80°C
66F	50%	2h	corrosion libre	80°C
67F	50%	3h	corrosion libre	80°C
68F	50%	4h	corrosion libre	80°C
69F	50%	2h	corrosion libre	80°C
70F	50%	113h	corrosion libre	ambiante
71F	50%	400h	corrosion libre	ambiante
73F	50%	6h	corrosion libre	80°C
81F	50%	30h	corrosion libre	80°C
86F	50%	13h	corrosion libre	80°C
87F	50%	4h	corrosion libre	80°C
88F	50%	2h30	corrosion libre	80°C
89F	50%	24h	corrosion libre	80°C
90F	50%	1752h	corrosion libre	T ambiante
91F	50%	5h	corrosion libre	80°C
92F	50%	96h	corrosion libre	80°C
96F	50%	1h40	corrosion libre	80°C
97F	50%	100h	corrosion libre	80°C
98F-a	50%	24h	corrosion libre	80°C
98F-b	50%	216h	corrosion libre	80°C
100F	50%	5h	corrosion libre	80°C

101F	50%	240h	corrosion libre	80°C
102F	50%	24h	corrosion libre	80°C
110F	50%	286h	corrosion libre	80°C
111F	50%	300h	corrosion libre	80°C
112F	50%	300h	corrosion libre	80°C

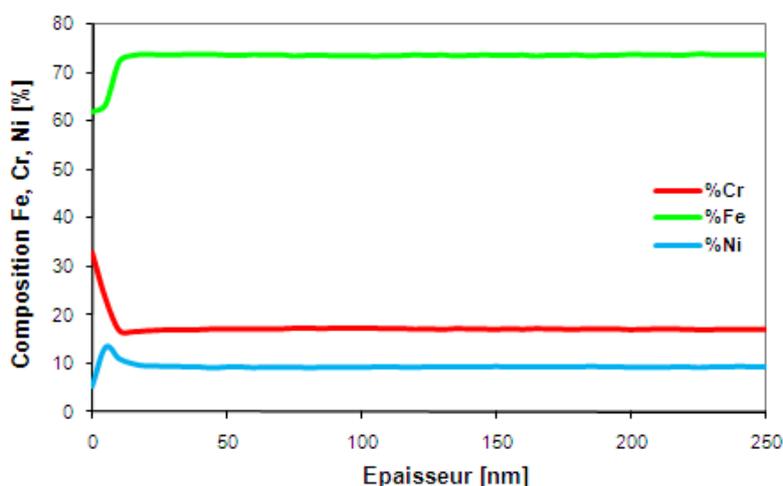
*Tableau III. 1 Récapitulatif des expériences réalisées, avec nom et paramètres expérimentaux lors d'expériences en corrosion libre*

### III.2. Analyse de l'alliage référence 304L

Il est primordial de connaître l'état de surface initial de l'alliage 304L de référence afin de suivre les modifications de surface engendrées par l'exposition à l'hydroxyde de sodium.

#### III.2.1. Analyse SDL

La figure suivante correspond au profil de concentration des éléments Fe, Cr et Ni (éléments majoritaires de l'alliage) en fonction de la profondeur abrasée.



*Figure III. 1 Profil de concentration SDL d'un échantillon référence de 304L*

Ce profil SDL met en évidence un enrichissement en chrome à la surface de l'échantillon par rapport à sa teneur en volume. Or c'est une fine couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  qui protège les aciers inoxydables de la corrosion. Une estimation de l'épaisseur de cette couche protectrice peut être faite et donne environ  $4_{-2}^{+3}$  nm (en théorie la couche de passivation a une épaisseur comprise entre 1 et 10 nm, ce qui justifie l'emploi de techniques sensibles [Réf. III. 1]). La détermination de l'épaisseur, dont la méthode est décrite en annexe E, est une estimation qui permet la comparaison entre différents profils.

La SDL conclue sur la présence de chrome mais ne fournit pas d'informations sur les liaisons chimiques, d'où l'emploi de l'XPS.

### III.2.2. Analyse XPS de l'échantillon de référence

Les pics du spectre correspondent aux éléments présents à la surface de l'échantillon référence.

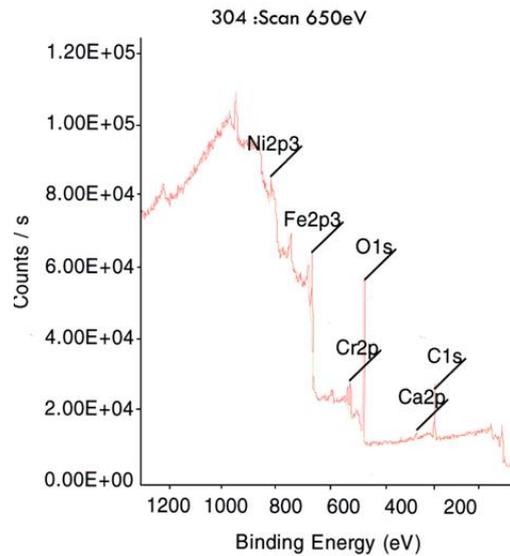


Figure III. 2 Spectre XPS de l'échantillon de référence 304L poli miroir

Ce spectre nous permet de procéder à une étude qualitative des éléments qui composent la surface de notre échantillon :

Eléments	Fe	Cr	Ni	C	O	Ca	Mo
<b>304L</b>	oui	oui	oui	oui	oui	oui	non

A partir de cette analyse sommaire, nous avons choisi un pic caractéristique de chaque élément afin d'effectuer une quantification [Annexe 4, paragraphe C.4.2]. Des profils d'abrasions successives sont réalisés sur les intervalles d'énergie du chrome, du fer, du nickel et de l'oxygène.

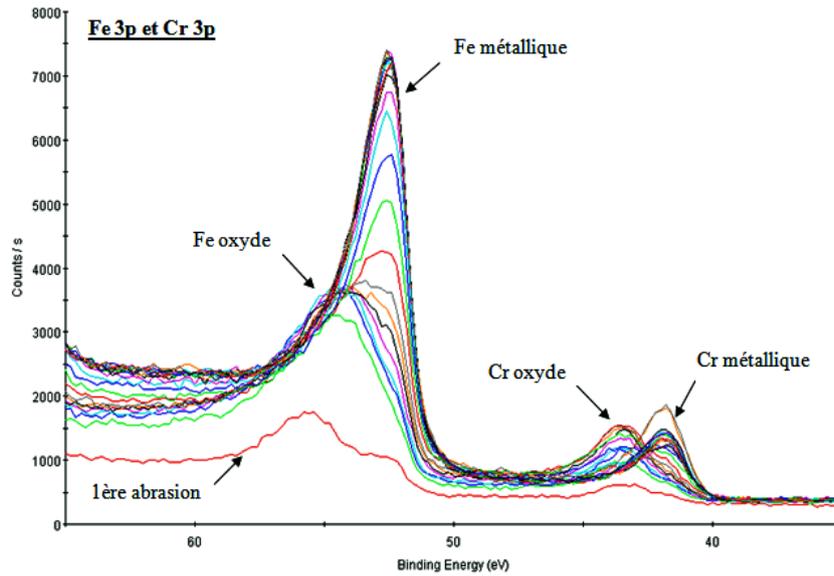


Figure III. 3 Profil d'abrasions successives pour les éléments fer et chrome suivant leur degré d'oxydation

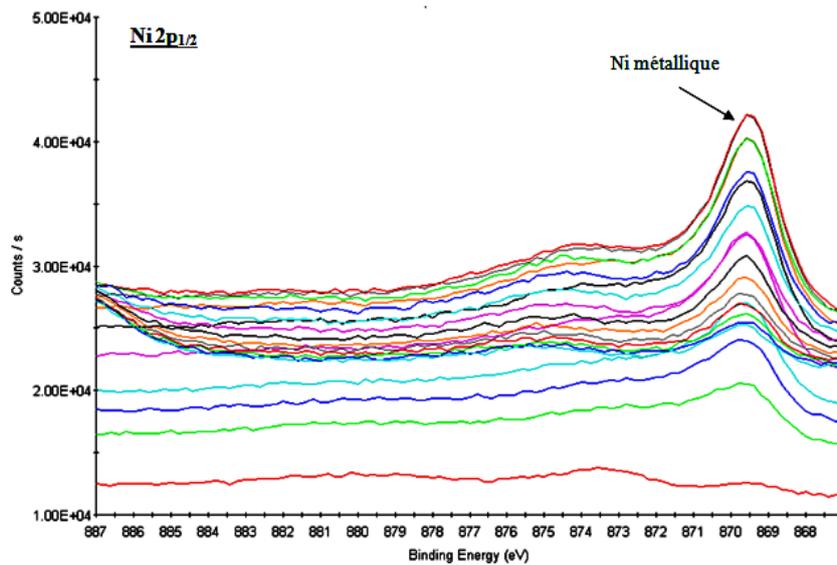


Figure III. 4 Profil d'abrasions successives du nickel suivant son degré d'oxydation

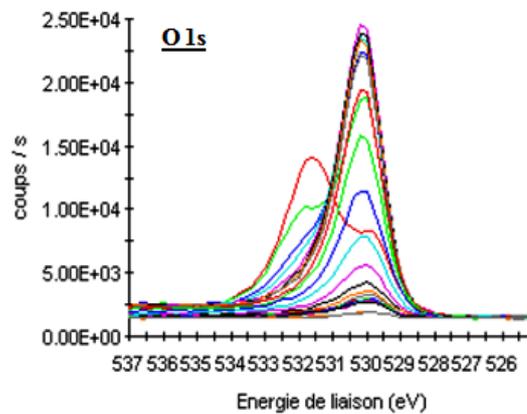


Figure III. 5 Profil d'abrasions successives de l'oxygène suivant son degré d'oxydation

Ces profils d'abrasions successives permettent de conclure à la présence d'oxygène expliqué par le fait que le fer et le chrome sont majoritairement présents sous forme d'oxydes. Les premières abrasions liées au nickel soulignent l'absence de nickel métallique sur la première couche et l'absence de nickel oxydé sur les premières couches.

Un profil de concentration est réalisé afin de suivre les variations de la composition chimique des éléments en profondeur.

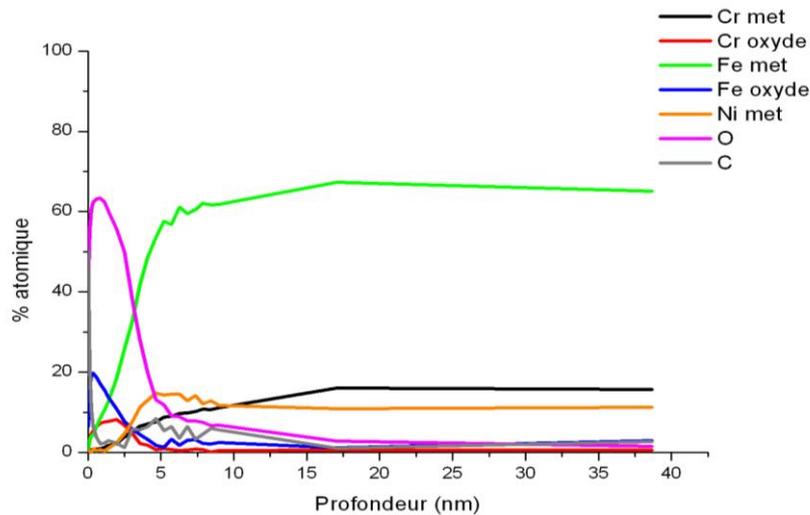


Figure III. 6 Profil de concentration de l'échantillon 304L de référence, décomposition des composantes Fe et Cr

Ce profil indique la présence de fer et de chrome oxydés sur la surface de l'alliage alors que le nickel est seulement sous sa forme métallique et à de faible concentration. Lorsque l'on parlera par la suite de la composante "Cr oxyde" et "Fe oxyde", on sous entendra l'ensemble des espèces oxydes et hydroxydes dans lesquelles se trouvent le chrome et le fer.

### III.2.3. Analyse DRX de l'échantillon référence de 304L

Dans un premier temps il s'agit d'identifier les phases cristallines présentes.

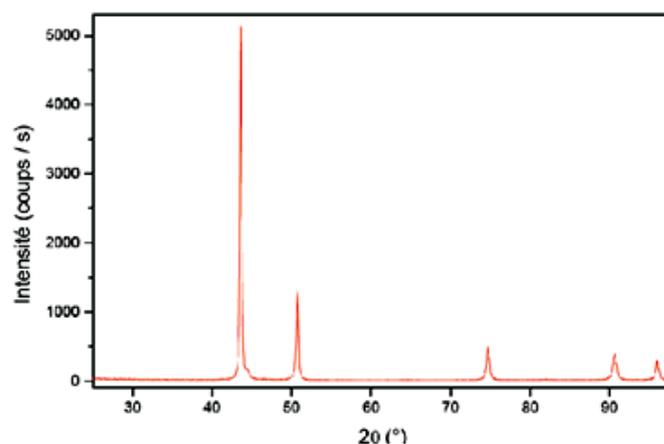


Figure III. 7 Diffractogramme des rayons X de l'acier 304L non-traité

Le diffractogramme de l'échantillon de référence permet d'identifier la phase austénitique (structures  $\gamma$ ) et d'en déterminer le paramètre de maille  $a_\gamma = 0,35918$  nm (paramètre de maille de l'austénite  $a_\gamma = 0,35911$  nm en théorie pour l'alliage AISI 304L).

### III.3. Essais en corrosion libre

La première indication de l'existence de la corrosion est la perte de masse liée au matériau durant l'expérience.

#### III.3.1. Perte de masse

Tous les échantillons sont pesés avant et après essai de corrosion. La mesure de perte de masse est couramment utilisée lors des analyses de corrosion et les résultats sont reportés tableau III.2.

Nom de l'échantillon	Temps immersion	Température °C	$\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Incertitude (mg)
5F	2h	ambiante	<b>-0,034</b>	3,149E-03
6F	2h	ambiante	<b>-0,029</b>	3,328E-03
7F	2h	ambiante	<b>-0,031</b>	3,145E-03
8F-a	2h	ambiante	<b>-0,020</b>	3,145E-03
8F-b	20h	80 °C	<b>-0,221</b>	2,436E-03
12F	1h	80 °C	<b>-0,015</b>	2,405E-03
13F	4h	80 °C	<b>-0,149</b>	2,402E-03
15F	65h 30min	80 °C	<b>-0,353</b>	2,424E-03
18F	4h	80 °C	<b>-0,166</b>	2,378E-03
19F	2h	80 °C	<b>-0,014</b>	2,413E-03
20F	1h	80 °C	<b>-0,012</b>	2,392E-03
21F	30 min	80 °C	<b>-0,004</b>	2,398E-03
22F	15 min	80 °C	<b>-0,003</b>	2,402E-03
23F	5 min	80 °C	<b>-0,001</b>	2,393E-03
24F	26h	80 °C	<b>-0,240</b>	2,443E-03
25F	4h	80 °C	<b>-0,158</b>	2,460E-03
26F	2h	80 °C	<b>-0,021</b>	2,452E-03
27F	1h	80 °C	<b>0,014</b>	2,447E-03
28F	30 min	80 °C	<b>-0,006</b>	2,445E-03
29F	15 min	80 °C	<b>0,010</b>	2,452E-03
14F	4h	100°C	<b>-0,283</b>	2,452E-03
30F	4h	100°C	<b>-0,254</b>	2,467E-03
32F	4h	140°C	<b>-3,963</b>	2,456E-03
33F	2h	140°C	<b>-2,953</b>	2,462E-03
34F	15 min	140°C	<b>-0,217</b>	2,453E-03
39F	6h	80°C	<b>-0,195</b>	2,458E-03
40F	2h	100°C	<b>-0,142</b>	2,468E-03
41F	2h	80°C	<b>-0,037</b>	3,145E-03
42F	2h	100°C	<b>-0,215</b>	3,120E-03
43F	2h	130°C	<b>-0,251</b>	3,193E-03
44F	6h	100°C	<b>-0,576</b>	3,155E-03
45F	2h	ambiante	<b>-0,023</b>	3,164E-03

46F	2h	ambiante	<b>-0,028</b>	3,211E-03
47F	2h	80°C	<b>-0,018</b>	3,204E-03
48F	2h	100°C	<b>-0,218</b>	3,203E-03
54F	73h	ambiante	<b>-0,023</b>	3,221E-03
55F	4h	80°C	<b>-0,160</b>	3,216E-03
56F	4h	80°C	<b>-0,151</b>	3,210E-03
57F	224h	80°C	<b>-0,405</b>	3,220E-03
58F	26h	80°C	<b>-0,259</b>	2,381E-03
66F	2h	80°C	<b>-0,020</b>	3,206E-03
67F	3h	80°C	<b>-0,096</b>	3,199E-03
68F	4h	80°C	<b>-0,147</b>	3,196E-03
69F	2h	80°C	<b>-0,032</b>	3,202E-03
70F	113h	ambiante	<b>-0,011</b>	3,213E-03
71F	400h	ambiante	<b>-0,209</b>	3,222E-03
73F	6h	80°C	<b>-0,190</b>	3,208E-03
81F	30h	80°C	<b>-0,312</b>	3,174E-03
86F	13h	80°C	<b>-0,230</b>	3,210E-03
87F	4h	80°C	<b>-0,180</b>	3,222E-03
88F	2h30	80°C	<b>-0,014</b>	3,176E-03
89F	24h	80°C	<b>-0,279</b>	3,226E-03
90F	1752h	T ambiante	<b>0,018</b>	3,224E-03
91F	5h	80°C	<b>-0,183</b>	3,229E-03
92F	96h	80°C	<b>-0,376</b>	3,206E-03
96F	1h40	80°C	<b>-0,019</b>	2,399E-03
97F	100h	80°C	<b>-0,382</b>	3,227E-03
98F-a	24h	80°C	<b>-0,220</b>	3,222E-03
98F-b	216h	80°C	<b>-0,405</b>	3,222E-03
100F	5h	80°C	<b>-0,205</b>	3,227E-03
101F	240h	80°C	<b>-0,407</b>	3,223E-03
102F	24h	80°C	<b>-0,218</b>	3,225E-03
110F	286h	80°C	-0,461	3,264E-03
111F	300h	80°C	-0,411	3,248E-03
112F	300h	80°C	-0,414	3,316E-03

*Tableau III. 2 Essais en corrosion libre, paramètres expérimentaux et contrôle du poids*

Les mesures indiquent qu'à potentiel libre les échantillons de 304L perdent de la masse et donc se dissolvent dans la solution. Celle-ci s'accroît avec une augmentation :

- de la température (140°C échantillons 32F et 33F),
- de la durée d'immersion (58F et 15F).

L'examen de l'échantillon 54F, 73h / T ambiante, montre que sa perte de masse est minimale : 0,023 mg/cm<sup>2</sup>. Ainsi un temps d'immersion prolongé n'est pas à lui seul un paramètre déterminant pour une perte de poids manifeste. De même, l'examen de l'échantillon 34F, 15 min / 140°C, indique déjà une altération élevée du poids : la perte de masse est de 217 mg/cm<sup>2</sup>. La température est donc le paramètre qui influe le plus sur la perte de masse.

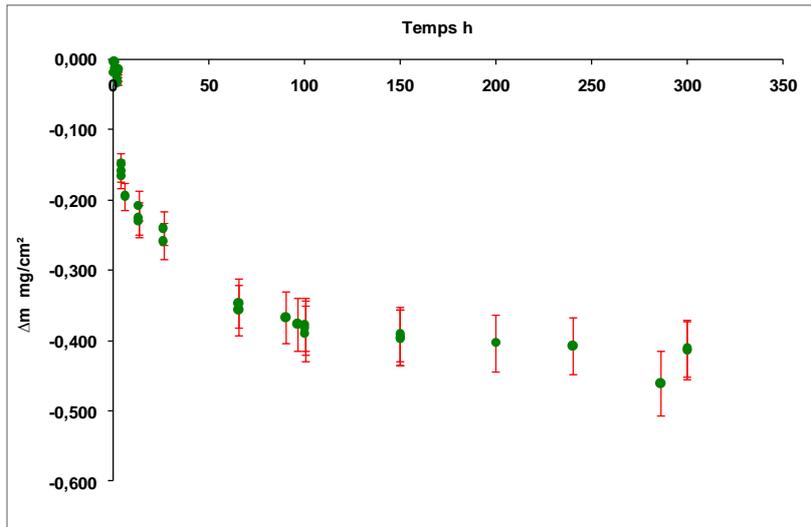


Figure III. 8.a Influence du temps d'immersion lors d'essais de corrosion dans l'hydroxyde de sodium (à 50%,  $80^\circ\text{C}$ ) sur la perte de masse des aciers 304L

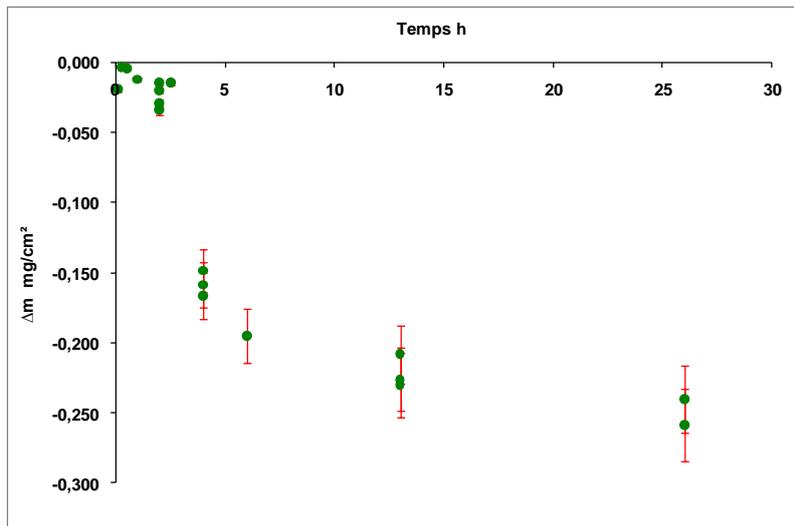
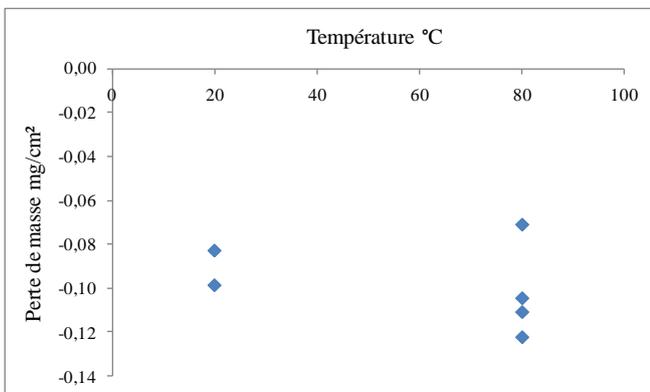
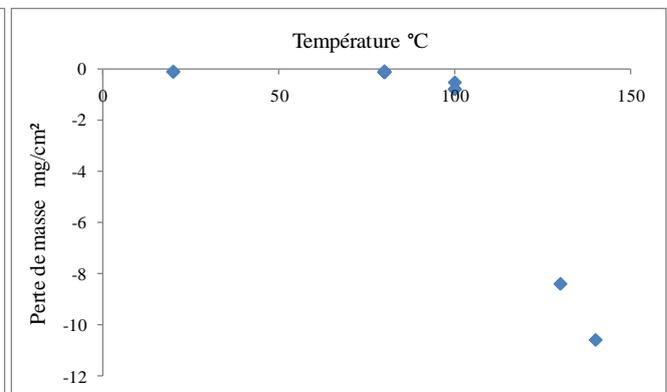


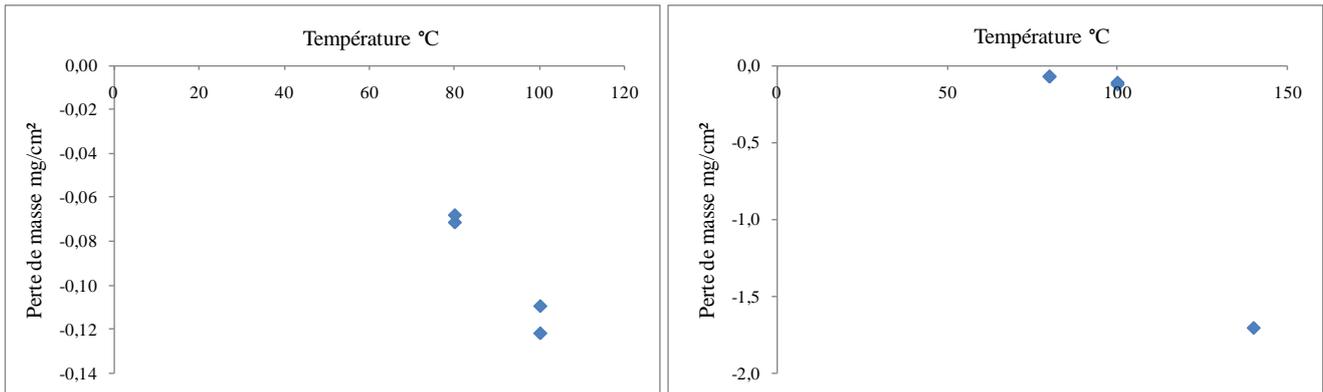
Figure III. 8.b Influence du temps d'immersion dans l'hydroxyde de sodium (à 50%,  $80^\circ\text{C}$ ) sur la perte de masse. Agrandissement pour des temps courts inférieurs à 26h.



a)  $T_{\text{ambiante}} < T < 80^\circ\text{C}$



$T_{\text{ambiante}} < T < 140^\circ\text{C}$



b)  $80^{\circ}\text{C} < T < 100^{\circ}\text{C}$

$80^{\circ}\text{C} < T < 140^{\circ}\text{C}$

Figure III. 9 Influence de la température sur la perte de masse (essais à potentiel libre) pour des durées d'immersion fixées à

a) 2h

b) 4h

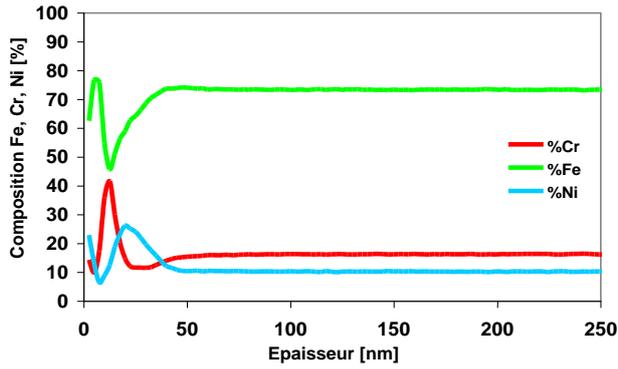
Malgré un manque de reproductibilité sur des temps d'immersion courts, les essais "longs" (4h <) mettent en évidence la perte de masse des alliages dans le milieu caustique. Les pertes de poids des échantillons 57F, 98F-b et 101F, restés respectivement 224h, 216h et 240h dans le bain d'hydroxyde de sodium, indiquent un ralentissement de la perte de masse dans le temps.

La température et le temps d'essai sont des paramètres influençant la perte de masse des échantillons. Des analyses ont donc été menées afin de déterminer l'impact de ces paramètres sur la composition en surface et en volume des échantillons.

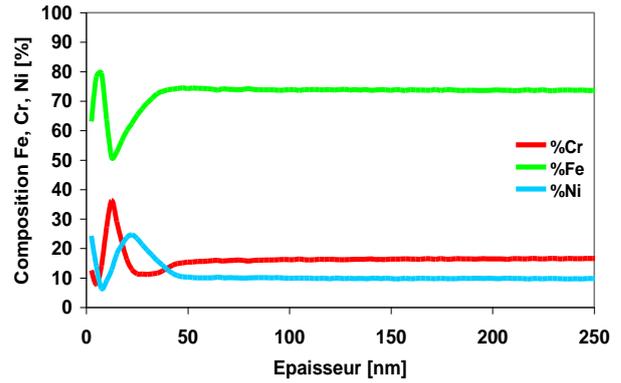
Dans un premier temps la durée d'immersion dans la solution est fixée et seule la température varie, puis la température est imposée et le temps d'expérience modifié. Les échantillons sont ensuite analysés par SDL. Le tableau ci-dessous regroupe les échantillons étudiés ainsi que leurs paramètres expérimentaux.

Nom de l'échantillon	Temps immersion	Température
29F	15 min	80°C
21F	30 min	80°C
20F	1h	80°C
19F	2h	80°C
25F	4h	80°C
24F	26h	80°C
15F	65h30	80°C
30F	4h	100°C
32F	4h	140°C

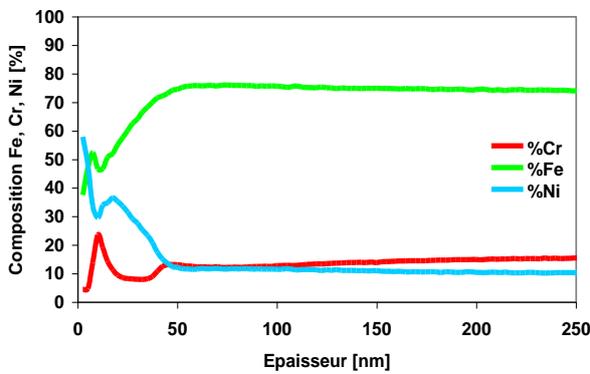
Tableau III. 3 Echantillons analysés par SDL



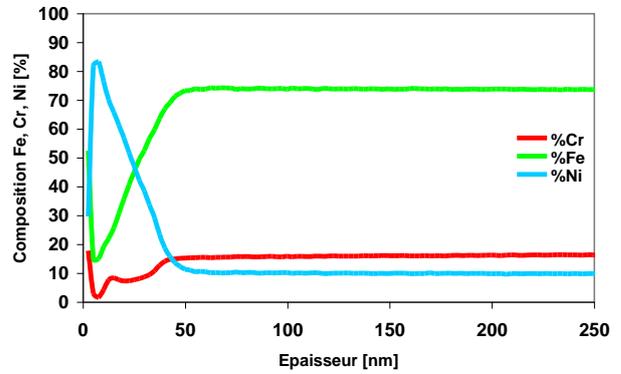
*Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 29F (15 min / 80°C)*



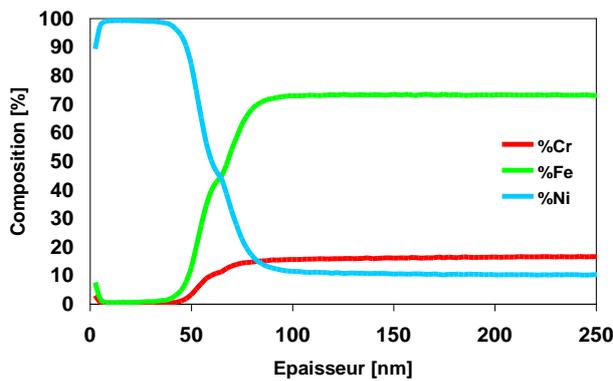
*Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 21F (30 min / 80°C)*



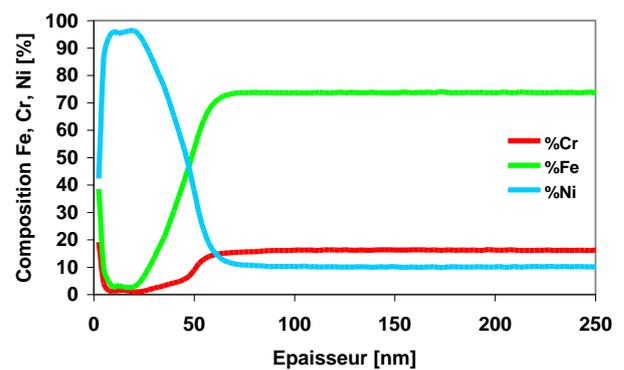
*Profil de concentration massique de l'échantillon 20F (1h / 80°C)*



*Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 19F (2h / 80°C)*



*Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 24F (26h / 80°C)*



*Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 15F (65h30 / 80°C)*

*Figure III. 10 Profils de concentration SDL d'échantillon de 304L, température fixée à 80°C*

L'observation des profils de concentration met en évidence :

- pour des temps courts : la présence d'une fine couche d'oxyde de chrome qui est de l'ordre d'environ 2 nanomètres [Réf. III. 2].

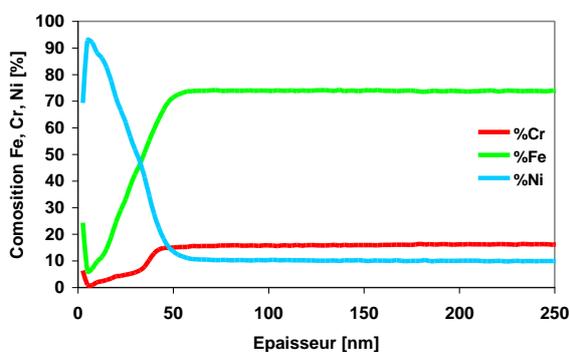
- pour l'échantillon 304L-19F (2h / 80°C), le pic de nickel atteint 85% dès les premiers nanomètres pour redescendre à sa composition à cœur vers 25 nm.
- pour des temps d'immersion allant au-delà : présence d'une couche de nickel sur la surface de l'échantillon dont le pourcentage massique est compris entre 95 et 100%. Le tableau III. 4 reprend l'ensemble des résultats issus des profils SDL.

N° alliage 304L	Durée d'exposition [h]	Epaisseur affectée [nm]	[%-Ni] surface
29F	0,25	-	0
21F	0,5	-	0
20F	1	-	0
19F	2	25	85
24F	26	70	100
15F	65,5	60	97

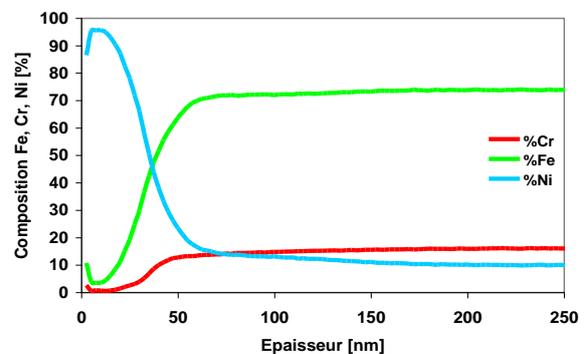
Tableau III. 4 Influence de la durée d'expérience sur les échantillons de 304 L

La couche protectrice d'oxyde de chrome met moins de 2h à se dissoudre. Une fois cette couche dissoute, une couche de nickel presque pur apparait sur la surface de l'échantillon. Par ailleurs il semble que l'augmentation de la durée de l'essai entraîne un accroissement de l'épaisseur de cette couche de nickel.

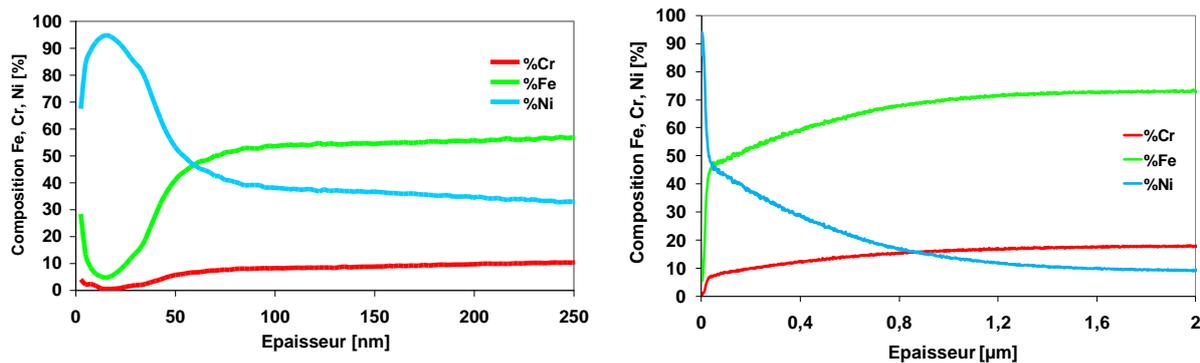
Il faut maintenant considérer l'impact de la température de la solution sur les alliages de 304L. Trois températures sont successivement imposées à la solution d'hydroxyde de sodium : 80, 100 et 140°C.



Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 25F (4h / 80°C)



Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 30F (4h / 100°C)



*Profil de concentration massique SDL de l'échantillon 32F (4h / 140°C)*

*Figure III. 11 Profils de concentration massique SDL d'échantillon de 304L, durée des essais fixée à 4h*

Une simple observation des profils souligne la présence de nickel sur la surface des trois échantillons mais sur des épaisseurs différentes.

Dans le cas de l'alliage 304L-32F, l'étalement de la courbe du nickel gêne l'estimation de l'épaisseur de cette couche, néanmoins il peut être affirmé que la surface est modifiée sur une épaisseur de 0,8 μm. Cette surface modifiée semble composée en réalité de deux couches de nature différente :

- la première, d'une trentaine de nanomètres, est majoritairement constituée de nickel,
- la deuxième correspond à une couche diffuse : existence d'un gradient de concentration en élément nickel et fer.

Plus la température augmente, plus la profondeur altérée est importante. La valeur du pourcentage de nickel en surface ne varie quasiment pas et demeure aux alentours de 93%. La surface peut donc être considérée comme étant constituée de nickel presque pur, d'où l'intérêt de comparer le potentiel libre de l'alliage 304L à celui du nickel pur dans une solution d'hydroxyde de sodium dont la température est fixée à 80°C.

### III.3.2. Mesures électrochimiques à potentiel libre

La valeur de potentiel prise par l'échantillon en circuit ouvert est une indication de la composition de la surface au niveau de l'interface métal – solution caustique. La figure suivante présente les valeurs de potentiel (mV/ECS) mesurées sur par un ensemble d'échantillons de 304L en fonction du temps d'expérience (heure).

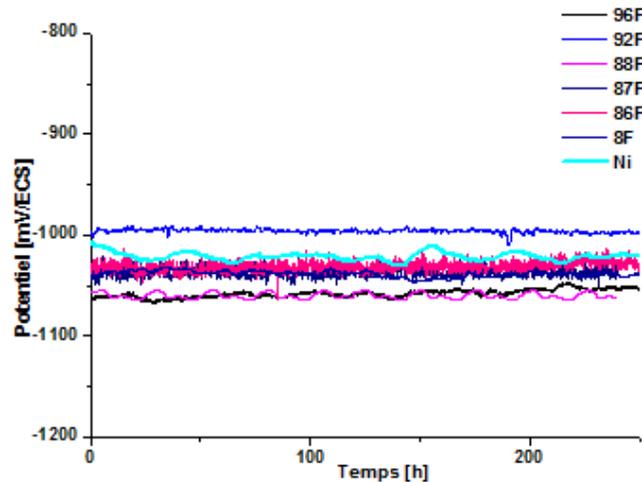


Figure III. 12 Evolution du potentiel d'échantillons de 304L et de Ni pur dans une solution d'hydroxyde de sodium à 50% portée à 80°C, en fonction du temps d'expérience

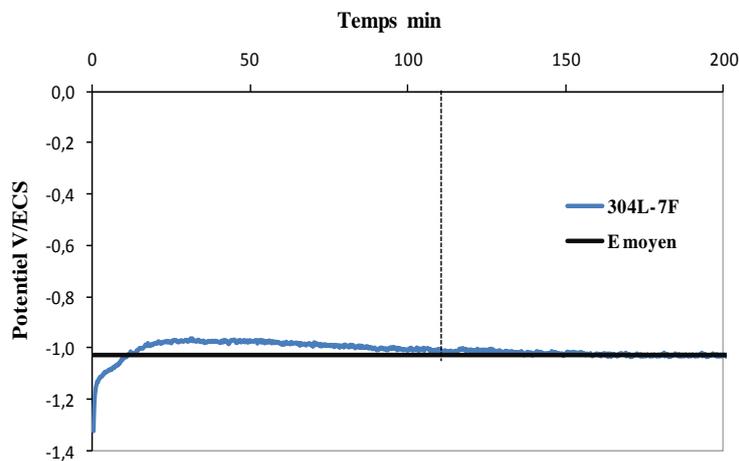


Figure III. 13 Evolution du potentiel de l'alliage 304L-7F en fonction du temps essai dans NaOH à 50% à 80°C

Quelques commentaires s'imposent concernant l'aspect général des courbes :

- le potentiel de corrosion libre des alliages de 304L est de  $-1060 \text{ mV/ECS} \pm 50 \text{ mV}$ , l'expérience est reproductible moyennant un changement régulier de la solution caustique et de la solution de KCl [Figure III. 12]. Les traitements appliqués aux échantillons avant chaque expérience peuvent induire des différences au niveau de leur état de surface et ainsi être responsables des écarts de potentiel.
- il a été vu précédemment [Tableau III. 4] que la surface subit une transformation puisqu'elle s'enrichit en nickel progressivement, c'est pourquoi la courbe du potentiel libre du nickel en fonction du temps est ajoutée. Cette valeur est contenue dans l'intervalle de potentiel pris par l'alliage 304L.
- le potentiel pris par les alliages sur les une à deux premières heures d'expérience n'est pas constant, en effet le potentiel initial est plus négatif [Figure III. 13]. Il semble qu'il faille un certain temps avant que les alliages soient dans un état stable.

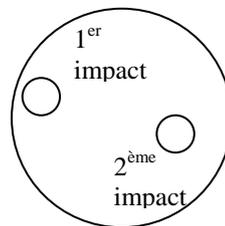
Les mesures de potentiel confirment la transformation de la surface de l'alliage puisqu'après un certain de temps le potentiel de l'alliage est similaire à celui du nickel. Le potentiel de l'alliage met environ deux heures à se stabiliser, c'est le temps nécessaire pour dissoudre la couche d'oxyde et engendrer les premières modifications de surface.

Afin de caractériser la structure et la morphologie de la surface formée au contact de l'hydroxyde de sodium, d'autres échantillons sont étudiés.

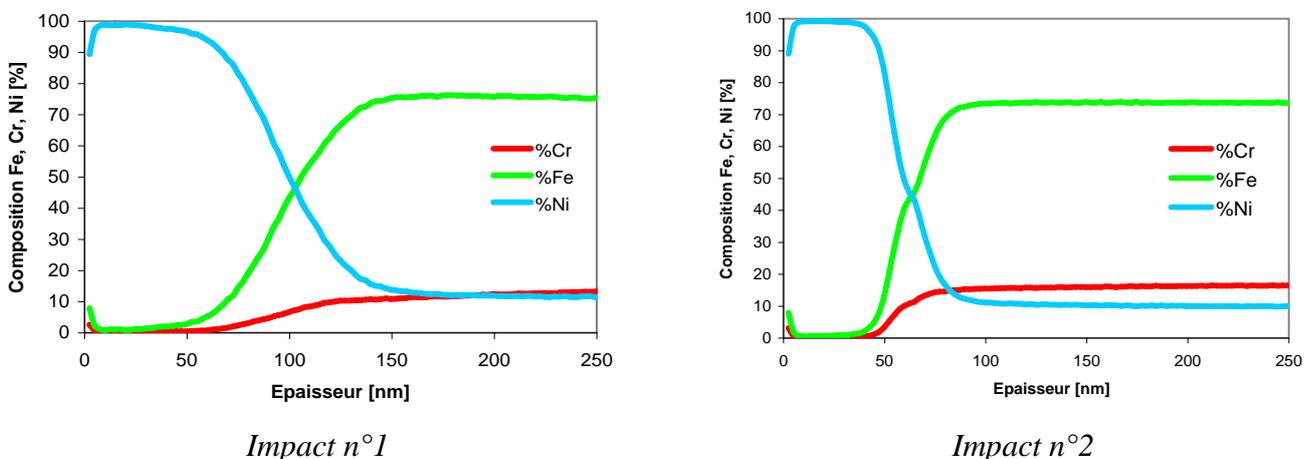
### III.3.3. Etude de l'échantillon 304L-24F (80°C, 26h)

L'échantillon 24F a subi une perte de masse de 0,24 mg/cm<sup>2</sup>. L'aspect de la surface est examiné au MEB et la composition de surface est évaluée par SDL et XPS.

#### III.3.3.1. Analyse SDL de l'échantillon 304L-24F



*Localisation des cratères SDL*



*Figure III. 14 Profils de concentration massique SDL de l'échantillon 24F : impacts sur deux zones*

L'observation des profils amène à constater que :

- la surface de l'échantillon ne contient que du nickel pur (100% de Ni),
- l'épaisseur de cette couche n'est pas homogène sur toute la surface (facteur 2).

Les épaisseurs nanométriques des couches de nickel nécessitent l'utilisation d'une technique d'analyse de surface plus précise.

### III.3.3.2. Analyse XPS de l'échantillon 304L-24F

Les paramètres expérimentaux utilisés sont les suivants:

- Pression :  $4 \cdot 10^{-8}$  mbar, Intensité : 190 nA
- Tension : 2kV
- Surface abrasée : 1 mm<sup>2</sup>
- Intensité : 1μA

Soit 0,19 μA/mm<sup>2</sup>. Sachant que 100 μA/cm<sup>2</sup> correspondent à 0,4 nm/s, on obtient 0,076 nm/s. L'obtention de la valeur de la vitesse d'abrasion permet d'acquérir un profil de concentration en fonction de l'épaisseur abrasée.

La couche de contamination, formée de calcium et d'oxygène, est enlevée par abrasion ionique avant la détermination des éléments présents.

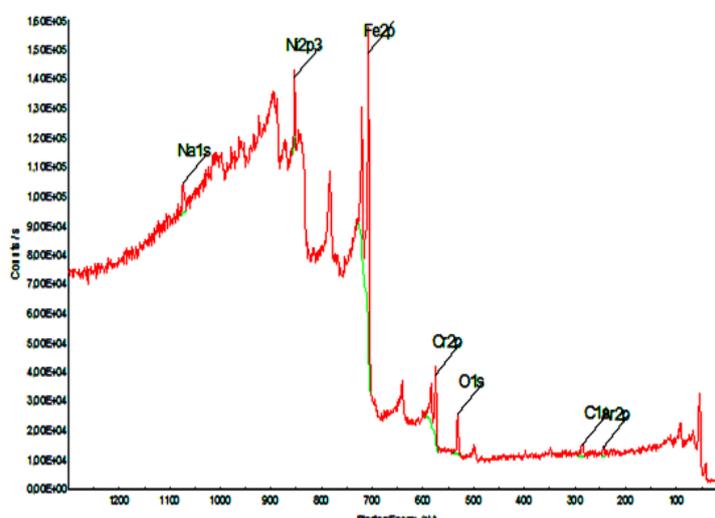


Figure III. 15 Spectre général de l'échantillon resté 26h dans le bain d'hydroxyde de sodium après enlèvement de la couche de contamination

Apparaissent les pics des éléments Ni, Fe, Cr et O principalement. Une analyse angulaire est réalisée sur le domaine d'énergie du nickel  $2p^{3/2}$  (de 867 à 887 eV) [Figure III. 18], puis des profils d'abrasions successives sont effectués sur un intervalle d'énergie allant de 65 à 35 eV, correspondant à l'intervalle du Fe 3p et du Cr 3p [Figure III. 19]. L'objectif est d'affiner les profils de concentration et de quantifier la proportion de chaque élément en passant par l'utilisation de standard de nickel pur.

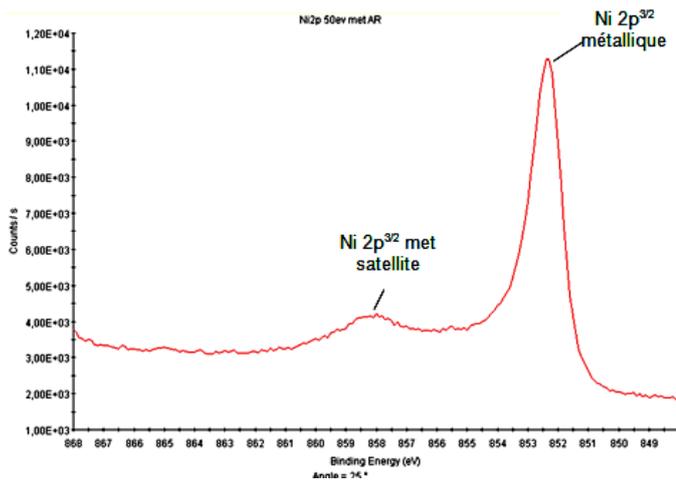


Figure III. 16 Analyse angulaire réalisée à 25° d'un échantillon standard de nickel pur, localisation du pic de Ni métallique et de son pic satellite

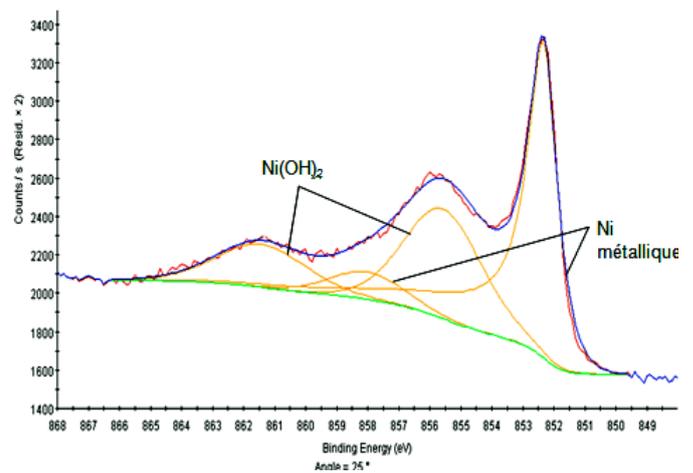


Figure III. 17 Spectre de l'échantillon 24F après abrasion ionique à 25° décomposition des pics métalliques et oxydes dans l'alliage pour le Ni 2p<sup>3/2</sup>

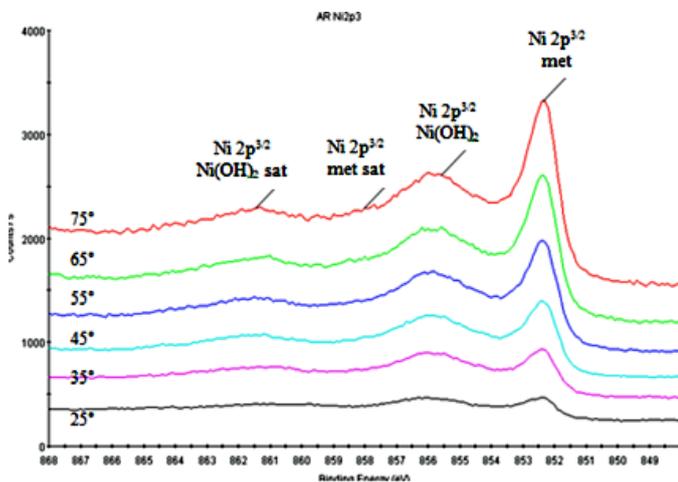


Figure III. 18 Analyse angulaire de l'échantillon 24F, intervalle d'énergie Ni 2p<sup>3/2</sup>

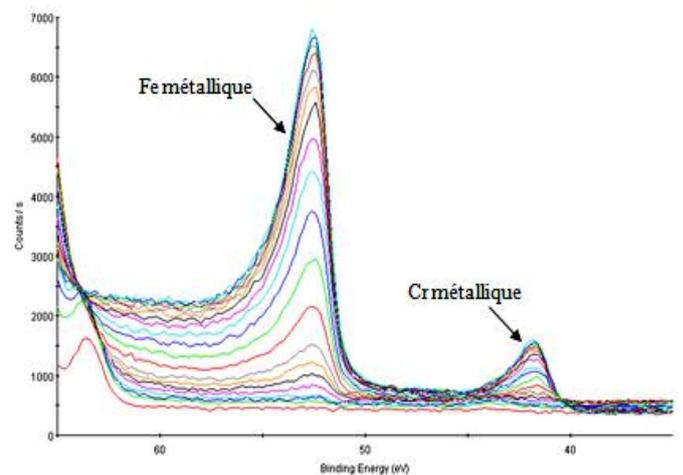


Figure III. 19 Profil d'abrasions successives de l'échantillon 24F, intervalle d'énergie du fer et du chrome 3p, pics métalliques

Ces profils d'abrasions successives et leur comparaison avec l'échantillon de référence [Figure III. 3 et Figure III. 4] montrent que l'échantillon 24F ne contient pas de fer et de chrome sur sa surface mais exclusivement du nickel sous ses formes métallique et hydroxyde.

L'analyse angulaire indique la présence de l'hydroxyde de nickel Ni(OH)<sub>2</sub> sur quelques nanomètres avec sous ce film, une couche plus épaisse de nickel métallique. L'épaisseur de ce film est déterminée à partir des analyses angulaires.

Ni standard			
	Ni 2p3/2	Ni 2p3/2 satellite	
Angle ( $\theta$ ) °	Aire (CPS*eV)	Aire (CPS*eV)	Aire totale
25	17163,8	2407,99	19571,79
35	15381,1	2139,54	17520,64
45	11687,8	1492,5	13180,3
55	10391,7	1428,09	11819,79
65	6791,24	833,349	7624,589
75	3075,29	375,665	3450,955

Tableau III. 5 Données relatives à un échantillon standard de nickel

24F Ni-métallique et Ni-hydroxyde					
	Ni 2p3/2 met	Ni 2p3/2 met sat		Ni 2p3 Ni(OH) <sub>2</sub>	Ni 2p3 Ni(OH) <sub>2</sub> sat
Angle ( $\theta$ ) °	Aire (CPS*eV)	Aire (CPS*eV)	Aire totale	Aire (CPS*eV)	Aire (CPS*eV)
25	3063,39	428,87	3492,26	1849,1	816,1
35	2442,22	341,866	2784,086	1725,01	771,191
45	1803,22	252,458	2055,678	1598,41	721,391
55	1244,11	174,174	1418,284	1299,29	582,721
65	801,789	112,278	914,067	897,409	410,909
75	382,478	53,5058	435,9838	458,343	208,363

Tableau III. 6 Echantillon 24F : intensités des composantes Ni métallique et Ni sous forme hydroxyde Ni(OH)<sub>2</sub>

L'équation formulée par M.P. Seah et W.A. Dench [Réf. III. 3], nous permet de déterminer l'épaisseur de cette couche d'hydroxyde de nickel :

$$d_{Ni(OH)_2} = -\lambda_{Ni(OH)_2} \cdot \cos \theta \cdot \ln \left( \frac{I_{Ni(OH)_2}}{I_{Ni^{''} pur'' standard}} \right) \quad \text{Equation III.1}$$

$\lambda_{Ni(OH)_2}$  libre parcours moyen des électrons issus de Ni(OH)<sub>2</sub>

$I_{Ni(OH)_2}$  Intensité (en coups) due à Ni(OH)<sub>2</sub>

Données manquantes afin d'accéder à l'épaisseur de la couche d'oxyde :

- a, taille d'une monocouche,
- $\lambda_m$ , le libre parcours moyen des photoélectrons en nombre de monocouches avec :

$$\lambda_m \cong 0,41(a \cdot E_{cin})^{\frac{1}{2}} \quad \text{Equation III.2}$$

Equation pour des solides constitués d'éléments simples, définie par M.P. Seah et W.A. Dench en 1979.

$$a^3 [nm^3] = \frac{A}{\rho \cdot n \cdot N} \cdot 10^{24} \quad \text{et} \quad \lambda [nm] = a \cdot \lambda_m \quad \text{Equation III.3}$$

Avec :

- A, la masse atomique ou molaire [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ] du composé,
- n, le nombre d'atomes dans la molécule,
- $\rho$ , la masse volumique [ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ] de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ,
- N, le nombre d'Avogadro ( $6,02\cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$ ).

$$\rho[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 4,15\cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$A[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 92,7 \text{ g/mol}$$

$$E[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 856 \text{ eV soit } h\nu = E_{\text{cin}} + E_{\text{l}} \text{ avec } h\nu = 1486,56 \text{ eV}$$

Nous pouvons en déduire la taille d'une monocouche :

$$a^3 = \frac{92,7\cdot 10^{24}}{4,15\cdot 10^3\cdot 6,02\cdot 10^{23}\cdot 5} \approx 0,2\text{nm} \quad \text{Equation III.4}$$

Il faut maintenant reprendre l'équation précédente sur le libre parcours moyen :

$$\lambda_m \approx 0,41\cdot \sqrt{0,2\cdot (1486,56 - 856)} \quad \text{Equation III.5}$$

$$\lambda_m \approx 4,5 \text{ (Nombre de monocouches)} \quad \text{Equation III.6}$$

En reprenant l'équation définie par M.P. Seah et W.A. Dench :

$$\lambda = 0,2 \times 4,5 \quad \text{Equation III.7}$$

$$\lambda[\text{Ni}(\text{OH})_2] = 0,9\text{nm} \quad \text{Equation III.8}$$

Nous avons maintenant toutes les informations voulues pour nous permettre d'avoir accès à l'épaisseur de la couche de  $[\text{Ni}(\text{OH})_2]$ .

$$-\lambda[\text{Ni}(\text{OH})_2]\cdot \cos \theta = d[\text{Ni}(\text{OH})_2]\cdot \ln \left( \frac{I_{\text{Ni}^{''\text{pur}''\text{standard}}}}{I_{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}} \right) \quad \text{Equation III.9}$$

En traçant  $-\lambda_{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}\cdot \cos \theta$  en fonction de  $\ln \left( \frac{I_{\text{Ni}^{''\text{pur}''\text{standard}}}}{I_{[\text{Ni}(\text{OH})_2]}} \right)$ , on obtient une droite dont le

coefficient directeur est égal à  $d_{\text{Ni}(\text{OH})_2}$  dont la détermination est immédiate.

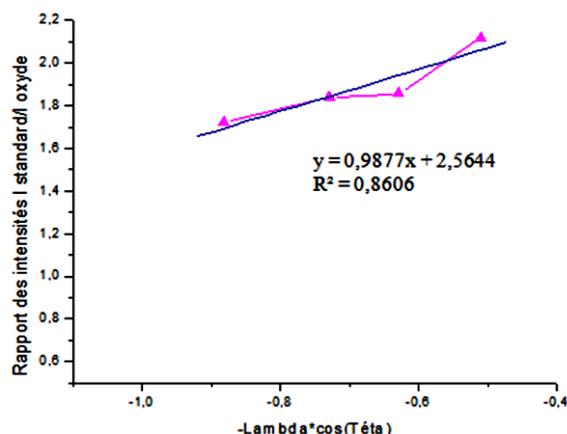


Figure III. 20 Détermination de l'épaisseur de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  par l'utilisation de la formule de Seah et Dench

L'épaisseur de la couche d'hydroxyde de nickel qui recouvre le nickel métallique, est d'environ 1 nm. Il faut maintenant déterminer si cette fine couche d'hydroxyde de nickel s'est construite dans la cellule ou si elle a été créée à l'air ambiant. Pour répondre à cette question, le diagramme de Pourbaix du nickel est étudié.

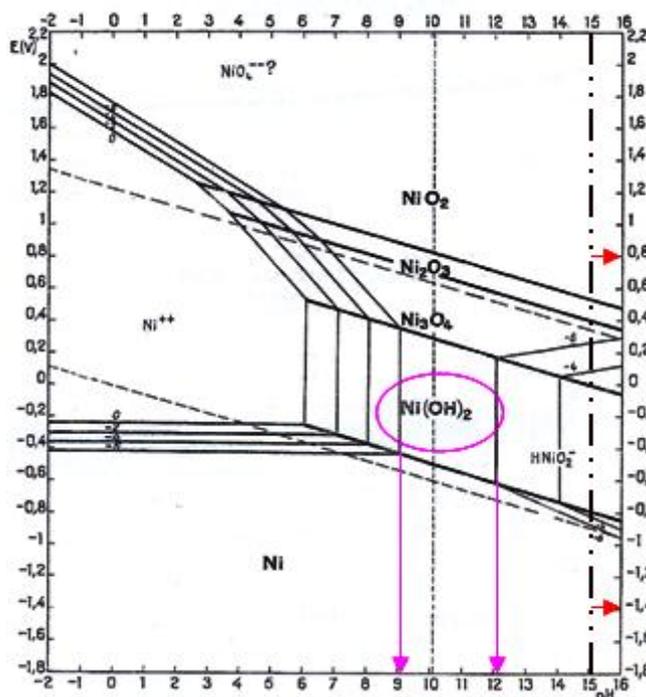


Figure III. 21 Diagramme de Pourbaix du nickel

La solution d'hydroxyde de sodium utilisée a un pH de 15. L'hydroxyde de nickel est stable pour des pH compris entre 9 et 12 soit dans une gamme de potentiels compris entre -0,6 et 0,4 V et le potentiel libre de l'alliage 304L est de -1,03 V/ECS dans ce milieu. De plus un excès de réactif entraine la précipitation de l'hydroxyde de nickel, par conséquent cette couche ne se crée pas dans le bain d'hydroxyde de sodium mais après. Des analyses XPS menées à température ambiante sur un échantillon poli miroir de nickel pur ont confirmé cette interprétation thermodynamique.

Les profils de concentration XPS ci-dessous [Figure III. 22 et Figure III. 23] affinent les profils SDL.

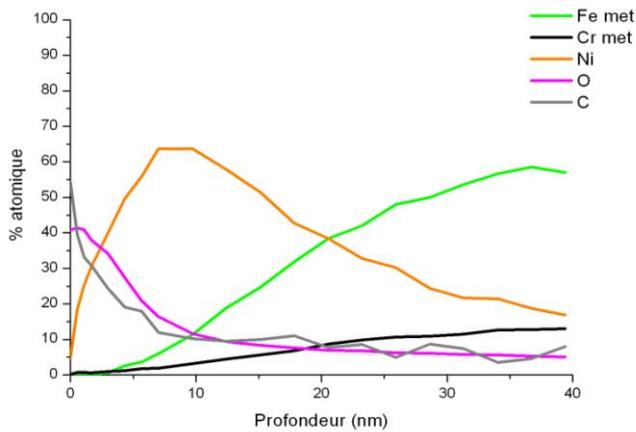


Figure III. 22 Profil de concentration XPS des éléments Fe, Cr, Ni, O et C de l'échantillon 24F - Analyse des composés métalliques des éléments fer, chrome et nickel

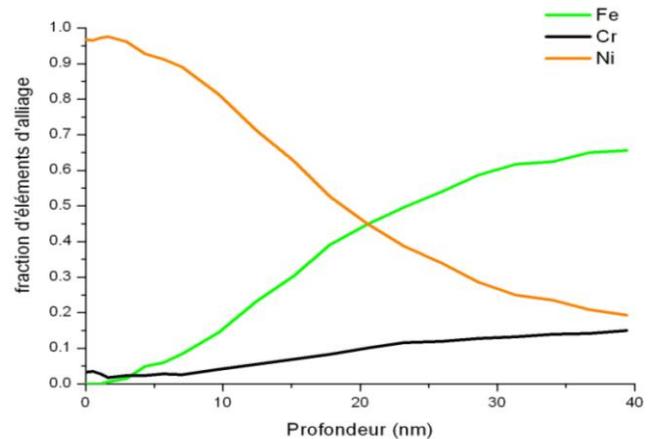


Figure III. 23 Profil de concentration XPS des éléments Fe, Cr et Ni de l'échantillon 24F - Analyse des composés métalliques des éléments fer, chrome et nickel

La comparaison entre les profils XPS et SDL montre des différences au niveau :

- des pourcentages de nickel en surface : 95% par XPS et 99% par SDL,
- de la forme des profils : la courbe de nickel obtenue par XPS "s'étale" plus que celle obtenue par SDL. Cette différence peut s'expliquer par le libre parcours moyen  $\lambda$  des électrons issus de l'échantillon. Cette variable peut entraîner un élargissement du profil sur une dizaine de nanomètres ( $3\lambda$ ). D'autres paramètres comme la rugosité de surface et le mélange atomique, créés lors de l'analyse, peuvent "fausser" le profil.

L'épaisseur de la couche de nickel obtenue par XPS et SDL est du même ordre de grandeur (45 nm par XPS et 50 nm par SDL) et ces ne sont pas considérées comme significativement différentes au vu de la méthode de détermination de l'épaisseur.

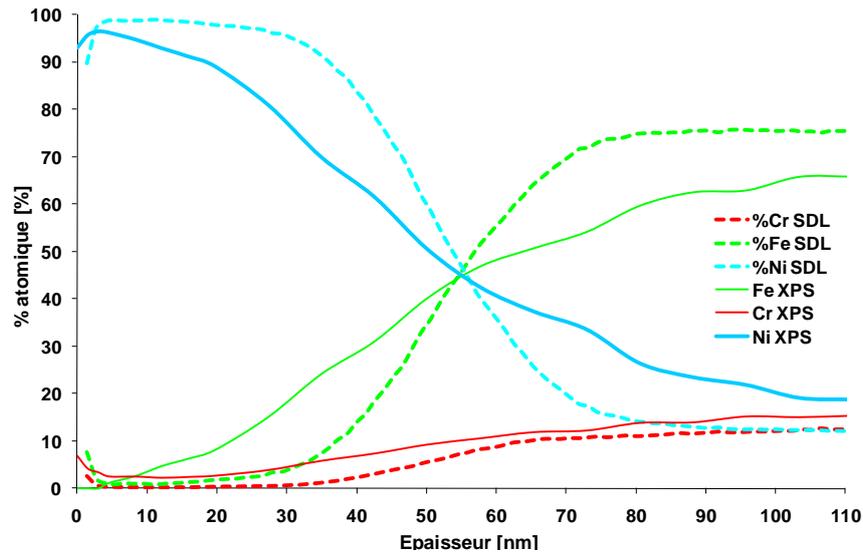


Figure III. 24 Elargissement du profil XPS par rapport au profil SDL, influence du libre parcours moyen

Malgré certaines dissemblances entre les profils, la création d'une couche constituée de nickel presque pur est certaine. D'autres échantillons sont étudiés afin d'obtenir des informations sur la morphologie et la structure de la couche de nickel.

#### III.3.4. Etude de l'alliage 304L-8F (80°C, 20h)

L'échantillon a perdu 0,221 mg/cm<sup>2</sup> après 20h d'exposition en milieu NaOH à 50%. Les analyses EDX et MEB permettent l'obtention de microanalyses et de micrographies de la surface.

##### III.3.4.1. Analyse EDX

Bien que la profondeur d'analyse de l'EDX soit d'environ 1 à 2 μm selon le matériau, l'objectif est de vérifier qualitativement l'enrichissement en nickel.

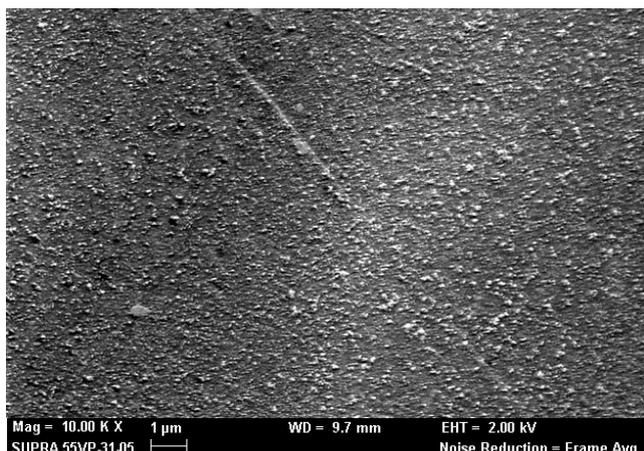
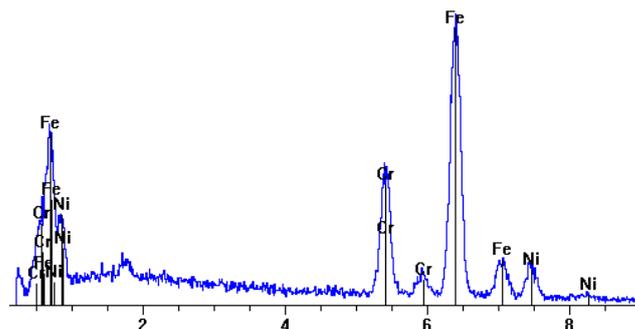


Figure III. 25 Observation MEB de l'échantillon 8F avant et après immersion durant 20h dans NaOH à 50%



Eléments analysés	Avant expérience Wt %	Après expérience Wt %
Ni	8.93	11.37
Fe	71.56	69.49
Cr	19.52	19.14

Figure III. 26 Analyses EDX de l'échantillon 8F avant et après immersion durant 20h dans NaOH à 50%

Cette microanalyse permet de confirmer qualitativement l'enrichissement en nickel de la surface de l'échantillon. La couche de nickel est très fine et des mesures DRX réalisées à incidences rasantes vont permettre d'avoir accès à l'épaisseur de celle-ci.

### III.3.4.2. Analyse DRX

Le profil de l'échantillon 8F est présenté ci-dessous et mis en parallèle avec le profil de l'échantillon étalon de Ni pur.

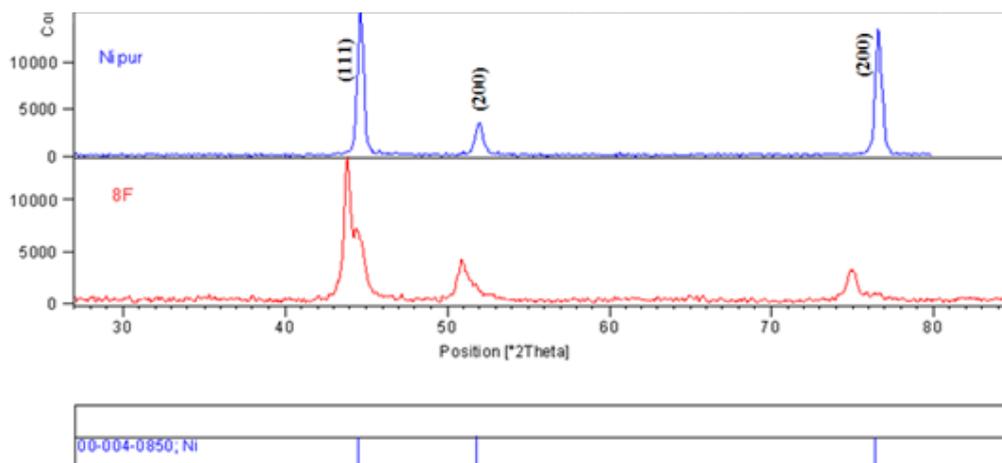


Figure III. 27 Comparaison entre les diffractogrammes de l'échantillon 8F et l'étalon de nickel pur

Le diffractogramme de l'alliage 8F présente deux types de pics : ceux issus de la phase austénitique (phase  $\gamma$ ) et ceux issus du nickel métallique. Les pics de la phase  $\gamma$  subissent un étalement de leur profil à cause du recouvrement des pics issus du nickel.

Le dosage du nickel et des phases de l'alliage est réalisé par l'étude de l'évolution des phases cubique faces centrées du Ni et de la phase  $\gamma$  en fonction de l'angle d'incidence :

Dosage phases	Phase $\gamma$		Ni	$\omega \rightarrow$	0,06	0,125	0,15	0,5	1
	$I^*\gamma$	2 $\theta$	$I^*Ni$	2 $\theta$			$I_m$	$I_m$	$I_m$
1 1 1	7652	43,45			407	236	715	712	1198
1 1 1			7432	44	1043	583	1250	348	880
2 0 0	3247	50,57			74	82	233	231	300
2 0 0			3124	52	146	83	171	7	23
2 2 0	1309	74,43				37	126	98	181
2 2 0			1197	76		64	170	29	13
3 1 1	1194	90,35				56	138	99	191
3 1 1			1071	93		39	124	26	21
2 2 2	321	95,68					25	27	41
2 2 2			290	98			23	23	7
$\Sigma I \gamma$	13726				481	411	1237	1167	1911
$\Sigma I Ni$			13116		1189	769	1738	433	944

$G = I\gamma/i^*\gamma$					0,04	0,04	0,09	0,03	0,05
$N = I Ni/i^*Ni$					0,11	0,06	0,13	0,03	0,04
G + N					0,15	0,1	0,22	0,06	0,09

$\omega$	0,06	0,13	0,15	0,50	1,00
$v\% \gamma$	27	40	41	50	56
$V\% Ni$	73	60	59	50	44

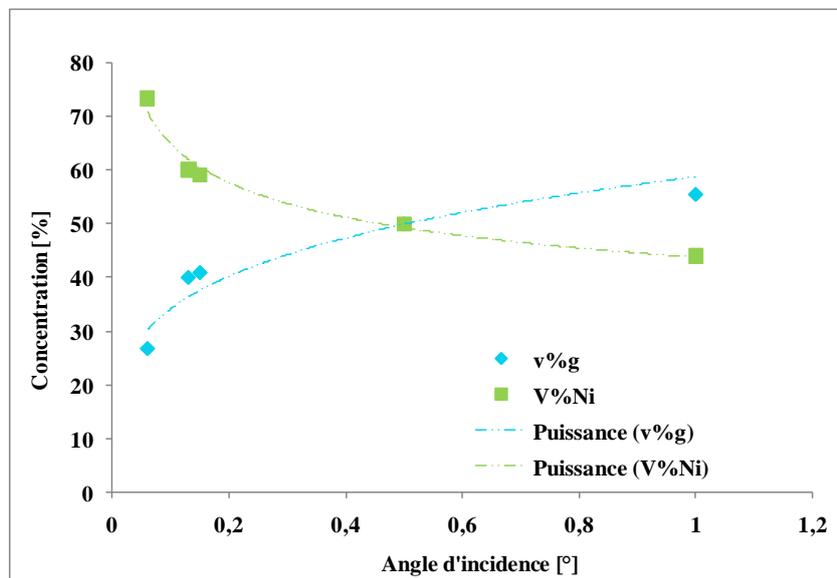


Figure III. 28 Dosage de phase en fonction de l'angle d'incidence, échantillon 304L-8F (20h/80°C)

A incidence rasante, la quantité de nickel atteint 75% - au détriment de la phase  $\gamma$  – confortant ainsi la présence de nickel métallique sur la surface de l'échantillon 8F.

L'angle d'incidence est déplacé aux petits angles afin de déterminer l'épaisseur de la couche de nickel. Ce calcul suppose que seul le nickel est présent dans cette couche et que celle-ci est uniforme sur toute la surface analysée.

Le coefficient d'absorption massique du nickel est de  $0,0412 \mu\text{m}^{-1}$  pour la radiation  $\text{Cu}(K\alpha)$ . La valeur de l'angle d'incidence à partir duquel on ne voit plus les pics correspondant à l'alliage 304L correspond à  $\omega = 0,1^\circ$ .

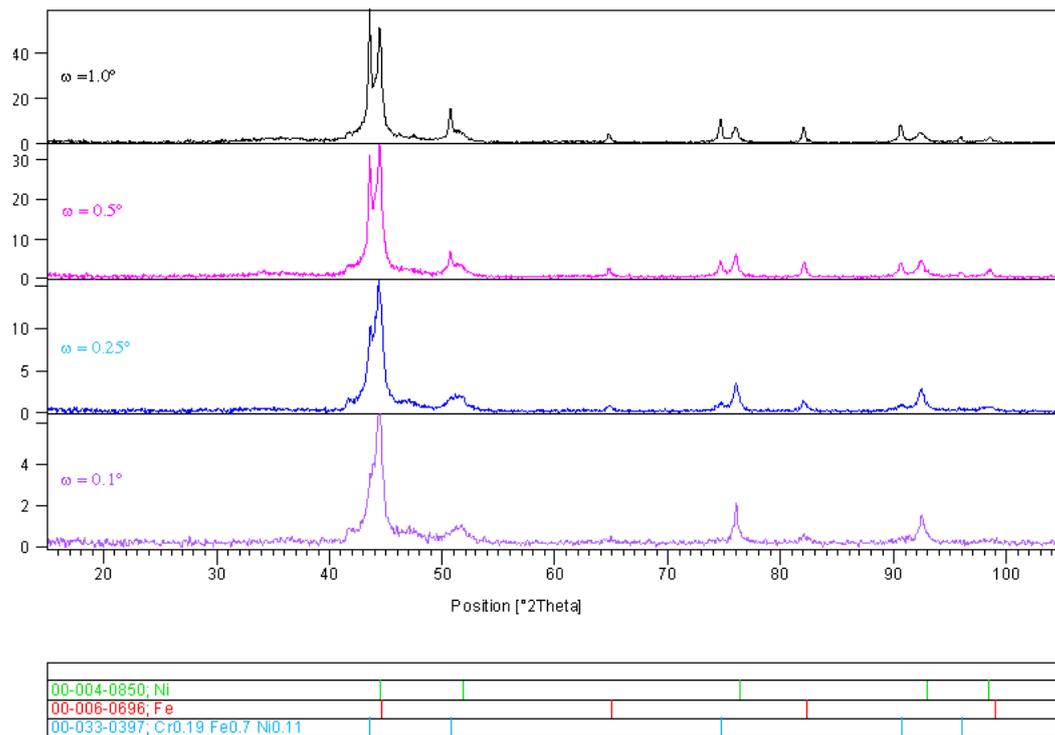


Figure III. 29 Variation de l'angle d'incidence pour la détermination de l'angle limite à partir duquel les pics de la phase  $\gamma$  n'apparaissent plus, échantillon 8F (20h/80°C)

L'utilisation de la relation II.10 et des valeurs de l'angle d'incidence (allant de  $0,03^\circ$  à  $5^\circ$ ) permet de déterminer l'épaisseur de la couche de nickel.

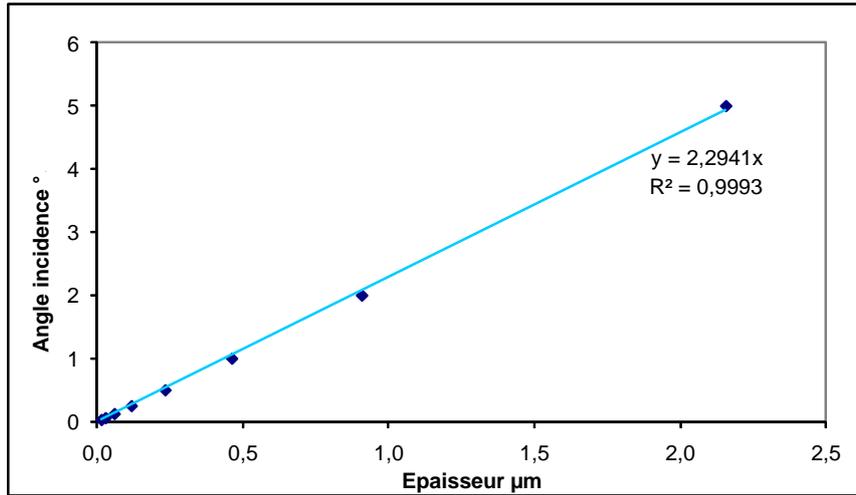


Figure III. 30 Représentation graphique de la variation de la profondeur d'analyse en fonction de l'angle d'incidence  $\omega$  à partir de l'équation III.10

A  $\omega = 0,1^\circ$ , l'épaisseur de la couche de nickel vaut 47 nm.

Au vu des pertes de masse subies par les alliages de 304L après chaque expérience, et en considérant l'enrichissement en nickel sur la surface des alliages, une épaisseur maximum de nickel peut être calculée à partir de la perte de matière de chaque échantillon.

Ces pertes de masse vont d'abord être converties en épaisseur dissoute puis en épaisseur maximale de nickel susceptible de se trouver en surface. Ce calcul nécessite de connaître la valeur A (cm<sup>2</sup>) de la surface de chaque échantillon ainsi que les valeurs de perte de masse  $\Delta m$  (g) :

Éléments	Fe	Cr	Ni
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	7,32	7,14	8,90
Composition %	72,5	18,2	9,3

Tableau III. 7 Récapitulatifs des données nécessaires à la conversion de la perte de masse en épaisseur dissoute

La conversion s'effectue par l'application des formules suivantes et le tableau III.8 résume l'ensemble des calculs réalisés :

Equation III.11

$$\text{Volume}(Fe) = \frac{0,725 \cdot \Delta m}{\rho(Fe)} \quad \text{Volume}(Cr) = \frac{0,185 \cdot \Delta m}{\rho(Cr)} \quad \text{Volume}(Ni) = \frac{0,093 \cdot \Delta m}{\rho(Ni)}$$

$$\text{Volume}(Fe) + \text{Volume}(Cr) + \text{Volume}(Ni) = \sum_i \text{Volume}(i) \quad \text{Equation III.12}$$

$$\text{Epaisseur}_{\text{dissoute}} = \frac{\sum_i \text{Volume}(i)}{A} \quad \text{Equation III.13}$$

Ce calcul suppose la dissolution totale des composants de l'alliage et la redéposition complète des atomes de nickel. L'épaisseur maximale de nickel vaut 9,3% de la valeur de l'épaisseur dissoute.

Nom de l'échantillon	Temps immersion	Température °C	$\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Epaisseur dissoute (nm)	Epaisseur max Ni (nm)
5F	2h	ambiante	<b>-0,034</b>	46	<b>4,3</b>
6F	2h	ambiante	<b>-0,029</b>	39	<b>3,6</b>
7F	2h	ambiante	<b>-0,031</b>	42	<b>3,9</b>
8F-a	2h	ambiante	<b>-0,020</b>	27	<b>2,5</b>
8F-b	20h	80 °C	<b>-0,221</b>	298	<b>27,7</b>
12F	1h	80 °C	<b>-0,015</b>	21	<b>1,9</b>
13F	4h	80 °C	<b>-0,149</b>	200	<b>18,6</b>
15F	65h 30min	80 °C	<b>-0,353</b>	477	<b>44,4</b>
18F	4h	80 °C	<b>-0,166</b>	224	<b>20,8</b>
19F	2h	80 °C	<b>-0,014</b>	19	<b>1,8</b>
20F	1h	80 °C	<b>-0,012</b>	16	<b>1,5</b>
21F	30 min	80 °C	<b>-0,004</b>	6	<b>0,6</b>
22F	15 min	80 °C	<b>-0,003</b>	4	<b>0,4</b>
23F	5 min	80 °C	<b>-0,001</b>	1,5	<b>0,1</b>
24F	26h	80 °C	<b>-0,240</b>	324	<b>30,1</b>
25F	4h	80 °C	<b>-0,158</b>	214	<b>19,9</b>
26F	2h	80 °C	<b>-0,021</b>	28	<b>2,6</b>
27F	1h	80 °C	<b>0,014</b>	19	<b>1,8</b>
28F	30 min	80 °C	<b>-0,006</b>	7	<b>0,7</b>
29F	15 min	80 °C	<b>0,010</b>	13	<b>1,2</b>
14F	4h	100°C	<b>-0,283</b>	382	<b>35,5</b>
30F	4h	100°C	<b>-0,254</b>	343	<b>31,9</b>
32F	4h	140°C	<b>-3,963</b>	5348	<b>497,4</b>
33F	2h	140°C	<b>-2,953</b>	3985	<b>370,6</b>
34F	15 min	140°C	<b>-0,217</b>	293	<b>27,2</b>
39F	6h	80°C	<b>-0,195</b>	263	<b>24,5</b>
40F	2h	100°C	<b>-0,142</b>	192	<b>17,9</b>
41F	2h	80°C	<b>-0,037</b>	50	<b>4,7</b>
42F	2h	100°C	<b>-0,215</b>	215	<b>20,0</b>
43F	2h	130°C	<b>-0,251</b>	338	<b>31,4</b>
44F	6h	100°C	<b>-0,576</b>	778	<b>72,4</b>
45F	2h	ambiante	<b>-0,023</b>	31	<b>2,9</b>
46F	2h	ambiante	<b>-0,028</b>	37	<b>3,4</b>
47F	2h	80°C	<b>-0,018</b>	24	<b>2,2</b>
48F	2h	100°C	<b>-0,218</b>	294	<b>27,3</b>
54F	73h	ambiante	<b>-0,023</b>	31	<b>2,9</b>
55F	4h	80°C	<b>-0,160</b>	215	<b>20,0</b>
56F	4h	80°C	<b>-0,151</b>	203	<b>18,9</b>
57F	224h	80°C	<b>-0,405</b>	545	<b>50,7</b>
58F	26h	80°C	<b>-0,259</b>	404	<b>37,6</b>
66F	2h	80°C	<b>-0,020</b>	27	<b>2,5</b>
67F	3h	80°C	<b>-0,096</b>	129	<b>12,0</b>
68F	4h	80°C	<b>-0,147</b>	199	<b>18,5</b>
69F	2h	80°C	<b>-0,032</b>	43	<b>4,0</b>
70F	113h	ambiante	<b>-0,011</b>	15	<b>1,4</b>
71F	400h	ambiante	<b>-0,209</b>	282	<b>26,2</b>

73F	6h	80°C	<b>-0,190</b>	257	<b>23,9</b>
81F	30h	80°C	<b>-0,312</b>	422	<b>39,2</b>
86F	13h	80°C	<b>-0,230</b>	310	<b>28,8</b>
87F	4h	80°C	<b>-0,180</b>	244	<b>22,7</b>
88F	2h30	80°C	<b>-0,014</b>	19	<b>1,8</b>
89F	24h	80°C	<b>-0,279</b>	377	<b>35,0</b>
90F	1752h	T ambiante	<b>0,018</b>	24	<b>2,2</b>
91F	5h	80°C	<b>-0,183</b>	246	<b>22,9</b>
92F	96h	80°C	<b>-0,376</b>	508	<b>47,2</b>
96F	1h40	80°C	<b>-0,019</b>	25	<b>2,3</b>
97F	100h	80°C	<b>-0,382</b>	515	<b>47,9</b>
98F-a	24h	80°C	<b>-0,220</b>	297	<b>27,6</b>
98F-b	216h	80°C	<b>-0,405</b>	546	<b>50,8</b>
100F	5h	80°C	<b>-0,205</b>	276	<b>25,7</b>
101F	240h	80°C	<b>-0,407</b>	549	<b>51,1</b>
102F	24h	80°C	<b>-0,218</b>	294	<b>27,3</b>

Tableau III. 8 Conversions perte de masse – épaisseur dissoute – épaisseur maximale de nickel sur la surface

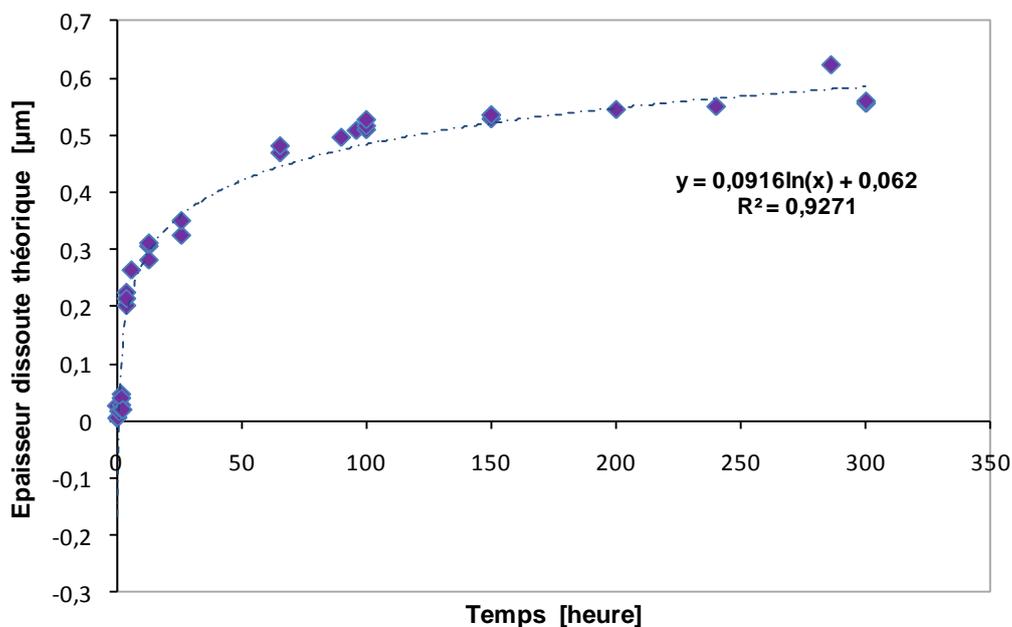


Figure III. 31 Graphique de l'épaisseur d'alliage dissout en fonction du temps d'exposition à la solution de NaOH à 50% à 80°C

Les hypothèses posées pour permettre ces calculs mènent à l'établissement d'une loi qui semble logarithmique et qui pourrait expliquer la valeur 'limite' de l'épaisseur de la couche de nickel trouvée par SDL et XPS (~ 70 nm). Les épaisseurs expérimentales de nickel sont déterminées à partir des profils de concentration SDL, XPS ou par DRX.

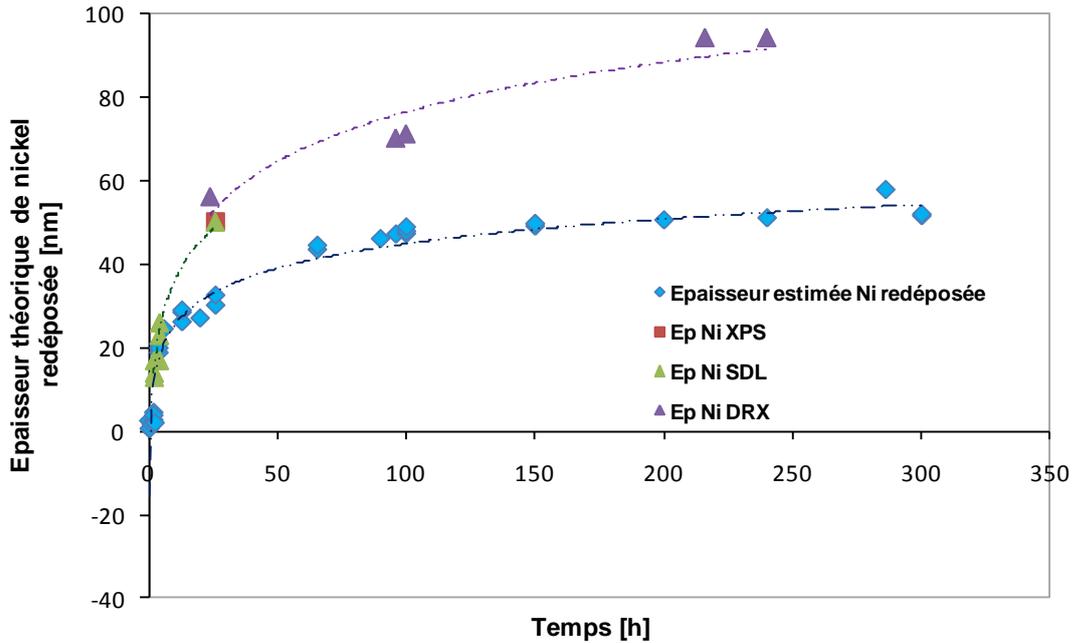


Figure III. 32 Graphique comparant l'épaisseur estimée de Ni sur la surface de l'alliage aux épaisseurs expérimentales en fonction de la durée de chaque essai

Les mesures d'épaisseur de couche concordent entre les techniques pour les essais d'environ 24h et paraissent complémentaires. Les résultats issus des méthodes de mesure ne s'accordent pas avec les épaisseurs estimées à partir des valeurs de perte de masse. Il est envisageable que les hypothèses qui ont permis ces estimations ne soient pas correctes.

Les épaisseurs dissoutes peuvent être considérables, la question de l'état de surface se pose c'est pourquoi des cartographies AFM sont réalisées.

### III.3.5. Mesures AFM

L'alliage de référence 304L est poli (cf. procédure de polissage) puis cartographié à l'aide d'un microscope à force atomique. L'état de surface de l'alliage de référence est ensuite comparée à celui d'échantillons ayant subi des essais de corrosion.

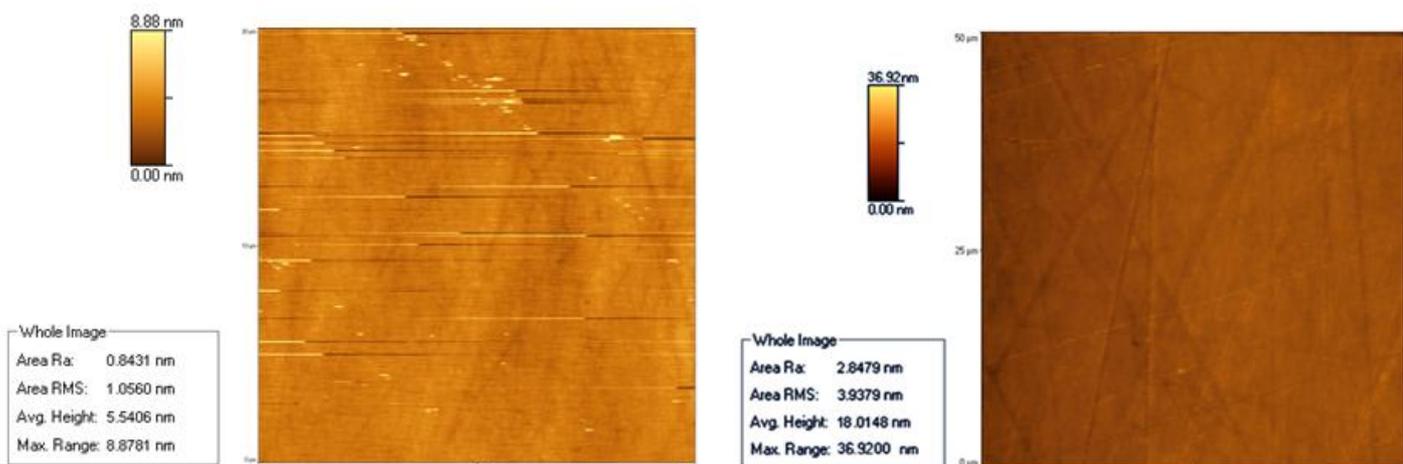
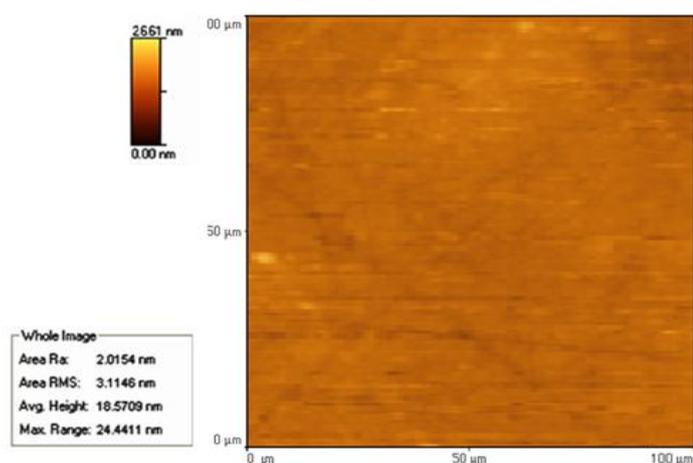
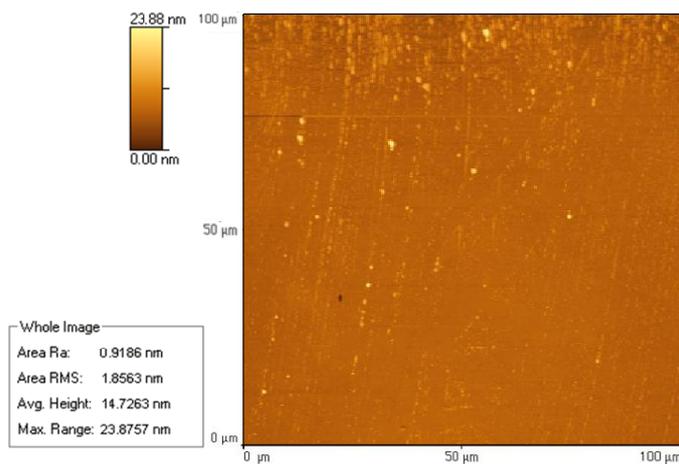


Figure III. 33 Cartographie de la surface de l'alliage de référence ( $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  et  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ )

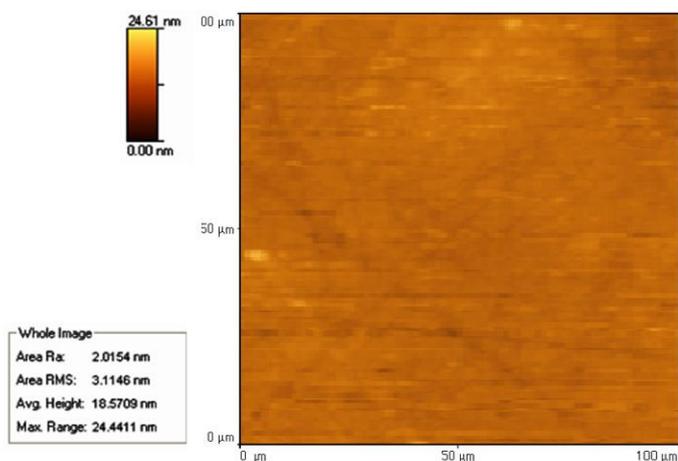
L'échantillon référence de 304L a une rugosité moyenne arithmétique Ra de 2-3 nm après polissage (surface analysée de  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ). L'état de surface est maintenant étudié en fonction de la durée d'expérience sur  $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ .



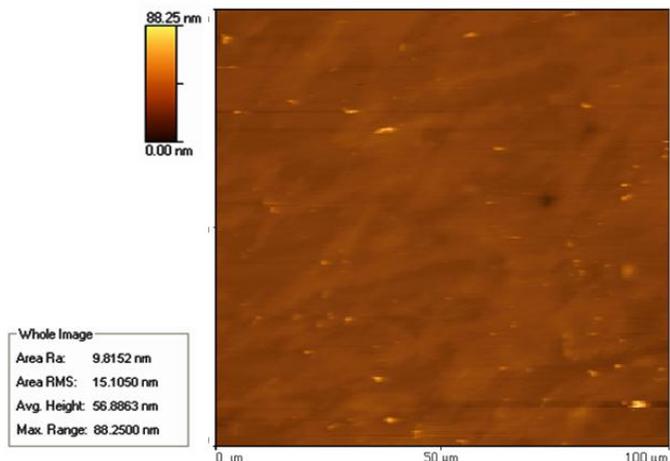
Cartographie d'un échantillon après **30 minutes** dans NaOH à 50%, 80°C



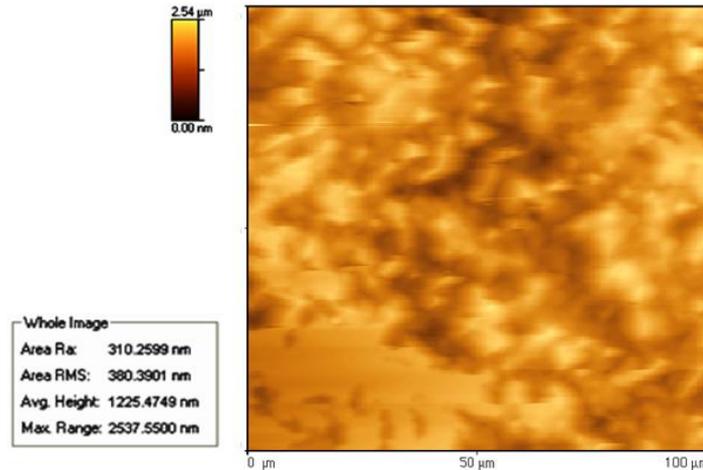
Cartographie d'un échantillon après **1 heure** dans NaOH à 50%, 80°C



Cartographie d'un échantillon après **2 heures** dans NaOH à 50%, 80°C



Cartographie d'un échantillon après **4 heures** dans NaOH à 50%, 80°C



*Cartographie d'un échantillon après 24 heures dans NaOH à 50%, 80°C*

*Figure III. 34 Cartographies représentant les paramètres de la rugosité en fonction du temps d'immersion dans la cellule électrochimique*

Le tableau ci-dessous regroupe, en fonction du temps d'expérience, la rugosité pour chacun des échantillons :

<b>Temps expérience</b>	<b>Ra</b>
Référence	2,84 nm <
30 minutes	2,06 nm
1 heure	0,92 nm
2 heures	2,01 nm
4 heures	9,81 nm
24 heures	310,25 nm

*Tableau III. 9 Temps d'expérience vs rugosité*

Bien que l'ensemble des échantillons n'ait pas été analysé à l'AFM, il apparaît que les valeurs de rugosité moyenne arithmétique pour des temps d'expérience courts ( $t < 1h$ ) soient inférieures à celle de référence. Au-delà d'une heure, ces valeurs augmentent.

### **III.4. Analyses complémentaires d'essais en corrosion libre**

#### **III.4.1. Essais à 80°C**

La fragilité de la cellule en PTFE, due à son fluage à température comprise autour de 100-120°C, a proscrit des durées d'expérience élevées. Cette réflexion a mené à la mise en place d'essai de corrosion à 80°C sur une durée de 300h au maximum : trois échantillons répondant à ces paramètres sont étudiés.

N° échantillon	Température	Temps immersion
89F	80°C	24h
98F	80°C	216h
101F	80°C	240h

Tableau III. 10 Paramètres expérimentaux des échantillons étudiés

Après émergence de la solution les échantillons présentent un aspect inhomogène non présent lors des essais précédents. Cette caractéristique va être analysée afin d'en déterminer les particularités et les disparités. L'ensemble des résultats issus de cette étude sur les échantillons de 304L d'aspect hétérogène après expérience, sera explicité une fois les échantillons examinés.

#### III.4.1.1. Echantillon 304L-89F

L'alliage 304L-89F a subi une perte de masse de 0,279 mg/cm<sup>2</sup>. L'aspect général de la surface après avoir été rincée, incite à une observation au microscope électronique et à l'élaboration de cartographies AFM.

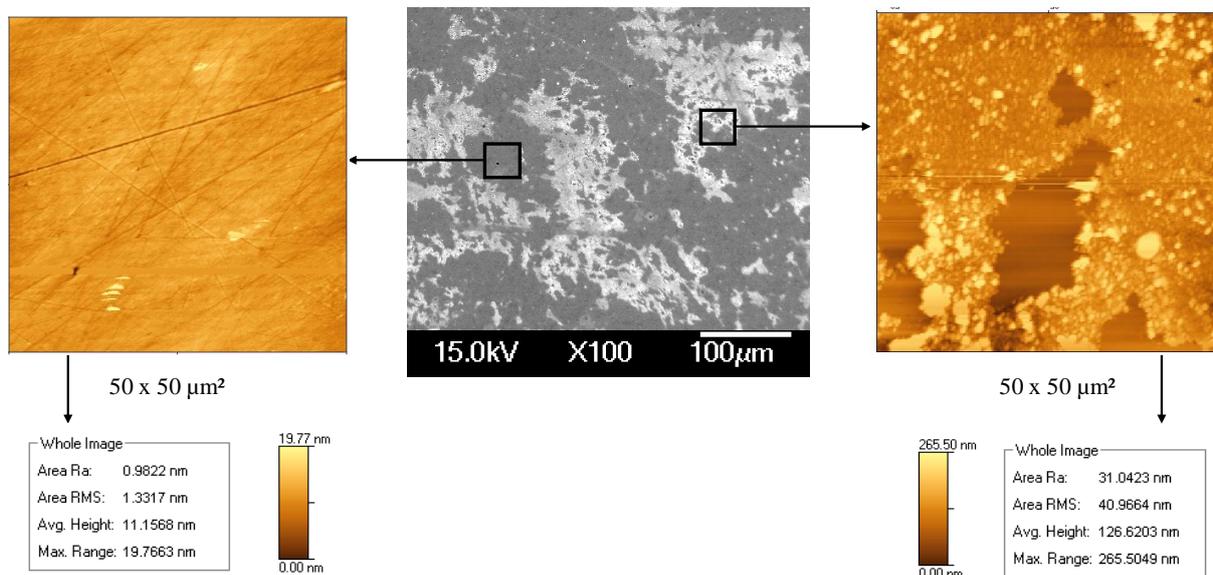


Figure III. 35 Observation MEB et analyse AFM des deux zones représentatives de la surface de l'échantillon 304L-89F

Deux types de surface sont observables :

- la surface claire de la photographie MEB est plutôt rugueuse ( $R_a > 31$  nm)
- la surface foncée a des valeurs de  $R_a$  similaires à celle d'un échantillon après polissage.

Ces zones semblent réparties aléatoirement sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. L'identification de la composition de surface est réalisée par microanalyse EDX.

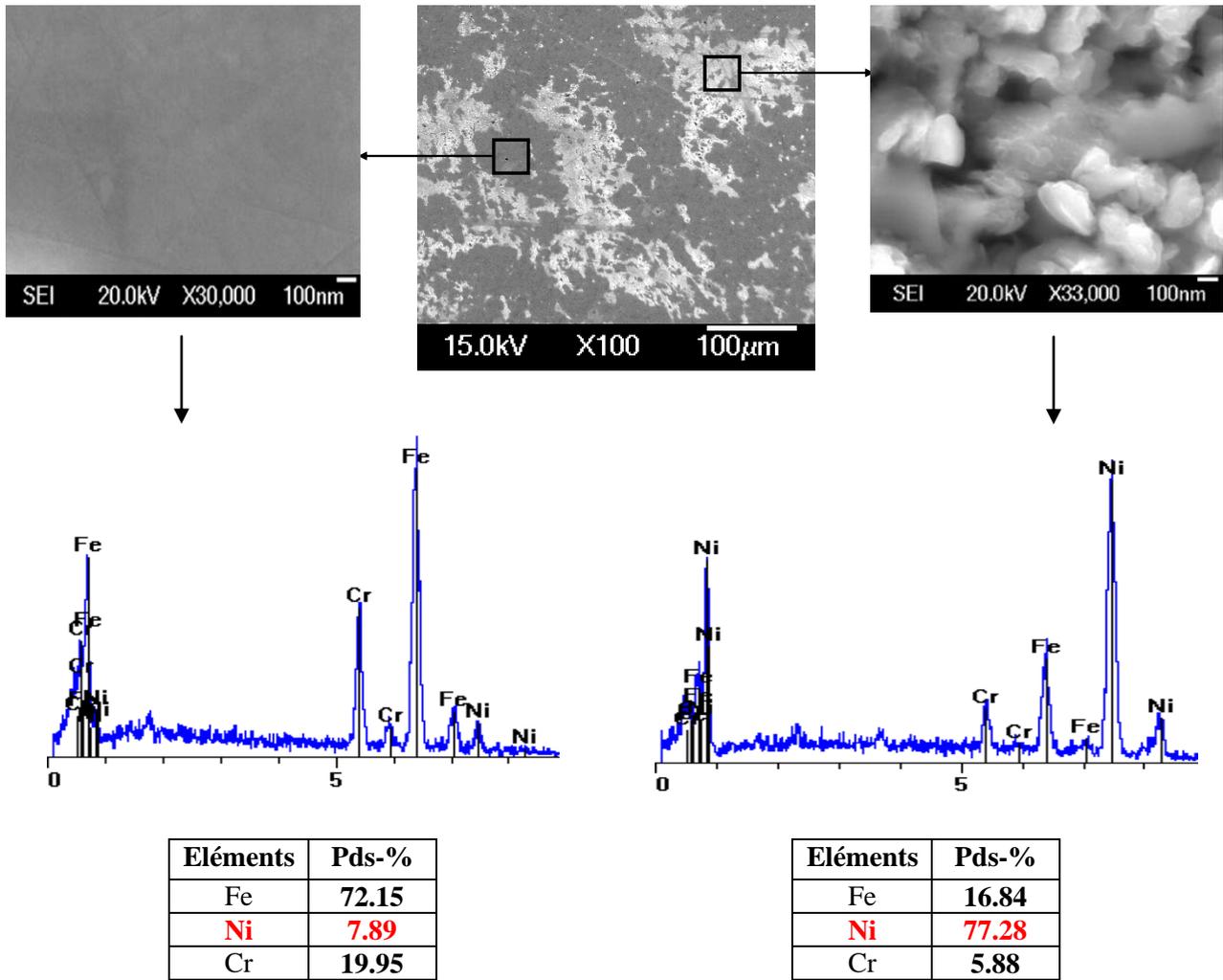


Figure III. 36 Microanalyse EDX effectuée sur les deux zones précédemment observées sur l'échantillon 89F

Les analyses EDX complètent les précédentes observations : l'étendue avec un Ra élevé est composée de 77% de nickel alors que l'autre est constituée de 7% de nickel. L'épaisseur de la couche enrichie en nickel est ensuite mesurée par DRX avant de rechercher la présence de nickel sous ses formes oxydées.

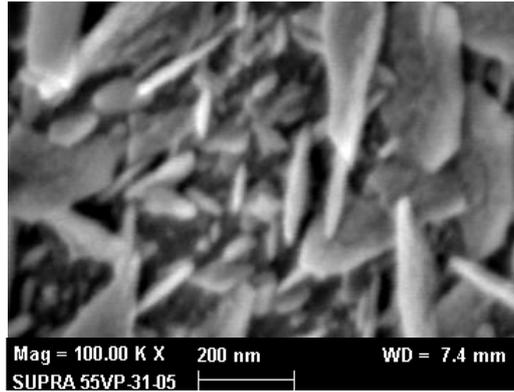


Figure III. 37 Photographie MEB-FEG de la surface claire de l'échantillon 89F

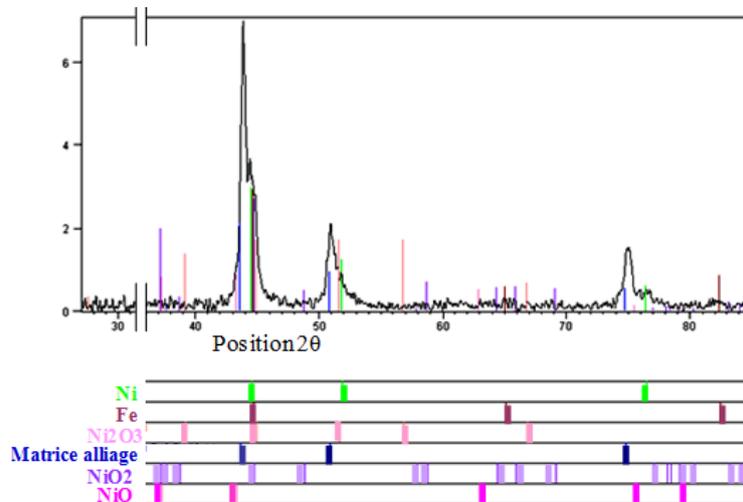
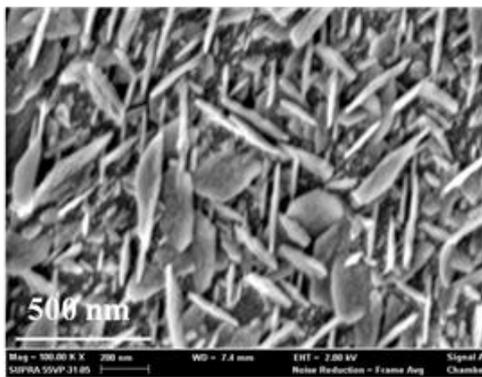
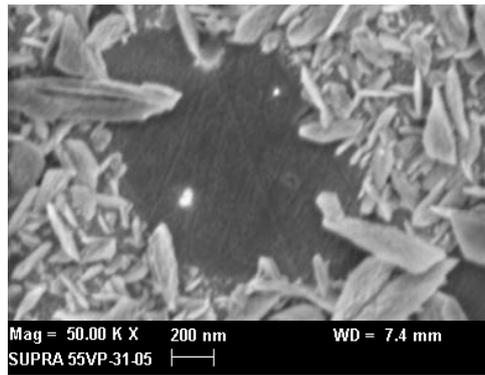


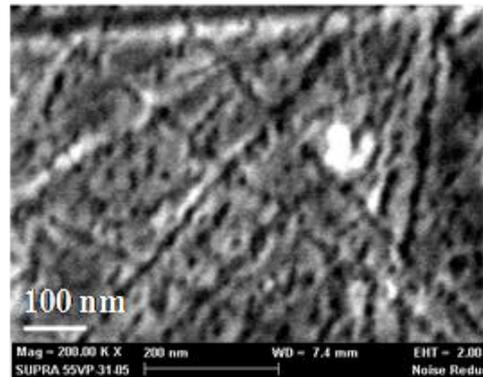
Figure III. 38 Mesure sous incidence rasante ( $\omega = 0.2^\circ$ ) sur une plage angulaire large pour identification des phases  $\gamma$  et du Ni, échantillon 89F

L'analyse du diffractogramme réalisé à incidence rasante confirme l'existence de nickel métallique sur la surface. A  $\omega = 0,11^\circ$ , les pics de nickel sont les seuls présents, nous pouvons ainsi calculer, d'après l'équation de l'absorption de A. Guinier [Réf. III.4], l'épaisseur de la couche de nickel comme étant de 51 nm.

Des observations à l'échelle du nanomètre sont menées sur les deux types de surface de l'échantillon.



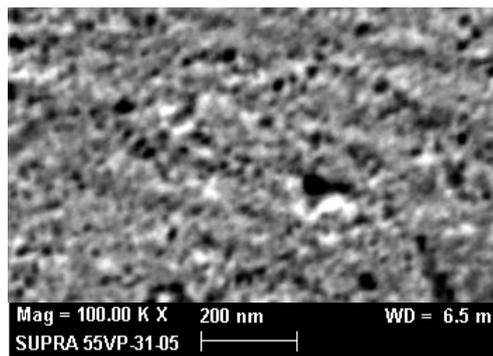
*Cristallites aciculaires riches en Ni*  
 $G = 100\ 000$



*Porosités de surface*  
 $G = 200\ 000$

*Figure III. 39 Observation à fort grandissement des deux surfaces de l'échantillon 89F (24h dans NaOH à 50%, 80°C)*

Une fois l'ensemble des analyses effectuées sur l'échantillon, la couche composée de cristallites est dissoute dans  $\text{NH}_4\text{OH}$  (ammoniac) puis la surface de l'alliage est observée.



*Porosités de surface*  
 $G = 100\ 000$

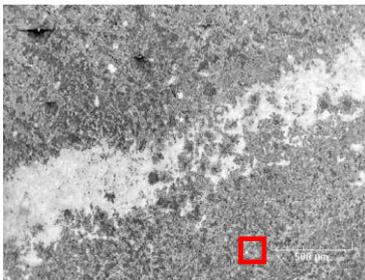
*Figure III. 40 Observation à fort grandissement de la surface sous les cristallites*

Il semble que la couche sous les cristallites soit poreuse ou partiellement dissoute. L'observation MEB fait apparaître deux zones : l'une a un état de surface présentant de nombreuses aspérités et l'autre a un aspect similaire à celui de l'alliage après polissage. Cette discontinuité se retrouve au niveau des analyses EDX avec l'existence d'une zone fortement

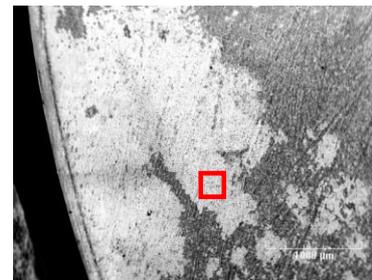
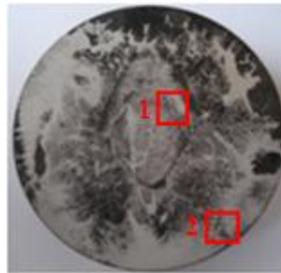
enrichie en nickel, et ce malgré la profondeur d'analyse de la méthode. L'analyse DRX de cette zone permet d'obtenir l'épaisseur (28 nm) sur laquelle il n'existe que du nickel.

#### III.4.4.2. Echantillon 304L-98F-b

Après 216h d'immersion dans la solution d'hydroxyde de sodium à 50%, l'alliage a perdu 0,405 mg/cm<sup>2</sup>.



*Zone 1*

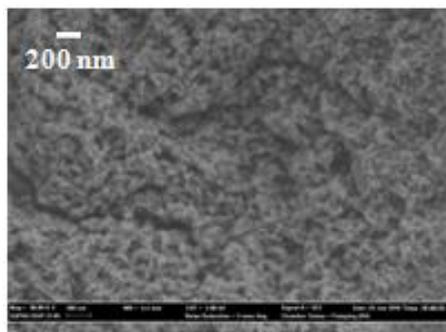


*Zone 2*

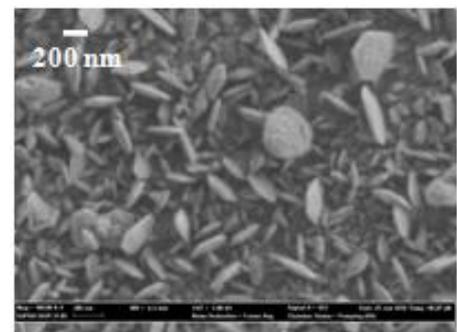
*Agrandissement de l'échantillon pour microanalyses EDX : zone 1 et 2*

Élément	Wt%
<b>Ni</b>	<b>5,53</b>
Fe	73,35
Cr	21,12
EDX zone 1	

Élément	Wt%
<b>Ni</b>	<b>73,48</b>
Fe	21,07
Cr	5,45
EDX zone 2	



*MEB zone 1*



*MEB zone 2*

*Figure III. 41 Photographies MEB, analyses EDX et cartographies au profilomètre de l'alliage 304L-98F-b*

L'ensemble des analyses et observations présente deux zones principales :

- une surface composée de ~ 73% de Ni et recouverte de cristallites (zone 2),
- une surface appauvrie en nickel (zone 1).

L'interface entre deux régions est observée : la photographie MEB figure III.42 montre clairement les différences de niveau, de morphologie et de rugosité entre elles. A noter sous les cristallites, la dissolution partielle de la surface.

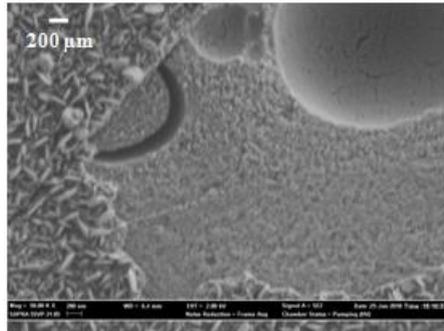


Figure III. 42 Interface entre les deux zones observées au MEB-FEG

Un profil de concentration massique des éléments fer, chrome et nickel est réalisé par microanalyse X. L'intérêt de ce profil réside dans sa localisation car chevauchant les deux surfaces.

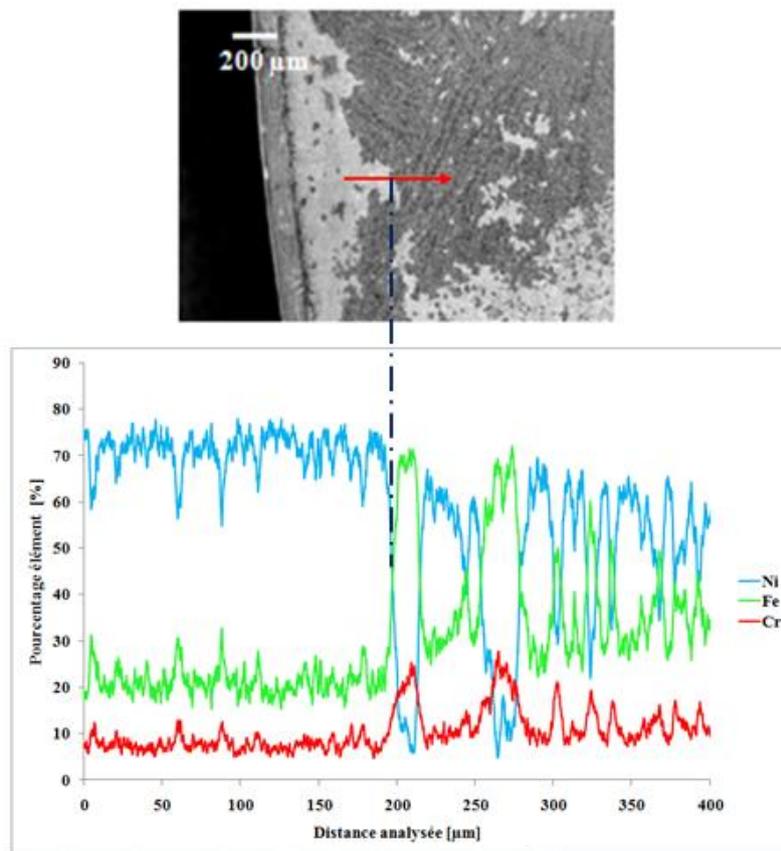


Figure III. 43 Profil de concentration massique des éléments Fe, Cr et Ni au niveau de l'interface entre les deux zones précédemment définies sur l'échantillon 304L-98F-b

L'échantillon est ensuite étudié par spectroscopie XPS afin d'identifier précisément la nature des éléments présents sur chacune des deux zones (claire et sombre). Tous les spectres ne sont pas représentés mais leurs résultats sont exposés. Une comparaison entre les résultats XPS et EDX pourra être effectuée en prenant en compte l'inversion des couleurs entre les deux techniques d'analyse.

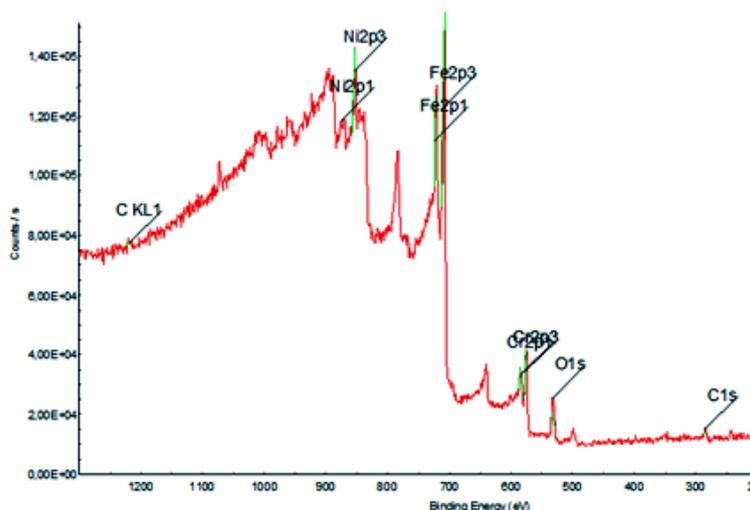


Figure III. 44 Spectre général de la surface claire de l'acier 98F-b – analyse des éléments présents après abrasion ionique

L'examen du spectre indique la présence de fer, de chrome, de nickel. L'identification de ces éléments permet ensuite leur quantification. Les mêmes analyses sont effectuées sur la zone foncée de l'échantillon, les résultats de la quantification sont présentés dans les tableaux ci-dessous :

Eléments	%m. après abrasion
Fe 2p	72,92
<b>Ni 2p</b>	<b>5,32</b>
Cr 2p	21,76

Tableau III. 11 Pourcentage des éléments Fe, Cr et Ni sur la **surface claire**

Eléments	%m. après abrasion
Fe 2p	16,90
<b>Ni 2p</b>	<b>79,69</b>
Cr 2p	3,41

Tableau III. 12 Pourcentage des éléments Fe, Cr et Ni sur la **surface sombre**

L'abrasion ionique s'avère nécessaire pour mettre en évidence les éléments métalliques situés sous la couche de contamination (généralement constituée de carbone et d'oxygène) et s'affranchir des premières couches atomiques. Le fer est l'élément métallique majoritaire de la surface claire et le nickel l'élément majoritaire de la surface sombre. Les résultats des analyses MEB-EDX et XPS concordent.

Le nettoyage de l'échantillon par ultra-sons a provoqué le décollement d'une partie de la surface qui s'est retrouvée dans le bûcher. L'eau distillée contenant cette matière est analysée par ICP-AES. Les éléments recherchés sont le fer, le chrome et le nickel.

Eau de rinçage	Cr (ppm)	Fe (ppm)	Ni (ppm)
98F-b	0,0921	0,4789	<b>1,7910</b>

Tableau III. 13 Résultats de l'analyse ICP-AES de l'eau de rinçage de l'alliage 304L 98F-b

Ces données sont réinterprétées et traduites en pourcentage et en µg/L.

Eau de rinçage	Poids-%Cr	Poids-%Fe	Poids-%Ni
98F-b	3,90	20,27	75,83

Eau de rinçage	Cr µg/L	Fe µg/L	Ni µg/L
98F-b	18,422	95,78	358,206
Incertitudes	+/- 2,763	+/- 19,156	+/- 53,731

*Tableau III. 14 Interprétation des résultats obtenus par ICP-AES de l'échantillon 98F-b*

L'eau de rinçage contient majoritairement du nickel. La surface dissoute est donc composée principalement de nickel.

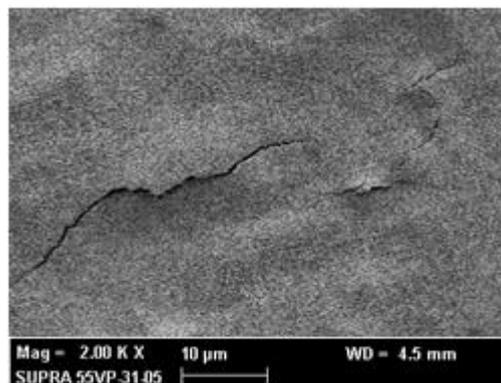
#### III.4.4.3. Echantillon 304L-101F

L'alliage 304L-101F est resté immergé dans le milieu caustique 240h. Durant l'expérience il s'est dissout et a perdu 0,407 mg/cm.

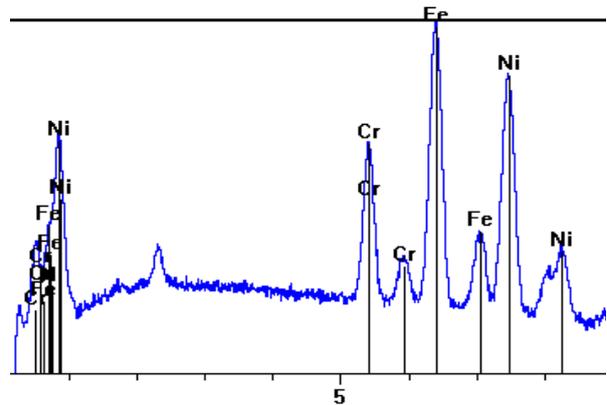
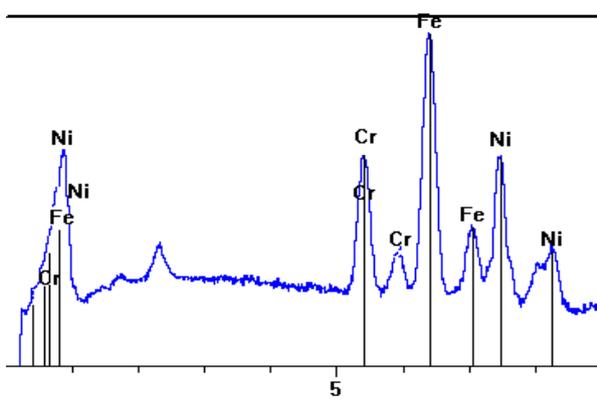
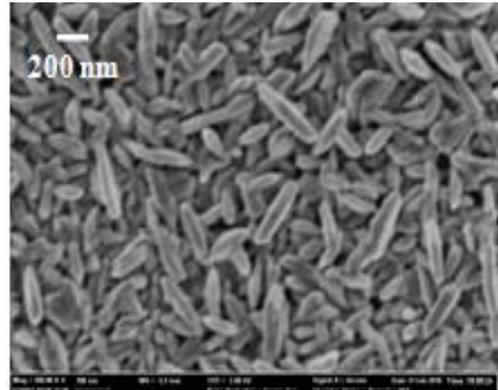
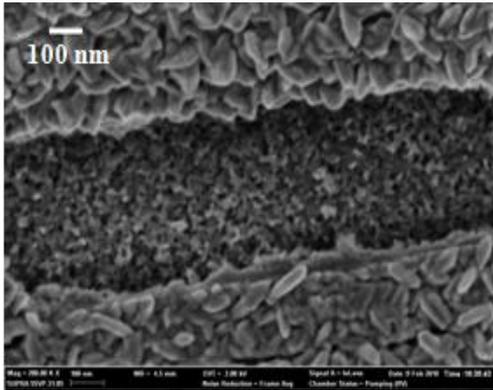


*Figure III. 45 Photographie de l'échantillon 304L-101F après 240h dans le milieu caustique*

Des observations plus minutieuses de la surface sont effectuées au MEB-FEG puis des microanalyses sont réalisées à l'EDX.



*Figure III. 46 Photographie MEB-FEG à faible grandissement -aspect général de la surface*

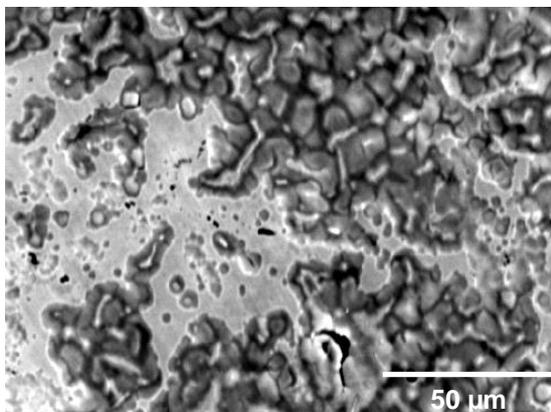


Eléments	Pds-%
Fe	48,05
Cr	17,17
<b>Ni</b>	<b>34,78</b>

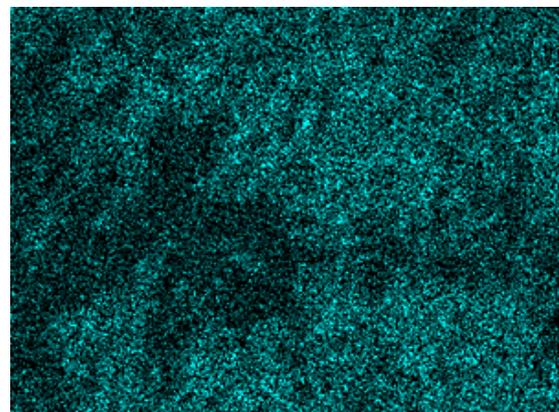
Eléments	Pds-%
Fe	40,45
Cr	10,28
<b>Ni</b>	<b>49,27</b>

Figure III. 47 Photographies et microanalyses EDX de la surface de l'alliage 304L-101F

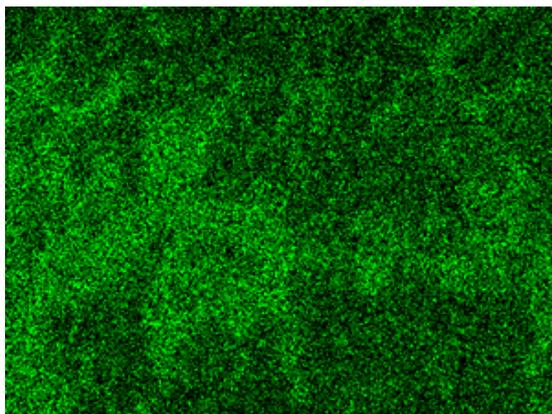
La surface de l'alliage possède de nombreuses fissures et apparaît plissée. Une cartographie des éléments métalliques est réalisée, l'objectif étant de localiser les composés métalliques sur la surface.



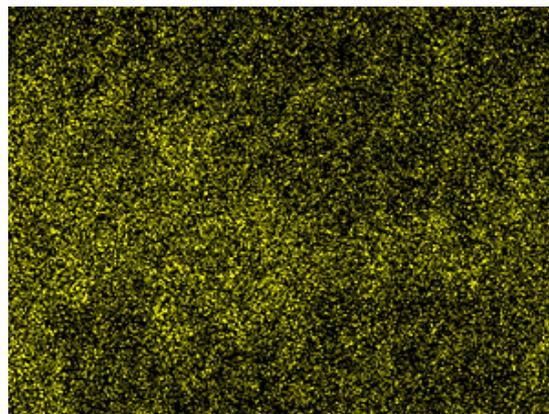
Photographie MEB



Ni K<sub>α</sub>



Fe K $\alpha$



Cr K $\alpha$

Figure III. 48 Localisation des éléments métalliques sur la surface de l'alliage 304L-101F

Une concentration de pixels correspond à un agglomérat d'atomes d'un même élément. Les atomes de nickel sont centralisés au niveau de la surface constituée de cristallites. Des analyses DRX sont alors menées afin de déterminer l'épaisseur et la nature de cette zone enrichie en nickel.

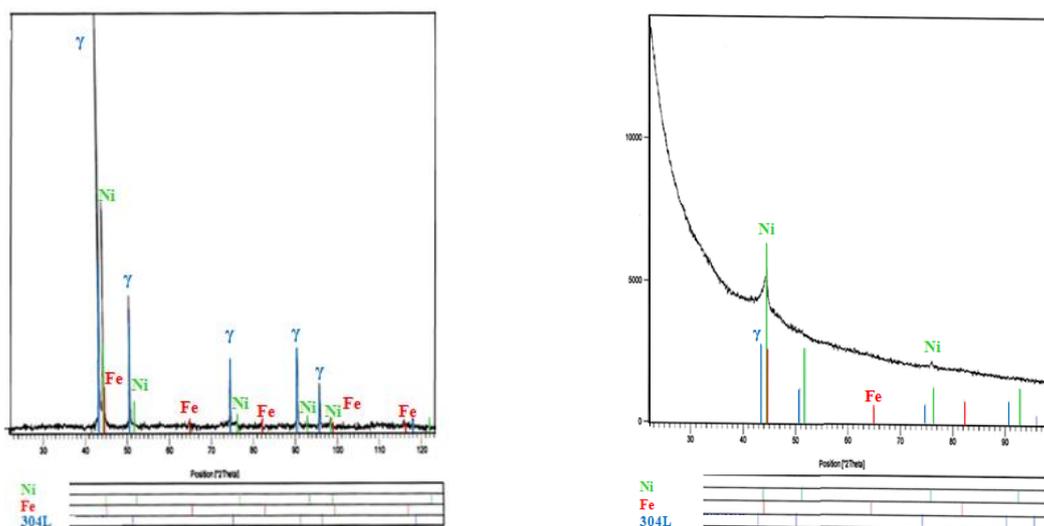


Figure III. 49 Analyses DRX de l'échantillon 101F avec à gauche : un spectre général, et à droite : agrandissement du spectre de gauche centré sur un pic de nickel

La structure  $\gamma$  et le nickel métallique apparaissent sur le diffractogramme. Un autre diagramme, centré sur le pic de nickel à  $\sim 44^\circ$ , est réalisé, mettant en avant l'existence de nickel cristallisé. L'épaisseur de cette couche est calculée à partir de spectres à incidence rasante.

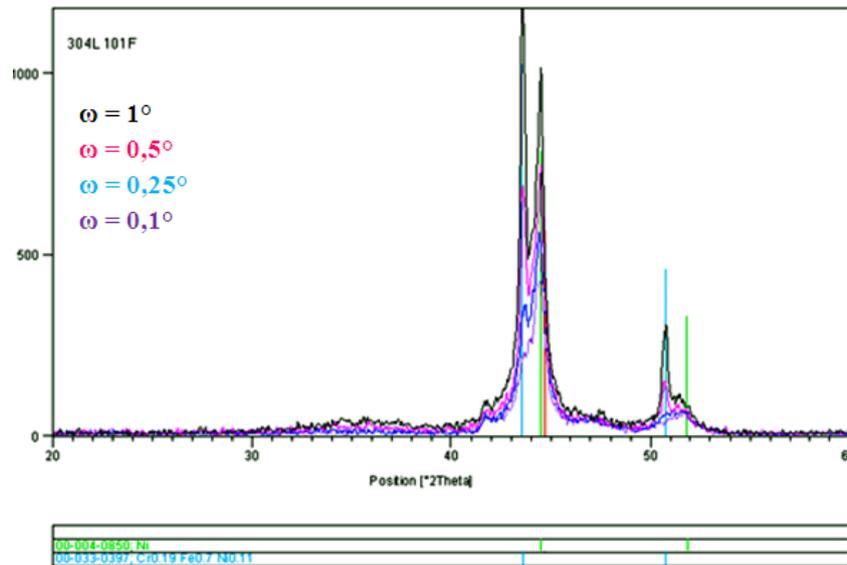


Figure III. 50 Diagrammes de diffraction à incidence rasante : calcul de l'épaisseur de la couche de nickel de l'alliage 304L-101F

Le pic de la phase  $\gamma$  disparaît à  $\omega = 0,2^\circ$ , ce qui équivaut à une épaisseur de nickel de 94 nm. L'évaluation de cette épaisseur à partir de la perte de masse donne 51 nm. L'épaisseur mesurée par DRX est 1,8 fois plus importante que le résultat estimé.

#### III.4.4.4. Synthèse des résultats

Ces trois spécimens ont une surface hétérogène en termes de nature, de composition et de topographie. D'une manière générale la surface peut être divisée en deux zones : la première, enrichie en nickel et rugueuse, et la seconde, plus lisse, composée majoritairement de fer et de chrome. L'existence de cette hétérogénéité de surface est en contradiction avec les résultats du paragraphe III.3, ce point sera approfondi ultérieurement.

### III.5. Expériences potentiodynamiques

Cette approche expérimentale a pour objectif de caractériser le comportement électrochimique du système acier inoxydable – solution d'hydroxyde de sodium au voisinage de la zone frontière de corrosion sous contrainte à pression atmosphérique. Le but est de déterminer l'existence d'une transition dans la nature des processus électrochimiques coïncidant avec l'apparition de la CSC. La mise en évidence de relation entre la zone sensible à la CSC et l'électrochimie de l'acier inoxydable passe par la détermination des courbes de polarisation dont les paramètres expérimentaux sont établis de manière à traverser la zone de CSC (surface hachurée).

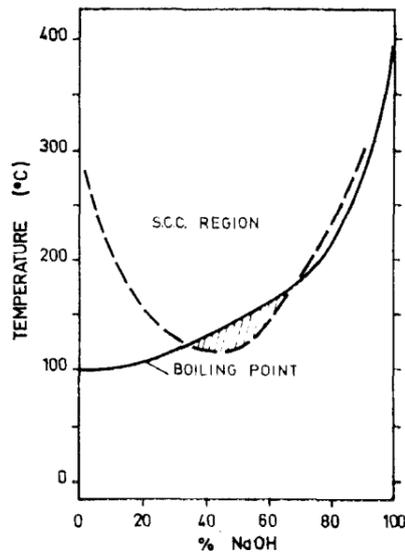


Figure III. 51 Conditions de température et de concentration en NaOH permettant la fissuration par corrosion sous contrainte de l'acier inoxydable 304L [Réf. III. 5]

Malheureusement, le temps a manqué dans la réalisation des essais de corrosion sous contrainte et dans la modification de l'expérience en vu de ces essais. Toutefois des mesures électrochimiques potentiodynamiques ont été réalisées et reportées en annexe où elles sont expliquées et détaillées.

### III.6. Bilan

Les essais réalisés sur l'alliage 304L dans une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, ont permis de montrer que l'alliage subit un phénomène de corrosion qui se manifeste par sa dissolution.

Le croisement des techniques d'analyse permet de balayer un intervalle de résolution allant du nanomètre au micron. Les interprétations sont par conséquent délicates, néanmoins certains résultats issus des analyses ont permis de tirer des conclusions quant aux conséquences du processus de corrosion :

- la température et la durée d'essai influencent la composition et la morphologie de la surface corrodée,
- les résultats d'analyse ont prouvé l'existence d'une étendue enrichie en nickel métallique presque pur sur la surface de l'alliage,
- l'épaisseur de la couche de nickel formée dépend de la durée de l'essai,
- des atomes de nickel ont été détectés dans l'eau de rinçage ainsi que dans la solution caustique.

Le contact avec la solution caustique entraîne l'apparition d'une couche nanométrique de nickel métallique sur l'ensemble de la surface de l'alliage.

Les expériences complémentaires du paragraphe III.4 ont montré l'existence d'une surface hétérogène. La surface en contact avec la solution d'hydroxyde de sodium subit une double modification : une partie de la surface se compose de nickel métallique presque pur et le reste de la surface voit sa teneur en nickel diminuée ( $< 9,3\%Ni$  initial de l'alliage). Les échantillons 8F-b (20h/80°C) et 89F (24h/80°C) montrent bien cette disparité malgré des valeurs de perte de masse similaires. La différence d'état de surface, malgré un traitement expérimental similaire, peut s'expliquer par la présence d'oxygène dans la solution pour l'échantillon 89F. En effet la bouteille d'argon était vide à la fin de l'expérience, entraînant alors un bullage de la solution insuffisant puis inexistant. Cette hypothèse se confirme pour les expériences 98F et 101F. La présence d'oxygène, rendant la solution caustique plus agressive, accélère la dissolution et peut expliquer l'état de surface des échantillons 89F, 98F et 101F.

Les épaisseurs de la couche de nickel mesurées par DRX sont deux fois plus élevées que l'épaisseur estimée de la couche de nickel déterminée à partir des pertes de masse. La différence entre l'épaisseur estimée de nickel sur la surface et l'épaisseur mesurée expérimentalement, indique que les hypothèses émises pour calculer cette épaisseur théorique ne sont pas exactes. En effet le calcul des épaisseurs estimées de nickel suppose un recouvrement complet de la surface par la couche de nickel. Cette observation permet de rationaliser les différences d'un facteur 2 entre les épaisseurs estimées (hypothèse d'une couche continue) et celles mesurées par différentes techniques.

Les points expérimentaux semblent suivre une loi logarithmique [Figure III. 522]. Cette loi permettrait d'appréhender le ralentissement de la vitesse de dissolution de l'alliage aux temps longs. A noter la concomitance des valeurs d'épaisseur pour l'échantillon 24F (26h/80°C) quelque soit la technique utilisée.

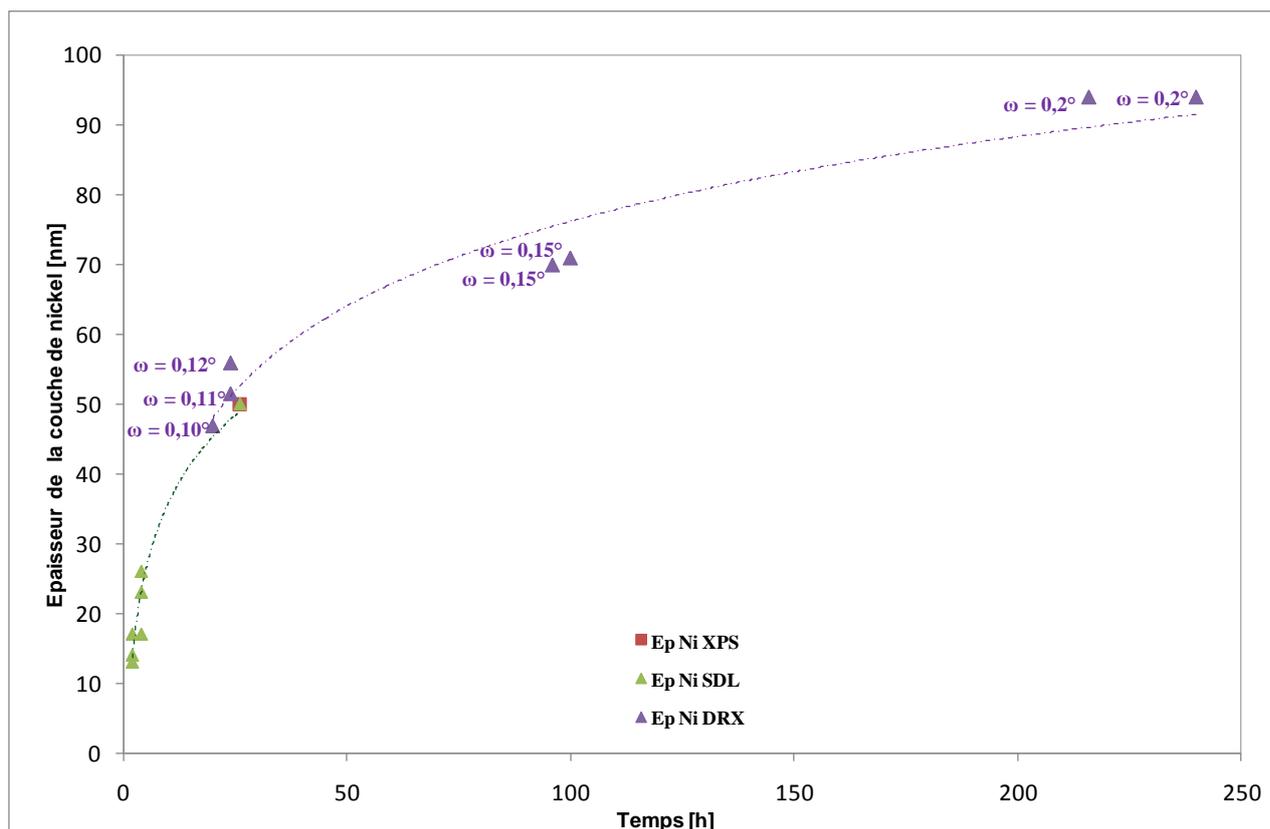


Figure III. 532 Mesures expérimentales des épaisseurs de la couche de nickel en fonction du temps d'expérience

La figure III.53 présente deux courbes, l'une théorique et l'autre basée sur les résultats expérimentaux. La première intitulée 'épaisseur estimée de nickel redéposé' suppose que tout le nickel de l'alliage se retrouve sur la surface pour former une couche compacte, uniforme et dense. Ces hypothèses ne semblent pas suffisantes étant donné le facteur deux entre les points de la courbe théorique et expérimentale. De plus ce modèle ne prend pas en compte la quantité élevée de nickel trouvée dans la solution d'hydroxyde de sodium et dans l'eau de rinçage par ICP-AES. Les valeurs ICP-AES, en ppm, sont converties en épaisseur de nickel susceptible d'avoir été sur la surface de l'alliage (98F-b, 216h) et correspond à une vingtaine de nanomètres d'épaisseur. La prise en compte du nickel "dissout" accentuerai l'écart entre les deux courbes.

Les formes des courbes du carbone et de l'oxygène du profil de concentration XPS relatif à l'échantillon 24F (26h/80°C), figure III.22, peuvent donner une indication quant à la structure de la couche de nickel. La pénétration des profils du carbone et de l'oxygène à l'intérieur du matériau amène à penser que la structure est microporeuse. Or cette porosité n'est pas prise en compte dans la description du modèle.

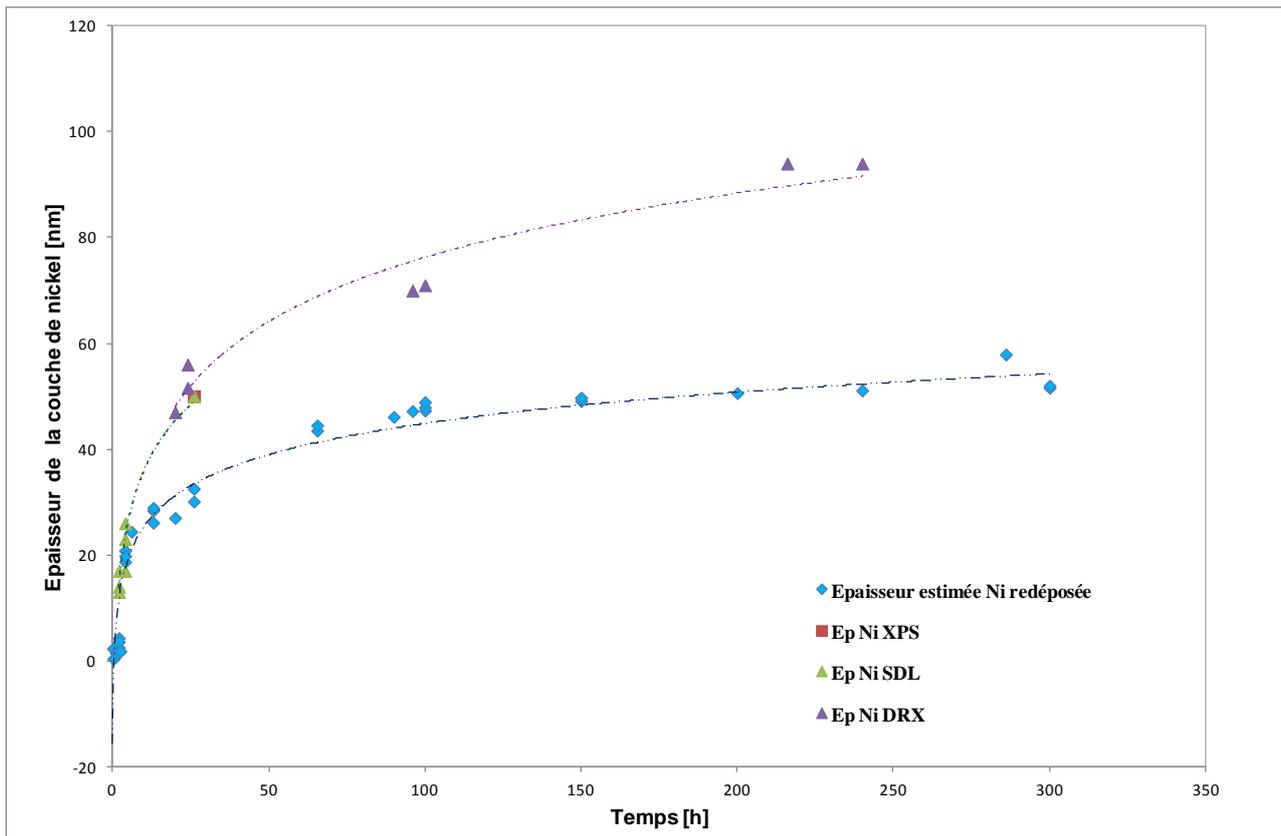


Figure III. 543 Corrélation entre la cinétique théorique et les mesures expérimentales

Les expériences ont prouvées l'existence d'une couche enrichie en élément noble de l'alliage – le nickel – métallique, continue et d'épaisseur nanométrique. Il existe cependant une différence entre les valeurs d'épaisseur de nickel mesurées expérimentalement et celles calculées en émettant l'hypothèse d'une couche de nickel dense.

Afin d'obtenir des informations sur le mécanisme en jeu lors de la création de la couche de nickel, une expérience basée sur les mêmes conditions expérimentales que précédemment est menée, à ceci près qu'un copeau de cuivre est inséré dans la solution d'hydroxyde de sodium. Le cuivre étant absent de la solution et de l'alliage étudié, il est supposé que le cuivre aura le même comportement que le nickel car étant proche de celui-ci dans le tableau périodique des éléments. L'échantillon (13F) reste 4 heures à 80°C dans la cellule électrochimique puis il est analysé par SDL [Figure III.54].

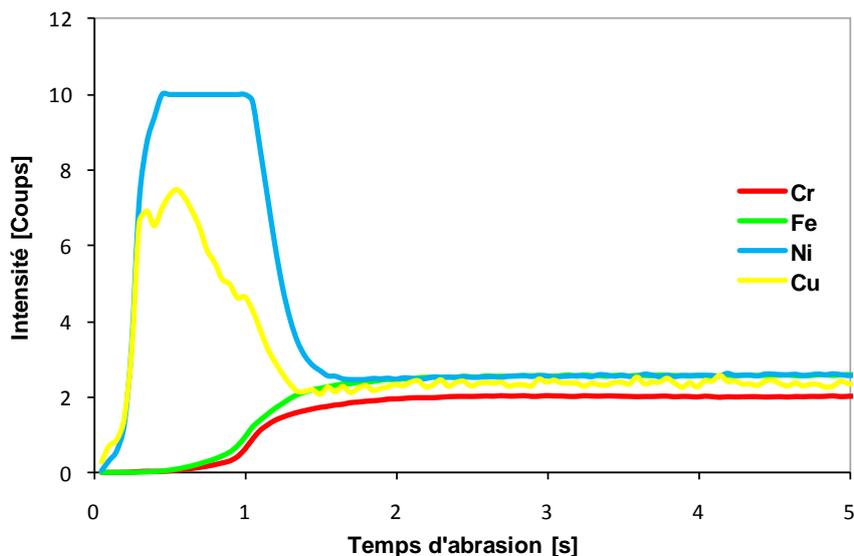


Figure III. 554 Profil brut de l'alliage 13F après 4h en solution avec un copeau de cuivre

Le cuivre se retrouve sur la surface de l'alliage, il s'est donc dissout puis déposé. Le cuivre et le nickel forment une couche sur la surface de l'alliage après 4 heures en solution. Cette mixité de la couche sur toute l'épaisseur de la zone déalliée suggère l'existence d'un mécanisme de réarrangement des atomes, confortant les conclusions apportées par Newman et al. En 2004 Newman et al. ont démontré la dissolution sélective des atomes de fer et de chrome d'un acier 316H dans une solution d'hydroxyde de sodium concentré, et mis en évidence le réarrangement des atomes de nickel sur la surface de l'alliage créant une couche déalliée poreuse de composition Ni/Fe = 1,3. Le profil XPS de la figure III.22 conforte les résultats obtenus par R.C. Newman quant à la structure poreuse de la couche déalliée. Néanmoins les profils de concentration SDL et XPS montrent clairement l'absence de fer au sein de la couche déalliée.

Les travaux de R.C. Newman sont en contradiction avec ceux de G. Santarini qui a démontré, d'une part la dissolution sélective des atomes de fer, de chrome et de nickel de l'acier 304L dans une solution concentrée d'hydroxyde de sodium, et d'autre part la redéposition des atomes de nickel sur la surface de l'alliage. La présence de nickel (analyses ICP-AES) au sein de la solution d'hydroxyde de sodium utilisée durant nos essais tend à favoriser un mécanisme de redéposition du nickel sur la surface de l'alliage en accord avec les travaux de G. Santarini.

La création d'une nouvelle surface au contact de la solution concentrée d'hydroxyde de sodium, est caractéristique du phénomène de déalliage. La formation de cette couche déalliée permettrait à l'alliage 304L de se prémunir contre la corrosion ou au moins de ralentir le mécanisme de dissolution, d'où un ralentissement au niveau de la perte de matière aux temps longs.

Plusieurs mécanismes sont susceptibles d'être responsables de la formation de la couche déalliée :

- mécanisme de diffusion de surface : les atomes de nickel migrent sur la surface de l'alliage en formant des îlots.
- mécanisme de dissolution sélective des atomes de fer et de chrome de l'alliage avec réarrangement des atomes de nickel restant en surface.
- mécanisme de dissolution de l'alliage avec redéposition des atomes de nickel sur la surface : L. Rabah [Réf. III.6] a montré que l'agitation créée au sein de la cellule est un phénomène favorisant le flux de matière. De plus la conductivité élevée de la solution d'hydroxyde de sodium est un facteur encourageant le transfert de charge et de matière. Les atomes de nickel issus de la solution se déposeraient donc en formant des îlots sur la surface de l'alliage.

L'approche basée sur le mécanisme de diffusion de surface n'est pas envisageable au vu de la température appliquée à la solution (80°C) qui ne peut pas permettre à ce processus de s'effectuer.

Le "modèle de Newman" (dissolution du fer et du chrome avec réarrangement du nickel) explique la porosité de la couche déalliée et le modèle de "Santarini" (dissolution complète de l'alliage et déposition des atomes nobles de nickel sur la surface) permet d'interpréter la présence de nickel dans la solution. La coexistence de ces deux mécanismes permet d'expliquer la formation d'une couche poreuse de nickel métallique presque pur et d'épaisseur nanométrique.

- [III.1] F. Taylor et J.W. Wood, Engineering, 149, 58, 1940
- [III.2] E.D. Verink Jr. et R. Heidersbach Jr., “Localized corrosion – cause of metal failure”, American society for testing and materials, 1972
- [III.3] M.P. Seah et W.A. Dench, “Quantitative Electron Spectroscopy of Surface”, 1979
- [III.4] A. Guinier, “Théorie et technique de la radiocristallographie”, 1964
- [III.5] G. Santarini et J.Y Boos, “Aspects électrochimiques et cristallographiques de la corrosion des aciers inoxydables dans des solutions de soude concentrées et chaudes”, Communication présentée aux 15<sup>ème</sup> journées des Aciers Spéciaux, Saint-Etienne, 13-14 mai 1976
- [III.6] L. Rabah, “Convection par gradient de susceptibilité magnétique. Effet sur l'électrodéposition du cuivre et de l'alliage cobalt-fer”, 1992



## *Chapitre 4*

---

### *Résultats et Interprétation des essais réalisés sur l'alliage austénoferritique 2202 en milieu caustique à potentiel libre*



## Introduction

Ce chapitre a pour but de déterminer l'existence du mécanisme de dissolution sélective sur un alliage austéno-ferritique (22,5%Cr - 3,2%Ni) en milieu extrêmement agressif d'hydroxyde de sodium à 19M.

Pour cela il convient d'abord de prouver l'existence du phénomène de dissolution de l'alliage dans cet environnement par des mesures de perte de masse. La surface est ensuite observée au MEB, puis des informations sont apportées sur la composition chimique de la surface de l'alliage, en particulier sur les teneurs en nickel. Des analyses complémentaires sur la morphologie de la surface sont aussi réalisées.

L'évolution de la composition de surface de l'alliage est ensuite présentée en fonction du temps d'expérience, permettant parallèlement des mesures d'épaisseur de nickel métallique.

Enfin ce chapitre se termine sur des estimations de la cinétique de dissolution de l'alliage basées sur des vitesses de dissolution différentes entre les deux phases après rappel des résultats obtenus durant l'étude.

### IV.1. Matériau : acier duplex 2202

L'acier duplex 2202 est l'équivalent austéno-ferritique de l'acier inoxydable austénitique 304. Les principales différences résident dans leur composition, leur résistance à la corrosion ainsi que leur prix. L'acier 304L possède environ 9% de nickel alors que son équivalent 2202 n'en possède que 3% voire moins. L'acier duplex 2202 est moins cher, plus aisé à fabriquer et plus résistant à la corrosion sous contrainte dans les milieux agressifs que son homologue austénitique. Ci-dessous sont comparées quelques propriétés physiques et mécaniques des deux alliages.

Propriété	2202	304
Résistance à la traction MPa	648	483
Limite d'élasticité MPa	448	172
% Elongation	30	40
Dureté MPa	2844	2109
Coûts /ratio 304 = 1	0,73	1

*Tableau IV. 1 Comparaison entre les propriétés mécaniques et physiques des alliages 304 et 2202*

#### IV.1.1. Composition chimique

Les échantillons étudiés ont une composition chimique spécifique qui a été mise en évidence par spectroscopie d'émission à étincelles JY50 dont les résultats sont présentés Tableau IV. 2.

Elément dosé %	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Ni	S	O	N
2202	0,023	0,45	1,30	22,55	0,31	0,07	3,21	0,001	0,004	0,22

(Le reste correspond à la teneur en Fe)

Tableau IV. 2 Composition chimique de l'acier austénoferritique 2202 par spectroscopie d'émission à étincelles

L'acier duplex 2202 a une teneur faible en carbone et généralement des teneurs en chrome élevées (21 à 24%) et en nickel plus faibles (2 à 5%) que dans les aciers austénitiques (18%Cr-10%Ni pour le 304). A noter aussi la proportion de molybdène (0,31%) que ces aciers contiennent. Les teneurs en carbone/soufre et en oxygène/azote sont déterminées par fusion oxydante et fusion réductrice à l'aide des analyseurs Leco TC 436 pour l'oxygène et l'azote et Leco CS 444 pour le carbone et le soufre.

#### IV.1.2. Origine des échantillons

Les échantillons sont originaires d'une coulée de métal industriel issue d'une usine de production d'Industeel Arcelor.

#### IV.1.3. Usinage de l'alliage duplex

Il est important de spécifier le sens d'usinage des futurs échantillons pour caractériser les états de surface obtenus (rugosité, microstructure). Du fait de son origine, la microstructure de l'alliage est composée de grains fortement déformés selon le sens du laminage, l'orientant ainsi suivant les trois axes suivants.



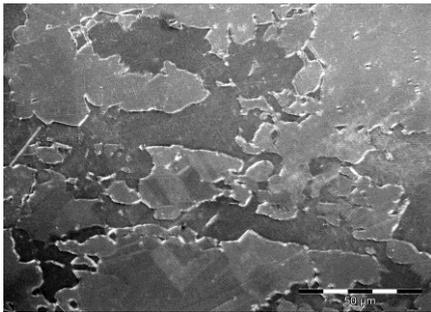
Figure IV. 1 Microstructure d'un acier duplex composé de 50%-austénite et 50%-ferrite

- le sens long (L) suivant lequel la plaque a été laminée présente la plus grande taille de grain et la face B est observée,
- le sens travers long (TL), parallèle à la largeur de la plaque, présente des grains de dimensions moyennes,
- le sens travers court (TC) est orienté suivant l'épaisseur de la plaque et possède des grains de petites tailles.

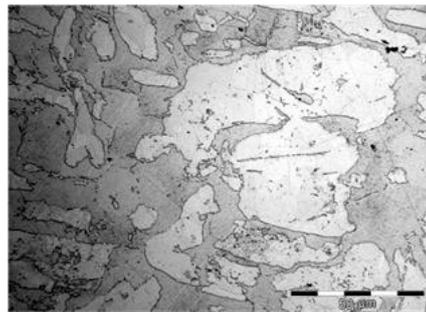
D'une manière générale, la résistance à la corrosion sous contrainte d'un matériau est moins bonne dans le sens travers court que dans le sens long [Réf. IV. 1]. Devant cette différence de comportement pour un même alliage, il sera précisé pour chaque échantillon son sens d'usinage et/ou d'observation. De plus, il a été montré que l'usinage avait un impact sur l'état de surface des échantillons.

#### IV.1.4. Structure métallographique des aciers duplex

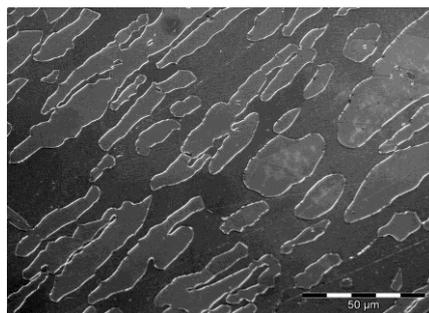
Un polissage électrolytique à l'hydroxyde de sodium à 40% est réalisé sur les trois sens d'usinage d'un acier duplex afin d'en étudier la taille des grains. Les surfaces sont ensuite observées au microscope optique.



G=100, sens travers court



G=100, sens travers long



G=100, sens long

*Figure IV. 2 Observation métallographique des phases après polissage électrolytique*

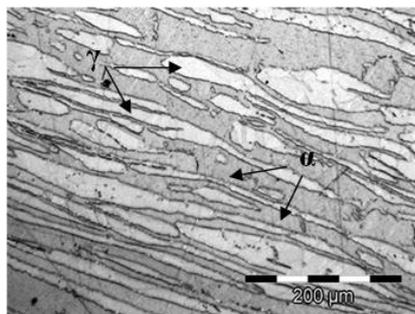


Figure IV. 3 Identification des phases austénitique  $\gamma$  et ferritique  $\alpha$

L'observation par microscopie optique indique que la matrice ferritique de l'acier duplex étudiée est continue sur 2 dimensions. L'examen de la phase austénitique ne met pas en évidence sa continuité, par ailleurs de récents travaux ont démontrés la non bi percolation des aciers duplex du sens transversal au sens longitudinal [Réf. IV. 2].

La taille des grains (selon le sens longitudinal d'usinage) varie entre 10/20  $\mu\text{m}$  par 40/100  $\mu\text{m}$  alors que la taille des grains est plus faible pour les autres sens d'usinage (de l'ordre de 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ ).

#### IV.1.5. Préparation des échantillons

Le polissage des échantillons est mécanique (MECAPOLP320) ou parfois manuel (cas de petits échantillons à utilisation spécifique). La procédure de polissage est la suivante :

- P80 jusqu'à disparition des traces d'usinage
- P240 pendant 10 minutes (nettoyage eau)
- P320 pendant 10 minutes (nettoyage eau)
- P600 pendant 10 minutes (nettoyage eau)
- P1000 pendant 15 minutes (bien nettoyer les échantillons aux ultrasons et la polisseuse)
- P2000 pendant 15 minutes (bien nettoyer les échantillons aux ultrasons et la polisseuse)
- 3  $\mu\text{m}$  pendant 10 minutes,
- 1  $\mu\text{m}$  pendant 10 minutes,

L'étape finale consiste à passer les échantillons au Vibromet avec de la silice colloïdale (pH de 9) + de l'alumine micronisée. Le temps de passage au Vibromet est de 2h minimum. Un pré-polissage peut parfois s'avérer nécessaire et est réalisé par l'application d'une force de 25N par échantillon pendant un temps à ajuster selon le besoin.

#### IV.2. Essais réalisés

Le nom et les conditions expérimentales de chacun des essais sont résumés dans le tableau ci-dessous : outre les conditions chimiques, sont aussi répertoriées les caractéristiques

physiques de chaque échantillon. Les échantillons suivants ont subi des essais de corrosion libre.

Nom de l'échantillon	[NaOH]	Temps immersion	Type d'essai	Température °C	Surface cm <sup>2</sup>	Usinage TL, TC ou L
4I-a	50%	24h	E libre	80	11,3	TL
1I	50%	2h	E libre	80	11,3	TL
2I	50%	286h	E libre	80	11,3	TL
5I	50%	240h	E libre	80	11,3	L
6I-c	50%	16h	E libre	80	11,3	L
7I	50%	96h	E libre	80	11,3	L
8I	50%	24h	E libre	80	11,3	L
9I	50%	28h	E libre	80	11,3	L
10I	50%	144h	E libre	80	11,3	L
11I	50%	500h	E libre	80	2,54	L
12I	50%	816h	E libre	80	2,54	L

Tableau IV. 3 Récapitulatif des expériences réalisées sur les aciers duplex 2202

Les mesures électrochimiques permettent de suivre l'évolution de la surface d'un alliage, c'est pourquoi des essais à potentiel libre sont réalisés.

### IV.3. Essais de corrosion libre

Les échantillons de l'alliage 2202 sont plongés successivement dans l'environnement caustique. Le dispositif expérimental est le même que celui utilisé sur l'alliage 304L. La solution d'hydroxyde de sodium à 19M est régulièrement changée et le même protocole expérimental est utilisé.

#### IV.3.1. Perte de masse

Après chaque expérience, la perte de masse est reportée dans le tableau ci-dessous.

Nom de l'échantillon	Temps immersion h	Température °C	$\Delta m$ (mg)	$\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Incertitude (mg)
1I TL	2	80 °C	-0,06	<b>-0,0053</b>	$5,6 \cdot 10^{-3}$
8IL	24	80 °C	-0,11	<b>-0,0097</b>	$5,5 \cdot 10^{-3}$
9IL	28	80 °C	-0,12	<b>-0,0106</b>	$5,6 \cdot 10^{-3}$
7IL	96	80 °C	-0,49	<b>-0,0434</b>	$5,5 \cdot 10^{-3}$
10IL	144	80 °C	-0,68	<b>-0,0602</b>	$5,6 \cdot 10^{-3}$
5IL	240	80 °C	-1,28	<b>-0,1133</b>	$5,5 \cdot 10^{-3}$
2I TL	286	80 °C	-1,42	<b>-0,1257</b>	$5,5 \cdot 10^{-3}$
11IL	500	80 °C	-6,51	<b>-2,5630</b>	$3,5 \cdot 10^{-3}$
12IL	816	80 °C	-22,44	<b>-8,8346</b>	$3,5 \cdot 10^{-3}$

Tableau IV. 4 Essais en corrosion libre, paramètres expérimentaux et contrôle du poids

La tendance générale est à la perte de masse, même pour des temps d'expérience courts. La perte de masse implique la dissolution de l'alliage en contact avec la solution caustique.

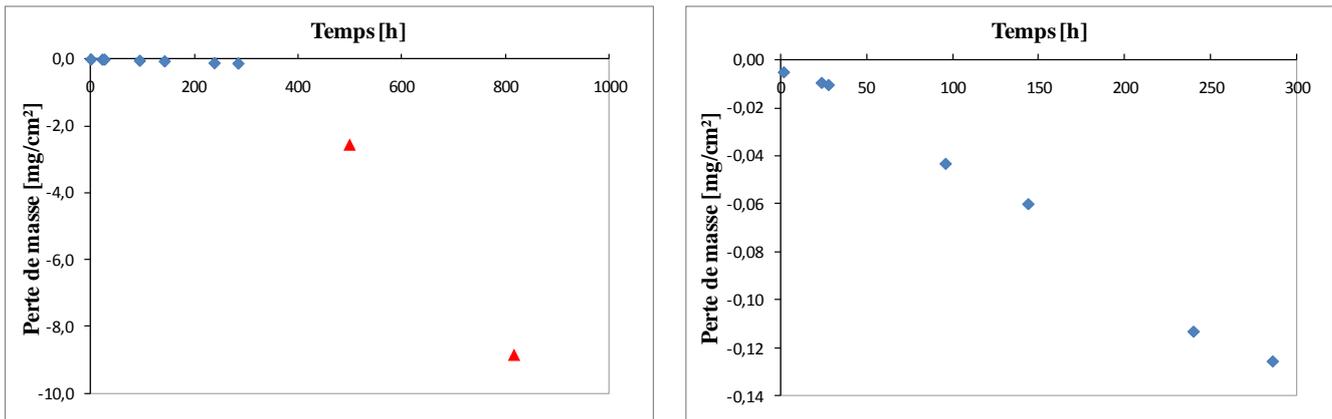


Figure IV. 4 Influence du temps d'immersion dans l'hydroxyde de sodium (à 50%, 80°C) sur la perte de masse. Agrandissement pour des temps courts.

Le suivi de la perte de masse en fonction du temps d'expérience permet de définir deux tendances :

- durant les huit premiers jours d'immersion dans l'hydroxyde de sodium, les échantillons se dissolvent très peu  $\sim 1,06 \cdot 10^{-2}$  mg/cm<sup>2</sup> (taux de corrosion d'environ  $4,6 \cdot 10^{-5}$  mm/an),
- la dissolution s'accélère au bout d'une dizaine de jours  $\sim 3,01$  mg/cm<sup>2</sup> (taux de corrosion de  $2,6 \cdot 10^{-4}$  mm/an).

Cette soudaine accélération de la perte de masse (points rouge figure IV.4) est à considérer avec précaution puisque les conditions expérimentales pour ces essais ont changé : le bullage de la solution d'hydroxyde de sodium n'a pas été constant et s'est arrêté, impliquant le changement de la bouteille d'argon. La teneur en oxygène dissous de la solution est donc modifiée entraînant une altération des phénomènes mis en jeu au sein de la solution.

#### IV.3.2. Mesures électrochimiques à potentiel libre

Les résultats électrochimiques de l'échantillon 7IL sont présentés sur les Figure IV. 4 et Figure IV. 5.

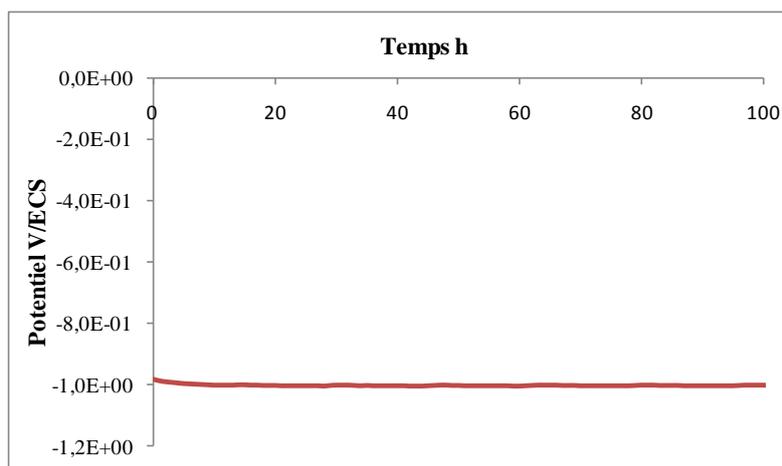


Figure IV. 4 Enregistrement du potentiel en corrosion libre d'un échantillon de 2202 (7IL) dans NaOH à 50%, 80°C

Le potentiel prend une valeur de  $-1,01 \text{ V/ECS} \pm 50 \text{ mV}$  et ne varie que très peu dans le temps. Comme attendu, puisqu'en corrosion libre, la densité d'intensité est presque nulle, quelques courants de fuites existent mais sont négligeables et certainement dus aux bruits issus de l'instrumentation.

La densité d'intensité ainsi que le potentiel libre se stabilisent dans le temps. Le potentiel libre de l'échantillon 2202-7IL est comparé à celui d'un échantillon de nickel pur, comme précédemment lors de l'étude de l'alliage 304L :

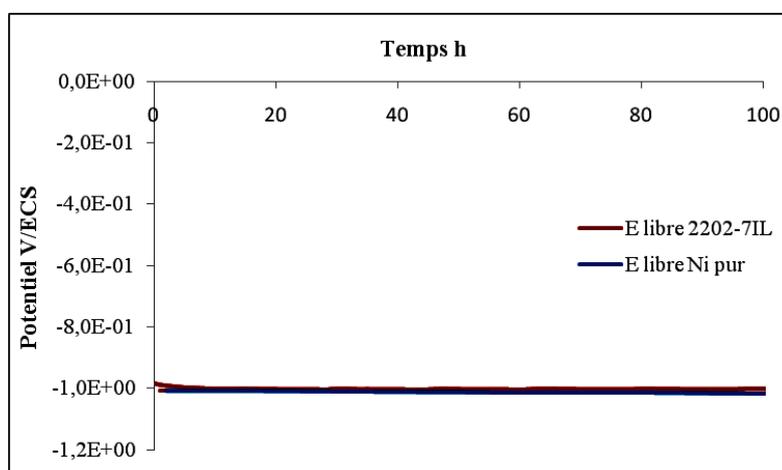


Figure IV. 5 Comparaison des potentiels de corrosion libre de l'alliage duplex 2202 (7IL) et du nickel pur dans NaOH à 50%, à 80°C

Les courbes de potentiel de l'alliage duplex 2202 et du nickel pur se superposent :  $E_{\text{Moyen}}(\text{Ni}) = -1,02 \text{ V/ECS}$  et  $E_{\text{Moyen}}(2202) = -1,01 \text{ V/ECS}$ . Or le potentiel électrochimique permet d'estimer la résistance à la corrosion d'un élément dans un environnement donné. Le nickel étant un métal noble, résistant à la corrosion caustique, la similarité des potentiels du nickel et de l'alliage tend à souligner la résistance à la corrosion de ce dernier.

La connaissance de la perte de masse par unité de surface pour chaque échantillon permet de calculer l'épaisseur d'alliage dissout puis la quantité de nickel en surface après l'émission de quelques hypothèses.

#### IV.3.3. Epaisseur théorique dissoute

L'alliage duplex est composé de 50% d'austénite et la prise en compte de l'étude sur l'alliage austénitique, incite à penser que l'austénite de l'alliage duplex se comportera de la même façon que l'alliage 304L. Une estimation de l'épaisseur dissoute est réalisée à partir des mesures de pertes de masse. Les hypothèses posées sont les mêmes que pour l'alliage 304L et une évaluation de l'épaisseur maximale de nickel sur l'alliage est faite (en supposant que la ferrite se comporte comme l'austénite). Les points ayant subi une modification de leurs paramètres expérimentaux ne sont pas représentés.

Nom de l'échantillon	Temps immersion h	$\Delta m$ (mg/cm <sup>2</sup> )	Epaisseur dissoute théorique nm	Epaisseur maximale de Ni nm
1I TL	2	-0,005	7	0,2
8IL	24	-0,009	13	0,4
9IL	28	-0,010	15	0,5
7IL	96	-0,043	60	1,9
10IL	144	-0,060	82	2,6
5IL	240	-0,113	155	4,9
2I TL	286	-0,126	172	5,5

Tableau IV. 5 Essais en corrosion libre à 80°C, conversion en épaisseur dissoute et épaisseur maximale de nickel sur l'alliage duplex à partir des mesures de perte de masse

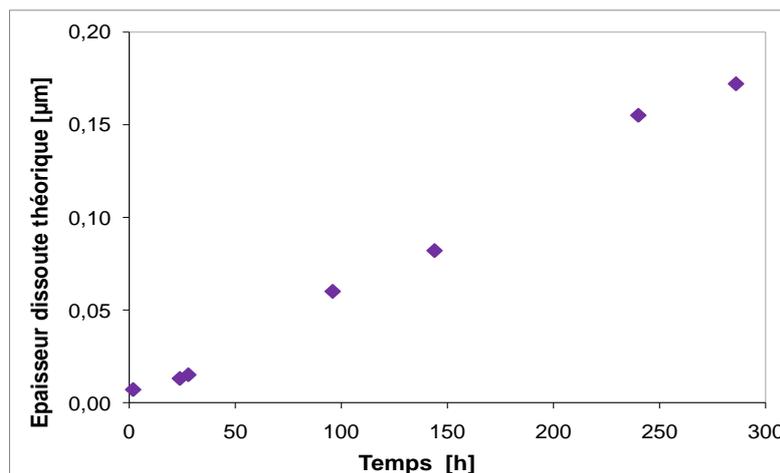


Figure IV. 6 Epaisseur théorique dissoute déterminée à partir des pertes de masse des alliages duplex en fonction du temps d'expérience

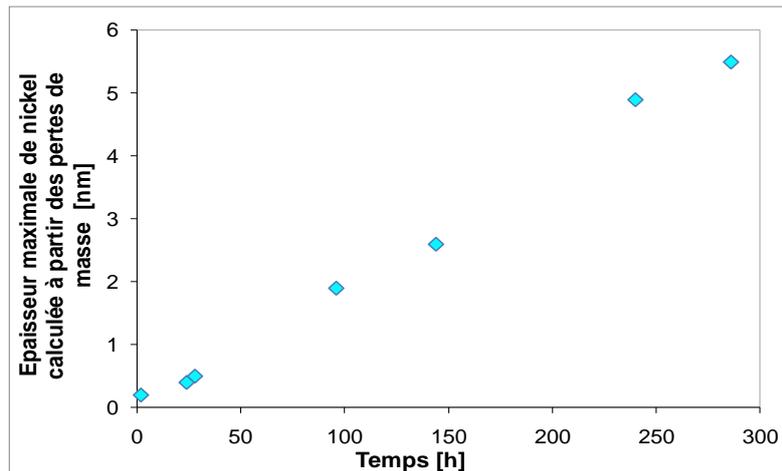


Figure IV. 7 Epaisseur maximale de nickel pouvant être sur la surface des alliages en fonction du temps d'expérience

Les estimations d'épaisseur de nickel seront par la suite comparées aux épaisseurs expérimentales de nickel trouvées par différentes méthodes de caractérisation.

#### IV.3.4. Mesures DRX

La figure ci-dessous montre le diagramme de diffraction des rayons X obtenu en montage symétrique de l'acier duplex non traité et poli selon les conditions énoncées précédemment. Les positions  $2\theta$  des pics de diffraction tirées du diagramme et celle de l'acier 2202 de fiches ICDD-PDF (International Center of Diffraction Data – Powder Diffraction File) sont données dans le Tableau IV. 6.

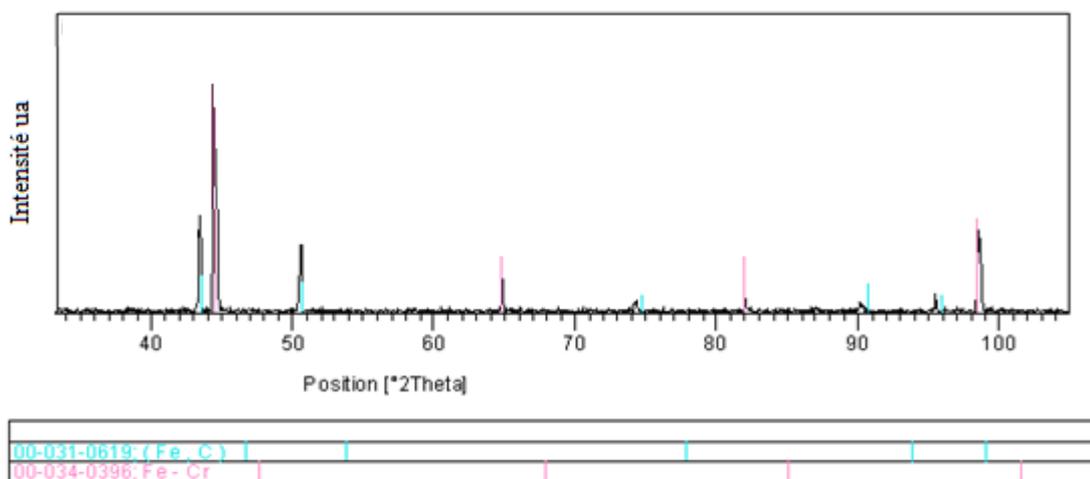


Figure IV. 8 Diagramme de diffraction des rayons X de l'acier duplex non traité

$\theta$ (h k l)		$\gamma$ (111)	$\gamma$ (200)	$\gamma$ (220)	$\gamma$ (311)
Expérimentale	$2\theta$ (°)	43,48	50,69	74,31	90,03
ICDD-PDF		43,58	50,79	74,69	90,69
$\theta$ (h k l)		$\alpha$ (110)	$\alpha$ (200)	$\alpha$ (211)	$\alpha$ (220)
Expérimentale	$2\theta$ (°)	44,42	64,88	82,10	98,55
ICDD-PDF		44,44	64,82	82,05	99,06

Tableau IV. 6 Position  $2\theta$  de la phase austénitique et ferritique de l'acier duplex 2202 référence

Les pics obtenus expérimentalement sont caractéristiques d'une structure biphasée cubique centrée et cubiques faces centrées typique des aciers duplex. Le décalage angulaire des pics des deux phases révèle la dilatation des paramètres de mailles au sein de la structure (dilatation  $<$  à 1%). Un dosage de phase est effectué :

Austénite			
h k l	$i^*\gamma$	$2\theta$	Im
1 1 1	7722,27	43,48	6347,1
2 0 0	3262,06	50,69	3781,4
2 2 0	1321,83	74,31	1620,6
3 1 1	1221,34	90,03	1662,7

Ferrite			
h k l	$i^*\alpha$	$2\theta$	Im
1 1 0	10759,23	44,42	6953,8
2 0 0	1227,78	64,88	3890,4
2 1 1	1863,21	82,10	1945,6

Tableau IV. 7 Intensités relatives aux phases austénitiques et ferritique de l'acier duplex 2202 référence

$I\alpha / i^*\alpha$	0,92
$I\gamma / i^*\gamma$	0,99
$I\alpha / i^*\alpha + I\gamma / i^*\gamma$	1,91
<b>V% <math>\gamma</math></b>	<b>51,78</b>
<b>V% <math>\alpha</math></b>	<b>48,22</b>

Tableau IV. 8 Dosage des phases austénitique et ferritique de l'acier duplex 2202 référence

L'acier duplex 2202 de référence contient 48,2% de phase ferritique et 51,8% de phase austénitique.

Les figures suivantes correspondent aux diffractogrammes de l'acier duplex n°2ITL. Les phases austénitique et ferritique sont mises en évidence.

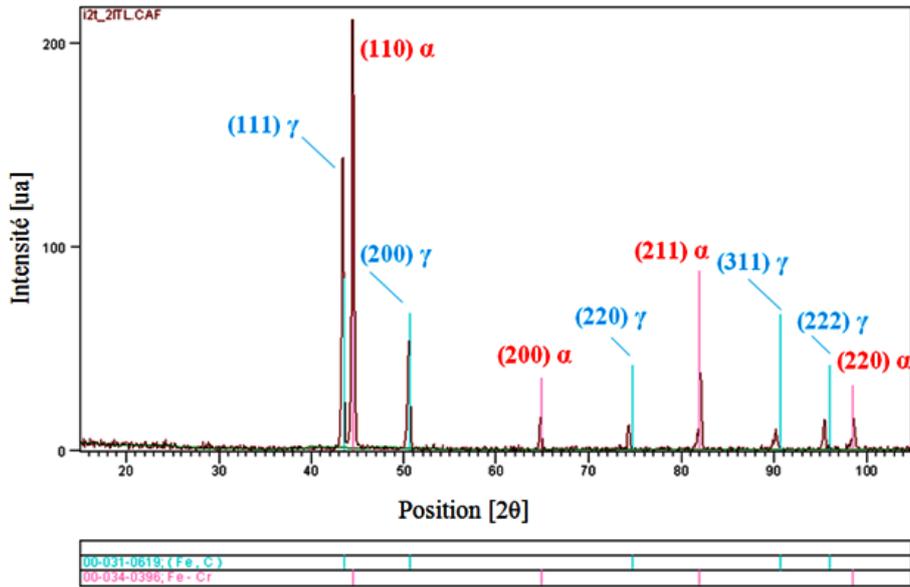


Figure IV. 9 Diagramme de diffraction des rayons X de l'acier duplex 2202-2ITL resté immergé 286h dans NaOH à 50%, 80°C

Des mesures à incidence rasante sont effectuées en variant la plage de mesure  $2\theta$  et le temps de comptage, l'objectif étant de suivre l'évolution de chaque phase en profondeur.

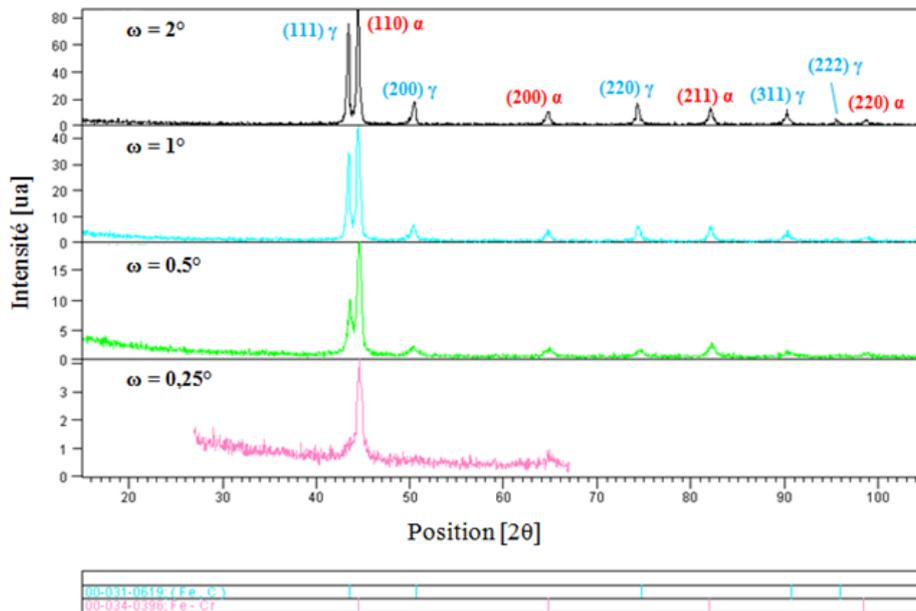


Figure IV. 10 Diagramme de diffraction des rayons X de l'acier duplex 2202-2ITL resté immergé 286h dans NaOH à 50%, 80°C, incidence rasante

Les pics issus de la phase austénitique disparaissent progressivement au profit de ceux de la phase ferritique. A partir de  $\omega = 0,25^\circ$ , et malgré un bruit de fond important, le pic  $\gamma$  à  $2\theta = 50,5^\circ$  tend à se confondre avec le bruit de fond du diffractogramme. La phase ferritique est donc en surface.

Sachant que l'absorption des rayons X suit une loi exponentielle et que l'atténuation de l'intensité est donnée par la relation II.10, la différence de hauteur entre les phases austénitique et ferritique peut être calculée en utilisant la valeur de l'absorption massique de la ferrite pur.

L'abaissement de l'angle  $\omega$  entraîne une diminution de la profondeur d'analyse. Ainsi lorsque les diffractogrammes, pour divers angles  $\omega$ , montrent les pics issus de la phase ferritique en l'absence des pics de la phase austénitique, il peut être conclu que seule la ferrite "se retrouve sur la surface de l'alliage". Le calcul des différences de niveau entre les deux phases reste cependant une estimation puisque le bruit de fond affecte la détermination de l'angle  $\omega$  pour lequel les pics de l'austénite disparaissent.

Le diagramme de diffraction de l'échantillon 2ITL (286h/80°C) montre qu'à une incidence de 0,25°, les pics de la phase austénitique disparaissent. Cet angle correspond à une différence de niveau de [21 nm  $\pm$  5 nm].

Des analyses DRX sont également effectuées sur chacune des deux phases de l'alliage duplex. La mise en place de l'échantillon est délicate et la mesure difficile puisqu'il faut se placer exactement sur une des phases et éviter un possible chevauchement. L'objectif de cette étude est de déterminer la présence ou l'absence de nickel métallique sur les deux phases.

La phase austénitique est d'abord analysée, ici la difficulté réside dans le relief créé par la dissolution de cette phase. Un ajustement des paramètres est alors effectué d'où l'important bruit de fond sur le diffractogramme.

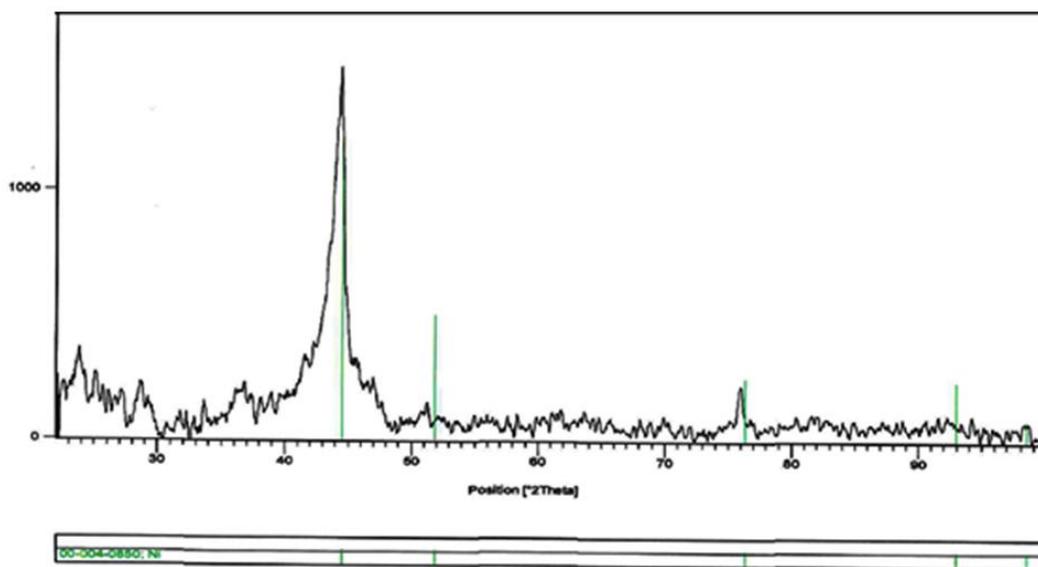
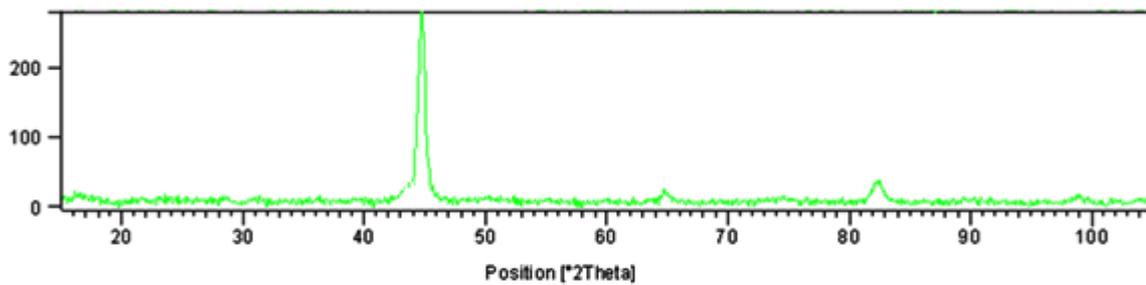
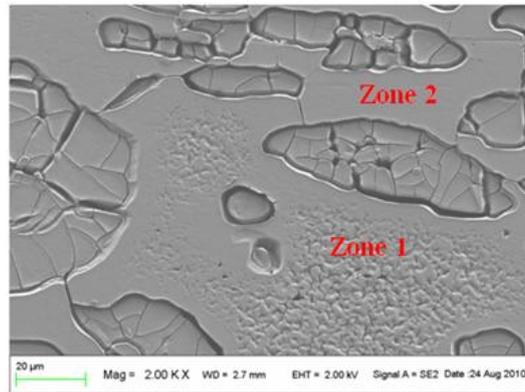


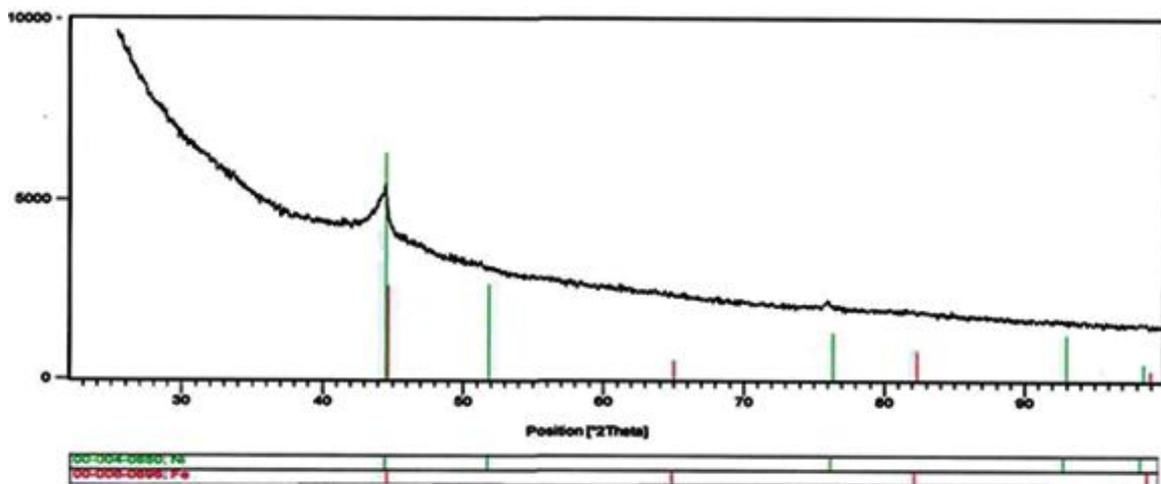
Figure IV. 112 Diagramme de diffraction des rayons X à incidence rasante de la phase austénitique de l'acier duplex 2202-2ITL

Malgré la complexité de la mesure entraînant un léger décalage des pics, le diagramme de diffraction met bien en évidence les pics liés au nickel. Le nickel métallique recouvre la phase austénitique mais une mesure d'épaisseur n'est pas possible en raison de la différence de niveau entre les deux phases de l'alliage.

La phase ferritique est étudiée sur deux zones ayant une structure différente.



*Diagramme de diffraction réalisé à incidence rasante sur la zone 1*



*Diagramme de diffraction réalisé à incidence rasante sur la zone 2*

*Figure IV. 123 Diagramme de diffraction des rayons X à incidence rasante de la phase ferritique de l'acier duplex 2202-2ITL*

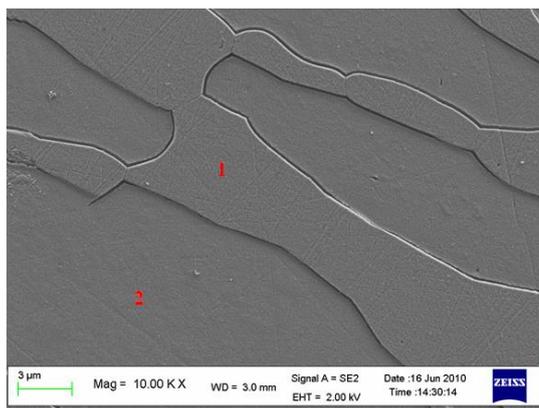
L'analyse de la ferrite de l'alliage par diffraction des rayons X met en évidence deux types de zones : l'absence de pic du au nickel métallique sur la zone 1 permet de conclure que celle-ci n'est constituée que de ferrite pur. Le diagramme de diffraction effectué sur la seconde zone souligne la présence de nickel métallique en faible proportion.

L'ensemble des analyses DRX permet de conclure que la phase austénitique de l'alliage duplex est recouverte de nickel métallique et que la ferrite se décompose en deux parties dont l'une comprend du nickel métallique alors que l'autre en est exempt.

L'utilisation du microscope électronique à balayage semble requise afin d'observer les modifications engendrées par la mise en solution.

#### IV.3.5. Observations microscopiques

Les objectifs sont la mise en évidence du relief sur la surface de l'échantillon 5IL, l'identification des phases et l'établissement de mesure semi-quantitative de concentration.

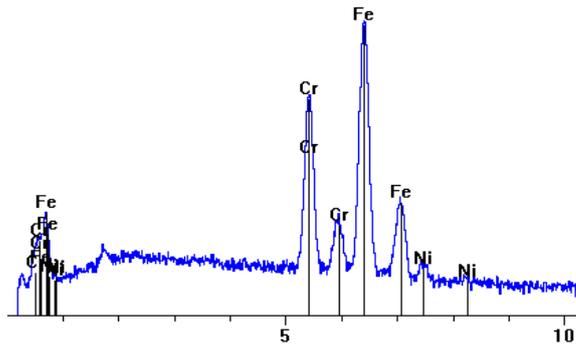


Elément	% Wt
Cr	25,10
Fe	73,01
<b>Ni</b>	<b>1,89</b>

Figure IV. 134 Photographie MEB et microanalyse globale de l'échantillon duplex 5IL

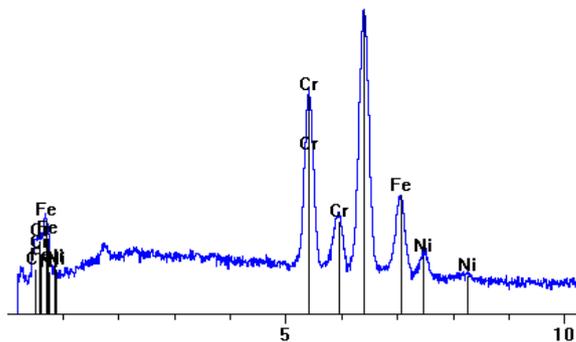
Cette photographie souligne la présence des deux phases et dévoile leur interface. Ces analyses confirment les résultats précédemment obtenus par DRX quant à l'existence d'une différence de hauteur entre les phases de l'alliage duplex. L'analyse dispersive en énergie (EDX) est utilisée pour l'identification de chacune des phases.

Analyse zone 1 (ferrite):



Elément	% Wt
Cr	23,83
Fe	74,53
<b>Ni</b>	<b>1,64</b>

Analyse zone 2 (austénite):

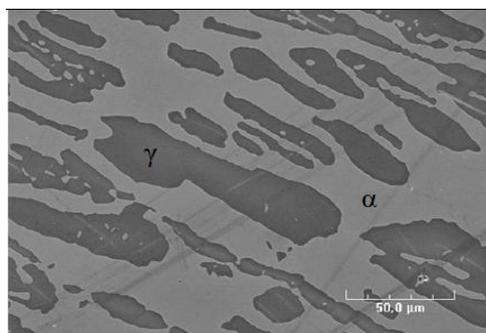


Elément	% Wt
Cr	22,52
Fe	74,72
<b>Ni</b>	<b>2,76</b>

*Figure IV. 145 Microanalyses sur les phases austénitique et ferritique de l'acier duplex 5IL après 240h dans NaOH à 50%, 80°C*

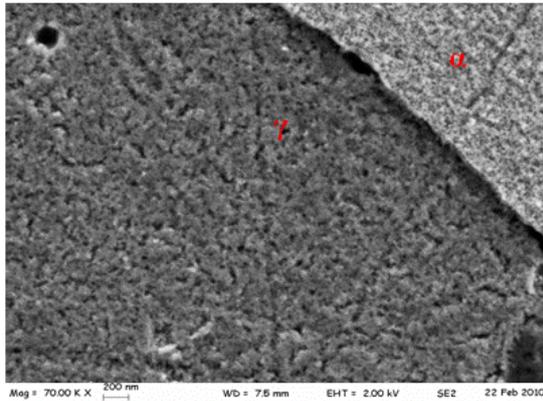
D'après cette analyse il s'avère que la zone 2 constitue la phase austénitique et la zone 1, la phase ferritique. Le couplage des études EDX et MEB conclue à un enrichissement localisé en nickel au niveau de la phase  $\gamma$  et à la dissolution préférentielle de cette même phase par rapport à la ferrite. Par ailleurs il apparait que la phase ferritique est continue sur les 2 dimensions observées.

Une observation plus approfondie de la surface des alliages est menée sur des échantillons étudiés restés immergés un certain temps dans la solution caustique.

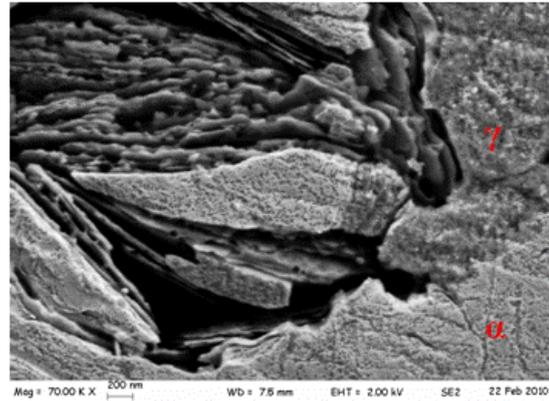


*Figure IV. 156 Identification des phases austénitique et ferritique de l'acier duplex 5IL (240h, à NaOH à 50%, 80°C)*

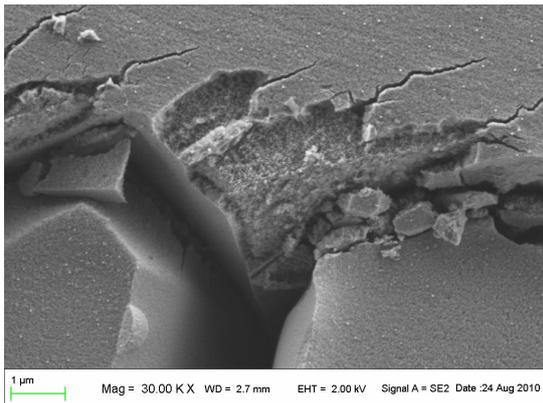
Les phases sont identifiées – la phase ferritique enclave la phase austénitique – une description détaillée de chaque phase est réalisée et l'interface examinée. Malgré les incertitudes liées à ses conditions expérimentales, l'échantillon 11IL est observé au microscope électronique. Le choix de l'utilisation de cet échantillon repose sur le critère de la durée d'expérience, 500h, qui permet de bien mettre en évidence l'impact de la solution sur les phases de l'alliage.



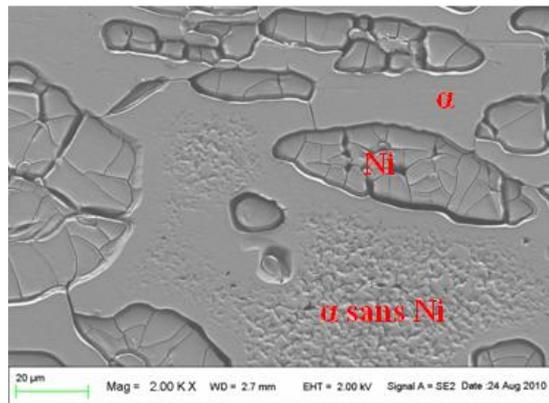
*Différence de structure entre les deux phases*



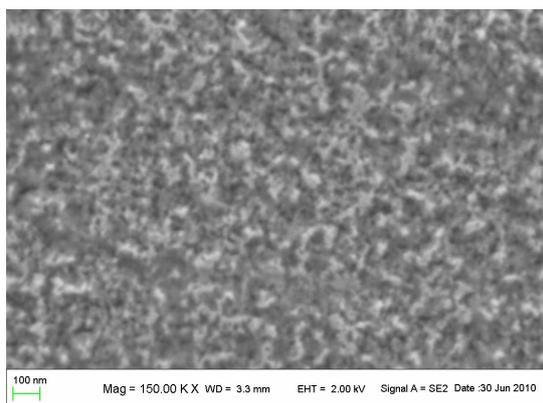
*Dissolution de l'interface et de la phase  $\gamma$*



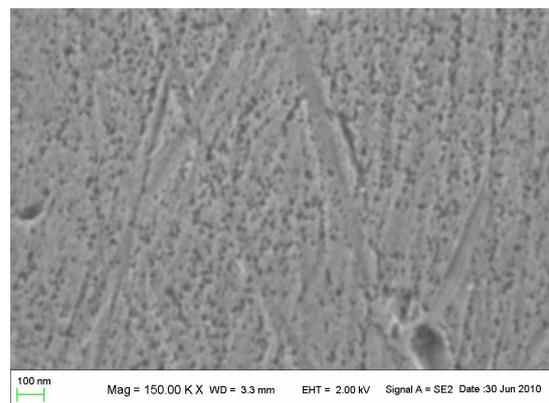
*Interface entre les deux phases*



*Morphologie générale de la surface*



*Examen de la phase austénitique x150k*



*Examen de la phase ferritique x150k*

*Figure IV. 167 Observations micro- et nano- scopiques de l'échantillon 11IL (500h dans NaOH à 50%, 80°C)*

Des microanalyses EDX sont effectuées sur les deux phases de l'alliage 11IL. Cet examen est semi-quantitatif.

Phase	Austénite	Ferrite
Elément	Wt%	Wt%
Cr	26,67	27,55
Fe	71,53	69,90
Ni	<b>1,80</b>	<b>1,08</b>

Tableau IV. 9 Microanalyse des phases d'un alliage duplex 2202 11IL après 500h d'immersion dans NaOH à 50%, 80°C

Malgré une profondeur d'analyse élevée ( $\mu\text{m}$ ) par rapport à l'échelle d'étude (nm), nous retrouvons une teneur en nickel plus élevée au niveau de la phase austénitique.

Un profil de concentration EDX est effectué au niveau des deux phases de l'alliage.

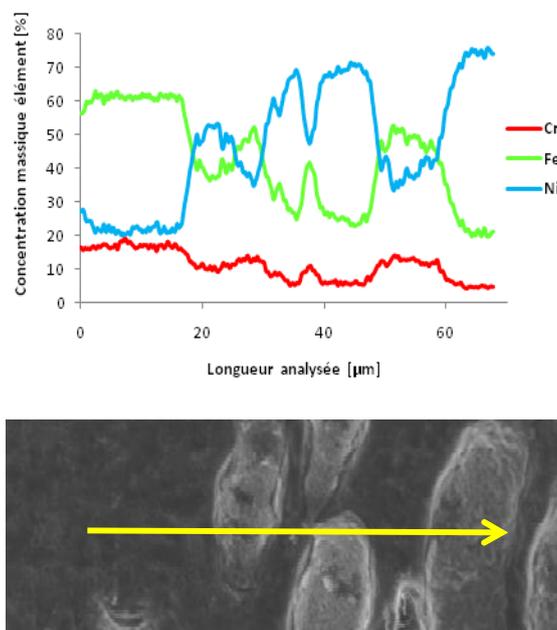


Figure IV. 18 Profils des éléments fer, chrome et nickel sur la surface de l'alliage duplex 2202 immergé dans le milieu caustique à 50% à 80°C

Les microanalyses EDX renseignent qualitativement sur la composition de surface de l'alliage après contact prolongé avec la solution. Le nickel atteint jusqu'à 70% au niveau de l'austénite alors qu'initialement sa teneur est de  $< 3\%$  : l'alliage semble s'enrichir en nickel sur l'ensemble de la surface mais en des proportions différentes selon la phase observée.

Les analyses EDX montrent que le pourcentage massique de nickel est différent pour chacune des phases. La dissolution préférentielle de l'austénite est associée à un enrichissement en nickel plus élevé que celui de la ferrite.

A une différence de composition s'ajoute une différence de structure entre les deux phases de l'alliage 2202. Les examens microscopiques précédemment effectués indiquent que l'austénite est enclavée dans la ferrite et que l'interface entre les phases se dissout dans le milieu caustique entraînant la désolidarisation des phases. A cela s'ajoute la dissolution préférentielle de l'austénite de l'alliage duplex. Les observations au MEB-FEG ont montrées que l'austénite est composée de porosités alors que la ferrite a une structure plus dense. La faible dissolution de la phase ferritique s'observe également par la mise en évidence de rayures de polissage révélées par l'hydroxyde de sodium.

#### IV.3.6. Analyse DRX des produits de corrosion formés

Des mesures à incidence rasante réalisées sur des échantillons duplex peuvent permettre la caractérisation de possibles produits de corrosion susceptibles de s'être formés sur la surface de l'alliage.

Les résultats fournis par le logiciel sont à considérer avec précaution à cause du bruit de fond des diagrammes de diffraction dû à la fluorescence du fer. Certains oxydes métalliques sont insolubles dans l'hydroxyde de sodium, ils resteraient donc sur la surface de l'alliage procurant ainsi une certaine protection à l'alliage et ralentissant sa dissolution dans la solution. Les analyses DRX ne mettent pas en évidence la présence de produits de corrosion sur la surface de l'alliage duplex de manière explicite. Cela signifie que les produits de corrosion peuvent être soit en quantité trop négligeable pour être distinctement déterminée soit enlever lors de l'étape de nettoyage de la surface de l'échantillon.

#### IV.4. Bilan

Les essais d'immersion ont montrés une tendance des échantillons duplex à la dissolution lors d'expériences à immersions prolongées. Les deux phases de l'alliage ne réagissent pas de manière identique à la mise en solution : la ferrite a un double comportement puisqu'une partie tend à s'appauvrir en nickel tout en gardant une structure dense (avec quelques rayures de polissage que met en évidence l'hydroxyde de sodium, même après 800h d'essai), alors que le reste de la ferrite semble posséder du nickel métallique mais en faible quantité sur sa surface. L'austénite présente une structure nanoporeuse constituée de nickel métallique dont la concentration peut atteindre jusqu'à 70%.

Les phases sont discontinues entre elles et les observations au microscope indiquent des irrégularités de surface entre les deux phases. Cette différence de hauteur entre les deux

phases traduit des vitesses de dissolution différentes où la phase austénitique est préférentiellement dissoute.

Une comparaison entre l'alliage 304L et l'austénite de l'alliage 2202 montre, dans les deux cas, une structure poreuse enrichie en nickel. Il semble que le mécanisme de dissolution soit identique pour l'austénite des alliages. Dans la mesure où une quantité de nickel équivalente à quelques nanomètres d'épaisseur a été mesurée lors de l'analyse de la solution d'hydroxyde de sodium par ICP-AES (61,4  $\mu\text{m/L}$  de Ni), le mécanisme de dissolution doit prendre en compte la dissolution des atomes de nickel de l'alliage en plus de celles des atomes de fer et de chrome.

L'appauvrissement de la ferrite de l'alliage 2202 en nickel (< 1%) et l'enrichissement de l'austénite en nickel peuvent faire penser à un mécanisme de diffusion de surface des atomes de nickel. Cependant la température de la solution n'encourage pas ce mécanisme malgré une agitation énergétique de la solution.

Il existerait donc des mécanismes compétitifs de dissolution de l'alliage 2202 :

- un mécanisme de déalliage 'classique' de l'austénite avec formation d'un squelette poreux et enrichissement de la surface en nickel. Plusieurs mécanismes de déalliage sont en concurrence :
  - o dissolution puis redéposition des atomes de nickel de l'austénite avec dissolution simultanée des atomes de fer et de chrome,
  - o dissolution des atomes de fer et de chrome avec réarrangement des atomes de nickel en surface (modèle de Newman),
- un mécanisme de dissolution préférentielle de l'austénite par rapport à la ferrite.

Tant que l'alliage se trouve dans un état passif, il est protégé par le chrome. Dès que l'alliage se trouve dans un état actif (cas des solutions alcalines concentrées), le phénomène de dissolution sélective (de composé et de phase) peut se produire.

A partir des mesures de pertes de masse, ont été estimées les épaisseurs de nickel théoriques censées se trouver sur la surface des alliages en considérant la présence sur la surface de tous les atomes de nickel issus de l'alliage 2202 et ce, quelque soit le mécanisme envisagé.

Ces estimations sont confrontées aux valeurs d'épaisseur de nickel mesurées par DRX et présentées ci-après.

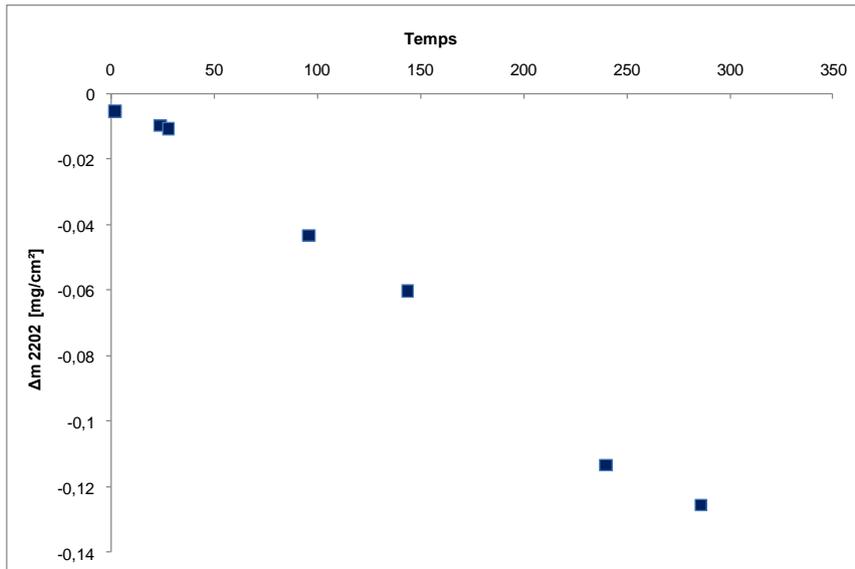


Figure IV. 20 Perte de masse des échantillons d'acier inoxydable austénoferritique 2202 après exposition dans une solution d'hydroxyde de sodium à 19M à 80°C

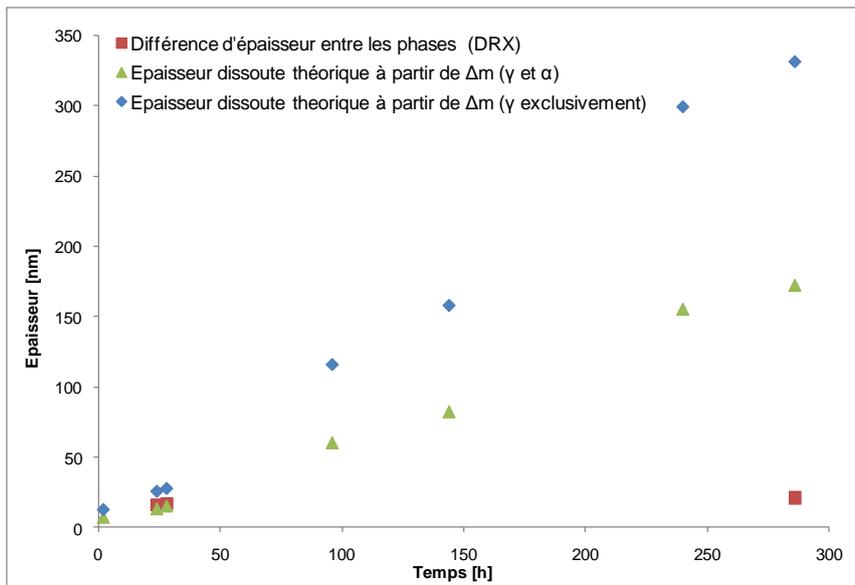


Figure IV. 171 Estimation de l'épaisseur perdue sur l'alliage duplex déterminée:  
 1) à partir de l'épaisseur dissoute 2) à partir des analyses DRX  
 Simulation de l'épaisseur perdue à partir d'hypothèses sur la vitesse de dissolution

La perte de masse semble évoluer de manière linéaire. Les points verts correspondent aux épaisseurs dissoutes d'alliage, calculées à partir des pertes de masse, si on considère que les deux phases de l'alliage se dissolvent de manière identique. Les points bleus correspondent aux épaisseurs dissoutes d'alliage, calculées à partir des pertes de masse, si seule la phase austénitique se dissout. Les points marron sont les valeurs de différences de niveau entre les deux phases de l'alliage déterminées par DRX. Pour des temps courts (~ 24h), les points prennent des valeurs semblables, les hypothèses émises sont alors recevables. Néanmoins pour des temps d'immersion longs, les hypothèses ne semblent plus valables. En effet les

valeurs trouvées par la DRX tendent à souligner un ralentissement de la dissolution des phases de l'alliage.

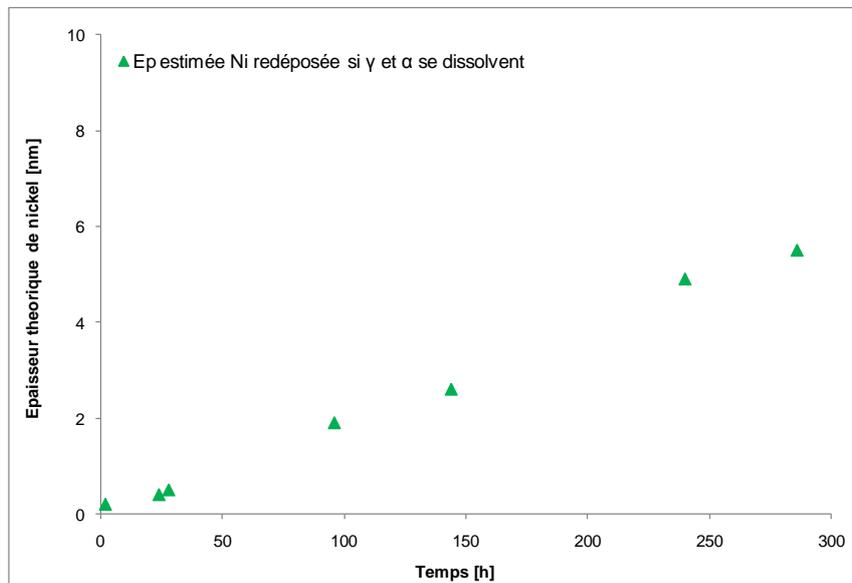


Figure IV. 182 Estimation de l'épaisseur de nickel susceptible de se trouver sur la surface de l'alliage duplex déterminée à partir des valeurs de perte de masse

Les points verts correspondent aux épaisseurs de nickel calculées à partir des pertes de masse des alliages 2202. Ces calculs supposent que les deux phases de l'alliage se dissolvent de manière identique, que tout le nickel contenu dans cette perte de masse se retrouve sur la surface de l'alliage et qu'aucun atome de nickel ne se retrouve en solution. Cette courbe permet donc d'avoir une borne supérieure quant aux épaisseurs maximales de nickel susceptibles de se trouver sur la surface de l'alliage. Ces épaisseurs sont sensiblement inférieures à celles de l'alliage 304L.

Au vu des essais et des caractérisations effectuées, il y a un enrichissement en nickel sur la phase austénitique et sur une partie –moindre- de la phase ferritique de l'alliage biphasé au détriment du reste de la phase ferritique qui tend à s'appauvrir en nickel. En effet les analyses DRX effectuées sur une zone spécifique de la ferrite sont appauvries en nickel. A noter que les zones appauvries en nickel sont majoritaires au sein de la ferrite.

Les observations optiques et microscopiques montrent une différence de hauteur entre les deux phases, ce qui implique une vitesse de dissolution entre les phases différente. La structure de la phase ferritique observée au MEB présente une structure dense qui suggère sa quasi non-dissolution. On peut penser à un processus de protection de la phase ferritique par la dissolution de la phase austénitique. La teneur élevée en chrome de la phase ferritique permet aussi d'expliquer sa résistance à la solution caustique.

La dissolution préférentielle de la phase austénitique n'est pas le seul processus en jeu puisque l'austénite et une partie de la ferrite se recouvre de nickel.

Dans le cas des aciers duplex, les deux phases, austénitique et ferritique, ont des comportements différents, et en particulier des épaisseurs de couche de passivation différentes [Réf. IV.3]. Dans des milieux très agressifs, il peut également se produire une dissolution préférentielle de l'une des phases, mais cette corrosion sélective est rarement observée.

- [IV.1] M. Puiggali, “*Les contraintes mécaniques, la corrosion sous contrainte*”, Prévention et lutte contre la corrosion, Presses polytechniques et universitaires romandes
- [IV.2] F. Jaupitre, “*Identification and modelling of behaviour of a duplex stainless steel by methods of scale changing*”, Materials Science Forum, Vol. 482, pp. 231-235, 2005
- [IV.3] A. Desestret et J. Charles, "Aciers inoxydables austéno-ferritiques", Les aciers inoxydables, Editions de physique, pp. 631-677, 1990



## *Chapitre 5*

---

### *Conclusions et Perspectives*



Au cours de ce travail de thèse, la corrosion en milieu caustique concentré a été étudiée sur deux alliages classiques : 304L (17.2%Cr-9.3%Ni) et 2202 (22%Cr-2%Ni). Ces deux alliages ont permis d'étudier le phénomène de déalliage et d'en appréhender le mécanisme. La raison ultime de cette étude est de comprendre un des mécanismes permettant l'amorçage de la CSC dans ce milieu.

Un des objectifs de cette étude était d'approfondir l'effet de la composition des phases des alliages, de la microstructure et des paramètres environnementaux de la corrosion caustique sur des aciers inoxydables.

Les mesures de perte de masse dévoilent l'existence d'une diminution de la vitesse de dissolution pour l'alliage austénitique 304L : la perte de masse subie par l'alliage tend à diminuer dans le temps exprimant alors une perte de sensibilité à la corrosion et donc une vitesse de dissolution réduite. A noter que la perte de matière paraît suivre une loi logarithmique. A potentiel libre dans la solution d'hydroxyde de sodium à 50% et à 80°C, l'alliage 304L (9,3%-Ni) se recouvre d'une couche nanoporeuse constituée de nickel métallique.

L'alliage duplex 2202 subit aussi des dommages dus au contact avec la solution d'hydroxyde de sodium, les pertes de masse des échantillons traduisent la dissolution de l'alliage. Cette perte de matière est progressive et régulière traduisant une dissolution faible et constante, néanmoins la vitesse de dissolution de l'austénite est supérieure à celle de la ferrite. Concernant les effets de l'hydroxyde de sodium sur la surface de l'alliage 2202, il apparaît deux comportements distincts selon la phase envisagée. L'austénite tend simultanément à se dissoudre et à se recouvrir d'une fine couche de nickel métallique. La ferrite s'appauvrit en nickel en créant des zones où le nickel est absent. La phase austénitique présente une structure irrégulière nanoporeuse alors que la phase ferritique apparaît plus dense.

La comparaison des cinétiques de dissolution des deux alliages [Fig. V. 1] montre clairement que, pour des durées d'expérience similaires et inférieures à 300h, l'alliage 304L se dissout plus rapidement que l'alliage 2202. Cette différence de cinétique entre les deux alliages peut aussi s'expliquer par leur différence de potentiel. Cette diversité entre les valeurs de perte de masse entre les deux alliages semble principalement due à la présence de la phase ferritique au sein de l'alliage 2202.

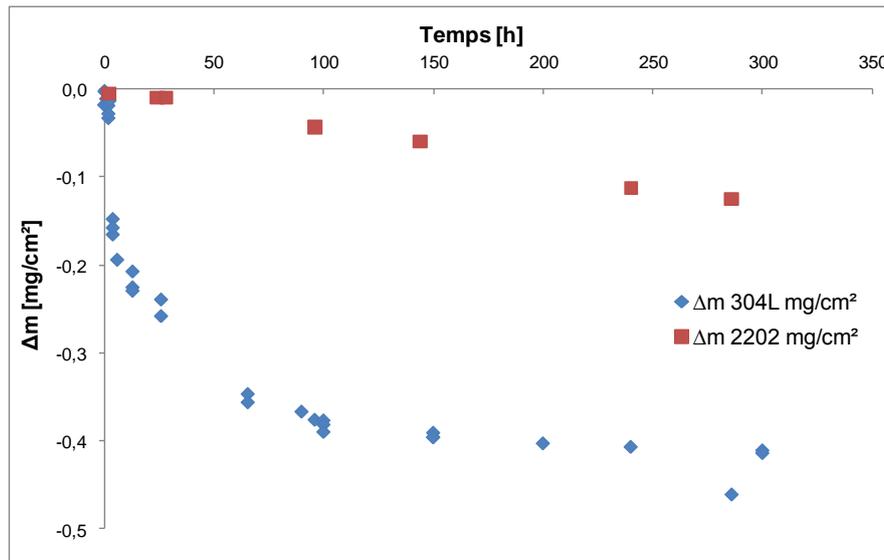


Fig. V. 1 Comparaison des pertes de masse des alliages austénitique 304L et austéno-ferritique 2202 après exposition à NaOH à 50% à 80°C

Les tests de corrosion en laboratoire sur les alliages 2202 (22,5%-Cr) et 304L (18,2%-Cr) ont montrés qu'une teneur en chrome élevée augmentait la résistance de l'alliage au milieu caustique. Les essais effectués sur l'alliage austénitique ont permis d'étudier le comportement de l'austénite de l'alliage austéno-ferritique. Les observations métallographiques et microscopiques ont mis en évidence une différence de comportement entre les deux phases de l'alliage duplex. Cette dissemblance est aussi soulignée par les études profilométriques qui révèlent une plus grande sensibilité de la phase austénitique à l'hydroxyde de sodium.

Des techniques de caractérisation de surface ont montré l'existence d'une couche nanométrique constituée de nickel métallique sur la surface de l'alliage 304L et sur la phase austénitique de l'alliage 2202 en contact avec la solution d'hydroxyde de sodium. La formation et l'épaisseur de cette couche sont directement reliées à la durée des essais. Cette couche nouvellement formée est constituée de nickel métallique. Les photographies issues de la microscopie à balayage montrent des résultats similaires pour l'alliage austénitique 304L et l'austénite de l'alliage 2202, à savoir que la surface paraît avoir une structure nanoporeuse. Ce squelette poreux, déjà observé par Deakin et Pickering [Réf. V.1 et V.2] pourrait permettre la dissolution de l'alliage en profondeur. La ferrite de l'alliage 2202 a une structure dense et est appauvrie ou exempt en nickel. La teneur élevée en chrome confère à la ferrite de l'alliage une bonne résistance à la corrosion par une repassivation rapide en cas de rupture du film passif d'oxyde de chrome.

Il a été déterminé que le film créé lors des essais de corrosion sur l'alliage austénitique 304L et la phase austénitique de l'alliage 2202 est composé de nickel métallique quasiment pur. L'épaisseur et les propriétés du film ainsi que son comportement dans cet environnement joueront un rôle majeur puisqu'ils détermineront la sensibilité de l'alliage à la corrosion

caustique. Il est essentiel de comprendre le mécanisme amenant à la formation de la couche déalliée constituée de nickel.

Le phénomène de déalliage paraît soumis à la compétition entre plusieurs mécanismes au vu des résultats expérimentaux. Les trois principaux mécanismes envisagés sont les suivants :

- dissolution de l'ensemble de l'alliage suivie de la redéposition des atomes de nickel sur la surface de l'alliage,
- dissolution des atomes de chrome et de fer de l'alliage en simultanée avec un réarrangement des atomes de nickel de la surface,
- diffusion de surface des atomes de nickel, en particulier de la ferrite vers l'austénite.

Chacun de ces trois mécanismes peut expliquer les résultats expérimentaux obtenus. Néanmoins étant donné la température de travail, le mécanisme de diffusion de surface est écarté ne pouvant être le processus dominant à 80°C. La présence d'atomes de nickel dans la solution d'hydroxyde de sodium favorise un mécanisme de dissolution et redéposition des atomes de nickel sur la surface de l'austénite. L'augmentation de l'épaisseur de la couche de nickel avec le temps implique la dissolution sélective des atomes de fer et de chrome de l'alliage et favorise l'existence d'un mécanisme de réarrangement du nickel sur la surface de l'alliage. Les deux processus semblent donc coexister.

L'alliage 304L se dissout au contact de la solution caustique, une partie des atomes de nickel se retrouve en solution puis se dépose sur la surface et l'autre partie tend à se réarranger par formation d'ilots sur la surface de l'alliage.

La structure biphasée de l'alliage 2202 tend à le protéger de la corrosion caustique et ce malgré la faible teneur en nickel de l'alliage. La ferrite semble jouer un rôle protecteur en ralentissant la vitesse de dissolution de l'alliage. Le nickel de l'alliage 2202 se comporte comme celui de l'alliage 304L et le nickel de la ferrite se dissout dans la solution avant de se retrouver sur l'austénite de l'alliage [Fig. IV. 17].

La présente étude s'est concentrée sur le rôle de la microstructure et de l'environnement sur la sensibilité à la corrosion caustique des alliages austénitiques et austéno-ferritiques. Les autres aspects de cette étude qui permettraient de comprendre le mécanisme sous-jacent de la CSC des alliages duplex dans la solution caustique :

- exercer des micro-polarisations sur les phases austénitiques et ferritiques dans l'environnement caustique afin de comprendre les comportements électrochimiques de chaque phase de l'alliage duplex,
- mesurer les contraintes résiduelles dans les deux phases.

Une teneur élevée en chrome est bénéfique aux matériaux, puisque la couche d'oxyde est reformée immédiatement en cas de rupture. La compréhension du comportement de chaque élément d'addition dans un système fer-nickel permettrait de développer un alliage ayant une meilleure résistance à la corrosion. L'étude de matériaux de haute pureté ou comprenant

quelques traces d'impureté pourrait être comparée aux alliages précédemment analysés ainsi qu'aux alliages industriels.

L'ajout d'impuretés dans la solution d'hydroxyde de sodium (chlorures par exemple) pourrait avoir un impact sur le comportement électrochimique des aciers et ainsi modifier le mécanisme de déalliage. Les travaux de T. Cassagne et JC. Gagnepain peuvent servir de point de départ à cette étude [Réf. V.3].

La formation de matériaux nano-poreux peut être utilisée dans l'industrie de la catalyse. L'intérêt réside dans la fabrication de mousses métalliques à faible densité, à porosité ouverte et à surface spécifique élevée. Ces nouveaux matériaux sont principalement destinés au domaine de l'électrochimie (support pour agent catalytique, batteries, etc.), mais également pour la fabrication de supports de membranes, échangeurs de chaleur, structures permettant l'absorption du son, filtres, et dans le domaine biomédical (implants, prothèses).

- [V. 1] J. Deakin, D. Zehua, RC. Newman, “De-alloying of type 316 stainless steel in hot, concentrated sodium hydroxide solution”, Corrosion Science, Vol.46, N°9, pp. 2117-2133, 2004
- [V. 2] HW. Pickering, “Characteristic features of alloy polarization curves”, Corrosion Science, Vol.23, N°10, pp 1107-1120, 1983
- [V. 3] T. Cassagne, JC. Gagnepain, “Corrosion of stainless steels in caustic media”, Notes: Technical steel research: properties and service performance, n°16629, 1997



## Table des matières

<u>ANNEXE A : PROFILS DE CONCENTRATION EN SPECTROSCOPIE A DECHARGE LUMINESCENTE (GDO-ES)</u>	<u>II</u>
--	-----------

<u>ANNEXE B : IMPLEMENTATION DE LA MACRO SOUS VISUALBASIC</u>	<u>XXII</u>
---	-------------

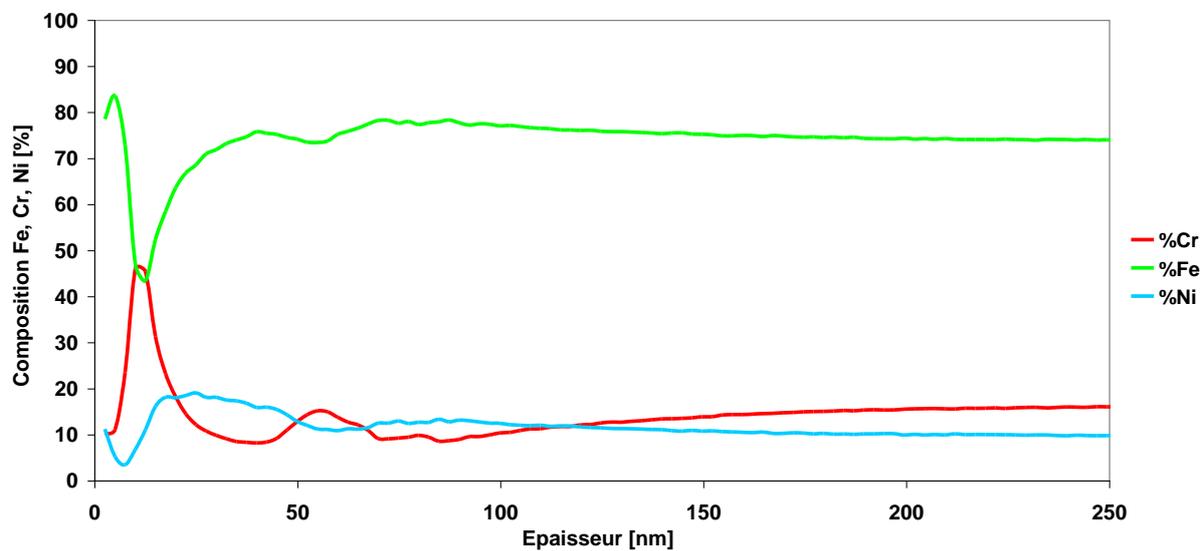
<u>ANNEXE C : METHODE D'ESTIMATION DES EPAISSEURS DE COUCHE DES PROFILS DE CONCENTRATION XPS ET SDL</u>	<u>XXIII</u>
---	--------------

<u>ANNEXE D : RESULTATS ET INTERPRETATION DES ESSAIS REALISES SUR L'ALLIAGE AUSTENITIQUE 304L EN MILIEU CAUSTIQUE A POTENTIEL IMPOSE</u>	<u>XXIV</u>
--	-------------

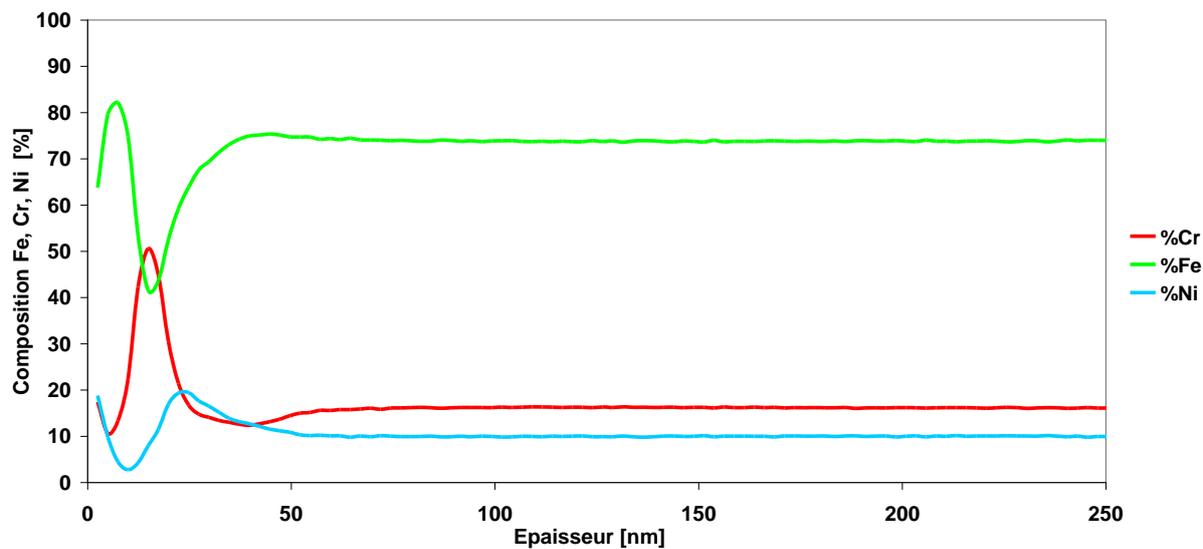
<u>ANNEXE E : RESULTATS ET INTERPRETATION DES ESSAIS REALISES SUR L'ALLIAGE AUSTENOFERRITIQUE 2202 EN MILIEU CAUSTIQUE A POTENTIEL IMPOSE</u>	<u>XLII</u>
---	-------------

## Annexe A : Profils de concentration Spectroscopie à Décharge Luminescente (GDO-ES)

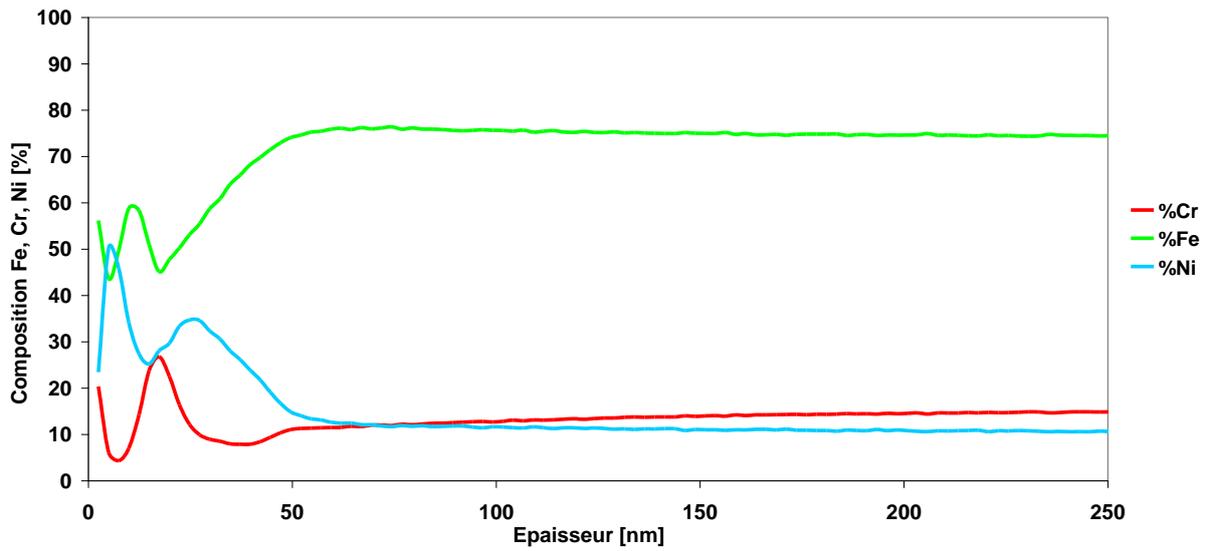
### A.1 Profils de concentration réalisés sur l'alliage 304L



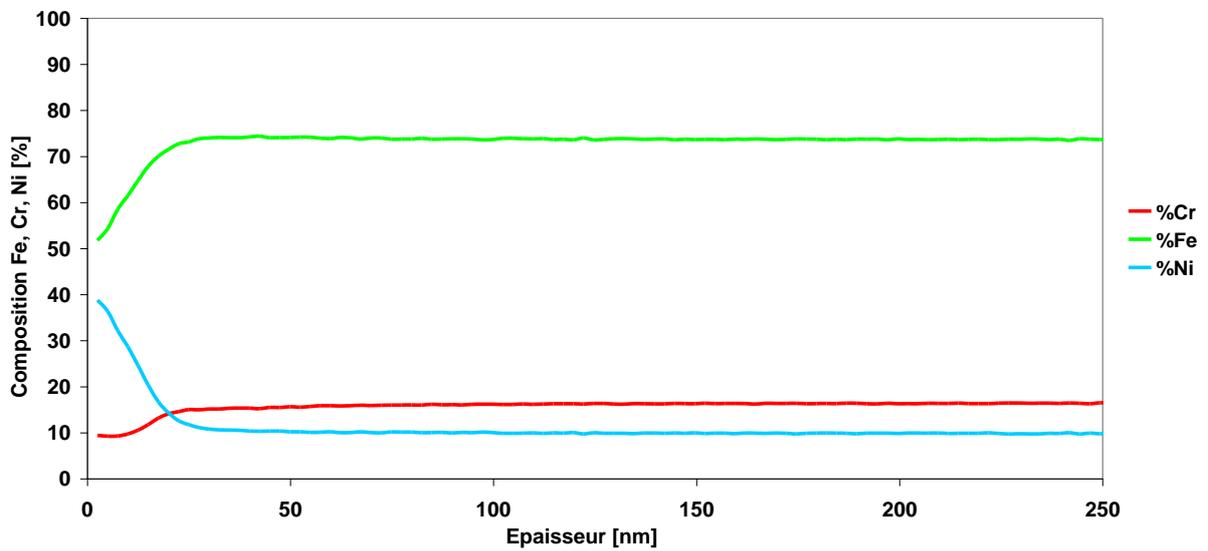
*Profil de concentration SDL de l'échantillon référence 31réf – 304L*



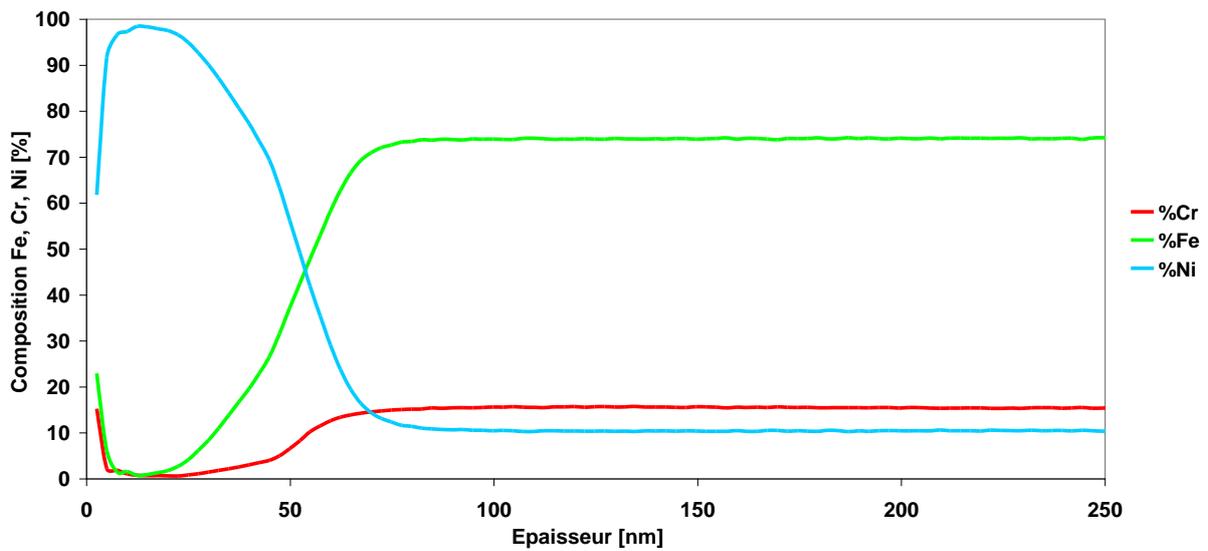
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 11F – 2<sup>ème</sup> référence SDL*



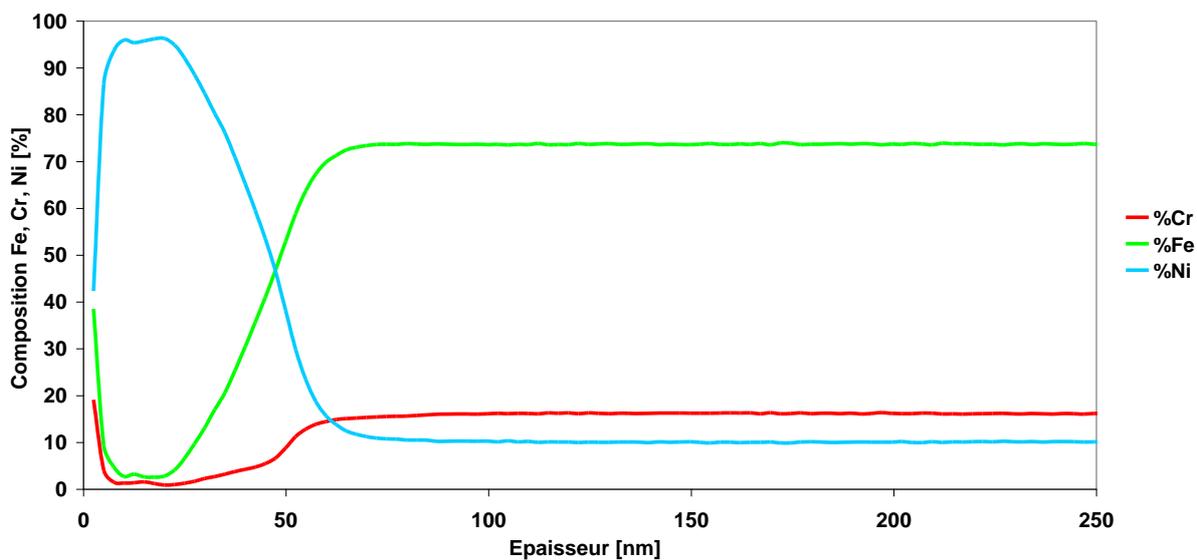
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 12F (1h dans NaOH à 50%, 80°C)- Impact 1*



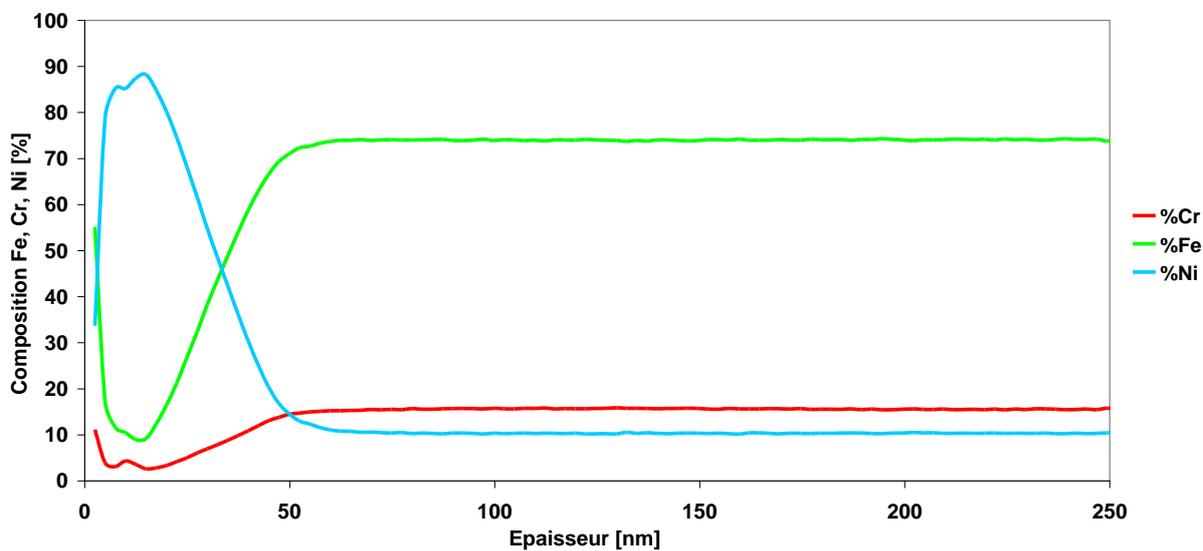
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 12F (1h dans NaOH à 50%, 80°C) - Impact 2*



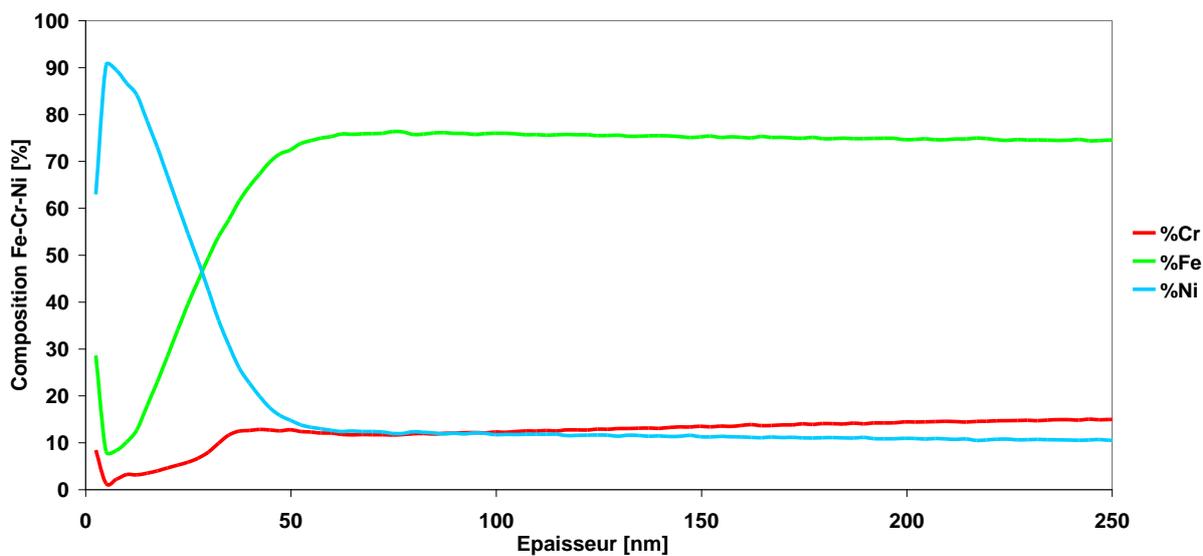
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 13F (4h dans NaOH à 50%, 80°C)*



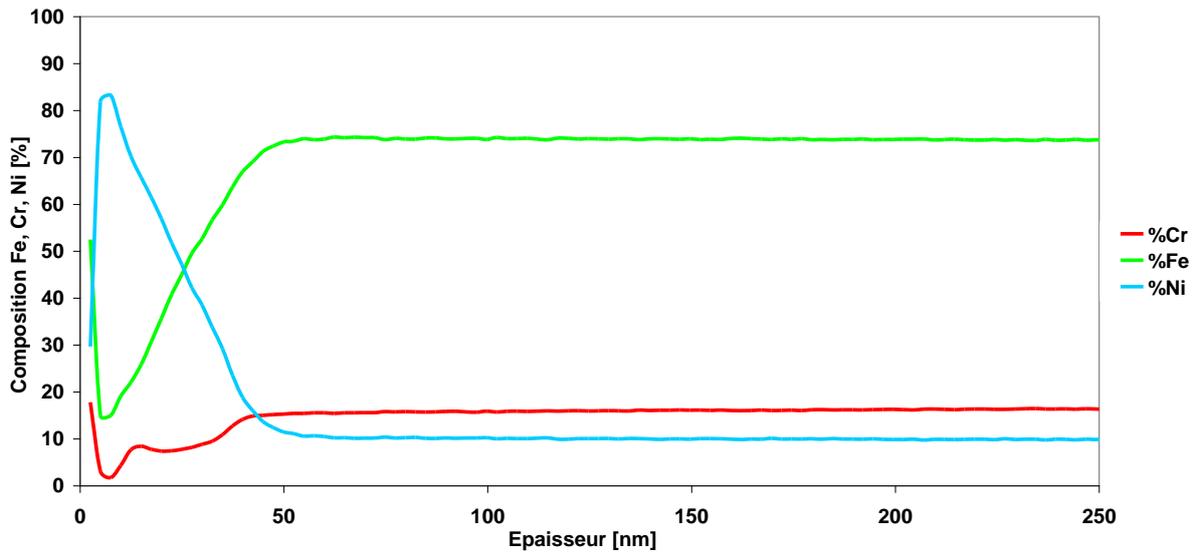
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 15F (65h dans NaOH à 50%, 80°C)*



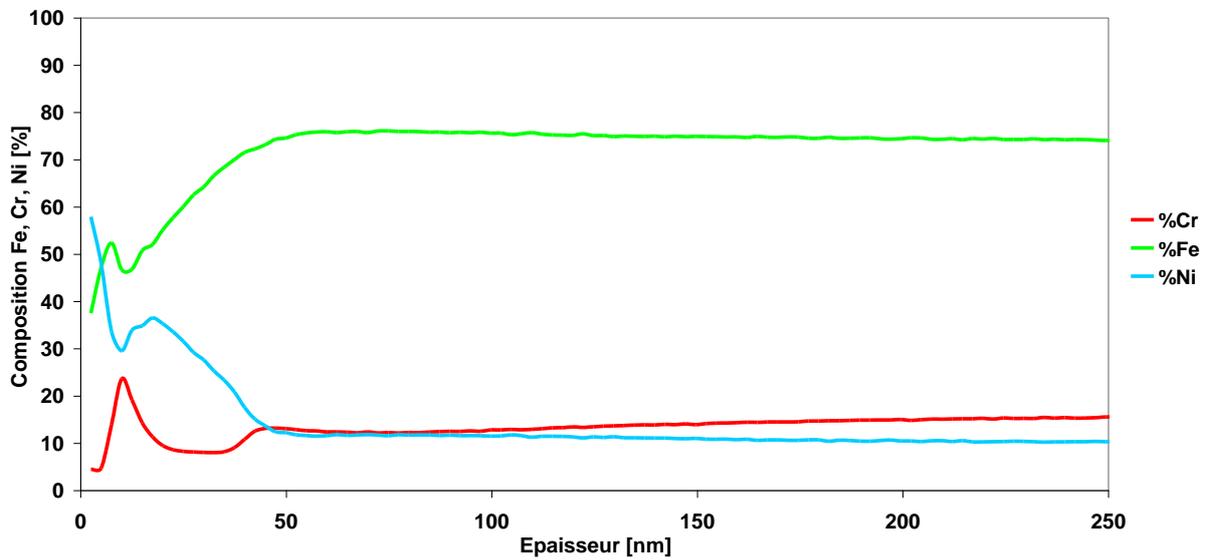
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 17F (16h dans NaOH à 50%, 50°C)*



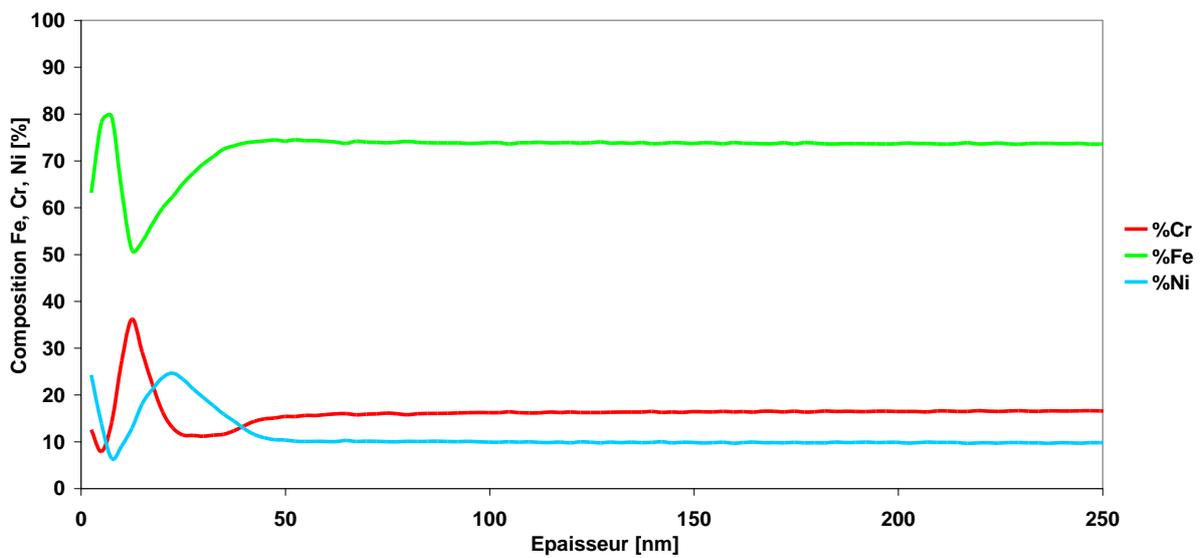
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 18F (4h dans NaOH à 50%, 80°C)*



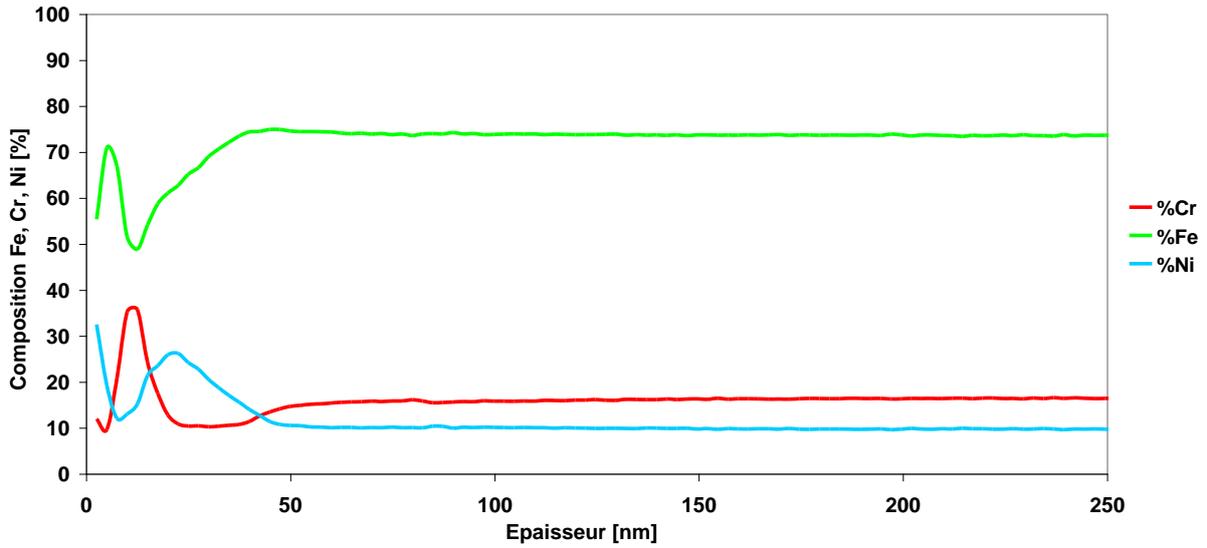
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 19F (2h dans NaOH à 50%, 80°C)*



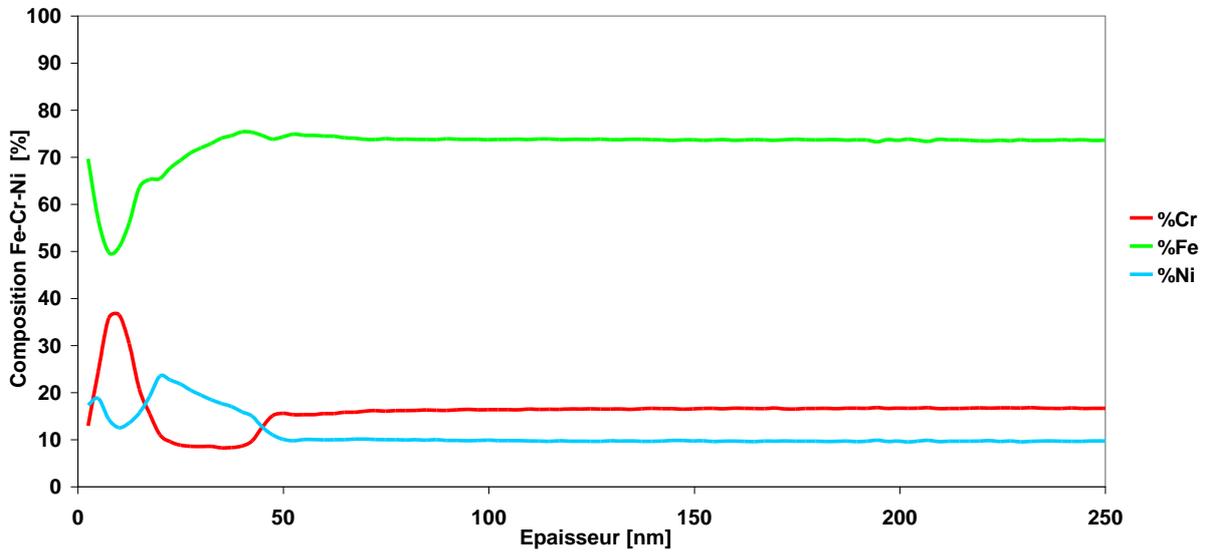
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 20F (1h dans NaOH à 50%, 80°C)*



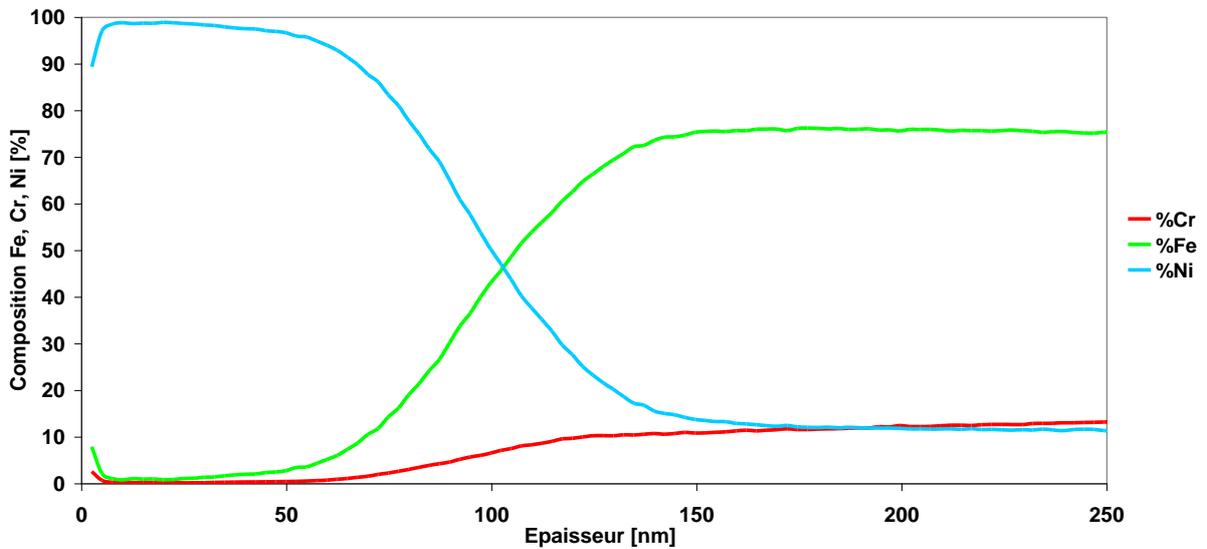
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 21F (30 minutes dans NaOH à 50%, 80°C)*



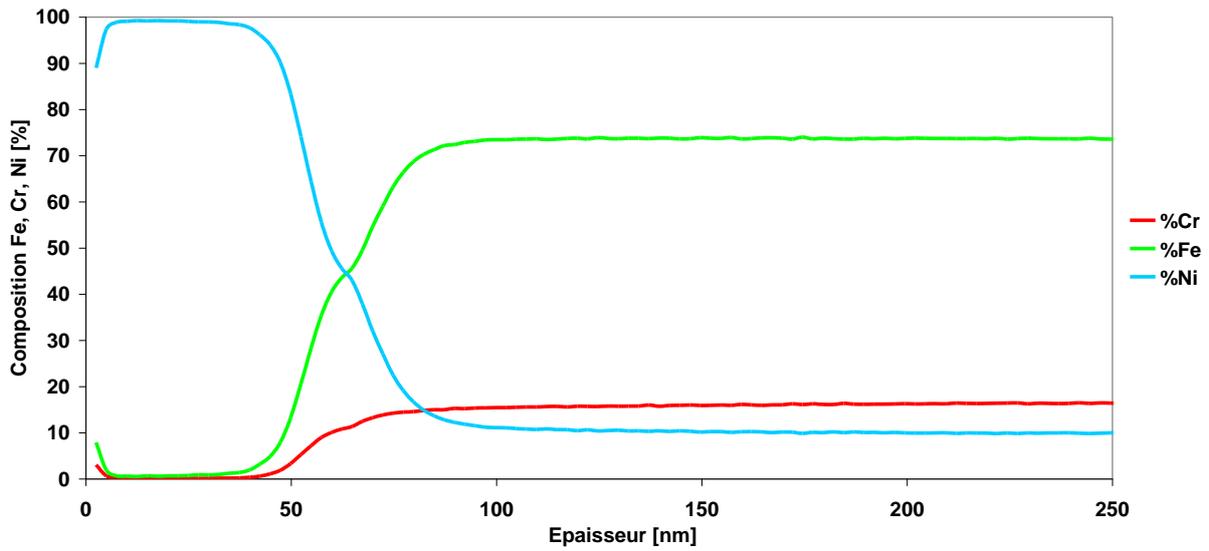
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 22F (15 minutes dans NaOH à 50%, 80°C)*



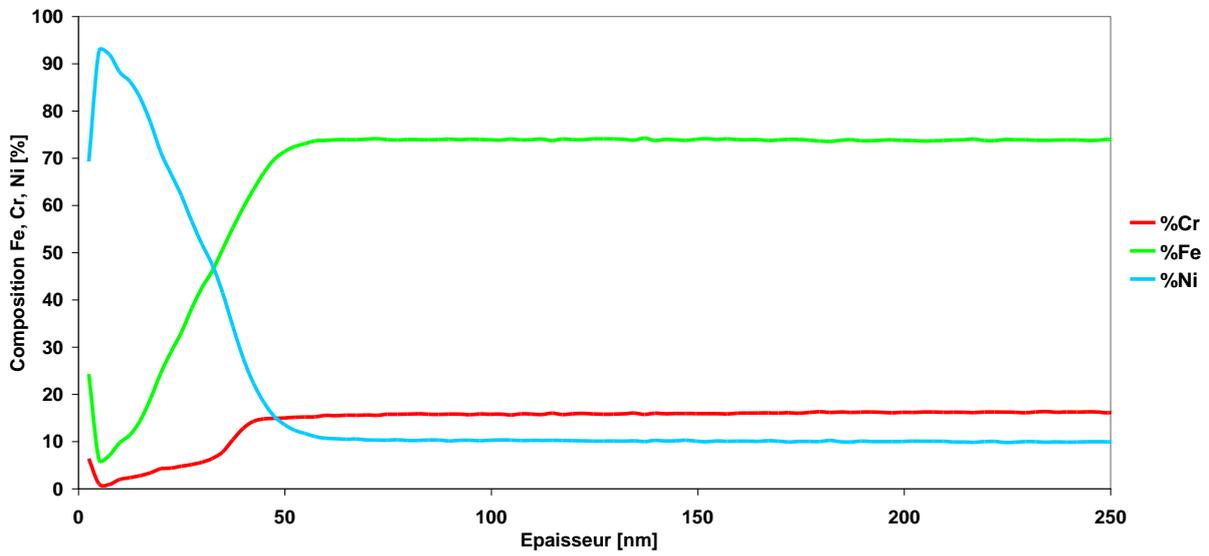
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 23F (5 minutes dans NaOH à 50%, 80°C)*



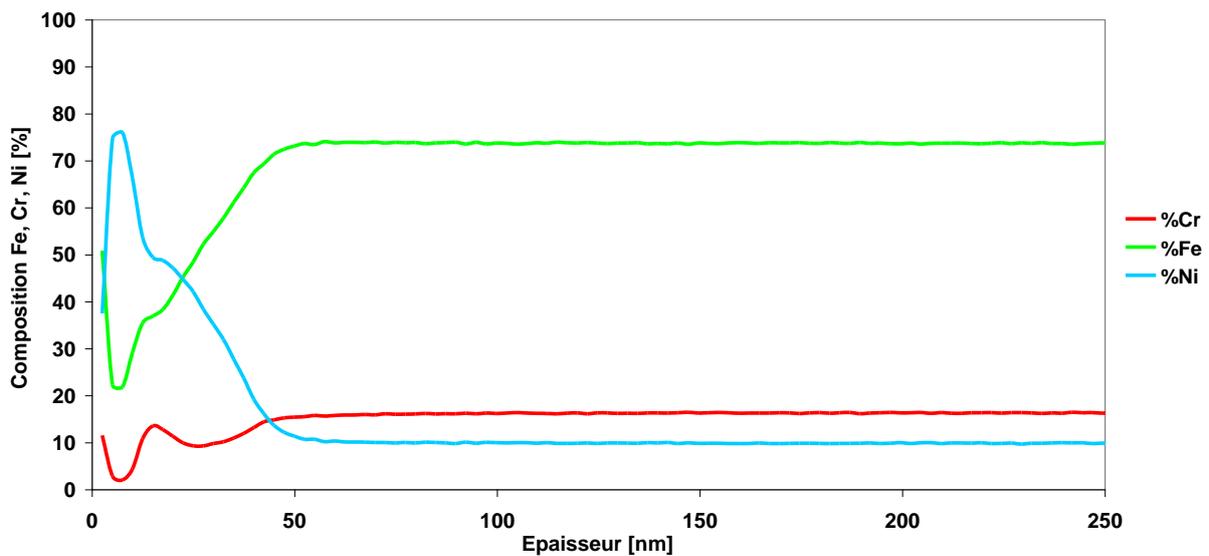
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 24F (26h dans NaOH à 50%, 80°C) – Impact I*



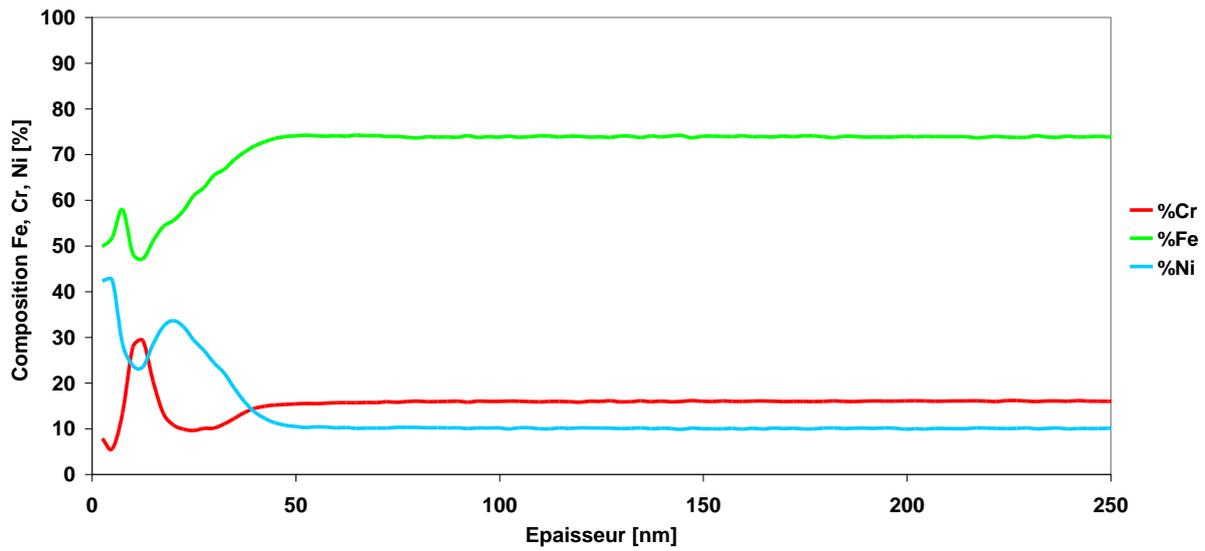
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 24F (26h dans NaOH à 50%, 80°C) – Impact 2*



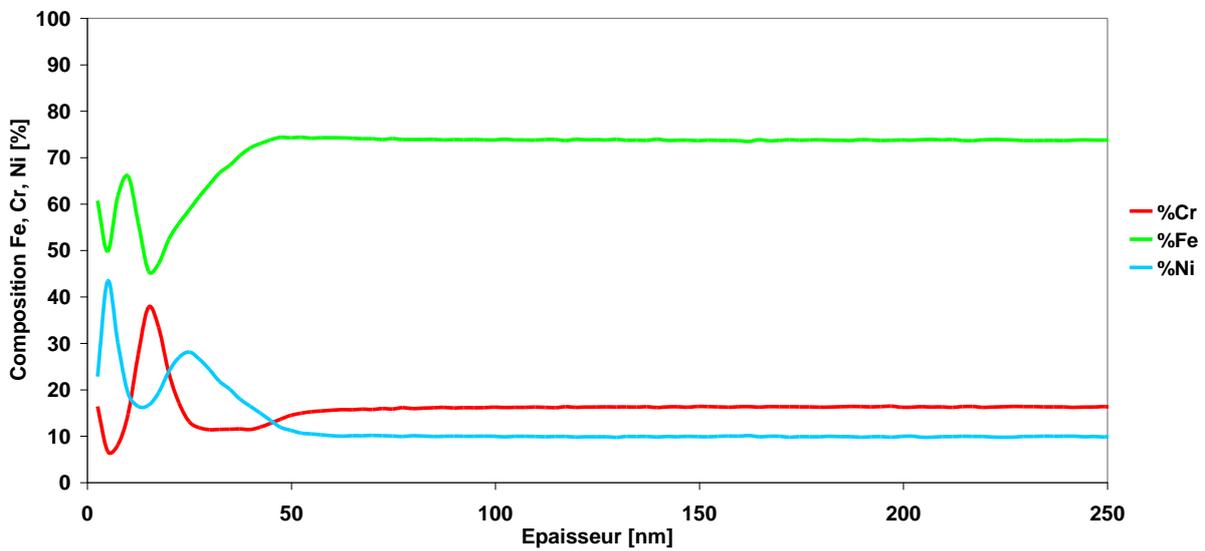
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 25F (4h dans NaOH à 50%, 80°C)*



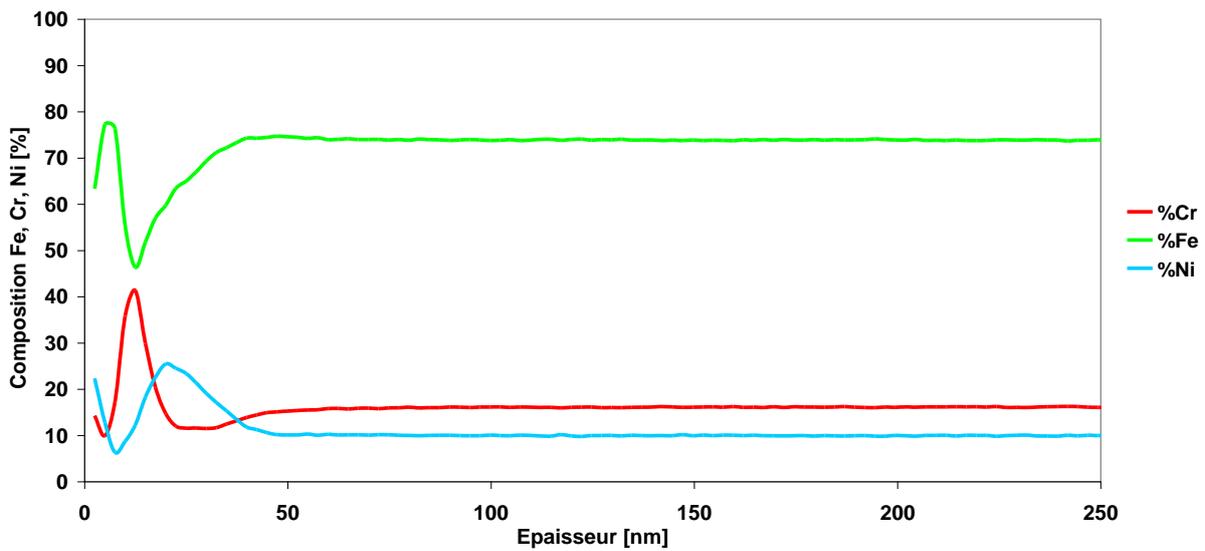
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 26F (2h dans NaOH à 50%, 80°C)*



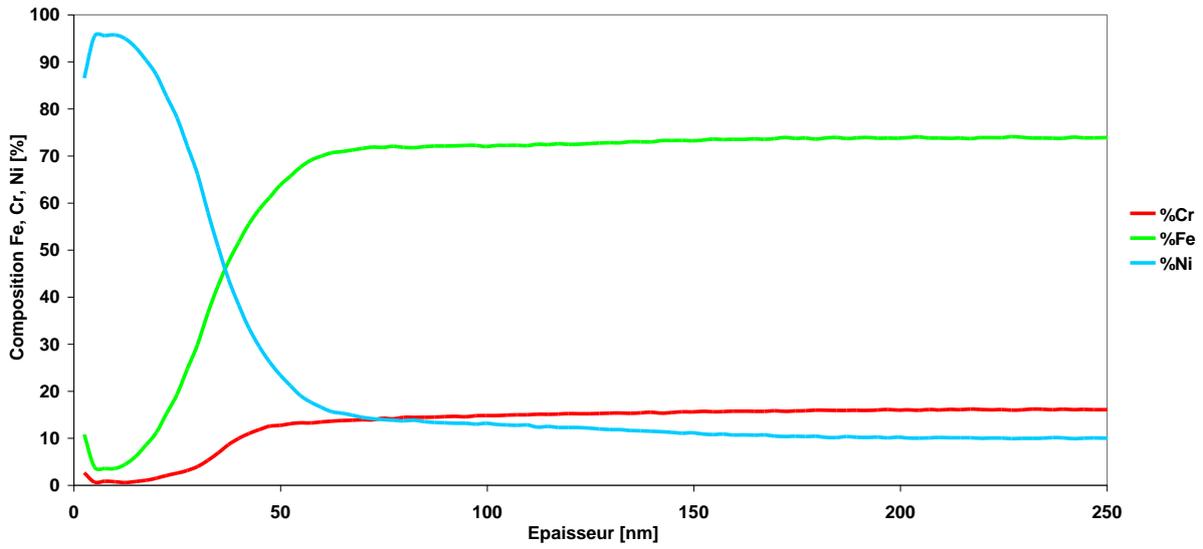
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 27F (1h dans NaOH à 50%, 80°C)*



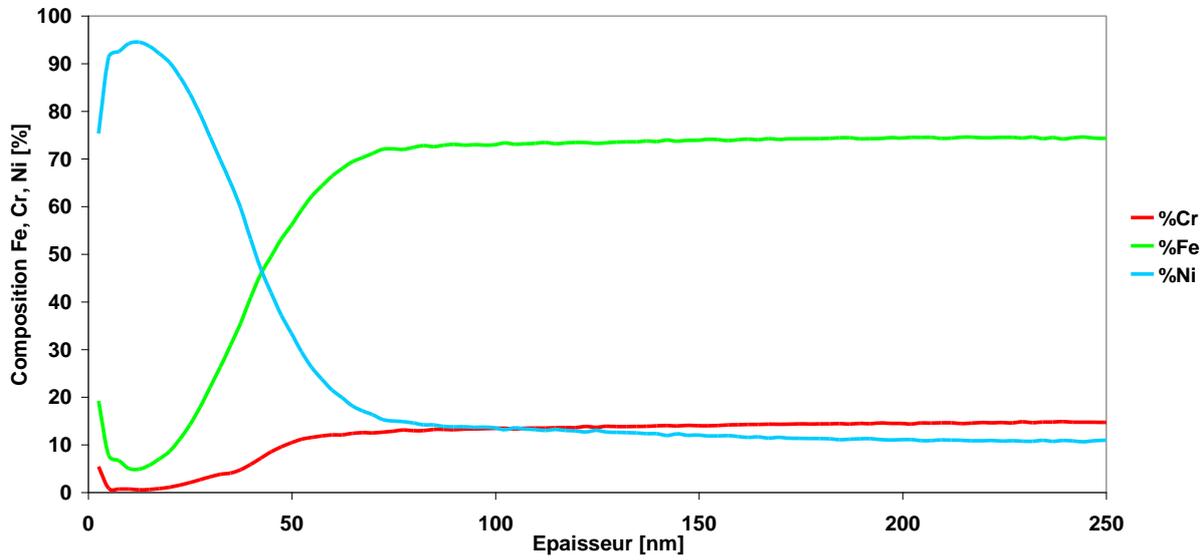
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 28F (30 minutes dans NaOH à 50%, 80°C)*



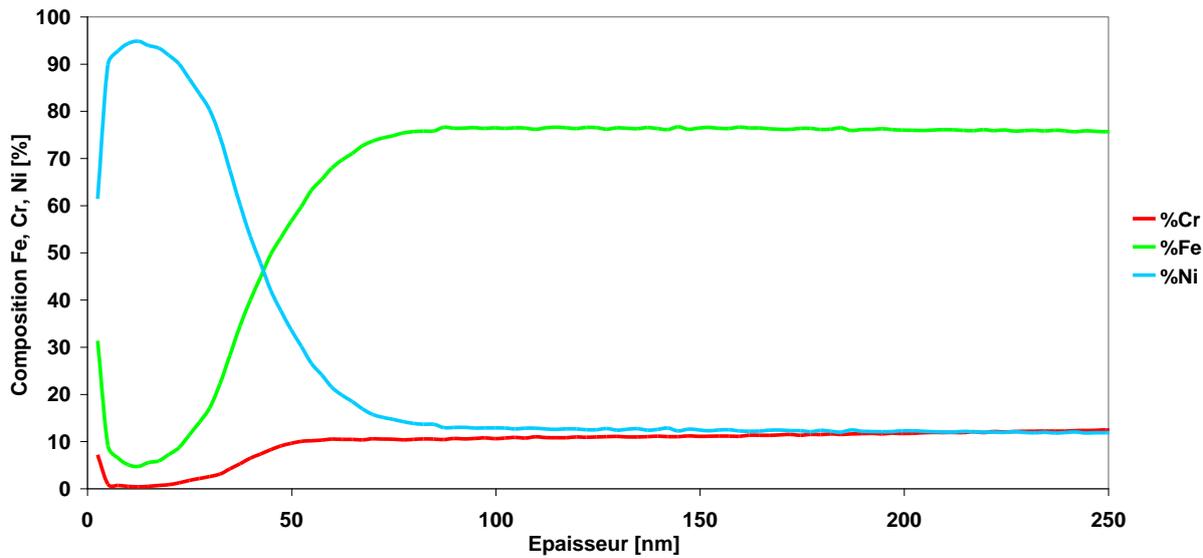
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 29F (15 minutes dans NaOH à 50%, 80°C)*



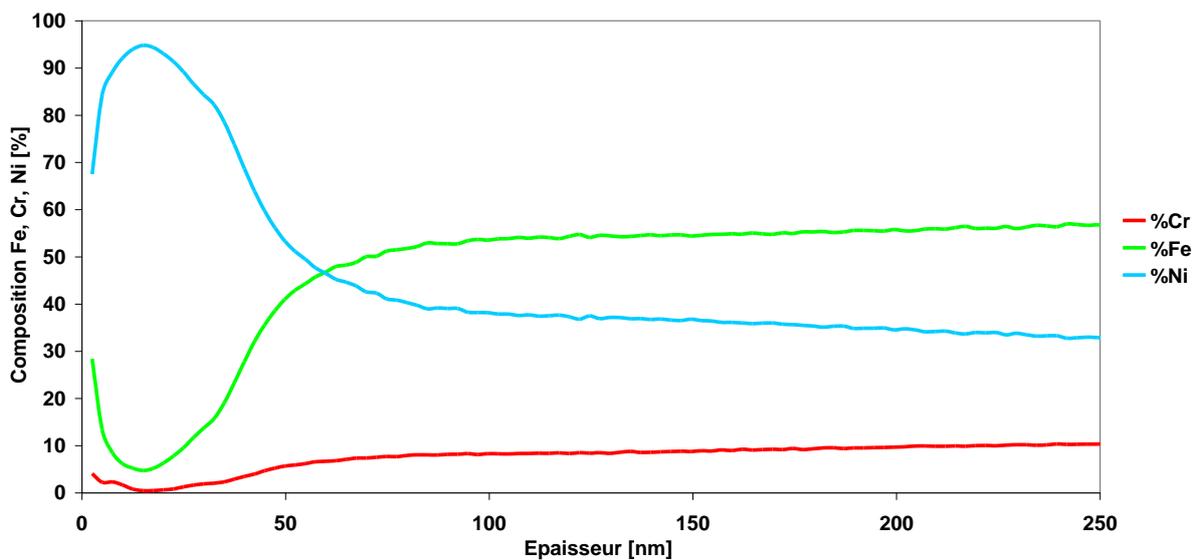
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 30F bord (4h dans NaOH à 50%, 100°C)*



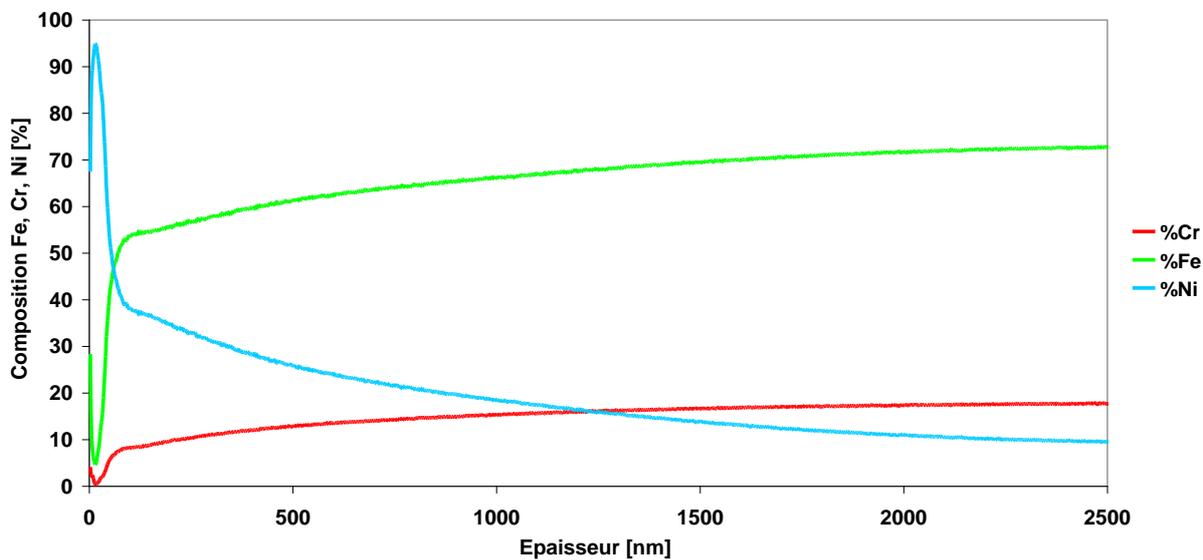
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 30F centre (4h dans NaOH à 50%, 100°C)*



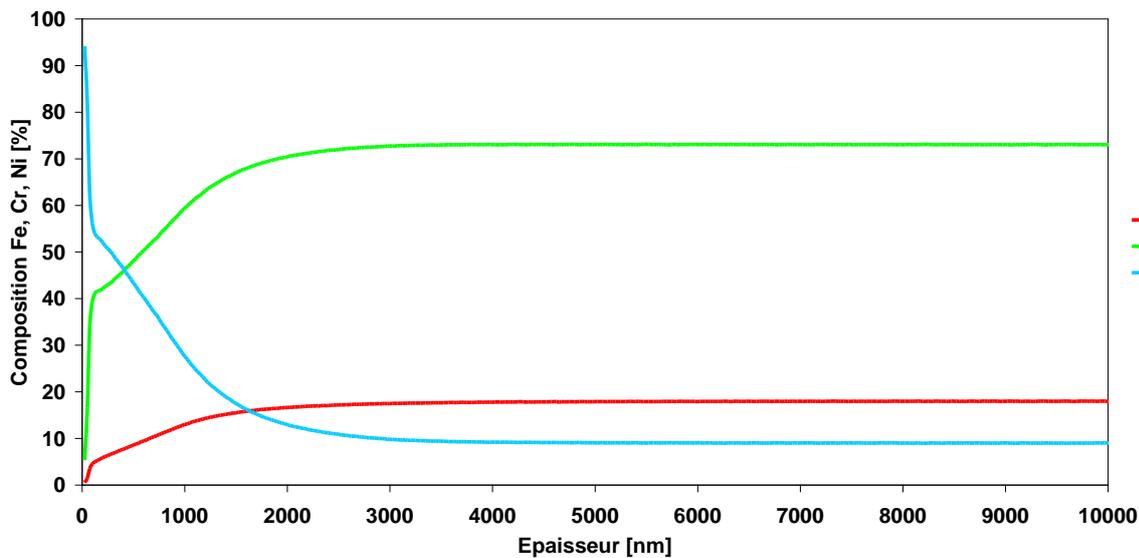
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 14F (4h dans NaOH à 50%, 100°C)*



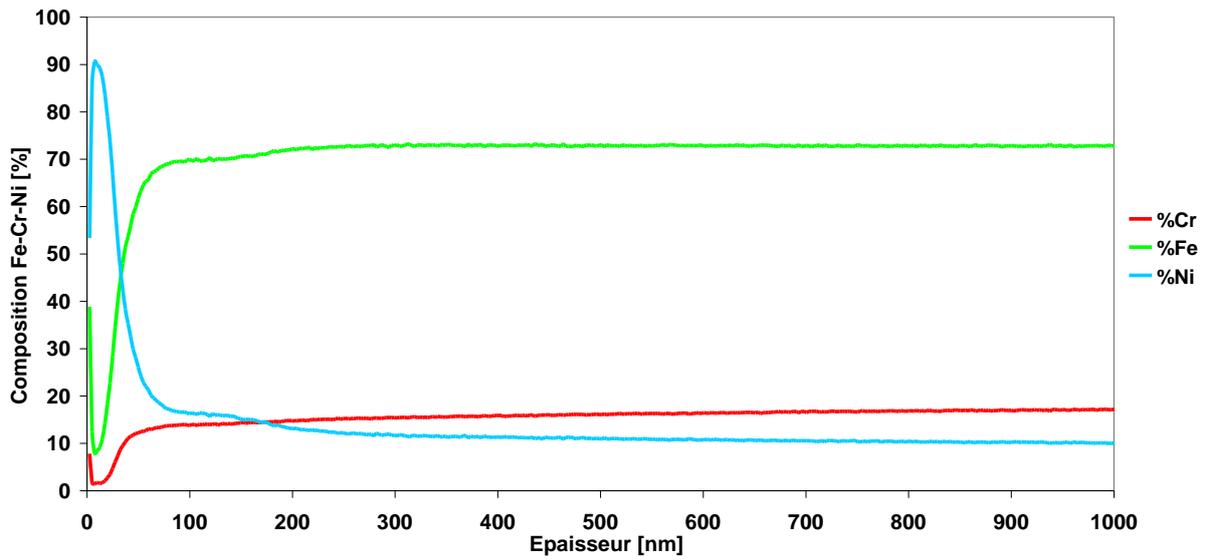
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 32F (4h dans NaOH à 50%, 140°C)*



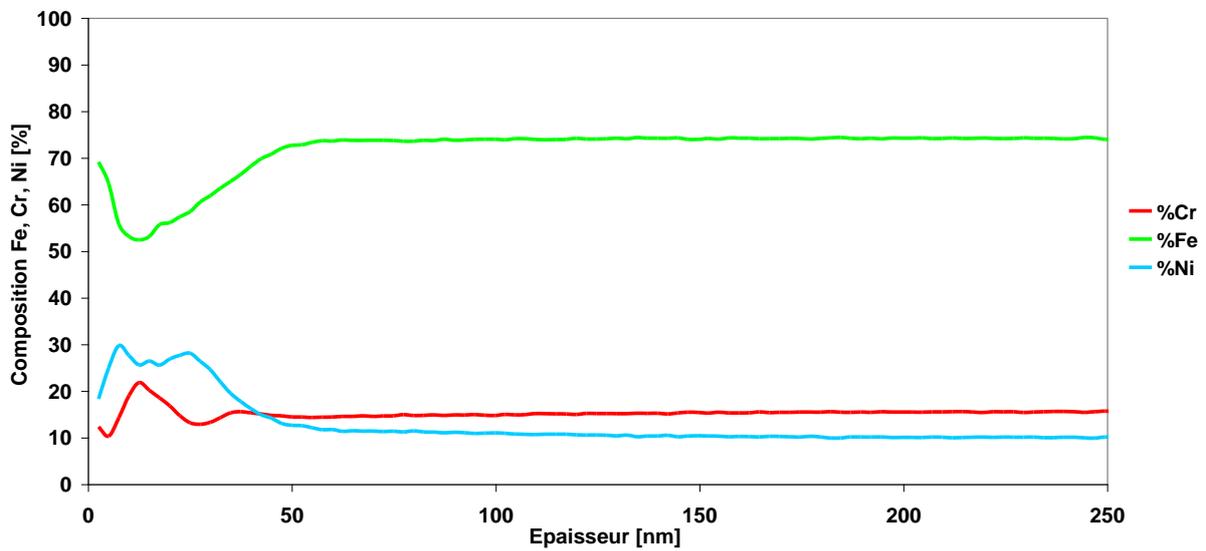
*Profil de concentration SDL de l'échantillon 32F (4h dans NaOH à 50%, 140°C)*



*Profil de concentration SDL de l'échantillon 32F (4h dans NaOH à 50%, 140°C)*



*Profil de concentration SDL de l'échantillon 33F (2h dans NaOH à 50%, 140°C)*



*Profil de concentration SDL de l'échantillon 34F (15 minutes dans NaOH à 50%, 140°C)*

*Figure A.6 Ensemble des profils de concentration SDL effectué sur l'alliage 304L pour des temps d'expérience variable*

## Annexe B : Implémentation de la macro sous Visual Basic

### B.1 Principes

#### B.1.1 Objectifs

Nous avons vu que les profils de concentration XPS et SDL sont différents. De nombreux paramètres sont à prendre en compte. Il faut avoir à l'esprit que pour la SDL, une hypothèse forte est faite : nous considérons que la distribution en fer, en chrome et en nickel est homogène dans l'alliage.

L'objectif de cette modélisation est de faire correspondre les profils de concentration XPS modélisés aux profils expérimentaux. Pour cela est créé un système d'empilement de couches du type C-Ni(OH)<sub>2</sub>-Ni-alliage. L'utilisateur peut faire varier les épaisseurs de chaque couche et les concentrations des éléments dans chaque couche. Cette modélisation a nécessité l'élaboration d'une série d'hypothèse simplificatrice.

#### B.1.2 Hypothèses

Hypothèse n°1 : la concentration des éléments dans chacune des couches est considérée comme étant constante.

Hypothèse n°2 : la vitesse d'abrasion est constante.

Hypothèse n°3 : on ne tient pas compte du caractère aléatoire de l'abrasion.

Hypothèse n°4 : la surface est considérée comme plane.

#### B.1.3 Macro

##### *B.1.3.1 Macro*

Sub modèle()

Dim lambda\_Fe As Double

Dim lambda\_Ni As Double

Dim lambda\_Cr As Double

Dim lambda\_O As Double

Dim lambda\_C As Double

Dim j As Integer

Dim k As Integer

Dim cos\_theta As Double

Dim masse\_molaire\_Fe As Double

Dim masse\_molaire\_Ni As Double

Dim masse\_molaire\_Cr As Double

Dim masse\_molaire\_Alloy As Double  
Dim masse\_molaire\_O As Double  
Dim masse\_molaire\_C As Double

Dim densite\_Fe As Double  
Dim densite\_Ni As Double  
Dim densite\_Cr As Double  
Dim densite\_Alloy As Double  
Dim densite\_O As Double  
Dim densite\_C As Double

Dim volume\_atomique\_Fe As Double  
Dim volume\_atomique\_Ni As Double  
Dim volume\_atomique\_Cr As Double  
Dim volume\_atomique\_Alloy As Double  
Dim volume\_atomique\_O As Double  
Dim volume\_atomique\_C As Double

Dim pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_alliage As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_alliage As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_alliage As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_O\_dans\_alliage As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_C\_dans\_alliage As Double

Dim volume\_atomique\_Fe\_dans\_alliage As Double  
Dim volume\_atomique\_Ni\_dans\_alliage As Double  
Dim volume\_atomique\_Cr\_dans\_alliage As Double  
Dim volume\_atomique\_O\_dans\_alliage As Double  
Dim volume\_atomique\_C\_dans\_alliage As Double

Dim pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche As Double

Dim volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche As Double  
Dim volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche As Double  
Dim volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche As Double  
Dim volume\_atomique\_O\_dans\_couche As Double  
Dim volume\_atomique\_C\_dans\_couche As Double

Dim pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_NiOH As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_NiOH As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_NiOH As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche\_NiOH As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche\_NiOH As Double

Dim volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_NiOH As Double  
Dim volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_NiOH As Double  
Dim volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_NiOH As Double

Dim volume\_atomique\_O\_dans\_couche\_NiOH As Double  
Dim volume\_atomique\_C\_dans\_couche\_NiOH As Double

Dim pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_C As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_C As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_C As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche\_C As Double  
Dim pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche\_C As Double

Dim volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_C As Double  
Dim volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_C As Double  
Dim volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_C As Double  
Dim volume\_atomique\_O\_dans\_couche\_C As Double  
Dim volume\_atomique\_C\_dans\_couche\_C As Double

Dim epaisseur3 As Double  
Dim epaisseur2 As Double  
Dim epaisseur1 As Double  
Dim N\_avogadro As Double

Dim intensite\_Fe As Double  
Dim intensite\_Ni As Double  
Dim intensite\_Cr As Double  
Dim somme\_intensite As Double  
Dim intensite\_O As Double  
Dim intensite\_C As Double

Dim concentration\_Fe As Double  
Dim concentration\_Ni As Double  
Dim concentration\_Cr As Double  
Dim somme\_concentration As Double  
Dim concentration\_O As Double  
Dim concentration\_C As Double

'\*\*\* longueur d'onde en nm\*\*\*'

lambda\_Fe = 1.288

lambda\_Ni = 1.08

lambda\_Cr = 1.357

lambda\_O = 1.718

lambda\_C = 1.339

'\*\*\* cos\_theta \*\*\*'

cos\_theta = 0.64

'\*\*\* nombre d'Avogadro en at/mol \*\*\*'

N\_avogadro = 6.02 \* 1E+23

'\*\*\* masse molaire en g/mol \*\*\*'

masse\_molaire\_Fe = 56

masse\_molaire\_Ni = 58.69

masse\_molaire\_Cr = 52  
masse\_molaire\_O = 15.99  
masse\_molaire\_C = 12.011

\*\*\* densité kg/m3 \*\*\*'

densite\_Fe = 7320  
densite\_Ni = 8900  
densite\_Cr = 7140  
densite\_Alloy = 8020  
densite\_O = 1425  
densite\_C = 2260

\*\*\* volume atomique en at/cm3 \*\*\*'

volume\_atomique\_Fe = 7.87040542954099E+22  
volume\_atomique\_Ni = 9.12898E+22  
volume\_atomique\_Cr = 8.26592307692308E+22  
volume\_atomique\_O = 5.3619E+22  
volume\_atomique\_C = 1.1327E+23

\*\*\* pourcentage atomique dans alliage \*\*\*'

pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_alliage = 0.727  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_alliage = 0.096  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_alliage = 0.176  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_alliage = 0.00001  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_alliage = 0.00018

\*\*\* masse molaire de l'alliage en g/mol \*\*\*'

masse\_molaire\_Alloy = masse\_molaire\_Fe \* pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_alliage +  
masse\_molaire\_Ni \* pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_alliage + masse\_molaire\_Cr \*  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_alliage + masse\_molaire\_O \*  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_alliage + masse\_molaire\_C \*  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_alliage

\*\*\* volume atomique de l'alliage en at/cm3 \*\*\*'

volume\_atomique\_Alloy = (densite\_Alloy \* N\_avogadro) / (1000 \* masse\_molaire\_Alloy)

\*\*\* volume atomique dans l'alliage en at/cm3 \*\*\*'

volume\_atomique\_Fe\_dans\_alliage = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_alliage  
volume\_atomique\_Ni\_dans\_alliage = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_alliage  
volume\_atomique\_Cr\_dans\_alliage = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_alliage  
volume\_atomique\_O\_dans\_alliage = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_alliage  
volume\_atomique\_C\_dans\_alliage = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_alliage

\*\*\* pourcentage atomique dans la couche \*\*\*'

pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche = Sheets("Modèle").Cells(3, 9)  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche = Sheets("Modèle").Cells(2, 9)

pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche = Sheets("Modèle").Cells(4, 9)  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche = Sheets("Modèle").Cells(6, 9)  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche = Sheets("Modèle").Cells(7, 9)

'\*\*\* pourcentage atomique dans la couche de Ni(OH)<sub>2</sub> \*\*\*'

pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_NiOH = Sheets("Modèle").Cells(3, 11)  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_NiOH = Sheets("Modèle").Cells(2, 11)  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_NiOH = Sheets("Modèle").Cells(4, 11)  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche\_NiOH = Sheets("Modèle").Cells(6, 11)  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche\_NiOH = Sheets("Modèle").Cells(7, 11)

'\*\*\* pourcentage atomique dans la couche de Ni(OH)<sub>2</sub> \*\*\*'

pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_C = Sheets("Modèle").Cells(3, 13)  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_C = Sheets("Modèle").Cells(2, 13)  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_C = Sheets("Modèle").Cells(4, 13)  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche\_C = Sheets("Modèle").Cells(6, 13)  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche\_C = Sheets("Modèle").Cells(7, 13)

'\*\*\* volume atomique dans la couche en at/cm<sup>3</sup> \*\*\*'

volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche  
volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche  
volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche  
volume\_atomique\_O\_dans\_couche = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche  
volume\_atomique\_C\_dans\_couche = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche

'\*\*\* volume atomique dans la couche de Ni(OH)<sub>2</sub> en at/cm<sup>3</sup> \*\*\*'

volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_NiOH = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_NiOH  
volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_NiOH = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_NiOH  
volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_NiOH = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_NiOH  
volume\_atomique\_O\_dans\_couche\_NiOH = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche\_NiOH  
volume\_atomique\_C\_dans\_couche\_NiOH = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche\_NiOH

'\*\*\* volume atomique dans la couche de C en at/cm<sup>3</sup> \*\*\*'

volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_C = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_C  
volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_C = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_C  
volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_C = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_C  
volume\_atomique\_O\_dans\_couche\_C = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_O\_dans\_couche\_C

volume\_atomique\_C\_dans\_couche\_C = volume\_atomique\_Alloy \*  
pourcentage\_atomique\_C\_dans\_couche\_C

\*\*\* épaisseur de la couche de Ni + premier point de l'alliage \*\*\*

epaisseur3 = Sheets("Modèle").Cells(37, 2) '\*\*\* correspond à l'épaisseur de Ni dans la couche  
\*\*\*'

epaisseur2 = Sheets("Modèle").Cells(38, 2) '\*\*\* correspond à l'épaisseur de Ni(OH)2 dans la  
couche \*\*\*'

epaisseur1 = Sheets("Modèle").Cells(39, 2) '\*\*\* correspond à l'épaisseur de Carbone sur  
l'acier \*\*\*'

Sheets("Feuil3").Cells(2, 2) = "épaisseur (nm)"

Sheets("Feuil3").Cells(2, 3) = "concentration Fe (%)"

Sheets("Feuil3").Cells(2, 4) = "concentration Ni (%)"

Sheets("Feuil3").Cells(2, 5) = "concentration Cr (%)"

Sheets("Feuil3").Cells(2, 6) = "concentration O (%)"

Sheets("Feuil3").Cells(2, 7) = "concentration C (%)"

For j = 0 To epaisseur1

k = epaisseur1 - j

intensite\_Fe = (1 / volume\_atomique\_Fe) \* (volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_C \* (1 -  
Exp(-k / lambda\_Fe \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_NiOH \* (Exp(-k /  
lambda\_Fe \* cos\_theta)))

intensite\_Ni = (1 / volume\_atomique\_Ni) \* (volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_C \* (1 -  
Exp(-k / lambda\_Ni \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_NiOH \* (Exp(-k /  
lambda\_Ni \* cos\_theta)))

intensite\_Cr = (1 / volume\_atomique\_Cr) \* (volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_C \* (1 -  
Exp(-k / lambda\_Cr \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_NiOH \* (Exp(-k /  
lambda\_Cr \* cos\_theta)))

intensite\_O = (1 / volume\_atomique\_O) \* (volume\_atomique\_O\_dans\_couche\_C \* (1 -  
Exp(-k / lambda\_O \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_O\_dans\_couche\_NiOH \* (Exp(-k /  
lambda\_O \* cos\_theta)))

intensite\_C = (1 / volume\_atomique\_C) \* (volume\_atomique\_C\_dans\_couche\_C \* (1 -  
Exp(-k / lambda\_C \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_C\_dans\_couche\_NiOH \* (Exp(-k /  
lambda\_C \* cos\_theta)))

concentration\_Fe = intensite\_Fe / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O  
+ intensite\_C)

concentration\_Ni = intensite\_Ni / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O  
+ intensite\_C)

concentration\_Cr = intensite\_Cr / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O  
+ intensite\_C)

concentration\_O = intensite\_O / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O +  
intensite\_C)

concentration\_C = intensite\_C / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O +  
intensite\_C)

```

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 1) = k
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 2) = j
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 3) = concentration_Fe
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 4) = concentration_Ni
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 5) = concentration_Cr
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 6) = concentration_O
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 7) = concentration_C

```

Next j

epaisseur2 = epaisseur2 + epaisseur1

For j = epaisseur1 To epaisseur2

k = epaisseur2 - j

intensite\_Fe = (1 / volume\_atomique\_Fe) \* (volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche\_NiOH \* (1 - Exp(-k / lambda\_Fe \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche \* (Exp(-k / lambda\_Fe \* cos\_theta)))

intensite\_Ni = (1 / volume\_atomique\_Ni) \* (volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche\_NiOH \* (1 - Exp(-k / lambda\_Ni \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche \* (Exp(-k / lambda\_Ni \* cos\_theta)))

intensite\_Cr = (1 / volume\_atomique\_Cr) \* (volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche\_NiOH \* (1 - Exp(-k / lambda\_Cr \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche \* (Exp(-k / lambda\_Cr \* cos\_theta)))

intensite\_O = (1 / volume\_atomique\_O) \* (volume\_atomique\_O\_dans\_couche\_NiOH \* (1 - Exp(-k / lambda\_O \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_O\_dans\_couche \* (Exp(-k / lambda\_O \* cos\_theta)))

intensite\_C = (1 / volume\_atomique\_C) \* (volume\_atomique\_C\_dans\_couche\_NiOH \* (1 - Exp(-k / lambda\_C \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_C\_dans\_couche \* (Exp(-k / lambda\_C \* cos\_theta)))

concentration\_Fe = intensite\_Fe / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_Ni = intensite\_Ni / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_Cr = intensite\_Cr / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_O = intensite\_O / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_C = intensite\_C / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

```

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 1) = k
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 2) = j
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 3) = concentration_Fe
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 4) = concentration_Ni
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 5) = concentration_Cr
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 6) = concentration_O
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 7) = concentration_C

```

Next j

epaisseur3 = epaisseur3 + epaisseur2 + epaisseur1

For j = epaisseur2 To epaisseur3

k = epaisseur3 - j

intensite\_Fe = (1 / volume\_atomique\_Fe) \* (volume\_atomique\_Fe\_dans\_couche \* (1 - Exp(-k / lambda\_Fe \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Fe\_dans\_alliage \* (Exp(-k / lambda\_Fe \* cos\_theta)))

intensite\_Ni = (1 / volume\_atomique\_Ni) \* (volume\_atomique\_Ni\_dans\_couche \* (1 - Exp(-k / lambda\_Ni \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Ni\_dans\_alliage \* (Exp(-k / lambda\_Ni \* cos\_theta)))

intensite\_Cr = (1 / volume\_atomique\_Cr) \* (volume\_atomique\_Cr\_dans\_couche \* (1 - Exp(-k / lambda\_Cr \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_Cr\_dans\_alliage \* (Exp(-k / lambda\_Cr \* cos\_theta)))

intensite\_O = (1 / volume\_atomique\_O) \* (volume\_atomique\_O\_dans\_couche \* (1 - Exp(-k / lambda\_O \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_O\_dans\_alliage \* (Exp(-k / lambda\_O \* cos\_theta)))

intensite\_C = (1 / volume\_atomique\_C) \* (volume\_atomique\_C\_dans\_couche \* (1 - Exp(-k / lambda\_C \* cos\_theta)) + volume\_atomique\_C\_dans\_alliage \* (Exp(-k / lambda\_C \* cos\_theta)))

concentration\_Fe = intensite\_Fe / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_Ni = intensite\_Ni / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_Cr = intensite\_Cr / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_O = intensite\_O / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

concentration\_C = intensite\_C / (intensite\_Fe + intensite\_Ni + intensite\_Cr + intensite\_O + intensite\_C)

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 1) = k

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 2) = j

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 3) = concentration\_Fe

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 4) = concentration\_Ni

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 5) = concentration\_Cr

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 6) = concentration\_O

Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 7) = concentration\_C

Next j

For j = epaisseur3 - 1 To epaisseur3

concentration\_Fe = 0.717

concentration\_Ni = 0.126

```
concentration_Cr = 0.156
concentration_O = 0.00001
concentration_C = 0
```

```
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 1) = k
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 2) = j
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 3) = concentration_Fe
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 4) = concentration_Ni
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 5) = concentration_Cr
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 6) = concentration_O
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 7) = concentration_C
```

Next j

For j = epaisseur3 To 1000 '\*\*\* Epaisseur max est de 1µm \*\*\*'

```
concentration_Fe = 0.727
concentration_Ni = 0.096
concentration_Cr = 0.176
concentration_O = 0.00001
concentration_C = 0
```

```
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 1) = k
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 2) = j
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 3) = concentration_Fe
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 4) = concentration_Ni
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 5) = concentration_Cr
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 6) = concentration_O
Sheets("Feuil3").Cells(3 + j, 7) = concentration_C
```

Next j

End Sub

### B.1.3.2 Logique de la macro

Dans un premier temps, il faut déclarer toutes les variables utilisées puis, si besoin, leurs attribuer des valeurs numériques. La force de cette modélisation réside dans le fait que c'est l'utilisateur qui fixe 3 valeurs d'épaisseur + 3x5 valeurs de concentration (3 couches, 5 éléments modélisés).

	A	B	C	D	E	F	G	H
1	i	$\lambda_i$	$\lambda_i \cdot \cos(\theta)$	$A_i$ (g/mol)	$d_i$ (kg/m <sup>3</sup> )	(n/a <sup>3</sup> ) standard	%at. i alliage	(n/a <sup>3</sup> ) alliage
2	Ni	1,112	0,71168	58,69	8900	9,12898E+22	0,096	8,33233E+21
3	Fe	1,365	0,8736	56	7320	7,87E+22	0,727	6,31000E+22
4	Cr	1,611	1,03104	52	7140	8,27E+22	0,176	1,52759E+22
5	alloy			55,62574	8020	8,67951E+22		
6	O	1,718	1,09952	15,999	1425	5,36190E+22	0,001	8,67951E+19
7	C	3,305	2,1152	12,011	2260	1,13273E+23	0	0,00000E+00
8								

	G	H	I	J	K	L	M	N
	%at. i alliage	(n/a <sup>3</sup> ) alliage	%at. i couche3	(n/a <sup>3</sup> ) couche3	%at i couche 2	(n/a <sup>3</sup> ) couche2	%at i couche 1	(n/a <sup>3</sup> ) couche1
	0,096	8,33233E+21	1	8,67951E+22	0,3	2,60385E+22	0	0,00000E+00
	0,727	6,31000E+22	0	0,00000E+00	0	0,00000E+00	0	0,00000E+00
	0,176	1,52759E+22	0	0	0	0,00000E+00	0	0,00000E+00
	0,001	8,67951E+19	0	0,00000E+00	0,7	6,07565E+22	0	0,00000E+00
	0	0,00000E+00	0	0,00000E+00	0	0,00000E+00	1	8,67951E+22
			Ni	Ni	Ni(OH)2	Ni(OH)2	Carbone	Carbone

10	cos( $\theta$ ) =	0,64						
11	N avogadro =	6,02E+23				Modélisation XPS		
12								
13								
35								
36								
37	couche 3 = epaisseur3	50	Ni			epaisseur3 = epaisseur3 + epaisseur2 + epaisseur1		
38	couche 2 = epaisseur2	1	Ni(OH)2			epaisseur2 = epaisseur2 + epaisseur1		
39	couche 1 = epaisseur1	1	Carbone					
40								

Tableau B.1 Les zones « rouges » sont à compléter par l'utilisateur

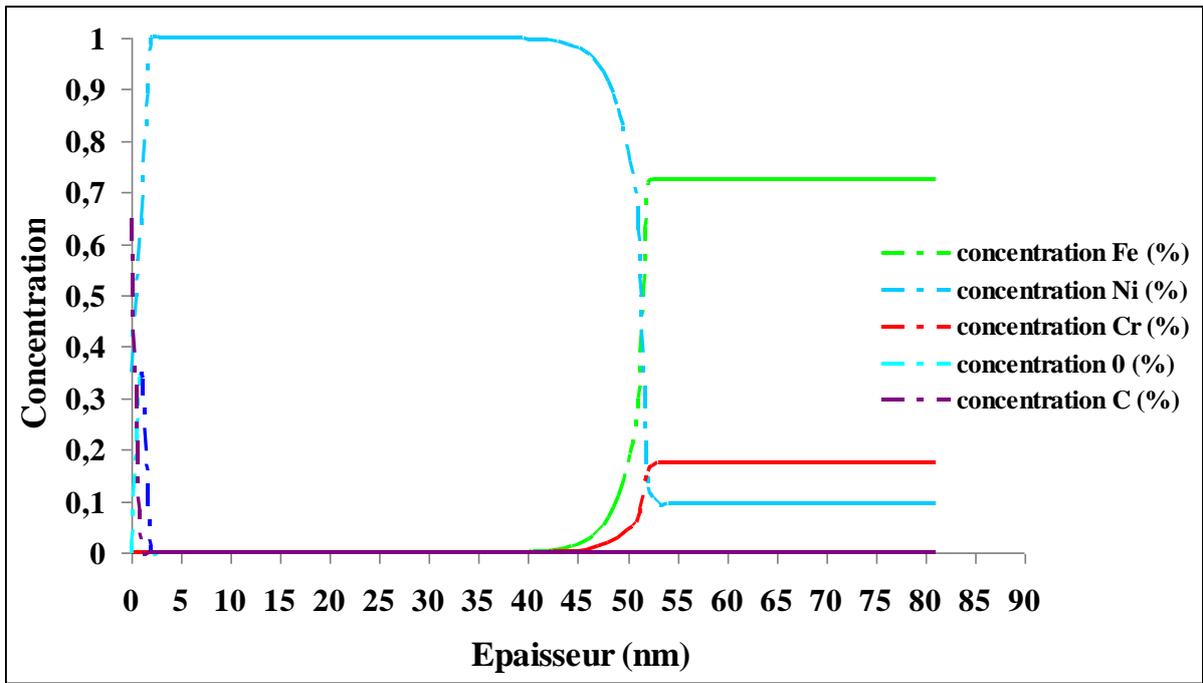


Figure B.1 Après modélisation, profil de concentration XPS

## Annexe C : Méthode d'estimation des épaisseurs de couche des profils de concentration SDL et XPS

La réalisation de profils de concentration nous donne la possibilité d'estimer l'épaisseur de la couche de nickel par la mise en place de critères spécifiques. Ci-dessous est présenté un exemple sur un profil de concentration :

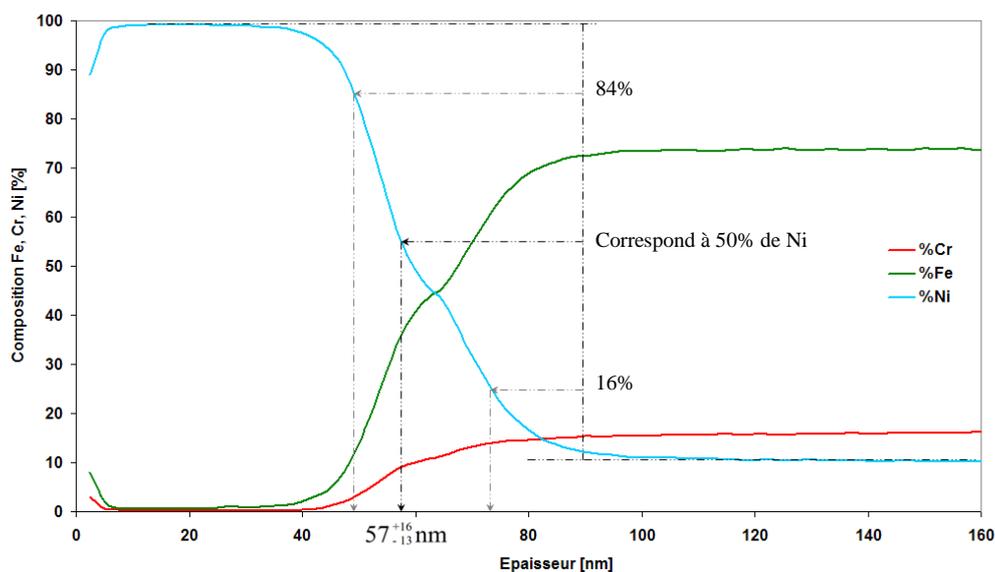


Figure C.1 Estimation de l'épaisseur de la couche affectée par la mise en solution

- Tracer les droites qui correspondent : au pourcentage massique du nickel dans la matrice de l'acier et au maximum de pourcentage de nickel, l'ensemble correspondant à 100% de nickel.
- Prendre la moitié des 100%.
- Reporter les 50% de nickel sur la courbe de nickel et en déduire l'épaisseur sur l'axe des abscisses.

Estimer l'incertitude en reportant sur la courbe du nickel les pourcentages de 16% et 84%.

## Annexe D - Résultats et Interprétation des essais réalisés sur l'alliage austénitique 304L en milieu caustique à potentiel imposé

Cette partie met en lumière bon nombre de méthodes couramment utilisées en électrochimie pour suivre l'évolution d'une surface. Un bref examen de la thermodynamique et des aspects cinétiques des réactions électrochimiques qui décrivent les processus de corrosion est réalisé.

L'ensemble des essais réalisés à potentiel imposé est répertorié dans un tableau. Les expériences se déroulent toujours dans une solution d'hydroxyde de sodium à 19M (50% en poids) et les paramètres modifiés sont précisés.

### D.1. Expériences réalisés

Le tableau des essais effectués dans la solution d'hydroxyde de sodium regroupe le nom des échantillons ainsi que leurs paramètres expérimentaux.

Nom de l'échantillon	Temps immersion	Type d'essai	< E (mV) <	Température °C
9F	1h40	potentiodynamique	-1600 à 400	80 °C
10F	1h40	potentiodynamique	-1600 à 400	80 °C
49F	≈2h	maintien corr. libre + pot dyn	-1100 à 800	ambiante
50F	≈2h	potentiodynamique	-1100 à 800	ambiante
51F	≈2h	potentiodynamique	-1200 à 800	ambiante
59F	≈ 1h30	potentiodynamique	-1200 à 400	80°C
60F	≈ 6h	potentiodynamique	-1400 à 600	80°C
62F	6h	potentiodynamique	-1400 à 400	95°C
63F	3h	potentiodynamique	-1200 à 400	95°C
64F	6h	potentiodynamique	-1200 à 400	80°C
65F	6h	potentiodynamique	-1200 à 400	80°C
72F	20h	potentiodynamique	-1200 à 1200	80°C
74F	16h	potentiodynamique	-500 à 1500	80°C
75F	2h10	potentiodynamique	-1200 à 1400	80°C
77F	4h30	potentiodynamique	-1200 à 1500	80°C
78F	4h30	potentiodynamique	-1200 à 1500	80°C
79F	3h10	potentiodynamique	-1100 à 800	80°C
80F	6h20	potentiodynamique	-1100 à 800	80°C
82F	15h	potentiodynamique	-1200 à 300	80°C
83F	2h	potentiodynamique	-1400 à 400	80°C
84F	2h	potentiodynamique	-1400 à 400	80°C
85F	2h	potentiodynamique	-1400 à 400	80°C
93F	70h	corrosion libre + imposé	-500 et -1200	80°C
103F	72h	potentiostatique	-200	80°C
104F	72h	potentiostatique	-1300	80°C
105F	3h30	Pot dyn cyclique	-1200 à -950	80°C

Tableau D.1 Récapitulatif des expériences réalisées, avec nom et paramètres expérimentaux

## D.2. Perte de matière

La perte de masse est la méthode la plus ancienne de mesure de la corrosion: l'échantillon est pesé avant et après essai, permettant ainsi l'estimation du volume de métal dissous lors de la réaction anodique lors de l'immersion. L'inconvénient de cette technique de mesure est qu'elle nécessite un nettoyage minutieux du matériau après l'essai. Les échantillons sont donc passés aux ultra-sons afin d'ôter les précipités susceptibles d'être accrochés à la surface.

D'une manière générale, les échantillons perdent du poids. Cette tendance s'avère cohérente puisque le balayage s'effectue à des potentiels très élevés qui forcent la dissolution (l'oxydation) des échantillons. D'autres paramètres sont susceptibles d'influencer les résultats à potentiel imposé.

## D.3. Paramètres influençant les courbes de polarisation

### D.3.1. Maintien préliminaire en corrosion libre

Deux essais ont été réalisés : un échantillon est laissé une heure à potentiel libre avant d'effectuer sa courbe de polarisation (49F) et un autre échantillon est immergé dans le bain caustique sans maintien préliminaire en corrosion libre (42F). La vitesse de balayage est la même pour les deux essais ainsi que l'environnement, la température etc.

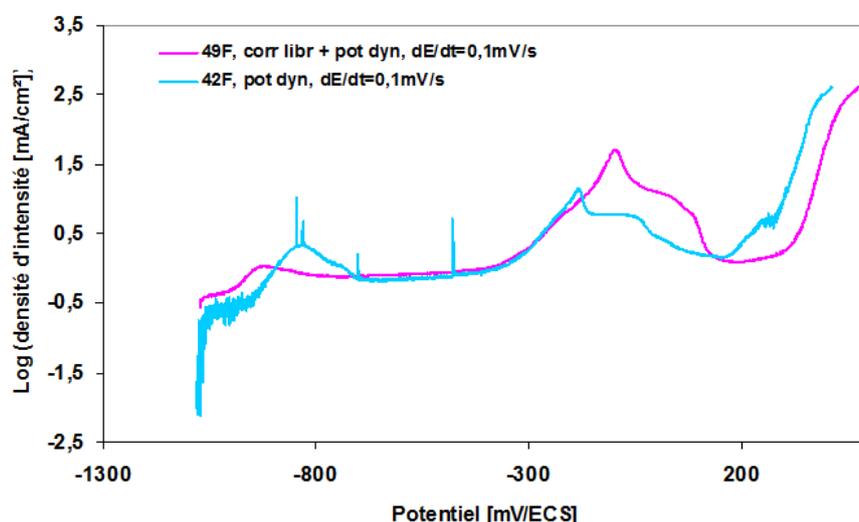


Figure D.1 Courbes de polarisation de deux échantillons de 304L dont l'un est resté une heure à potentiel libre dans NaOH à 50%, 80°C

Un maintien en corrosion libre décale la courbe de polarisation vers la droite mais le potentiel de corrosion reste le même à savoir -1,1 V/ECS. Dans le cas d'un maintien en corrosion libre, le pic d'activité est plus prononcé (décalage de  $\approx 200$  mV vers la droite  $\rightarrow$  anoblissement plus progressif de la surface ?). La courbe sans maintien à potentiel libre

présente des pics (bruits électrochimiques = corrosion localisée) que l'autre courbe ne possède pas.

### D.3.2. Vitesse de balayage

Des expériences sont menées afin de déterminer l'influence de la vitesse de balayage sur les courbes de polarisation. Trois vitesses sont imposées : 30 mV/min, 15 mV/min et 6 mV/min.

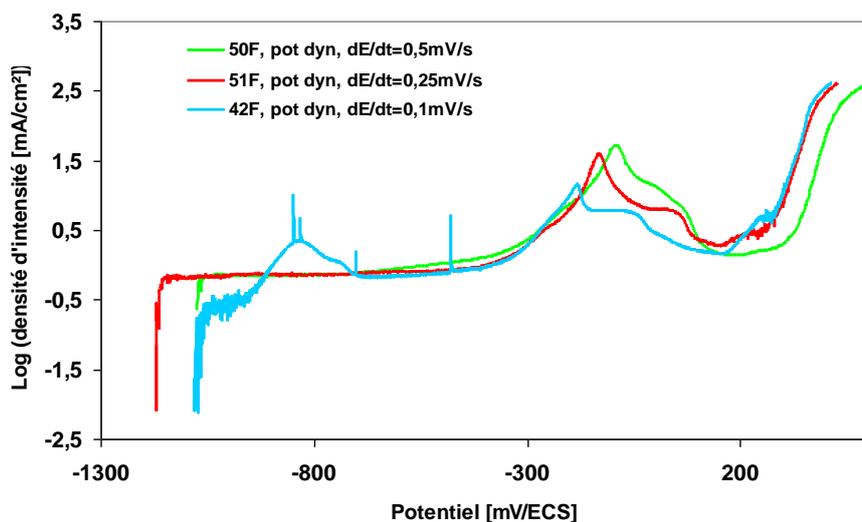


Figure D.2 Superposition des courbes de polarisation d'échantillons de 304L dont la vitesse de balayage est modifiée lors d'essais dans NaOH à 50%, 80°C

L'observation de ces courbes souligne l'importance de la vitesse de balayage : plus la vitesse de balayage augmente, plus les courbes se décalent vers des potentiels élevés. Il faut faire un compromis entre une vitesse suffisamment élevée pour s'affranchir des pics (courbe bleue) et suffisamment faible pour permettre à l'alliage de se stabiliser à chaque potentiel. Les paramètres électrochimiques sont importants c'est pourquoi une fois établis, le moindre changement sera précisé.

## D.4. Résultats expérimentaux

### D.4.1. Comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304L en milieu caustique, balayage simple

L'établissement des courbes de polarisation potentiodynamiques nécessite la détermination des conditions d'expérience. Ainsi la température, l'aération de la solution, l'intervalle de balayage ou encore la vitesse de balayage sont des paramètres fixes appliqués à l'ensemble des échantillons. L'équation utilisée par J.R. Selman et C.W. Tobias [Réf. D.1] permet de déterminer un critère pour choisir la vitesse de balayage maximum en fonction du transport de masse. En effet en voltamétrie simple l'objectif est, dans un premier temps, de comprendre l'influence du transport de masse sur la fonction  $I = f(E)$  dans un système à

convection forcée. Il a été démontré que la vitesse de balayage a une influence importante sur la densité de courant [Réf. D.2], c'est pourquoi dans notre cas la vitesse de balayage ne doit pas dépasser 20 mV/sec.

Les conditions opératoires sont les suivantes :

- vitesse de balayage pour les courbes présentées à 17 mV/min,
- rampe de potentiel allant de -1400 à 400 mV/ECS,
- température de la solution de NaOH à 50% portée à 80°C,
- bullage sous argon, solution désaérée.

Le graphique ci-dessous représente les courbes de polarisation du fer, du chrome et du nickel purs ainsi que celle de l'acier inoxydable 304L.

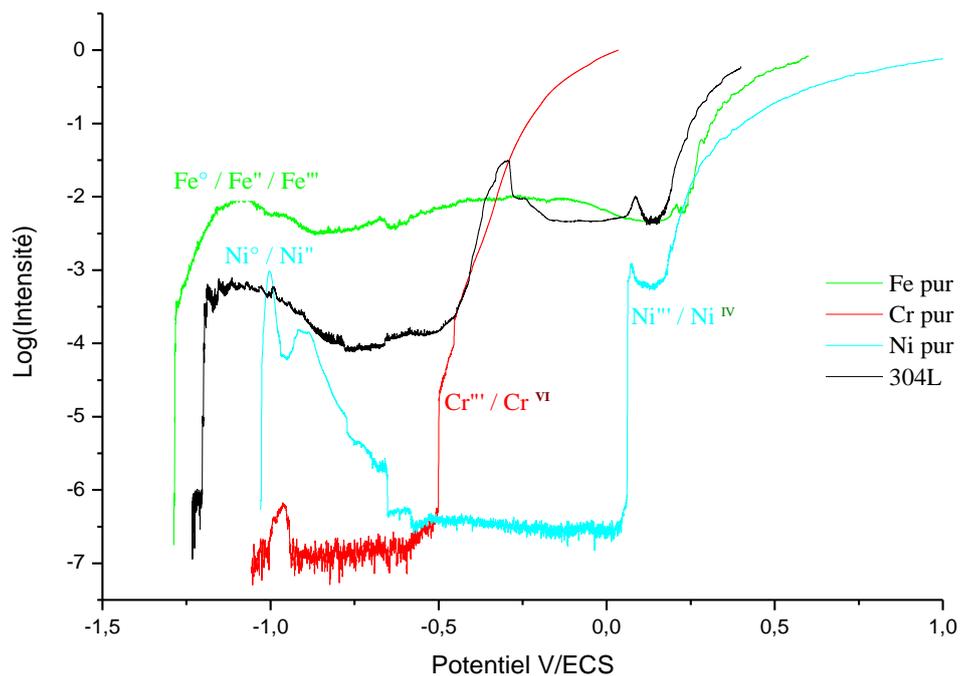


Figure D.3 Courbes de polarisation potentiodynamiques du fer, chrome et nickel purs ainsi que d'un échantillon de 304L

A partir de ces courbes, peuvent être spécifiés les potentiels de corrosion libre des quatre échantillons et de ce fait être confrontés aux potentiels de corrosion obtenus dans la littérature.

Auteurs	Z.L. Coull R.C. Newman [Réf. D.3]	G. Santarini J.Y. Boos [Réf. D.4]	T. Cassagne J-C Gagnepain [Réf. D.5]		J.H. Zheng W.F. Bogaerts [Réf. D.6]	Le présent travail
<b>Conditions opératoires</b> T = [NaOH] =	110°C NaOH 30% Solution déaérée	130°C NaOH 50% Solution déaérée	150°C NaOH 30% Solution déaérée	140°C NaOH 48% Solution déaérée	95°C NaOH 40% Solution déaérée	80°C NaOH à 50% Solution déaérée
<b>E corrosion (Fe)</b>	- 1016 mV/ (Hg/HgO)	- 1250 mV/ECS	-	- 975 mV/ (Ag/AgCl)	- 1150 mV/ECS	- 1280 mV/ECS
<b>E corrosion (Cr)</b>	-	- 1050 mV/ECS	-	- 700 mV/ (Ag/AgCl)	- 680 mV/ECS	- 1050 mV/ECS
<b>E corrosion (Ni)</b>	- 863 mV/ (Hg/HgO)	- 1000 mV/ECS	-	- 800 mV/ (Ag/AgCl)	- 1000 mV/ECS	- 1100mV/ECS +/- 50 mV
<b>E corrosion (304L)</b>	-	- 1000 mV/ECS	- 940 mV/ ERH	-	- 1050 mV/ECS	- 1060mV/ECS +/- 50 mV

*Tableau D.2 Récapitulatif des potentiels de corrosion libre du fer pur, du chrome pur, du nickel pur et de l'acier inoxydable 304L dans une solution chaude d'hydroxyde de sodium*

A noter que la température a une influence sur la valeur du potentiel pris par l'électrode au calomel saturé par rapport à l'électrode normale à hydrogène. La correction de température se fait selon les normes éditées par Cefracor (PCRA 005). Cassagne et al. ont montré qu'une augmentation de la température entraîne une diminution du potentiel de corrosion libre et une augmentation de la densité d'intensité [Réf. D.5]. La concentration de la solution d'hydroxyde de sodium a un impact non négligeable sur les valeurs prises par le potentiel : les pourcentages massiques de la solution du tableau ci-dessus varient de 30 à 50%, or la concentration de la solution est liée au pH. D'après les diagrammes de Pourbaix le pH a une influence sur les mécanismes de corrosion/immunité/etc. donc sur le potentiel pris par un matériau. La comparaison n'est pas aisée mais l'ordre de grandeur est respecté.

La forme générale d'une courbe de polarisation est, dans l'ensemble, toujours la même, seuls le courant et la position des pics varient avec l'alliage. La courbe de polarisation de l'échantillon de 304L peut être rapprochée de la figure D.4, permettant alors de spécifier différentes zones :

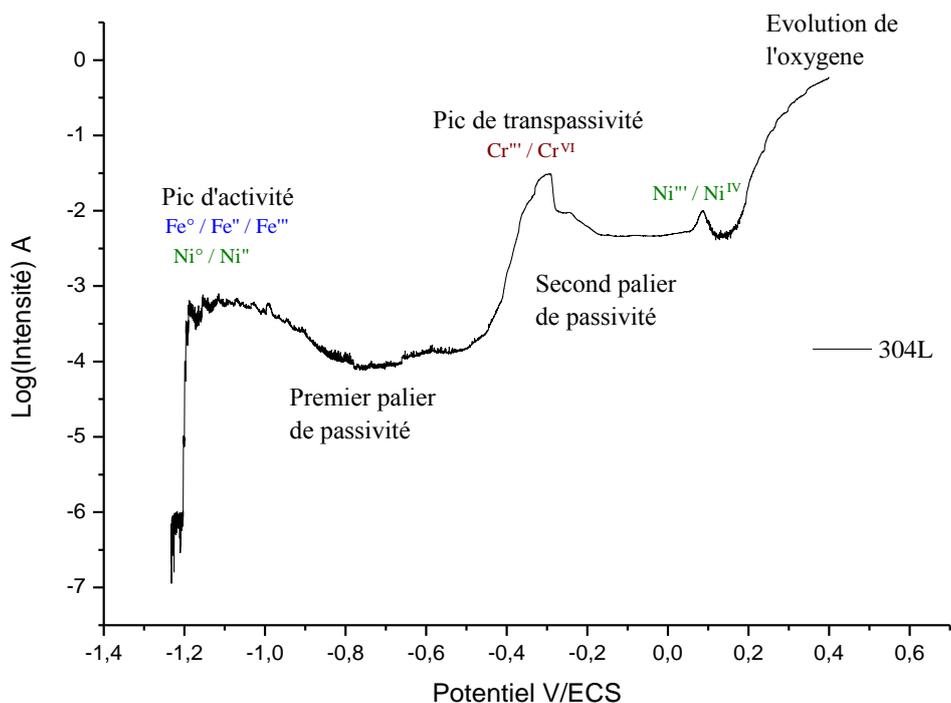
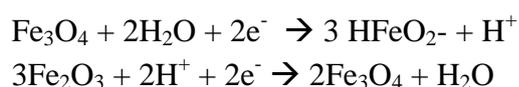


Figure D.4 Courbe de polarisation de l'acier inoxydable 304L en milieu NaOH à 50%, 80°C

La courbe de polarisation associée au fer indique que celui-ci s'oxyde en Fe<sup>II</sup> puis en Fe<sup>III</sup> pour des potentiels de - 1,12 V/ECS et - 0,96 V/ECS respectivement. D'après le diagramme de Pourbaix [Réf. D.7], les espèces associées à ces potentiels dans ces conditions expérimentales seraient HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup> puis Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe(OH)<sub>3</sub>). A des potentiels plus élevés Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> est l'espèce stable toujours d'après les diagrammes de Pourbaix. Cette zone d'activité est suivie d'une sorte de palier de passivité jusqu'à 0,25 V/ECS, potentiel auquel se produit l'évolution de l'oxygène. Un tel comportement a déjà été rapporté par Agarwal et al [Réf. D.8]. Les réactions associées à ces transformations sont les suivantes :



Wensley et al. [Réf. D.9] ont mis en évidence la formation de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en solution NaOH à 90°C, ainsi Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> peut être l'espèce formé lors de la transition activité / passivité du fer.

Le nickel a un comportement semblable à celui du fer mais avec des densités de courant plus faibles. La courbe de polarisation du nickel présente un pic d'activité pour un potentiel de -1,0 V/ECS, ce pic correspond à la transition Ni<sup>0</sup> / Ni<sup>II</sup>. D'après le diagramme de Pourbaix du nickel, ce passage de l'état métallique à l'état oxydé concorde avec la formation de Ni(OH)<sub>2</sub>. Cette espèce formée semble protéger le métal puisque la courbe de polarisation présente une chute de courant suivie d'une zone de passivité jusqu'à un potentiel d'environ 50 mV/ECS. Un pic d'activité apparaît vers 70 mV/ECS, ce pic peut être identifié comme étant le passage du Ni<sup>III</sup> vers le Ni<sup>IV</sup>. Il semble qu'un film protecteur se forme au delà de la zone de transition activité / passivité.

Le chrome a un comportement actif comme le montre sa courbe polarisation : il n'a pas de zone de transition, sa dissolution est rapide et continue une fois que sa couche d'oxyde est rompue. Les travaux de Zheng et Bogaerts sur la polarisation du chrome pur dans un tel milieu soulignent aussi ce comportement [Réf. D.6]. Le chrome est d'abord à l'état passif puis il devient actif vers - 0,5 V/ECS. Cette réaction reflète le passage du Cr<sup>III</sup> vers le Cr<sup>VI</sup> : elle rend compte de la rupture du film passif Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

L'explication de ces courbes permet de comprendre la conduite de l'alliage 304L : dans un premier temps le fer s'oxyde, néanmoins l'alliage reste protégé par le nickel et le chrome (premier palier de passivation). Lorsque le potentiel atteint - 0,37 V/ECS, l'alliage présente un caractère actif qui coïncide avec l'oxydation du chrome. La seconde zone de passivité prend des valeurs de courant plus élevées jusqu'à atteindre un potentiel de 0,15 V/ECS, zone qui correspond à l'évolution de l'oxygène.

Des mesures de perte de masse sont effectuées sur des alliages de 304L et sur les métaux purs, lors d'essais potentiodynamiques. La comparaison de leur perte de masse permet d'estimer leur sensibilité à la corrosion caustique.

Alliage	Perte de masse mg/cm <sup>2</sup>
304L (82F)	1,311
304L (83F)	1,685
304L (84F)	1,665
304L (85F)	1,390
304L (9F)	1,276
304L (10F)	1,197
Fe pur	32,543
Ni pur	0,335
Cr pur	7,426

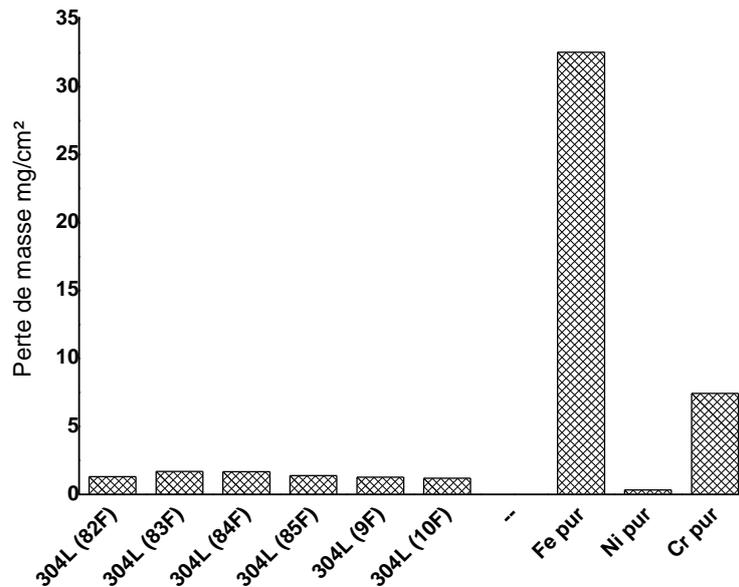


Figure D.5 Comparaison des masses perdues pour des métaux purs (Fe, Cr, Mo et Ni) et des aciers inoxydables 304L après essais potentiodynamiques dans une solution d'hydroxyde de sodium à 50%,  $T=80^{\circ}\text{C}$

D'une manière générale les échantillons de 304L ont une perte de masse du même ordre de grandeur (1,42 mg/cm<sup>2</sup> avec un écart type de 0,52). Le fer perd ~ 33 mg/cm<sup>2</sup> ce qui s'explique par les fortes intensités de sa courbe de polarisation. Le chrome est un métal actif lorsque sa couche protectrice est brisée, il est donc cohérent qu'il se dissolve jusqu'à perdre environ 9 mg/cm<sup>2</sup>. Le nickel est un élément noble et les intensités qu'il prend au cours de la rampe de potentiel sont au dessous de celles prises par le chrome et le fer, c'est pourquoi sa perte de masse est aussi minime.

Le nickel semble régir la vitesse de dissolution de l'alliage puisque la vitesse de dissolution du nickel pur est plus lente que celles du fer et du chrome purs. De plus c'est l'élément qui a la teneur la plus basse dans l'alliage.

Plusieurs aspects relatifs à la cinétique peuvent être mis en avant :

- tout d'abord le nickel et le fer ne se dissolvent que dans certaines gammes de potentiels ; pour des potentiels inférieurs, les deux métaux restent stables alors que pour des potentiels allant au delà de la zone de dissolution, il se forme des 'oxydes'.
- les courbes de polarisation du fer et du chrome font ressortir le décalage entre leur zone de dissolution, mettant en évidence la noblesse du nickel.
- les formes dissoutes du chrome sont stables sur un domaine plus étendu que le fer et le nickel. La couche passive de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> qui recouvre le chrome lui confère une certaine stabilité jusqu'à rupture de celle-ci. Cette couche protectrice n'est néanmoins pas assez efficace dans le cas de l'alliage, en effet le chrome n'est présent qu'à 18,5% dans celui-ci et il ne peut octroyer sa passivité à l'alliage de 304L.

#### D.4.2. Comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304L en milieu caustique, essai potentiocylique

Quel que soit la nature du mécanisme de corrosion, elle est associée à une rupture de la passivité. Il existe des expériences électrochimiques pour évaluer la sensibilité des matériaux à la corrosion dans un environnement déterminé : des essais potentiodynamiques cycliques et des mesures de résistance à la corrosion sont ici menés. L'étude du comportement à la corrosion et du pouvoir protecteur d'un alliage ou d'un métal pur ont été faites à l'aide de méthodes électrochimiques stationnaires (courbes et résistance de polarisation...).

Durant les essais de polarisation potentiodynamiques cycliques, la polarisation anodique appliquée est effectuée à vitesse de balayage constante afin d'obtenir des essais reproductibles. Le graphique de la figure ci-dessous est le résultat d'un essai potentiodynamique cyclique.

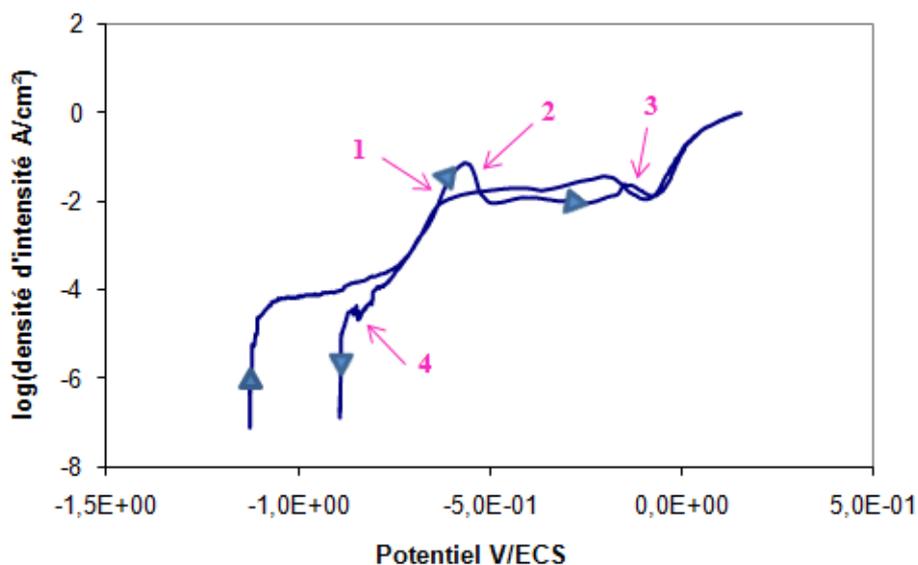


Figure D.6 Courbe de polarisation potentiodynamique cyclique d'un échantillon de 304L dans NaOH à 50%, 80°C

La courbe traduit le comportement de l'alliage, plusieurs aspects sont remarquables :

- le potentiel auquel le courant anodique augmente rapidement correspond au potentiel de rupture (à la passivité). Ce potentiel est de -0,6 V/ECS pour l'alliage 304L.
- le potentiel auquel la boucle de l'hystérésis se termine (lors de la phase retour) c'est-à-dire vers -0,9 V/ECS. Ce potentiel est parfois appelé potentiel de repassivation. Généralement, l'initiation de la corrosion se fait pour des potentiels supérieurs au potentiel de repassivation. En d'autres termes, le phénomène de repassivation s'effectue à des potentiels négatifs et seulement s'il y a eu initiation de la corrosion.

Plus le potentiel de repassivation est élevé, moins le phénomène de corrosion se développe. Dans le cas de l'acier inoxydable 304L dans un tel environnement, le potentiel de repassivation est 'bas', traduisant ainsi sa sensibilité à la corrosion. A savoir que la différence

entre les potentiels de rupture et de repassivation (id. 0,3 V) est parfois prise pour indiquer la résistance relative du matériau à la corrosion.

L'étude de la forme de la courbe de la figure D.6 met en évidence certains points comme :

- la valeur prise par le potentiel dès le début de l'essai, à savoir -1,1 V/ECS. Comme il a déjà été vu, cette valeur correspond au potentiel pris par le nickel pur dans ce même environnement.
- la courbe 'allée' de l'essai a déjà été expliquée précédemment, il s'agit donc de traduire la forme de la courbe dite 'retour' : l'observation de cette portion de courbe permet de conclure à une certaine non réversibilité de la réaction (pas de pic d'intensité dû à l'activité du matériau). A noter néanmoins un léger soulèvement de la courbe retour pour un potentiel d'environ -0,2 V/ECS

Les principaux points d'intérêt de la courbe sont numérotés et développés. Le point n°1 correspond à la dissolution du fer et du nickel de l'alliage. La dissolution du nickel se fait cependant plus lentement que celle du fer. La différence entre les pics d'activité du fer et du nickel est de  $\sim -100$  mV alors que les diagrammes de Pourbaix des deux éléments à pH 15 à 80°C, indiquent qu'elle devrait être de l'ordre de -250 mV. Le point n°2 traduit l'appauvrissement en fer sur la surface de l'alliage. Le point n°3 transcrit l'oxydation du nickel métallique en hydroxyde de nickel  $\text{Ni(OH)}_2$  et le point n°4, la réduction de  $\text{Ni(OH)}_2$  avant la réaction d'évolution de l'hydrogène.

La méthode de l'extrapolation de Tafel, dont la pente est de 33 mV/décade pour une densité d'intensité de 1,3 mA/cm<sup>2</sup>, donne une estimation du taux de corrosion d'approximativement 15 mm/an.

Ce principe est basé sur une détermination graphique dont l'axe des ordonnées est en échelle logarithmique, il faut donc être prudent dans l'utilisation et l'interprétation de ces résultats. Une méthode plus précise d'estimation de la vitesse de corrosion est la mesure de la résistance de polarisation. En effet la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion.

#### D.4.3. Mesure de la résistance de polarisation

Pour caractériser la qualité des surfaces, des mesures de résistance de polarisation sont réalisées à l'aide d'un montage expérimental classique à trois électrodes (cf. chapitre II). Le traitement électrochimique est réalisé dans une cellule en PTFE thermostatée chauffé à une température de 80°C +/- 1°C et ayant un volume de 3,5L.

La résistance de polarisation est en relation directe avec la cinétique de la réaction à l'électrode. Celle-ci se fera d'autant plus facilement que la résistance sera faible.

Le balayage est réalisé autour du potentiel au repos ( $\pm 10$  mV), avec une vitesse de balayage de 0,8 mV/s et avec un maintien préliminaire en potentiel libre. Le suivi de la résistance de polarisation en fonction du temps d'expérience est effectué pour l'alliage 304L et des métaux purs (platine et nickel).

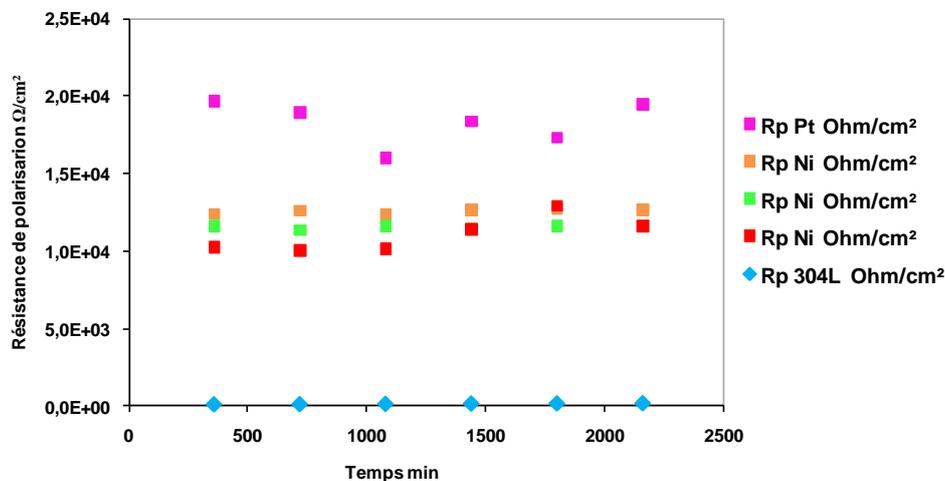


Figure D.7 Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion dans NaOH à 50%, 80°C pour des échantillons de platine, nickel pur et 304L

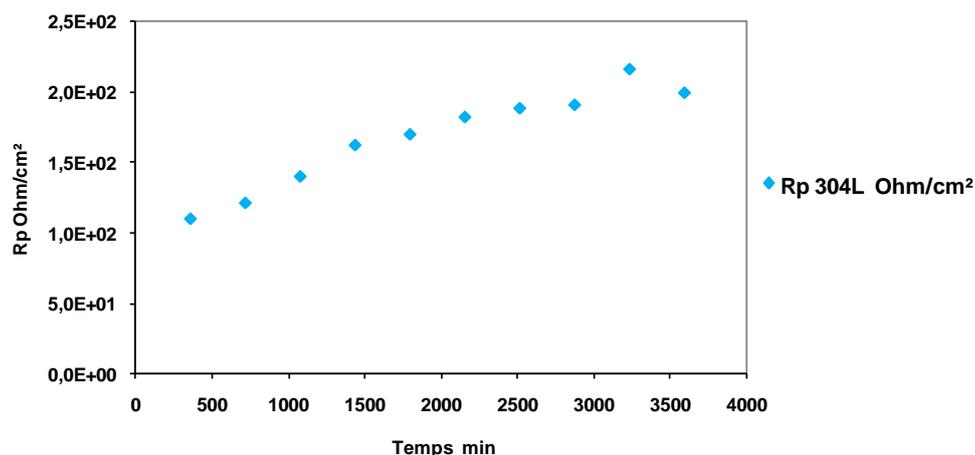


Figure D.8 Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion dans NaOH à 50%, 80°C pour de l'acier inoxydable 304L

Le platine est un métal noble et extrêmement résistant à la corrosion, c'est pourquoi il est pris comme métal de référence. Sa résistance de polarisation est la plus élevée :  $1,8 \cdot 10^4$  Ohm/cm<sup>2</sup>.

Rp Ni Ohm/cm <sup>2</sup>	1,17E+04
Rp 304L Ohm/cm <sup>2</sup>	1,48E+02
Rp Pt Ohm/cm <sup>2</sup>	1,83E+04

Des valeurs élevées de résistance de polarisation traduisent une bonne résistance à la corrosion : platine pur > nickel pur >> 304L (~ rapport de 100). L'agrandissement de la

courbe de l'alliage 304L permet le suivi de l'évolution de la résistance de polarisation. Cette dernière augmente dans le temps traduisant ainsi une amélioration du comportement à la corrosion et l'anoblissement de la surface de l'alliage. Suite aux essais et aux analyses menés à potentiel libre sur des temps d'expérience allant au-delà de 10h, on pourrait s'attendre à avoir une résistance de polarisation pour l'alliage 304L de l'ordre de grandeur de celle du nickel. Néanmoins l'établissement du cycle traduisant l'hystérésis due à la polarisation au niveau des électrodes, est responsable de la différence entre les valeurs des résistances de polarisation du nickel pur et de l'alliage. Les allers-retours autour du potentiel de corrosion libre ralentissent la cinétique de la réaction d'enrichissement en nickel sur la surface de l'alliage.

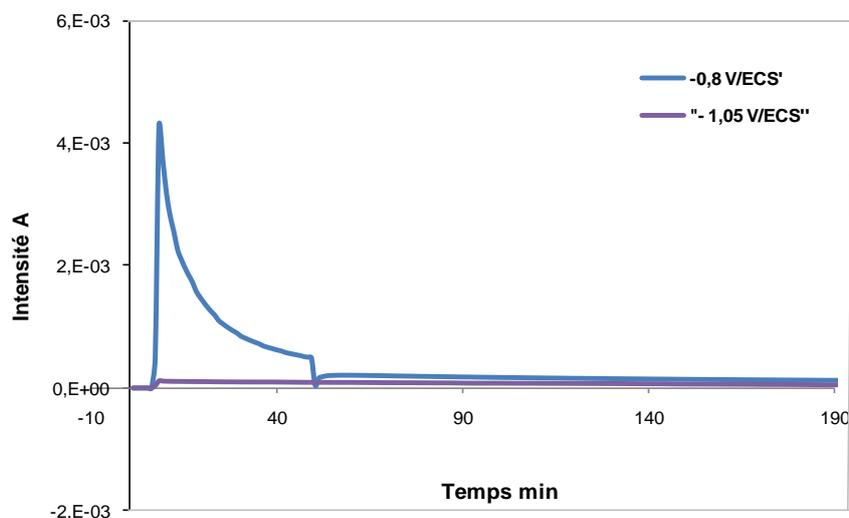
#### D.4.4. Essais potentiostatiques

Un essai potentiostatique consiste à appliquer un potentiel et à enregistrer la réponse du matériau : c'est-à-dire la densité de courant en fonction du temps. Le potentiel est imposé pendant un court laps de temps. Il existe deux cas de figure :

- si  $E < E_{\text{repassivation}}$  : on obtient un pic d'intensité qui en absence de potentiel retourne à zéro. Cela traduit une repassivation rapide.
- si  $E > E_{\text{repassivation}}$  : l'intensité augmente puis tend à retourner vers zéro en absence de potentiel. La surface tente de se repassiver mais est susceptible d'échouer.

Plus le potentiel appliqué est éloigné du potentiel de repassivation, plus le temps avant que l'intensité redevienne 'normale' augmente. Cette méthode est généralement utilisée dans la détermination du potentiel de corrosion libre d'un matériau mais elle possède de nombreux inconvénients : grand nombre d'échantillons, temps des essais etc.

Ce procédé est ici utilisé dans la confirmation des valeurs du potentiel de corrosion libre et de la résistance de polarisation précédemment trouvées.



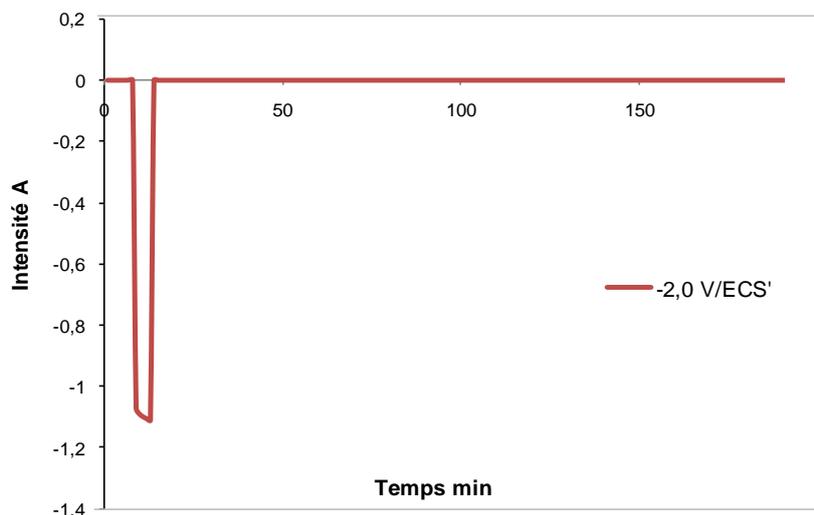


Figure D.9 Courbes potentiostatiques d'aciers 304L dans NaOH à 50%, 80°C, potentiel imposé à :-0,8, -1,05 et -2,0 V/ECS

En milieu cathodique, un courant d'oxydation est élevé. En effet, le potentiel appliqué correspond à une surtension anodique par rapport au potentiel d'abandon. Une décroissance rapide de celui-ci est enregistrée durant la première heure (courbe bleue), suivit d'une stabilisation. La densité de courant finale est très faible, de l'ordre de  $1,26 \cdot 10^{-7}$  A (courants de fuites). En milieu anodique, un courant de réduction est observé dû à l'application d'un potentiel inférieur au potentiel libre de l'acier 304L. Celui-ci correspond principalement à la réduction des espèces présentes en solution. Les valeurs finales relevées sont faibles, de l'ordre de  $1 \cdot 10^{-7}$  A (à E imposé = -2 V/ECS) et à ce potentiel l'alliage se repassive quasi instantanément.

La courbe potentiostatique à -1,05 V/ECS confirme la valeur du potentiel libre (puisque'on obtient une droite) et permet de vérifier la valeur de la résistance de polarisation obtenue précédemment.

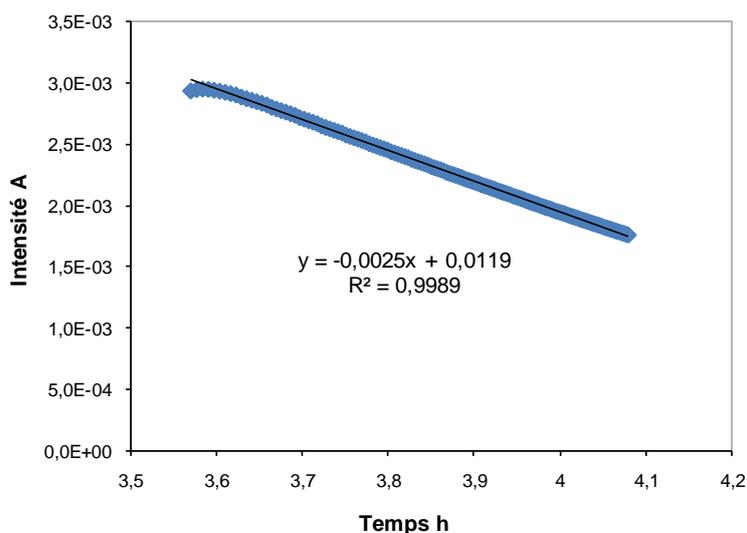


Figure D.10 Courbe potentiostatique d'aciers 304L dans NaOH à 50%, 80°C, potentiel imposé à 1,05 V/ECS

La droite est modélisée et définie par l'équation de la régression linéaire. La résistance de polarisation est le rapport entre les valeurs du potentiel et de l'intensité (coefficient directeur de la droite) sachant que le potentiel imposé est de  $-1,05$  V/ECS. La résistance de polarisation vaut alors  $420 \Omega$  soit  $165 \Omega/\text{cm}^2$ . La précédente méthode a fourni une valeur de résistance de polarisation de  $148 \Omega/\text{cm}^2$ . L'incertitude entre les mesures est de 10% mais les deux méthodes donnent des valeurs de résistance de polarisation proches.

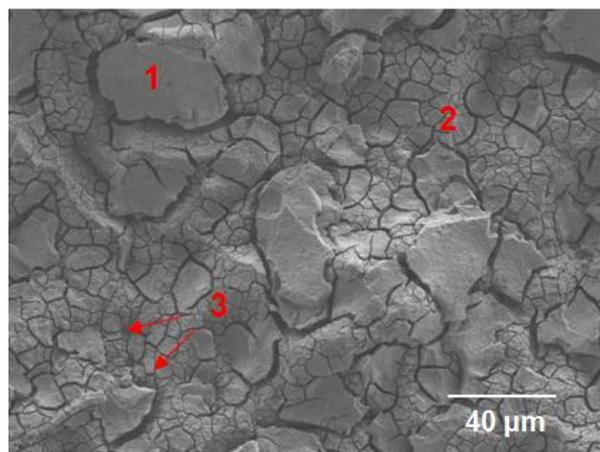
#### D.4.5. Analyses d'essai potentiostatique

Dans la littérature l'application et le maintien d'un potentiel supérieur au potentiel de corrosion libre d'un matériau, est un moyen pour forcer la formation d'une couche déalliée. Cette méthode est appliquée à l'alliage 304L à un potentiel de  $-0,2\text{V}/\text{ECS}$ . Après 72h d'essai à potentiel imposé, l'alliage 304L-103F est pesé, observé et analysé.

Après l'essai, l'alliage est rincé à l'eau distillé et passé aux ultra-sons. Les mesures de perte de masse indiquent que l'échantillon a perdu  $27,019 \text{ mg}/2,54 \text{ cm}^2$  soit une épaisseur de  $\sim 14 \mu\text{m}$ . La surface est photographiée puis observée au microscope. Un examen rapide de la surface permet d'affirmer que celle-ci est oxydée.



*Figure D.11 Photographie de l'échantillon 103F après son émergence de la solution caustique*



*Figure D.12 Photographie MEB de l'échantillon 103F après son émergence de la solution caustique*

La surface peut être décomposée en 3 zones bien distinctes :

- 1- morceaux de  $\approx 50 \mu\text{m}$  en surface,
- 2- sous la couche n°1, morceaux d'alliage de 5 à 10  $\mu\text{m}$ ,
- 3- couche visible à l'interface des fissures de la zone 2.

Suite à cette observation, des analyses EDX sont effectuées sur les trois zones précédemment citées, en prenant ou pas en compte l'oxygène pour l'analyse qualitative.

Zone	1	1	2	2	3	3
Element	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%	Wt%
Cr	4,98	2,03	13,21	6,62	17,24	13,69
Fe	49,06	19,53	50,00	29,79	64,42	59,34
Ni	45,96	20,53	36,79	26,81	18,34	17,89
O	-	57,91	-	36,79	-	9,08

Les résultats EDX renseignent sur la présence d'oxydes métalliques sur la surface de l'échantillon. L'oxygène forme un gradient de concentration : sa quantité diminue en profondeur. Le pourcentage de nickel voit aussi sa teneur diminuer en profondeur, néanmoins celle-ci reste jusqu'à 5 fois supérieure à sa proportion initiale. Il semble pertinent de réaliser une cartographie des éléments sur la surface de l'alliage.

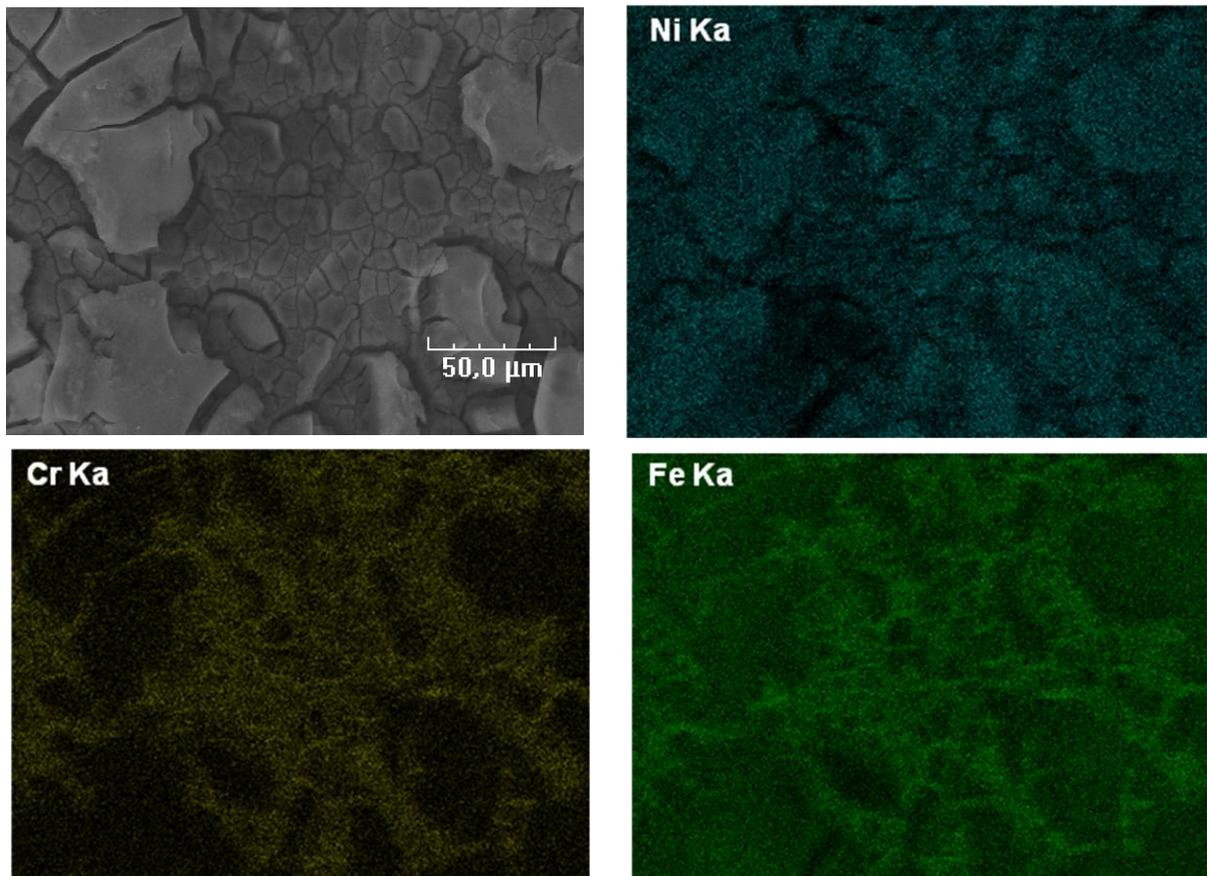
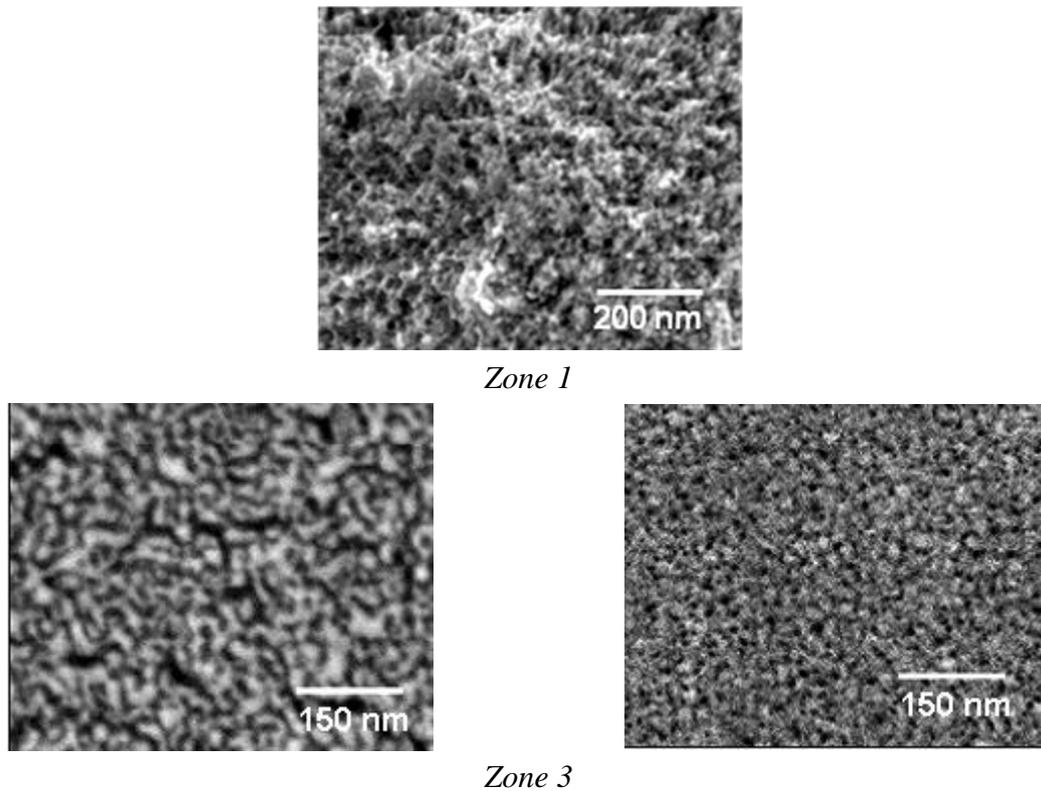


Figure D.13 Cartographie des éléments fer, chrome et nickel sur la surface de l'échantillon 103F resté 72h immergé dans le milieu caustique et porté à un potentiel de -0,2 V/ECS

La zone 1, composée de morceaux de 50  $\mu\text{m}$  de largeur, est principalement composée de nickel. Les différentes zones sont ensuite étudiées au MEB-ZEISS qui permet une observation plus minutieuse et avec une meilleure résolution.



*Figure D.14 Observation des surfaces de l'alliage à l'échelle nanométrique*

Quelque soit la zone observée, la morphologie et la structure des surfaces sont différentes :

- zone 1: structure spongieuse de plusieurs centaines de nm d'épaisseur,
- zone 2: structure poreuse (diamètre porosités  $> 10$  nm) d'épaisseur  $\approx 100$  nm
- zone 3: nanoporosités

L'application d'un potentiel a permis la formation d'une couche déalliée enrichie en nickel.

Que le mode de formation soit imposé ou à potentiel libre, la couche déalliée est riche en nickel. Cependant sa présence n'est pas vérifiée sur tout l'alliage : en effet des mesures ont montrées un appauvrissement en nickel sur certaines zones. La couche de nickel métallique est discontinue (enrichissement localisé) : due soit à l'agglomération des atomes de nickel sur la surface lors de leur déposition, soit au décollement-arrachement des morceaux de cette couche lors du nettoyage de la surface.

La différence entre l'épaisseur théorique de nickel sur la surface et l'épaisseur mesurée expérimentalement, indique que les hypothèses émises pour calculer l'épaisseur de nickel théorique sont fausses. La corrélation entre les courbes théorique et expérimentale est établie lorsque sont pris en compte la porosité de la couche et la discontinuité de la couche enrichie en nickel métallique. Par contre ce modèle ne prend pas en compte la quantité de nickel trouvée dans la solution d'hydroxyde de sodium et dans l'eau de rinçage par ICP-AES.

- [D.1] J.R. Selman et C.W. Tobias, J. Electroanal.Chem. 65, 67, 1975
- [D.2] H. P. Landolt, Traité des matériaux, Vol.12, « *Corrosion et chimie de surface des métaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.
- [D.3] Z.L. Coull et R.C. Newman, “*Selective dissolution and oxidation zones in Ni-Cr-Fe space and their relationship to stress corrosion cracking*”, NACE, 07-487, 2007 et J. Deakin, Z. Dong, B. Lynch, R.C. Newman, “*Dealloying of type 316 stainless steel in hot, concentrated sodium hydroxide solution*”, Corros. Sci. 46, p. 2117, 2004
- [D.4] G. Santarini et J.Y Boos, « *Aspects électrochimiques et cristallographiques de la corrosion des aciers inoxydables dans des solutions de soude concentrées et chaudes* », Communication présentée aux 15<sup>ème</sup> journées des Aciers Spéciaux, Saint-Etienne, 13-14 mai 1976
- [D.5] T. Cassagnes, J-C Gagnepain, M. Verneau et M. Barteri, « *Corrosion of stainless steels in caustic media* », 1997
- [D.6] J.H. Zheng, W.F. Bogaerts, “*Transpassive chromium dissolution- Interaction with stress corrosion cracking of austenitic stainless steel in caustic solution*”, Corrosion, 1993
- [D.7] M. Pourbaix, “*Atlas d’équilibres électrochimiques à 25°C*”, 1963
- [D.8] A.K. Agarwal, K.G. Sheth, K. Poteet, R.W. Staehle, J. Electrochem. Soc., 119, 1637, 1972
- [D.9] DA. Wensley, RS. Charlton, “*Corrosion studies in kraft white liquor: Potentiostatic polarization of mild steel in caustic solutions containing sulfur species*” Corrosion, Volume 36, pp. 385-389, 1980

## Annexe E - Résultats et Interprétation des essais réalisés sur l'alliage austénoferritique 2202 en milieu caustique à potentiel imposé

Cette partie met en lumière bon nombre de méthodes couramment utilisées en électrochimie pour suivre l'évolution d'une surface. Un bref examen de la thermodynamique et des aspects cinétiques des réactions électrochimiques qui décrivent les processus de corrosion est réalisé.

L'ensemble des essais réalisés à potentiel imposé est répertorié dans un tableau. Les expériences se déroulent toujours dans une solution d'hydroxyde de sodium à 19M (50% en poids) et les paramètres modifiés sont précisés.

### E.1. Essais à potentiel imposé

Les essais potentiodynamiques ont pour objectifs de suivre l'évolution de la surface de l'alliage en contact avec la solution puis d'en déterminer le potentiel et l'intensité de corrosion ainsi que la cinétique de réaction.

Nom de l'échantillon	Temps immersion	Type d'essai	Température °C	Surface cm <sup>2</sup>	Usinage TL, TC ou L
4I-b	1h45	E imposé	80	11,3	TL
4I	1h45	E imposé	80	11,3	TC
4I	1h45	E imposé	80	11,3	L
6I-a	-	Rp	80	11,3	L
6I-b	-	E imposé	80	11,3	L
6I-d	3h	E imposé	80	11,3	L
2202-1	1h45	E imposé	80	2,54	L
2202-1	1h45	E imposé	80	2,54	TL
2202-2	1h45	E imposé	80	2,54	L
2202-2	1h45	E imposé	80	2,54	TL
2202-3	2h40	E imposé	80	2,54	L

*Tableau E.1 Récapitulatif des expériences réalisées sur les aciers duplex 2202 à potentiel imposé*

Nom de l'échantillon	Temps immersion	Type d'essai	Intervalle potentiel V	Pas de potentiel mV/min	Usinage TL, TC ou L
4I-b	1h45	Cycle	-1,4 à 0,4	17	TL
4I	1h45	Cycle	-1,4 à 0,4	17	TC
4I	1h45	Cycle	-1,4 à 0,4	17	L
6I-a	-	Rp logiciel	+/- 50mV	20	L
6I-b	-	Rp cycle	-1,1 à -0,4	20	L
6I-d	3h	Cycle	-1,2 à 0,4 0,4 à -1,2	20	L

2202-1	1h45	Cycle	-1,5 à 0,3	17	L
2202-1	1h45	Cycle	-1,5 à 0,3	17	TL
2202-2	1h45	Cycle	-1,5 à 0,3	17	L
2202-2	1h45	Cycle	-1,5 à 0,3	17	TL
2202-3	2h40	Cycle	-1,2 à 0,4	20	L

*Tableau E.2 Paramètres expérimentaux des essais sur les aciers duplex 2202 à potentiel imposé*

Les premiers essais réalisés à potentiel imposé ont pour objectif de connaître la résistance à la corrosion des aciers duplex 2202 dans le milieu NaOH à 19M et de la comparer à un matériau référence (le platine). Les mesures de  $R_p$  sont réalisées avec deux méthodes différentes.

## E.2. Mesure de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation se fait dans le même milieu caustique que les essais à potentiel libre à ceci près que la solution est changée plus régulièrement car la dissolution est accélérée. Le dispositif expérimental est décrit dans le chapitre précédent paragraphe III.4.2.2. Deux méthodes sont utilisées dans la détermination de la résistance de polarisation : la première méthode consiste à utiliser une des fonctionnalités du logiciel Volta Master 1, la deuxième méthode est manuelle.

### E.2.1. Méthode 1 : Volta master 1

Comme il a été vu plus haut le système d'acquisition électrochimique est Voltalab 21. Ce système d'exploitation permet de programmer et d'enregistrer les données d'une expérience après sa création et sa programmation. Il existe des séquences de méthodes préprogrammées : une d'elles est la mesure de la résistance de polarisation en fonction du temps.

Des données initiales sont à rentrer avant le début de l'expérience :

- la vitesse de balayage (mV/min),
- l'amplitude (+/- 'amplitude' par rapport à E libre),
- le nombre de cycle à effectuer (nombre de points sur la courbe) : 16 cycles,
- le temps d'attente entre cycles (période durant laquelle le système est abandonné au potentiel libre entre deux cycles de balayage).

Une fois l'ensemble de ces données chargées, l'expérience est lancée et l'écran indique le potentiel imposé et le courant mesuré. Dès le premier cycle effectué, la courbe de la résistance de polarisation en fonction du temps est affichée. Entre deux cycles un décompte de l'attente au potentiel libre est affiché.

Pour la mesure de la résistance de polarisation  $R_p$ , le balayage de potentiel se fait autour du potentiel au repos ( $\pm 50$  mV), avec une vitesse de balayage de 0,3 mV/s, un maintien

préliminaire en potentiel libre est réalisé (1 heure est le temps nécessaire à la stabilisation de l'alliage dans la solution) et le temps d'attente entre chaque cycle est de 1 heure.

Temps min	Rp Pt Ohm/cm <sup>2</sup>	Rp Ni Ohm/cm <sup>2</sup>	Rp Ni Ohm/cm <sup>2</sup>	Rp Ni Ohm/cm <sup>2</sup>	Rp 2202 Ohm/cm <sup>2</sup>
360	1,97E+04	1,24E+04	1,16E+04	1,02E+04	8,54E+03
720	1,90E+04	1,26E+04	1,13E+04	1,00E+04	8,30E+03
1080	1,60E+04	1,23E+04	1,16E+04	1,01E+04	8,78E+03
1440	1,84E+04	1,26E+04	1,14E+04	1,14E+04	9,15E+03
1800	1,73E+04	1,27E+04	1,16E+04	1,29E+04	9,30E+03
2160	1,95E+04	1,27E+04	-	1,16E+04	1,00E+04

Tableau E.3 Résultats des résistances de polarisation sur un acier duplex 2202, de 3 échantillons de Ni et 1 de Pt en environnement caustique concentré et porté à 80°C

La figure ci-dessous montre l'évolution des résistances de polarisation de l'acier duplex 2202, du nickel et du platine en fonction du temps d'exposition à NaOH à 50%, 80°C.

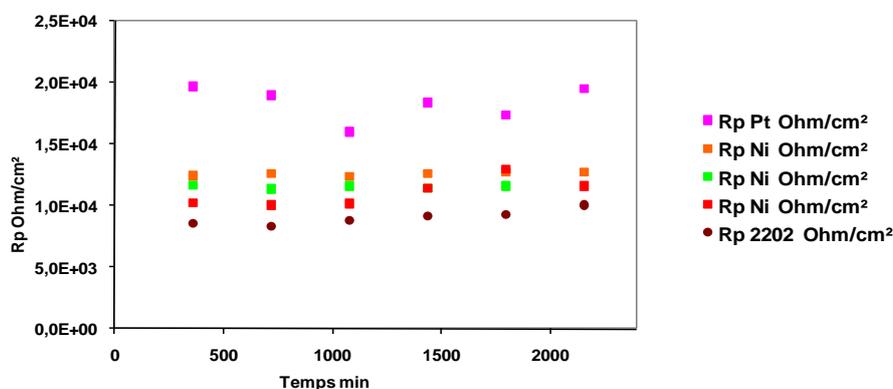


Figure E.1 Résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion dans NaOH à 50% à 80°C pour des échantillons de platine, nickel pur et duplex 2202

Tous les points ne sont pas représentés sur le graphique. Le platine et le nickel ont des résistances de polarisation élevées, de même que l'alliage 2202. L'ensemble des valeurs moyennes des résistances de polarisation est indiqué ci-dessous.

Rp Ni Ω/cm <sup>2</sup>	1,17E+04
Rp 2202 Ω/cm <sup>2</sup>	9,02E+03
Rp Pt Ω/cm <sup>2</sup>	1,83E+04

Des valeurs élevées de résistance de polarisation traduisent une bonne résistance à la corrosion : platine pur > nickel pur > duplex 2202. Les points du graphique de l'alliage 2202 semblent augmenter dans le temps traduisant ainsi sa résistance à la corrosion et son anoblissement en surface.

## E.2.2. Méthode 2 : Balayage cyclique

La seconde méthode consiste à effectuer un balayage de potentiel autour du potentiel libre de l'alliage puis de prendre chaque cycle un à un et d'en déterminer le coefficient directeur des droites de Tafel : c'est la méthode d'extrapolation de Tafel permettant l'accès au potentiel et à l'intensité de corrosion. Les figures suivantes décrivent la méthode en détail mais pour un seul cycle (n° 12), l'ensemble des résultats suivront et seront résumés dans un tableau. Cette méthode donne un ordre de grandeur de la résistance de polarisation cependant elle reste difficile à mettre en œuvre à cause des incertitudes au niveau de la détermination des coefficients de Tafel. De plus le passage de la densité d'intensité en échelle logarithmique les accentue.

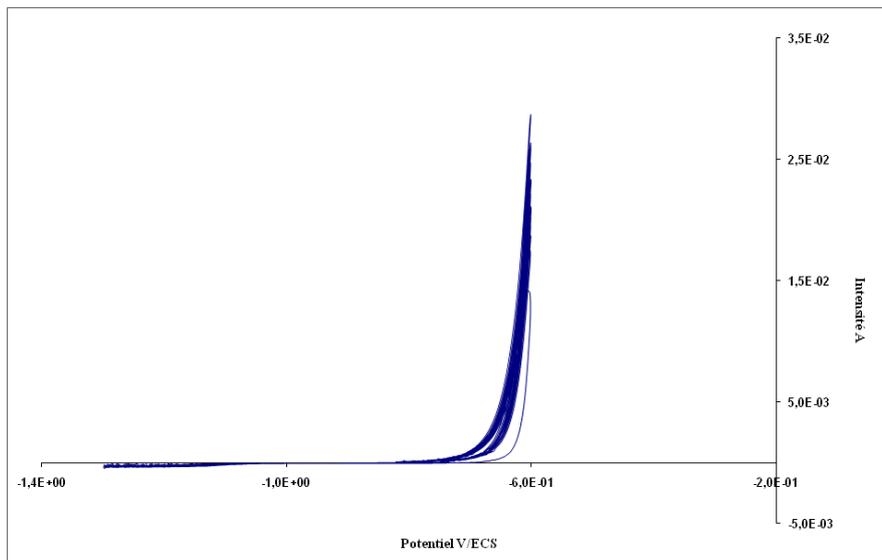


Figure E.2 Détermination manuelle de la résistance de polarisation par balayage sur 15 cycles pour alliage duplex 2202 dans NaOH à 50%, 80°C

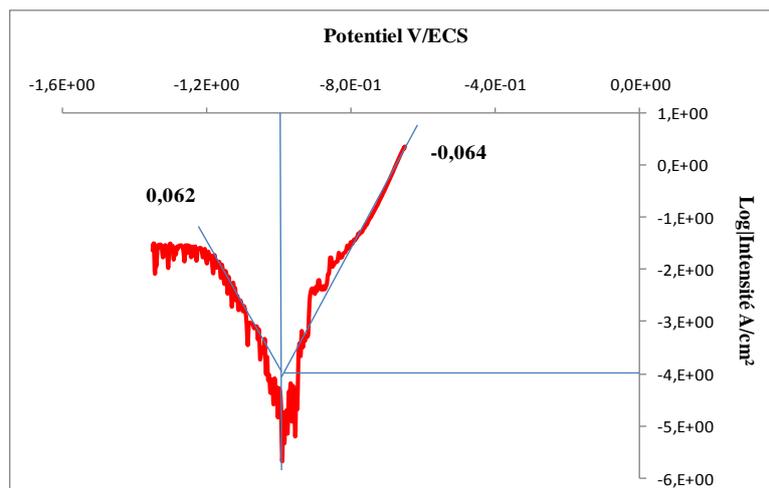


Figure E.3 Détermination manuelle des coefficients de Tafel et de la densité d'intensité pour un alliage duplex 2202 dans NaOH à 50%, 80°C (12<sup>ème</sup> cycle)

L'application de la formule de Stern et Geary permet, à partir des coefficients de Tafel et de la valeur de la densité d'intensité, d'avoir accès à la résistance de polarisation :

$$I_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c) R_p} = \frac{B}{R_p}$$

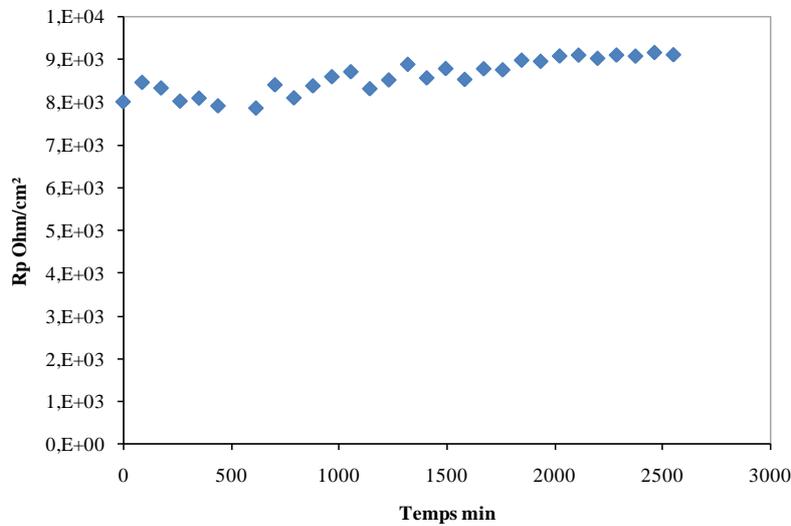


Figure E.4 Evolution de la résistance de polarisation en fonction du temps pour un alliage duplex 2202 dans NaOH à 50%, 80°C

Bien que cette méthode soit entachée d'incertitudes, elle donne une valeur moyenne de la résistance de polarisation proche de la première méthode : Rp moyenne (1<sup>ère</sup> méthode) = 9,02E+03 Ω/cm<sup>2</sup> et Rp moyenne (2<sup>nde</sup> méthode) = 8,61E+03 Ω/cm<sup>2</sup> soit 5% d'écart. Concernant la forme de la courbe, celle-ci tend à augmenter dans le temps traduisant de nouveau une meilleure résistance à la corrosion de la part de l'alliage duplex. Cette résistance peut s'expliquer par l'anoblissement en nickel sur la surface comme l'ont montrées les analyses EDX et DRX.

### E.3. Courbe de polarisation des aciers duplex 2202

Pour comprendre le mécanisme de dissolution et d'enrichissement en nickel de la surface des aciers duplex durant leur immersion dans l'hydroxyde de sodium à 19 mol/L à 80°C, des mesures à potentiel imposé sont effectuées. Ainsi des essais potentiodynamiques simples et cycliques vont permettre d'appréhender les mécanismes en jeu. Les courbes de polarisation des aciers duplex sont confrontées à celles de métaux purs et comparées entre elles afin de souligner l'importance de l'usinage.

#### E.3.1. Influence de l'usinage

Les paramètres expérimentaux liés aux courbes potentiodynamiques simples sont résumés précédemment. Dans un premier temps les courbes potentiostatiques de trois aciers duplex sont comparés, leur unique différence réside dans le sens d'usinage: TL, TC et L.

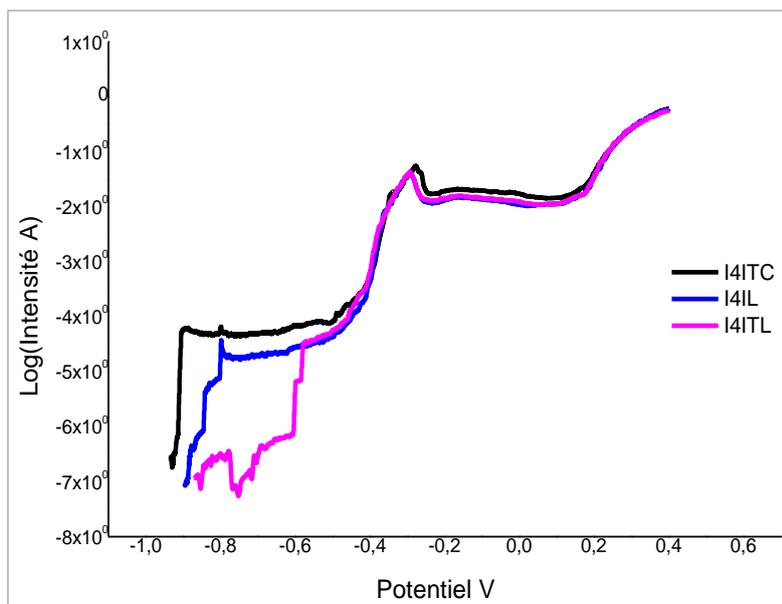


Figure E.5 Courbes de polarisation de trois alliages duplex 2202 (NaOH à 50%, 80°C)  
 Importance de la mise en forme

Les courbes de polarisation ont une forme similaire sur une plage de potentiel allant de -0,6 à 0,4 V : en particulier le pic d'activité est le même pour les trois échantillons. Sur la plage de potentiel allant de -0,95 à -0,6 V, les courbes ont un comportement différent. Les potentiels de corrosion des trois échantillons sont du même ordre de grandeur à +/- 50 mV près. Les réactions mises en cause sur cette gamme de potentiel sont la dissolution du fer et du nickel mais avec une vitesse moindre pour le nickel.

Des mesures de perte de masse ont été faites sur cinq échantillons duplex et comparées aux pertes de masse de métaux purs dans les mêmes conditions d'expérience.

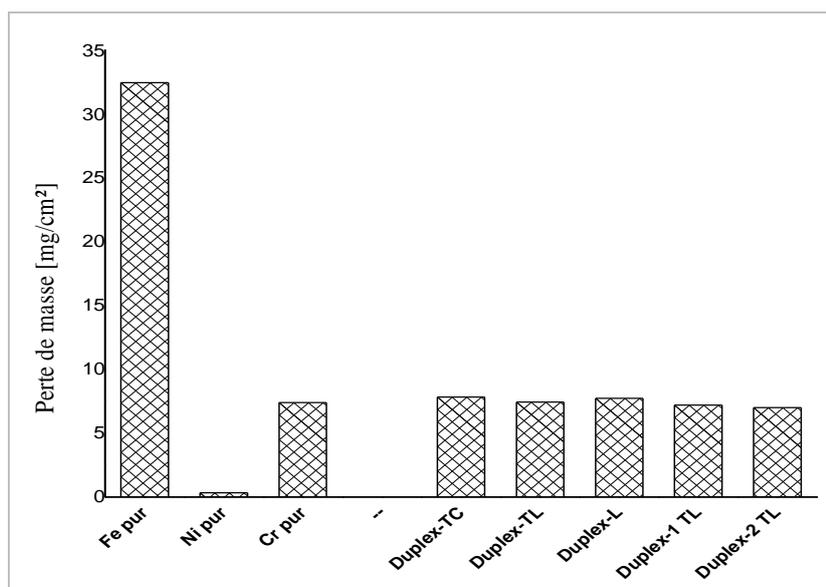


Figure E.6 Comparaison entre les pertes de masse d'alliage duplex et de métaux purs dans NaOH à 50%, 80°C (Conditions expérimentales similaires)

Les pertes de masse des alliages 2202 sont semblables, de l'ordre de 7 mg/cm<sup>2</sup>. En conditions similaires, les alliages duplex perdent plus de masse que les alliages austénitiques 304L. La teneur élevée en fer et basse en nickel du duplex est responsable de la perte de masse élevée de l'alliage 2202 en polarisation imposée. La complexité du mécanisme réside dans la faible perte de matière de l'alliage 2202 à potentiel libre.

### E.3.2. Polarisation simple

La courbe de polarisation suivante permet de spécifier différentes zones :

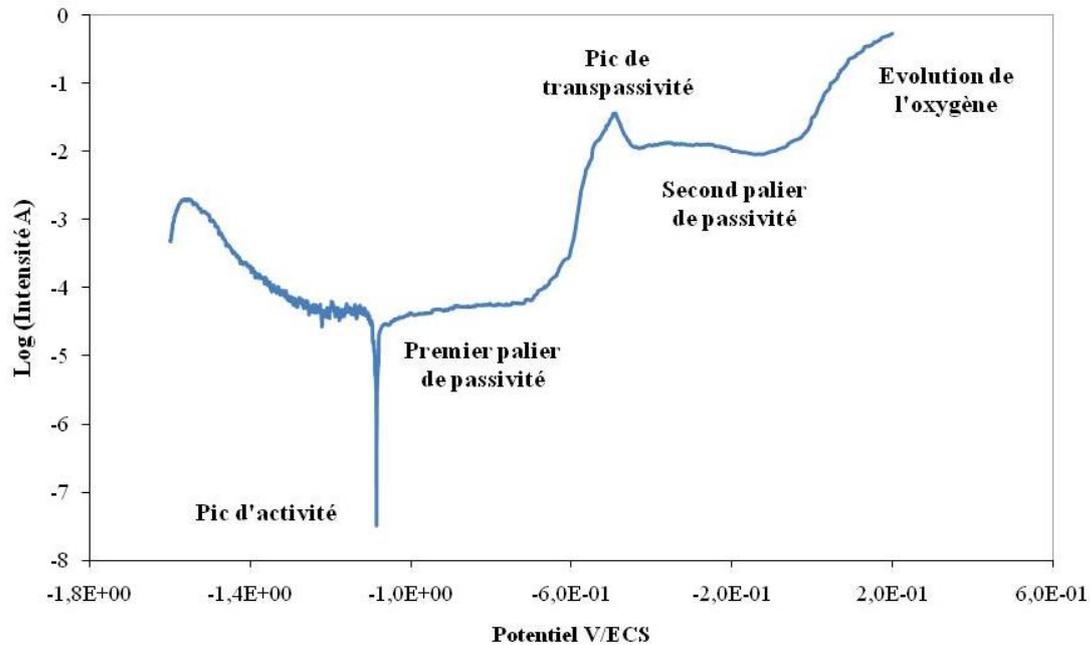


Figure E.7 Courbe de polarisation de l'alliage duplex 2202-1 (L)  
NaOH à 50%, 80°C

Ces zones de corrosion prennent leur sens lorsque la courbe potentiodynamique de l'alliage duplex 2202 est comparée à celle des métaux purs qui le composent. La description des courbes de polarisation des principaux éléments métalliques de l'alliage 2202 peut expliquer son comportement dans le milieu caustique.

#### E.3.2.1. Polarisation des éléments purs composant l'acier duplex 2202

Les éléments d'alliage jouent un rôle clé dans le comportement électrochimique des aciers inoxydables. Selon les propriétés électrochimiques des éléments d'alliage dans un environnement particulier, l'alliage duplex peut subir une passivation ou une corrosion active. Le comportement à la polarisation anodique des éléments d'alliage (Fe, Cr et Ni) du duplex a été comparé à celui de l'alliage 2202 dans une solution caustique à 80 °C.

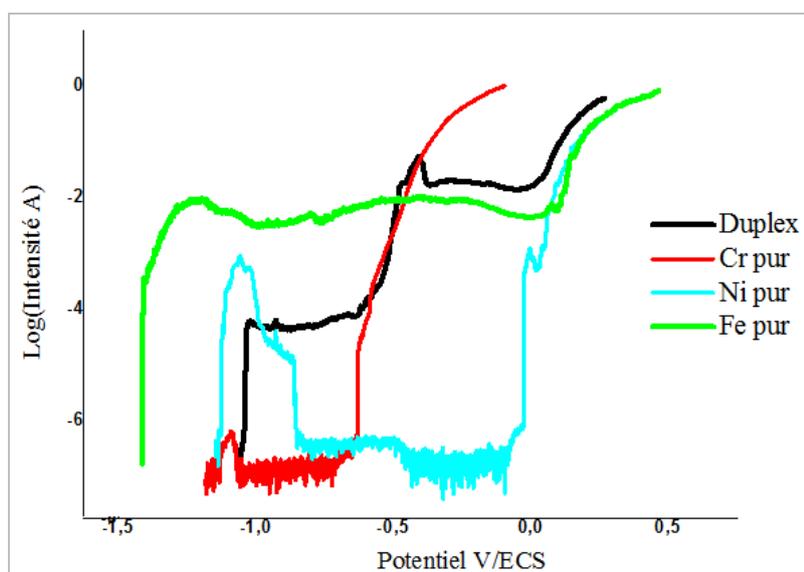


Figure E.8 Courbes de polarisation de l'alliage duplex 2202-2 (L) et de métaux purs Fe, Cr et Ni dans NaOH à 50%, 80°C

Le potentiel de corrosion du fer pur dans la solution d'hydroxyde de sodium à 80°C est de -1,28 V/ECS. D'après le diagramme potentiel – pH du système Fe-H<sub>2</sub>O, le potentiel de corrosion du fer à pH 15 se situe dans la région Fe/HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Une augmentation du potentiel entraîne un fort accroissement de la densité de courant traduisant l'activité du métal suivi par une zone de passivité. Une augmentation de la densité de courant à des potentiels allant au-delà du potentiel de corrosion correspond à la dissolution active du fer en ions dihypoferrites (Fe/HFeO<sub>2</sub><sup>-</sup>). Le diagramme de Pourbaix du fer indique que les phases stables, avant le pic de transition, sont Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Fe(OH)<sub>2</sub>) et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fe(OH)<sub>3</sub>). La passivité observée sur la courbe, après le pic de transition, est due à la transformation des ions Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en ions Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Au-delà de cette zone de potentiel, l'augmentation de la densité de courant correspond à l'évolution de l'oxygène. Ce comportement du fer pur dans un tel milieu à 90°C est reporté par Agarwal et al en 1972 [Réf. E.1].

Le Ni a une plus faible densité de courant que le fer et ce, quelque soit le potentiel. Selon le diagramme potentiel – pH du nickel, le potentiel relatif au pic de courant du nickel se situe dans la zone définie par Ni/NiO<sub>2</sub> [Réf. E.2] et les études réalisées par Agarwal et al confirment ce comportement [Réf. E.1]. Ce pic d'activité est suivi par une diminution de la densité de courant de Ni jusqu'à atteindre une zone de passivation. Ni(OH)<sub>2</sub> se forme vers -0,85 V/ECS et passive le métal jusqu'au potentiel de dégagement l'oxygène (potentiel associé à une forte augmentation du courant anodique). Vers un potentiel de -0,5 V/ECS, l'intensité du nickel subit de fortes variations dues à la réaction d'oxydation du Ni<sup>II</sup> en Ni<sup>III</sup>. L'observation de la réaction n'est pas immédiate du fait de la vitesse de balayage appliquée.

Le chrome subit une oxydation, par rupture du film passif Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui se traduit par la formation de CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (Cr<sup>IV</sup>) vers -0,55 V/ECS. Ce potentiel marque une dissolution très importante et brutale de part l'amplitude et les valeurs prise par l'intensité. Cette forte

augmentation du courant anodique est aussi probablement due à la transformation des ions  $\text{CrO}_4^{2-}$  en  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Zheng et Bogaerts ont interprété le comportement du chrome dans ce milieu de manière analogue [Réf. E.3]. Les premiers instants de chacune des courbes correspondent à un dégagement de dihydrogène.

Les courbes de polarisation des métaux purs Fe, Ni et Cr ont été comparées à celui de l'alliage 2202 afin de comprendre le rôle de chaque élément d'alliage dans la corrosion et la passivation de l'alliage 2202.

#### E.3.2.2. Polarisation de l'alliage 2202

La passivité de la zone comprise entre le potentiel de corrosion libre de l'alliage duplex et le potentiel de transpassivité, est assurée par le chrome. La teneur élevée en chrome de l'alliage confère une plus grande stabilité à son film d'oxyde de chrome protecteur, c'est pourquoi les valeurs d'intensité sont peu élevées. Dans cette zone de potentiel, le fer a une dissolution active et le nickel tend lui aussi à se dissoudre. Cet effet combiné du fer et du nickel se manifeste par l'existence d'un pic d'activité.

Au-delà du potentiel de transpassivité, le courant augmente rapidement. Cette augmentation de l'intensité correspond à la dissolution transpassive du chrome en ions  $\text{CrO}_4^{2-}$ . La seconde zone de passivité de l'alliage concorde avec celles du fer et du nickel purs (formations d'hydroxydes métalliques). Puis une augmentation de potentiel entraîne un dégagement d'oxygène combiné à un accroissement important de l'intensité.

L'alliage duplex a un comportement intermédiaire entre un alliage ferritique et austénitique. Sa teneur élevée en chrome lui assure une certaine stabilité jusqu'au potentiel de transpassivité. D'une manière générale, le chrome et le nickel confère à l'alliage leur protection alors que le fer lui est préjudiciable. La combinaison des éléments d'alliage entre eux est un paramètre à considérer. L'étude de la courbe de l'alliage 2202 ne suffit pas à expliquer son comportement à la corrosion caustique. La structure duplex de l'alliage peut entraîner un effet de couplage électrochimique qui se traduit par la dissolution préférentielle de l'une des deux phases. Les précédentes observations ainsi que la littérature indiquent que l'alliage se corrode en dissolvant préférentiellement la phase austénitique. L'ensemble de ces informations permet d'expliquer le taux de corrosion élevé des aciers duplex en milieu désaéré. La comparaison entre les valeurs de pertes de masse des métaux purs et d'alliages 2202, en conditions expérimentales identiques, met en avant la dissolution massive du fer et, dans une moindre mesure, du chrome. Or l'alliage 2202 a une teneur élevée en chrome qui, au-delà du potentiel de transpassivité, devient nuisible à l'alliage. Le fer et le nickel, en conditions très oxydantes, concèdent à l'alliage leur protection (à des potentiels supérieurs au potentiel de transpassivité le chrome passe du degré III au degré IV).

Trois domaines de potentiel se distinguent : la première zone de potentiel comprend les pics d'activité du fer et du nickel, la seconde correspond à la première zone de passivité et la

dernière représente le second intervalle de passivité qui commence après le potentiel de transpassivité. Le premier intervalle de potentiel place l'expérience en conditions désaérées contrairement au dernier intervalle qui permet de se situer en conditions extrêmement oxydantes.

Les courbes de polarisation effectuées sur les principaux éléments de l'alliage 2202 permettent de conclure qu'à bas potentiel, la protection de l'alliage est assurée par le chrome et le nickel alors qu'à potentiel élevé, elle est assurée par le nickel et le fer. Les domaines de sensibilité de l'alliage 2202 se situent au niveau du potentiel de transpassivité ainsi qu'au niveau de la première zone de passivité.

### E.3.3. Polarisation cyclique

La polarisation cyclique consiste à effectuer un balayage du potentiel de corrosion jusqu'à une certaine valeur d'intensité appelée sommet de densité de courant puis d'inverser le sens de balayage jusqu'à inverser la polarité. La vitesse de balayage choisie se situe entre 0.1 et 1 mV/s (Faire varier la vitesse de balayage revient à explorer différentes zones tout en restant loin d'un état stationnaire même pour des faibles vitesses).

La courbe est généralement analysée en termes de potentiel de rupture et de repassivation.

Il existe trois zones importantes à considérer lors de l'interprétation des courbes de polarisation cyclique, ces domaines de potentiels sont délimités pour le cycle de l'alliage 2202 :

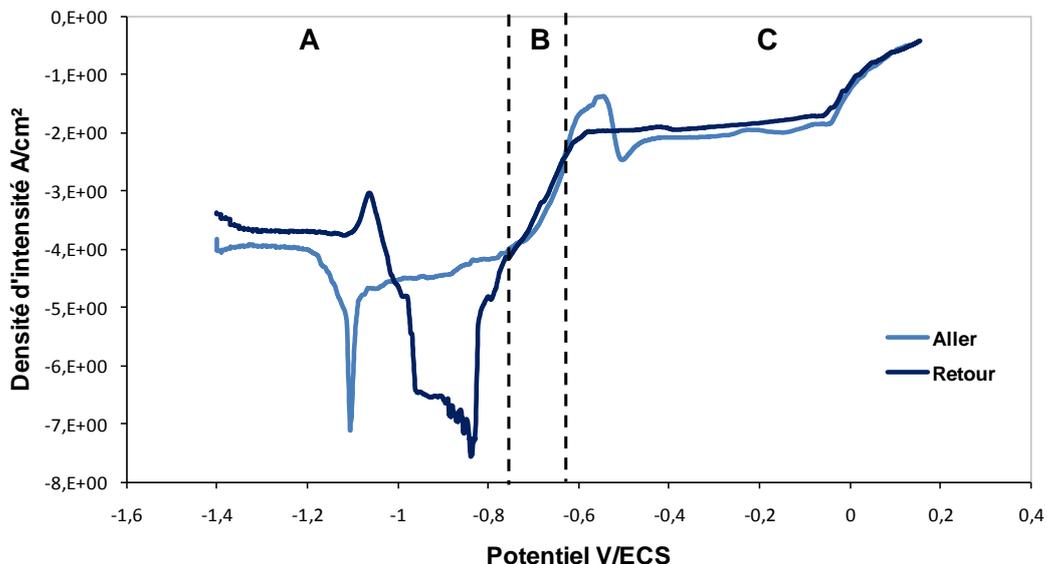


Figure E.9 Spécification des domaines de potentiel de la courbe de polarisation cyclique de l'alliage duplex 6I-d L dans NaOH à 50%, 80°C

La zone A correspond à l'adsorption des protons ( $i < 0$ ) et la désorption de l'hydrogène ( $i > 0$ ), la zone B représente la double couche capacitive et la zone C correspond à la formation

d'oxydes ou/et d'hydroxydes de fer, chrome et nickel par augmentation du potentiel vers des valeurs positives et à leur réduction dans le cas contraire.

L'inversion des courbes aller et retour de la zone A et C traduit un anoblissement de la surface.

La voltammétrie cyclique est aussi une méthode de mesure de la surface active. Une modification des valeurs d'intensité de courant dans les domaines A et C signifie soit une diminution de la surface active si ces valeurs diminuent, soit une augmentation de la surface active dans le cas inverse. Une invariance des valeurs de densité de courant capacitif de la double couche indique une absence de perte de charge de l'électrode vers l'électrolyte. Lors de la mesure de la surface active, il est nécessaire de tenir compte de la double couche (zone B). Cette contribution capacitive est due à la charge d'une double couche à l'interface électrode/solution.

La superposition de courbes de polarisation cyclique est un bon indicateur de l'évolution de la surface active. Ainsi la comparaison entre les cycles d'un échantillon duplex permet de suivre les modifications de surface en contact avec l'électrolyte. Une augmentation des valeurs de densité d'intensité au niveau de la zone A exprime un accroissement de la surface active et dans notre cas, prouverai l'existence de porosités. Cette méthode d'analyse / d'observation est couramment utilisée dans les études traitant de la catalyse.

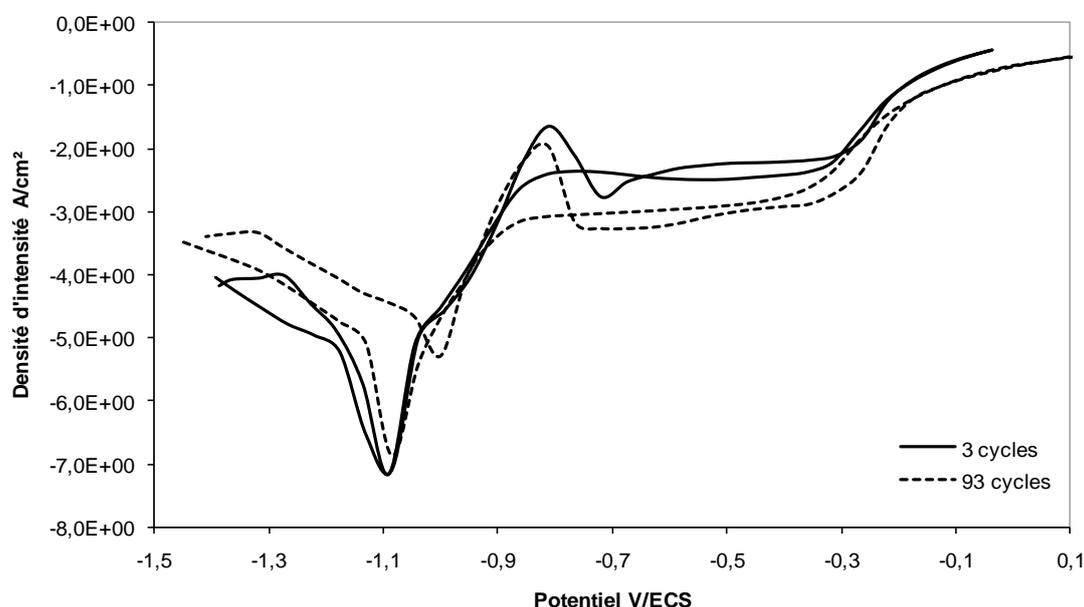


Figure E.10 Courbes de polarisations cycliques de l'alliage duplex 141L dans NaOH à 50%, 80°C : seuls le troisième et le quatre vingt treizième cycles (aller + retour) sont représentés

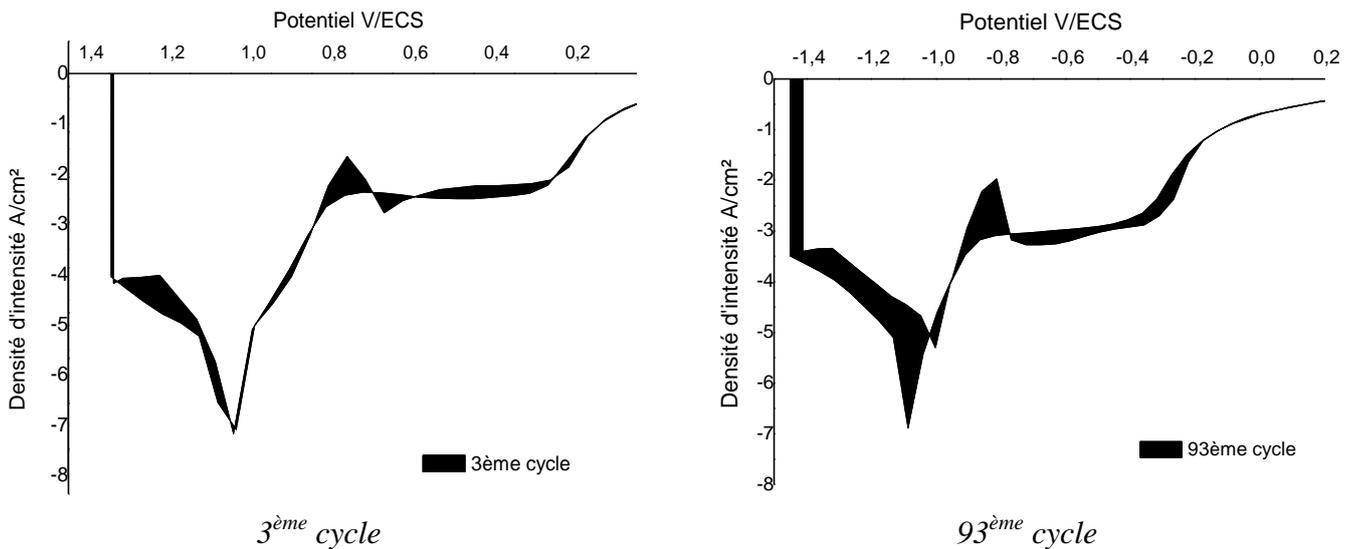


Figure E.11 Détermination de la surface active de l'alliage duplex 14IL dans NaOH à 50%, 80°C à partir des courbes de polarisation cycliques

L'échantillon 14IL a subi 93 cycles mais seuls les 3<sup>ème</sup> et dernier cycles sont représentés. Les essais potentiodynamiques cycliques permettent de calculer la surface active, c'est-à-dire la surface 'créée' durant les essais par intégration de l'aire comprise entre la courbe allée et la courbe retour. Une première approche grossière est réalisée par observation des cycles : l'aire et les valeurs de densités de courant de la courbe du 93<sup>ème</sup> cycle sont supérieures à celles du 3<sup>ème</sup> cycle. L'invariance de la valeur du courant capacitif dans la zone de la double couche (zone B) indique une absence de perte de charge de l'électrode vers l'électrolyte.

La méthode utilisée est proche de celle utilisée lors des études électro-catalytiques. La surface active est estimée à partir de la charge associée à l'adsorption et à la désorption de l'hydrogène dans l'intervalle de potentiel [-1,4V ; -0,9V] vs. ECS. On suppose alors une seule monocouche adsorbée sur la surface et une stœchiométrie d'adsorption de l'hydrogène sur la surface d'un atome d'hydrogène par atome de nickel de surface.

La charge de désorption de l'hydrogène est calculée *via* l'équation :  $Q = \int i dt$ . La mesure de la surface active est réalisée à partir de la zone d'adsorption/désorption de l'hydrogène. En pondérant la charge par la proportion des différentes faces pour un nickel poly cristallin, on trouve une coulométrie totale d'environ 240  $\mu\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$  [Réf. E.4].

Il est alors possible de calculer la surface accessible :

$$SA = \frac{Q_H}{Q_{\text{MonoCouche}}} = \frac{1}{v_B} \cdot \frac{\int idV}{Q_{\text{MonoCouche}}}$$

Où  $Q_H$  : charge nécessaire à la désorption des protons ;  $Q_{\text{MonoCouche}}$  : désorption d'une monocouche de protons sur la surface cristalline (= 200  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) ;  $v_B$  : vitesse de balayage des

cycles ;  $i$  : densité de courant ;  $V$  : potentiel. Les surfaces actives sont calculées pour les deux cycles puis normalisées à partir de la surface initiale de l'échantillon.

	$V_B$	Densité d'intensité A/cm <sup>2</sup>		Intervalle de potentiel V/ECS		SA cm <sup>2</sup>
<b>3<sup>ème</sup> cycle</b>	1 mV/s	0,0176	$8,4 \cdot 10^{-4}$	-1,394	-1,086	2,54
<b>93<sup>ème</sup> cycle</b>	1 mV/s	0,031	0,019	-1,450	-0,949	2,58

Tableau E.4 Paramètres utilisés lors de la détermination de la surface active

Les cycles ont permis de créer 4 mm<sup>2</sup> de surface en plus. Cette surface peut être la conséquence de porosités ouvertes.

Il a été vu précédemment qu'après un passage dans une solution caustique d'hydroxyde de sodium à 19M, la surface de l'alliage duplex se 'recouvre' d'une couche nanométrique de nickel vraisemblablement poreuse. La superposition des courbes de polarisation cycliques de l'alliage duplex et du nickel va permettre de confirmer l'impact de ce dernier dans la corrosion caustique de l'acier.

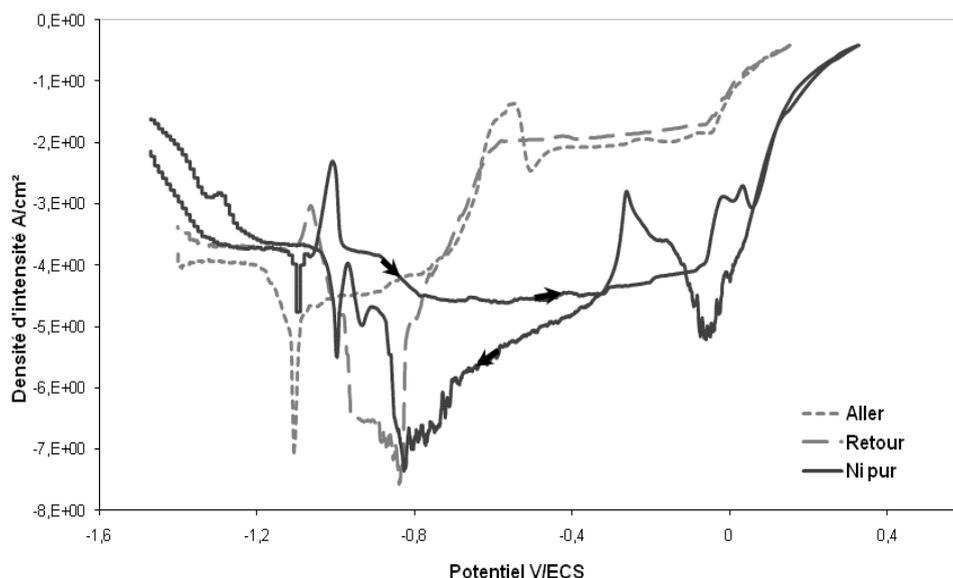


Figure E.12 Courbe de polarisation cyclique de l'alliage duplex 6I-d L dans NaOH à 50%, 80°C + courbe de polarisation du nickel pur

La courbe de polarisation de l'alliage duplex ne présente qu'un seul pic d'activité et ce quelque soit la vitesse de balayage appliquée. La superposition des courbes de polarisation cyclique du nickel pur et de l'alliage 2202 confirme l'impact du nickel dans le comportement à la corrosion de l'alliage 2202 : le potentiel critique de déalliage se déplace vers le potentiel du couple Ni/NiO. Les courbes électrochimiques soutiennent les résultats obtenus par les méthodes d'analyses DRX et EDX. Il a d'ailleurs été vu l'étendue de la zone de stabilité du film protecteur formé sur le nickel pur qui s'étend sur plusieurs centaines de millivolts. La présence de pics métastables sur la zone de passivation de la courbe retour du nickel traduit l'existence d'un film protecteur sur la surface du métal. La méthode d'extrapolation de Tafel

indique que la densité de courant maximale dans le premier domaine de dissolution du fer et du nickel est de  $0,14 \text{ mA/cm}^2$  soit une vitesse de corrosion de l'ordre de  $1,39 \text{ mm/an}$ .

D'après les courbes de polarisation cycliques de l'acier duplex et du nickel, il semble que le nickel de la phase austénitique se dissout lentement vers  $-1,05\text{V/ECS}$  environ, avant de se redéposer sur la surface de l'alliage. Un mécanisme diffusionnel est aussi à considérer puisque la phase ferritique est appauvrie en nickel. Les mesures de surfaces actives (surface en contact avec la solution d'hydroxyde de sodium) indiquent que lorsque le temps d'exposition à la solution augmente alors la valeur de la surface active augmente aussi. Après un certain temps passé dans l'électrolyte et à l'aide de la méthode catalytique utilisée, il s'est avéré que l'alliage présente une augmentation de sa surface. Cette augmentation peut s'expliquer si l'on considère que la nouvelle couche de nickel formée est poreuse.

[E.1] AK. Agrawal, KG. Sheth, K. Poteet, RW. Staehle, “The Polarization Behavior of Fe-Ni-Cr Alloys in Concentrated Sodium Hydroxide Solutions in the Temperature Range 25° to 150°C”, J. Electrochem. Soc. Vol. 119, pp. 1637-1644, 1972

[E.2] PA. Brooks, Corrosion Science, 1972

[E.3] JH. Zheng, WF. Bogaerts, “Transpassive chromium dissolution - Interaction with stress corrosion - Cracking of austenitic”, Proc. EUROCORR 1996, 2nd International Conference on Corrosion-Deformation Interactions in Conjunction, Nice, France, ed. Thierry Magnin, The Institute of Materials, 1997

[E.4] JF. Le Page, “Catalyse de contact : conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels”, Institut Français du Pétrole, Ed. Technip, 1978

NNT : 2012 EMSE 0639

Sandrine GUERIN-DELETANG

## STUDY OF DEALLOYING OF AUSTENITIC AND AUSTENOFERRITIC STAINLESS STEEL IN CONCENTRATED SODIUM HYDROXIDE SOLUTION AT 80°C

Speciality: Materials science and Engineering

Keywords: Selective Dissolution, Dealloying, Stainless Steel, 304L, 2202, Stress Corrosion Cracking

### Abstract:

The aim of this study is to understand the process of dealloying of austenitic stainless steel 304L with the intention to put this reasoning to the duplex steels. Tests were conducted in a deaerated aqueous solution of sodium hydroxide at 50%, heated to a temperature of 80°C at atmospheric pressure and free potential.

- The alloy 304L is dissolved to form a nanoporous layer rich in nickel metal on its surface.
- The alloy 2202 is dissolved and has two different behaviors:
  - Ferritic phase is depleted in nickel
  - Austenite is covered by a nanoporous layer consists of metallic nickel
  - The two phases have different dissolution rates: austenite dissolves faster than ferrite.

Kinetic dissolution of two alloys is different: alloy 2202 has better corrosion resistance than alloy 304L. However, the behavior of the austenite of the alloy 2202 is identical to the alloy 304L and has the same characteristics. The ferrite appears to give the duplex alloy corrosion protection against caustic at the expense of austenite.

The identification of the layer of almost pure metallic nickel is confronted with existing models of dealloying. Additional experiments proved the simultaneous steps of dissolution of the alloy, redeposition of Ni atoms and their rearrangement on the surface.



NNT: 2012 EMSE 0639

Sandrine GUERIN-DELETANG

## ETUDE DU DEALLIAGE DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUE ET AUSTENOFERRITIQUE DANS UNE SOLUTION CONCENTREE D'HYDROXYDE DE SODIUM A 80°C

Spécialité: Sciences et Génie des Matériaux

Mots clefs : Déalliage, Dissolution Sélective, Aciers Inoxydables, 304L, 2202, Corrosion  
Sous Contrainte

### Résumé :

L'objectif de cette étude est de comprendre le processus de déalliage de l'acier inoxydable austénitique 304L avec l'intention de transcrire ce raisonnement aux aciers duplex. Des essais ont été réalisés au sein d'une solution aqueuse désaérée d'hydroxyde de sodium à 50%, portés à une température de 80°C sous pression atmosphérique et à potentiel libre.

- L'alliage 304L se dissout en formant une couche nanoporeuse riche en nickel métallique sur sa surface.
- L'alliage 2202 se dissout et présente deux comportements différents :
  - la ferrite s'appauvrit en nickel
  - l'austénite se recouvre d'une couche nanoporeuse constituée de nickel métallique.
  - les deux phases ont des vitesses de dissolution distinctes, l'austénite se dissolvant plus rapidement que la ferrite.

Les cinétiques de dissolution des deux alliages sont différentes : l'alliage 2202 présente une meilleure résistance à la corrosion que l'alliage 304L. Cependant l'austénite de l'alliage 2202 se comporte de manière identique à l'alliage 304L et présente les mêmes caractéristiques. La ferrite semble conférer à l'alliage duplex une protection contre la corrosion caustique au détriment de l'austénite.

La mise en évidence de la couche du nickel métallique presque pur est confrontée avec des modèles existants de déalliage. Des expériences complémentaires ont prouvées la simultanéité des étapes de dissolution de l'alliage, de la redéposition des atomes de Ni et de leur réarrangement sur la surface.

