Propagation d'une piqûre unique de corrosion sur acier inoxydable austénitique

Stéphane Heurtault

▶ **To cite this version:**

Stéphane Heurtault. Propagation d'une piqûre unique de corrosion sur acier inoxydable austénitique. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 2016. Français. NNT : 2016PA066443 . tel-04113355

HAL Id: tel-04113355
https://theses.hal.science/tel-04113355

Submitted on 1 Jun 2023

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

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

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial 4.0 International License

Université Pierre et Marie Curie

Ecole doctorale 388

UMR 8235 / LISE & CEA Saclay / LECNA

Propagation d'une piqûre unique de corrosion sur acier inoxydable austénitique

Par M. Stéphane HEURTAULT

Thèse de doctorat de Chimie physique et chimie analytique

Présentée et soutenue publiquement le 2 Novembre 2016

Devant un jury composé de :

M. VUILLEMIN Bruno	Professeur, Université de Bourgogne	Rapporteur
M. SABOT René	Maître de Conférences, La Rochelle	Rapporteur
Mme. LABERTY Cristel	Professeur, UPMC	Examinatrice
Mme. PEBERE Nadine	Directrice de recherche, ENSIACET	Examinatrice
M. KEDDAM Michel	Directeur de recherche émérite, UPMC	Examinateur
M. PIELAWSKI Jean-Jacques	Ingénieur, AREVA NC	Invité
M. ROUILLARD Fabien	Ingénieur-chercheur, CEA	Encadrant
M. VIVIER Vincent	Directeur de recherche, UPMC	Directeur de thèse

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mes deux encadrants, M. Fabien Rouillard et M. Vincent Vivier. Ils ont su m'accompagner tout au long de ces trois années de thèse, et je les remercie pour leurs qualités à la fois humaines et scientifiques. Par sa grande connaissance du sujet, Fabien a notamment su poser les bonnes questions au bon moment. C'était aussi un plaisir de travailler quotidiennement au laboratoire avec Vincent, et je le remercie tout particulièrement de m'avoir transmis des connaissances en électrochimie.

Je remercie ensuite les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail. Merci à René Sabot, Maître de Conférences à l'Université de La Rochelle, et Bruno Vuillemin, Professeur à l'Université de Bourgogne, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de ma thèse. J'exprime également ma gratitude à Michel Keddam, Directeur de recherche à l'UPMC, Cristel Laberty, Professeur à l'UPMC, et Nadine Pébère, Directrice de recherche à l'ENSIACET, pour avoir bien voulu participer à ce jury.

J'adresse aussi mes profonds remerciements à M. François Huet, Directeur du LISE, et M. Raphael Robin, Directeur du LECNA, pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires et pour m'avoir permis de réaliser ma thèse dans de bonnes conditions.

Je souhaite également être reconnaissant à Areva NC pour le financement de ma thèse.

Je tiens également à remercier les personnes suivantes pour leurs contributions à ce travail :

- Mme Suzanne Joiret pour son aide concernant les expériences de spectroscopie Raman et leurs interprétations.
- Mme Mireille Turmine pour m'avoir passé des tuyaux (au sens propre comme au sens figuré).
- M. Kieu Ngo et M. François Huet pour leurs aides sur le bruit électrochimique.
- M. Axel Desnoyers De Marbaix pour l'usinage.
- Mme Françoise Pillier pour le MEB.

Je remercie également M. Michel Keddam et M. Hans-Henning Strehblow pour leurs précieux conseils et pour le temps qu'ils ont pu m'accorder. J'en profite pour avoir une pensée pour tous les grands scientifiques qui par leurs travaux ont contribué à faciliter le mien : merci à M. U.R. Evans pour ses avancées en corrosion atmosphérique, merci à M. T.P. Hoar pour sa compréhension des mécanismes de corrosion, merci à MM. K.J. Vetter et H.H. Strehblow pour leurs travaux sur la cinétique de la piqûre, merci à M. H.W. Pickering pour son développement de la théorie du contrôle ohmique, merci à M. H.S. Isaacs pour ses nombreuses publications références, merci à M. J.R. Galvele pour son modèle, merci à Mme Z. Szklarska-Smialowska pour l'ensemble de son œuvre, merci à M. D.E. Williams pour ses modèles statistiques, merci à M. R.C. Newman pour ses 44 articles (dans ma bibliothèque), merci à M. G.S. Frankel pour ses découvertes sur les piqûres métastables, merci à M. P.C. Pistorius pour sa thèse

référence, merci à M. N. Sato pour sa compréhension de la repassivation, merci à M. N.J. Laycock pour son modèle de propagation, merci à M. A. Anderko pour son modèle de repassivation, merci à M. N. Sridhar pour ses avancées sur la chimie de la piqûre, merci à Mme A.J. Davenport pour ses expériences Synchrotron et en corrosion atmosphérique, merci à M. R.G. Kelly pour ses avancées récentes sur la stabilité de la piqûre… Cette liste est bien sûr non exhaustive. Je tiens à remercier également par avance les chercheurs qui feront encore progresser la compréhension du sujet.

De plus, je tiens à remercier les personnes que j'ai côtoyées au quotidien pendant ma thèse. Tout d'abord, je remercie ma merveilleuse amie et formidable confidente Marie B. Je tiens également à remercier ma meilleure amie au LISE, Florence, pour son soutien. Merci à mon pote Anthony pour sa bonne humeur et ses nombreuses blagues. También quiero agradecer a mi compañera Bea por su amistad. Je remercie Marie D. pour les bons moments passés ensemble. Además quiero dar las gracias a Carlos por la alegría que trae en el laboratorio. Merci également à Pierre (Pierre du LISE), Pierre (Pierre du LECNA), Marie S., Lionel, David (attention on ne récupère pas mon fauteuil bleu !), Edgard, Nizar, Pierluca, Nour, Flavie, Larbi, Julia, Hélène (à bientôt sur un semi), Antoine, Thomas, Jack, Isabelle, Martine, Véronique, Adrien, Wenchao, Achraf, Simon (alias Froomey), Marie Charlotte, Lucile, toute l'équipe brésilienne : Patricia, Camila, Alina et Caio, c'était un plaisir de m'enrichir à votre contact, merci également à Juan Victor et Andrew, Barbara pour son sourire, Matthieu pour les bonnes discussions, Mylène (bisous !), Marion (merci pour le patinage…), Virginie, Marie R., Quentin, Cristian, Oumaima, Jonathan, Benoit (merci pour les échanges d'articles)… Je remercie également toutes les autres personnes que j'ai eu la chance de rencontrer pendant cette thèse.

J'exprime également ma gratitude à mes nombreux amis qui m'ont permis de penser à autre chose que la thèse, et notamment Matthieu (même si tu ne cours pas aussi vite que moi !), Adrien (désolé pour tes phares..), Marie (j'attends le thème de ton prochain anniv), Paul et François (merci pour le Pérou !), grand Charles, Clément (à toi le tour bientôt !), Plouplou, Thomas, Jérémy, M. Sentous, Amandine, Mamoun, Matthieu, Sophie, Nico le roux, Charline, Francky, Maryska (allez Messi !), Julie, Guillaume et Anne Lise.

Enfin je souhaite remercier ma famille pour leur soutien inconditionnel. Mes parents. Mon frère Thomas et ma belle-sœur Faustine. Et ma sœur Layla.

Sommaire

Remerciements **3**
Sommaire **5**
Glossaire des notations **8**
Introduction **11**

Chapitre 1 : état de l'art pour l'analyse de la corrosion par piqûres sur acier inoxydable : expérimentation et principales théories **13**

1.1 Acier inoxydable 13
1.1.1 Composition de l'acier 13
1.1.2 Microstructure de l'acier 15
1.1.3 Etat de surface de l'acier 15
1.2 Méthodes expérimentales 15
1.2.1 Etudes statistiques en plein bain 16
1.2.2 Techniques de piqûres artificielles (« lead-in-pencil technique ») 18
1.2.3 Utilisation d'un microcapillaire ou d'une sonde Ag/AgCl 20
1.3 Présentation de la corrosion par piqûres 22
1.3.1 Initiation de la corrosion par piqûres 23
1.3.2 Propagation de la corrosion par piqûres 32
1.3.3 Repassivation de la corrosion par piqûres 42
1.4 Conclusions 46

Chapitre 2 : techniques expérimentales **47**

2.1 Acier 316L étudié 47
2.2 Dispositifs expérimentaux 49
2.2.1 Utilisation d'une cellule à jet 49
2.2.2 Propagation de la piqûre après retrait du microcapillaire 53
2.2.3 Réalisation de mesures *in situ* dans la piqûre unique 55
2.3 Différentes méthodes électrochimiques 60
2.3.1 Le mode galvanostatique 60
2.3.2 Le mode circuit ouvert 63
2.3.3 Le mode potentiostatique 65

Chapitre 3 : apport d'une analyse géométrique de la piqûre dans la détermination des mécanismes locaux de propagation 67

3.1 Evolution géométrique de la piqûre 67
3.1.1 Forme de la piqûre 67
3.1.2 Lois empiriques 74
3.1.3 Validation des lois empiriques 82
3.2 Mécanismes locaux de propagation 86
3.2.1 Diffusion limitante en fond de piqûre 87
3.2.2 Cinétique de propagation du rayon d'embouchure de la piqûre 94
3.3 Conclusions 99

Chapitre 4 : analyse de la chimie locale dans la piqûre unique 101

4.1 Analyse des produits de corrosion dans la piqûre 101
4.1.1 Description des résultats Raman 101
4.1.2 Recherche bibliographique de l'attribution des bandes vibrationnelles trouvées 103
4.1.3 Identification des produits de corrosion formés 105
4.1.4 Accord avec les prédictions thermodynamiques 111
4.1.5 Evolution en cours de polarisation 113
4.2 Discussion sur la précipitation potentielle d'un film salin en fond de piqûre 117
4.2.1 Observation expérimentale d'effets caractérisant la présence d'un film salin 117
4.2.2 Gradient de concentration de cations métalliques dans la piqûre 124
4.3 Discussion sur la chimie critique présente dans la piqûre 127
4.3.1 Evolution des ions chlorure dans la piqûre 127
4.3.2 Influence des anions chlorure ou sulfate sur la cinétique de propagation 132
4.4 Conclusions 135

Chapitre 5 : caractérisation des différents états d'une piqûre 139

5.1 Caractérisation de la transition propagation – repassivation 140
5.1.1 Concentration de repassivation 141
5.1.2 Flux critique d'ions chlorure 146
5.1.3 Influence des paramètres expérimentaux 151
5.2 Caractérisation de la transition repassivation – réamorçage 154
5.2.1 Réamorçage de la piqûre unique 154
5.2.2 Concentration de piqûration 158
5.3 Conclusions : construction d'un diagramme d'état de la piqûre unique 164

Conclusions et perspectives 167

Annexe – dosage des ions Cl^- par la méthode de Gran 171

Schéma du dispositif 171
Principe du dosage 171
Exemple de dosage 172

Bibliographie.....175
Table des illustrations.....190
Table des tableaux 200

Glossaire des notations

Symbole	Description	Unité
a	Aire de l'électrode de travail	m^2
a_i	Activité de l'élément i	
$A_{VdW}(i)$	Aire de l'atome de Van der Waals de l'élément i	pm
C_1	Concentration en chlorure dans la cellule électrochimique après utilisation des pompes péristaltiques	$mol.L^{-1}$
$C_{cations}$	Concentration en cations métalliques dans la piqûre	$mol.L^{-1}$
C_{piq}	Concentration de piqûration	$mol.L^{-1}$
C_{rep}	Concentration de repassivation	$mol.L^{-1}$
C_{sat}	Concentration de saturation	$mol.L^{-1}$
$[i]$	Concentration de l'élément i	$mol.L^{-1}$
CPT	Température critique de piqûration	°C
d_{pompe}	Débit d'injection d'une pompe péristaltique	$mL.s^{-1}$
$D_{cations}$	Coefficient de diffusion des cations métalliques dans la piqûre	$cm^2.s^{-1}$
D_{Cl^-}	Coefficient de diffusion des ions chlorure dans la piqûre	$cm^2.s^{-1}$
e	Epaisseur du capuchon	µm
e_{oxyde}	Epaisseur de la couche d'oxyde	nm
E_i	Potentiel d'inhibition	V /ESM
E_p	Potentiel de piqûration	V /ESM
E_{rep}	Potentiel de repassivation	V /ESM
E_{316L}	Potentiel de l'électrode d'acier 316L	V / ESM
ESM	Electrode de sulfate mercureux	V
F	Constante de Faraday	$C.mol^{-1}$
I	Force ionique	
I_{316L}	Courant de l'électrode d'acier 316L	mA
I_{fond}	Courant de corrosion sur le fond de la piqûre	mA
I_{palier}	Courant de propagation en phase stationnaire	mA
I_{paroi}	Courant de corrosion sur les parois de la piqûre	mA
Inertie	Inertie de la piqûre	mA
J_{316L}	Densité de courant de l'électrode d'acier 316L	$mA.cm^{-2}$
$J_{embouchure}$	Densité de courant à l'embouchure de la piqûre	$mA.cm^{-2}$
J_{fond}	Densité de courant au fond de la piqûre	$mA.cm^{-2}$
J_{Cl^-}	Flux d'ions chlorure entre l'électrolyte extérieur et le fond de piqûre	$µmol.m^{-2}.s^{-1}$
J_{rep}	Flux critique d'ions chlorure	$µmol.m^{-2}.s^{-1}$
k	Constante cinétique	s^{-1}

K_S	Constante d'équilibre de réaction	
M	Masse molaire de l'acier 316L	g.mol^{-1}
n_i	Nombre de moles de l'élément i	mol
N	Nombre total d'échantillons	
N_a	Nombre d'Avogadro	mol^{-1}
p	Profondeur de piqûre	µm
$P(t)$	Probabilité de survie de la piqûre à l'instant t	
PRE	Indice de piqûration (« Pitting Resistance Equivalent »)	
$PREN$	Indice de piqûration amélioré (« Pitting Resistance Number »)	
r	Rayon de piqûre	µm
r_{ext}	Rayon externe du microcapillaire	µm
r_{int}	Rayon interne du microcapillaire	µm
Re	Résistance de la solution dans la piqûre	Ω
S	Surface de la piqûre	µm^2
t	Temps	s
T	Température de l'électrolyte	°C
V_C	Volume d'électrolyte dans la cellule électrolytique	mL
V_e	Volume équivalent du dosage	mL
V_p	Volume de la piqûre	mm^3
V_{Re}	Tension proportionnelle à la résistance d'électrolyte	mV
z	Nombre d'oxydation du matériau	
Z_{loc}	Impédance locale	Ω.cm^2
γ_i	Coefficient d'activité de l'élément i	
δ	Epaisseur de la couche de diffusion	µm
ΔC	Ecart de concentration entre le fond et l'embouchure de la piqûre	mol.L^{-1}
ΔE	Chute ohmique dans la piqûre	mV
$\Delta\varphi^*$	Ecart entre le potentiel appliqué et le potentiel de Flade	mV
λ	Probabilité d'initier une piqûre	
κ	Conductivité dans la solution de la piqûre	S.m^{-1}
Λ	Probabilité d'atteindre une piqûre stable	
μ	Probabilité de repassiver la piqûre	
ρ	Masse volumique de l'acier	g.L^{-1}
τ	Temps d'induction	s
τ_c	Temps (critique) pour atteindre une piqûre stable	s

Introduction

Dans le cadre de l'entreposage de déchets technologiques contenant une proportion de matières organiques (principalement plastiques) de moyenne activité à vie longue, un des scénarii envisagés par AREVA NC est d'utiliser des colis dont le matériau de structure est un acier inoxydable, l'acier 316L. L'intérêt de cet acier comme matériau de conteneur réside dans son bon compromis technico-économique : paramètres mécaniques satisfaisants, bonne tenue à la corrosion généralisée grâce à la formation d'une couche passive protectrice, contraintes d'approvisionnement faibles... Néanmoins, cette nuance d'acier est sensible à la corrosion par piqûres. Dans les conditions d'entreposage de La Hague, l'atmosphère interne du colis est supposée être "en équilibre", *via* un évent, avec l'atmosphère présente dans la zone d'entreposage, typiquement à 18 °C avec une humidité relative d'environ 70 % [1]. Un film d'eau très mince (de l'ordre du nanomètre à la dizaine de nanomètres [2, 3]) peut alors se former dans le colis sur la surface interne de l'acier inoxydable. Des microgouttes de plus grande dimension de quelques micromètres à plusieurs centaines de micromètres peuvent également apparaître, comme c'est le cas en condition atmosphérique. Cette condensation peut ensuite dissoudre du chlorure d'hydrogène issu de la dégradation radiolytique des déchets organochlorés. Ce milieu aqueux chloruré est particulièrement propice, en présence d'un oxydant autre que l'eau comme l'oxygène dissous en équilibre avec l'atmosphère, à produire des phénomènes de corrosion localisée en raison notamment du caractère agressif des ions chlorure vis-à-vis des couches passives [4]. De par la faible quantité de déchets plastiques contenue dans le colis, la teneur en HCl disponible en phase gazeuse pouvant se dissoudre dans la phase aqueuse à la surface de l'acier est supposée extrêmement faible, ce qui limite très fortement les risques de formation de piqûres traversantes. Cependant, à la vue des longues durées d'entreposage, il convient néanmoins d'étudier par précaution le comportement de l'acier inoxydable 316L pour la corrosion par piqûres en condition atmosphérique.

La corrosion par piqûres est intensivement étudiée depuis plus d'un siècle. Evans a été l'un des premiers à analyser la corrosion par piqûres d'un métal [5] puis de nombreux chercheurs lui ont succédé, ce qui a permis de considérablement avancer dans la compréhension du phénomène de corrosion par piqûres comme cela a été souligné dans les revues bibliographiques de Kolotyrkin en 1963 [6], Galvele en 1978 [7], Bohni en 1987 [8], Frankel en 2001 [9], Szklarska-Smialowska en 2005 [10] et Strehblow en 2012 [11]. Malgré l'ensemble considérable des travaux réalisés ces dernières décennies, plusieurs aspects de la corrosion par piqûres restent, à ce jour, incompris. Cela est notamment dû aux difficultés soulevées par l'initiation aléatoire des piqûres, par leurs faibles dimensions et par le suivi *in situ* complexe de leurs évolutions. Dans le contexte précédemment présenté, une autre difficulté s'ajoute puisqu'il s'agit de corrosion par piqûres en condition atmosphérique, c'est-à-dire sous film aqueux mince ou sous goutte, milieu très complexe à reproduire expérimentalement et à caractériser. Face à cette difficulté, la démarche scientifique dans cette thèse a été de simplifier l'expérience en utilisant un dispositif expérimental en plein bain innovant permettant d'une part de travailler sur une piqûre unique, ce qui nous permettra de mieux

comprendre les étapes de propagation et de repassivation de la piqûre, et d'autre part de maîtriser l'apport d'ions chlorure, ce qui permettra de simuler l'enrichissement en chlorures dans une goutte. L'influence de la réaction cathodique très localisée dans le cas d'une goutte ne sera pas abordée.

Ce manuscrit décrit en cinq chapitres le travail réalisé lors de ma thèse.

Le premier chapitre est une étude bibliographique dressant un état des lieux de la corrosion par piqûres des aciers inoxydables. Il rappelle les paramètres importants d'un acier inoxydable. Il détaille ensuite les différentes méthodes expérimentales développées par le passé pour analyser la corrosion par piqûres. Enfin, ce chapitre bibliographique présente l'état actuel des connaissances sur les différentes étapes de la corrosion par piqûres, tout en identifiant les points à approfondir.

Le second chapitre présente le dispositif expérimental qui a été développé et expose les conditions expérimentales choisies pour les études réalisées. Il introduit également les différentes méthodes de travail en électrochimie que nous avons mises en œuvre pour étudier une piqûre unique : le mode galvanostatique, le mode potentiostatique et les mesures au potentiel de circuit ouvert.

Le troisième chapitre est dédié à une analyse de la géométrie de la piqûre unique obtenue avec notre dispositif expérimental. Le cas de la présence d'un capuchon recouvrant la piqûre sera notamment abordée. Une étude sur la cinétique de propagation de la piqûre en profondeur et à l'embouchure sera effectuée.

Le quatrième chapitre s'intéresse à la chimie locale présente durant la propagation d'une piqûre. Le montage expérimental a notamment été adapté pour permettre le couplage électrochimie – spectroscopie Raman et ainsi obtenir *in situ* des informations sur les produits de corrosion formés dans la piqûre. Puis une discussion sera effectuée sur la présence ou non d'un film salin en fond de piqûre durant la propagation. Dans une dernière partie, les anions présents en solution seront analysés et le calcul de la concentration en chlorures ainsi que l'étude de l'influence des ions chlorure et sulfate sur la cinétique de propagation seront présentés.

Le cinquième et dernier chapitre porte sur l'analyse de la stabilité de la piqûre. A partir d'analyses statistiques réalisées sur une centaine d'expériences, un diagramme de zone montrant les possibilités de repassivation et de réamorçage d'une piqûre unique sera construit en fonction de la concentration en chlorures et de la géométrie de la piqûre. Ce diagramme a pour but de prédire les changements d'état d'une piqûre.

Chapitre 1 : état de l'art pour l'analyse de la corrosion par piqûres sur acier inoxydable : expérimentation et principales théories

En 1790, la notion de passivité d'un métal a été introduite avec le travail novateur de Keir [12]. Plus tard, au XIXième siècle, Schoenbein et Faraday ont approfondi la notion de passivité d'un métal en réalisant des expériences sur du fer pur [13]. Ils n'ont observé aucune corrosion quand un échantillon de fer est immergé dans une solution d'acide nitrique à 70 %, y compris quand celui-ci est ensuite placé dans une solution plus diluée (acide nitrique à 50 %). Un tel résultat était surprenant puisque l'immersion initiale de l'échantillon de fer dans une solution d'acide nitrique à 50 % sans passage dans une solution à 70 % provoque la corrosion de l'échantillon. Schoenbein et Faraday en ont donc conclu qu'un film d'oxyde se forme durant l'immersion dans une solution d'acide nitrique à 70 %. Ce film recouvre et protège la surface du fer. Cette hypothèse a ensuite été vérifiée en rayant la surface du fer après une première immersion dans une solution à 70 %, puis en observant une corrosion localisée sur la rayure lors d'une immersion dans une solution d'acide nitrique à 50 %. Depuis cette découverte de la passivité, les phénomènes de rupture de passivité comme la corrosion par piqûres ont été intensivement étudiés pour diverses applications industrielles de génies chimique et civil avec par exemple les instruments de chirurgie, la résistance de structures en milieu marin ou pétrolier [14] et l'entreposage-stockage de déchets nucléaires [15].

Ce chapitre fait le point sur les connaissances portant sur la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable. Tour d'abord, les effets des caractéristiques d'un acier inoxydable sur la corrosion par piqûres seront abordés. Puis les méthodes expérimentales permettant d'analyser la corrosion par piqûres seront présentées et enfin, un bilan des connaissances sur les différentes étapes de la corrosion par piqûres sera exposé.

1.1 Acier inoxydable

1.1.1 Composition de l'acier

L'influence des éléments d'alliage sur la susceptibilité d'un acier inoxydable à la corrosion par piqûres a été l'objet de nombreux travaux [10].
Tout d'abord, la présence du chrome contribue à la formation d'une couche passive sur la surface de l'acier [16], ce qui améliore sa résistance face aux phénomènes de corrosions généralisée et localisée. Ainsi, Horvath et Uhlig [17] ont observés en 1968 que 11 % de chrome était nécessaire pour former une couche passive sur l'acier et que la présence de 14 % de chrome dans l'acier augmente le potentiel de piqûration de 400 mV.

Le molybdène est, après le chrome, l'élément d'alliage le plus important pour protéger contre la corrosion localisée [18, 19]. En effet, l'ajout de molybdène jusqu'à une teneur de 3,5 % a pour effet d'augmenter la valeur du potentiel de piqûration [19, 20] et celle de la température critique de piqûration [21, 22], ce qui est synonyme d'une meilleure résistance à la corrosion par piqûres. Cela est confirmé par Tomashov *et al.* [23] qui ont mesuré des rayons et des profondeurs de piqûres plus faibles pour l'acier 18%Cr – 14% Ni – 2,5 % Mo que pour l'acier 18%Cr – 14% Ni. De plus, le molybdène a pour effet de diminuer le potentiel de Flade du matériau [24], ce qui signifie que la passivité est facilitée en présence du molybdène [25]. Plusieurs explications ont été proposées pour expliquer cette influence importante de la teneur en Mo dans l'acier. Des analyses XPS et AES [26, 27] ont montré que le Mo n'était pas présent dans les couches externes du film passif mais plutôt dans l'oxyde à l'interface entre la couche passive et le métal. Cette incorporation de molybdène dans le film passif renforcerait ses propriétés protectrices. Une autre explication est que le molybdène diminuerait la vitesse de propagation des piqûres soit en bloquant les sites actifs lors de la dissolution soit en s'adsorbant sous forme de molybdate [28, 29].

L'ajout d'azote dans l'alliage est également très bénéfique contre la corrosion localisée [30, 31]. Son effet serait dû à la formation de carbonitrides de la forme $Me_2(CN)$ [32] qui empêcherait l'initiation de piqûres au niveau des carbures [6]. Par ailleurs, l'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres pourrait être attribuée à un enrichissement en azote à l'interface métal – oxyde [33, 34], ce qui bloquerait la dissolution du métal [31]. Enfin, une dernière explication proposée pour l'effet bénéfique de l'azote consisterait en la formation de l'espèce NH_4^+ qui permettrait d'empêcher la diminution du pH dans la piqûre [35].

Le tungstène a aussi un effet bénéfique pour lutter contre la corrosion localisée [36, 37]. Il semble en particulier avoir le même effet que le molybdène [38].

L'effet de certains éléments présents dans la formulation de l'acier sur sa résistance à la corrosion par piqûres est proposé à travers l'utilisation d'un paramètre empirique appelé indice de piqûration (PRE – « Pitting Resistance Equivalent » - [39]) :

$$PRE = \%Cr + 3{,}3\ \%Mo \qquad (1.1)$$

Un deuxième paramètre est défini lorsque l'on prend également en compte l'azote et le tungstène (PREN - « Pitting Resistance Number » - [40]) :

$$PREN = \%Cr + 3{,}3 * (\%Mo + \%W) + 30 * \%N \qquad (1.2)$$

A titre d'exemple, il est souvent admis qu'un PREN supérieur à 45 est nécessaire pour garantir la résistance des alliages Fe-Cr-Ni dans l'eau de mer [41].

1.1.2 Microstructure de l'acier

Différentes microstructures d'acier inoxydable peuvent être obtenues en fonction de la composition de l'acier et du traitement thermique utilisé [42]. Un acier ferritique est un alliage fer – chrome produit par traitement thermique lorsqu'il y a peu de carbone et lorsqu'un élément stabilisant (titane, niobium, vanadium, zirconium) est présent. Il a une structure cubique centré.
Un acier martensitique est en général un alliage fer – chrome – carbone obtenu après un chauffage et maintien au-dessus de 950 °C suivi d'une trempe. Sa cristallographie est tétragonale centré ou cubique.
Enfin, un acier austénitique est un alliage fer – chrome – nickel obtenu par un traitement thermique qui est défini en fonction des éléments ajoutés. Il faut souligner le rôle majeur du nickel qui, en tant qu'élément gammagène, permet de conserver une structure austénitique stable au cours des cycles de chauffages et refroidissements successifs pouvant survenir pendant l'élaboration de ce type d'acier [43]. Un acier austénitique a une structure cubique face centrée.
Pour la corrosion par piqûres, la structure cristallographique de l'acier apparait avoir peu d'importance. Par contre, la présence d'inclusions tels des inclusions de sulfure de manganèse [44, 45], de phases précipitées [46, 47] ou des variations locales de composition comme la présence de particules carbonées [6] peuvent avoir un effet déterminant sur la sensibilité à la corrosion localisée.

1.1.3 Etat de surface de l'acier

L'état de surface de l'acier inoxydable est primordial dans la résistance à la corrosion localisée vu que la protection dépend du maintien en surface de l'intégrité du film passif [48]. L'état de surface est d'abord fonction de la composition de l'acier, tel que le pourcentage de chrome [49]. Néanmoins, il est aussi dépendant de paramètres géométriques comme la rugosité. La rugosité est fonction de tout l'historique du matériau comme son laminage qui facilite la formation de piqûres sur les faces transversales à la direction du laminage [50]. Une diminution de la rugosité de surface rend plus difficile l'initiation des piqûres comme cela a été observé avec une augmentation de la température critique de piqûration [51] ou du potentiel de piqûration [52]. Cela s'explique par l'augmentation du nombre de sites où une piqûre peut s'initier sur une surface rugueuse. Par contre, une fois la piqûre initiée, la rugosité apparait avoir peu d'influence sur la corrosion par piqûres comme cela a été observé par Dunn *et al.* [53] avec l'indépendance de la rugosité initiale de surface sur la valeur du potentiel de repassivation.

1.2 Méthodes expérimentales

Dans cette partie, nous nous intéressons aux méthodes expérimentales utilisées dans la littérature pour étudier la corrosion par piqûres en mode potentiostatique. Nous n'aborderons pas le mode galvanostatique [54] ou l'analyse de la corrosion par piqûres en circuit ouvert à l'aide d'un montage de type Zero Resistance Ammeter (ZRA -[55]), qui ne sont pas utilisés dans cette thèse.

1.2.1 Etudes statistiques en plein bain

Les premières études expérimentales de la corrosion par piqûres sur un matériau ont été réalisées dans les années 1920 – 1960. Elles ont consisté à polariser le matériau dans une solution chlorurée et à déterminer des paramètres caractéristiques de l'initiation des piqûres comme le potentiel de piqûration [56, 57] ou le temps d'induction [58]. La propagation a également été étudiée en déterminant la chimie et le pH près de plusieurs piqûres [59]. Toutefois, ces travaux ne sont pas très précis puisque les prélèvements ne s'effectuaient pas sur une seule piqûre. On peut également souligner une des premières études portant sur la cinétique de propagation de piqûres réalisée sur du fer en milieu sulfurique en 1959 par Engell et Stolica [60]. Ils se sont intéressés à l'évolution temporelle du courant de propagation ainsi qu'à l'influence des ions Cl^- sur celui-ci. Toutefois, leur travail s'est concentré sur les premiers instants de la propagation vu que rapidement la multiplication des piqûres a compliqué l'étude cinétique. L'analyse de la corrosion par piqûres en plein bain pose donc le problème de l'initiation aléatoire de plusieurs piqûres sur la surface du matériau. Cette initiation de plusieurs piqûres est d'autant plus problématique que chaque piqûre peut avoir un devenir différent. De plus, la coalescence de deux piqûres est un phénomène cinétique compliqué. Néanmoins à partir des années 1970, des méthodes statistiques ont été développées pour prendre en compte de manière théorique le caractère stochastique (c'est-à-dire purement aléatoire) de la corrosion par piqûres en plein bain [61-64]. Shibata et Takeyama [61] ont ainsi évalué la probabilité de survie d'échantillons d'acier inoxydable en fonction du potentiel, en utilisant un dispositif permettant de réaliser 12 expériences simultanément. La probabilité de survie est définie comme la probabilité de ne pas observer de piqûres sur le matériau pour un temps donné. Leurs travaux utilisent les chaînes de Markov stipulant que la probabilité future d'observer une piqûre n'est pas influencée par le passé de l'échantillon. La probabilité de survie P(t) est donnée par la relation :

$$P(t) = 1 - \frac{n}{N+1} \qquad (1.3)$$

Avec n le $n^{ième}$ échantillon piqûré à l'instant t
N le nombre total d'échantillons

L'évolution logarithmique de la probabilité de survie P(t) en fonction du temps d'analyse présente trois parties différentes, qui ont été interprétées comme trois processus différents d'initiation de piqûres. Néanmoins, bien que cette approche soit intéressante, il est difficile de discuter les mécanismes d'initiation de piqûres à partir de la seule analyse des probabilités.

Dans les années 1980, la découverte de la possibilité d'initier des piqûres à des valeurs de potentiel inférieures au potentiel de piqûration [65-67] a amené la communauté scientifique à distinguer les différents états d'avancement des piqûres. Ainsi, la notion de piqûres métastables est apparue [68-70] et les modèles statistiques ont également évolués pour prendre en compte ces nouvelles évolutions [63, 71, 72]. Ainsi, Williams *et al.* [62, 63] ont repris les méthodes statistiques de nucléation et

croissance développées précédemment en électrocristallisation [73] pour les appliquer à l'initiation et la propagation de piqûres. Le scénario considéré par Williams est représenté sur la Figure 1. Une piqûre a une probabilité $a * \lambda$ d'être initiée avec a l'aire de l'échantillon. Une fois la piqûre initiée, elle a une probabilité μ de se repassiver. Après un temps critique noté τ_c, les conditions ne permettent plus la repassivation, la piqûre est stable et la probabilité μ est donc nulle. La probabilité Λ d'obtenir une piqûre stable est donc:

$$\Lambda = a * \lambda * exp(-\mu * \tau_c) \quad (1.4)$$

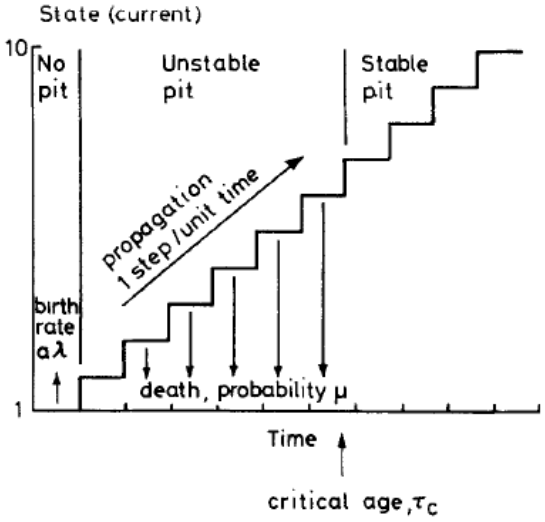

Figure 1 : schéma des étapes de la corrosion par piqûres prises en compte dans le modèle statistique de Williams *et al.* [62, 63]

Plus récemment, le caractère stochastique de l'initiation des piqûres, sur lequel sont basés les modèles statistiques, a été remis en question. Ainsi, Sharland [74-77] a considéré que l'initiation des piqûres était un procédé dynamique gouverné par une série d'équations différentielles non linéaires. Ces équations ont plusieurs solutions stables, ce qui explique l'observation d'oscillations du courant pour la transition passif – actif lors de l'initiation des piqûres [78, 79]. En conclusion des travaux de Sharland, qui utilisent un programme Fortran développé pour les réactions chimiques en géologie [80], l'initiation des piqûres est un procédé déterministe (c'est-à-dire non aléatoire) gouverné par au minimum 4 variables inconnues. Cette vision de l'initiation des piqûres est peu répandue. Toutefois, nous pouvons souligner que l'initiation d'une crevasse, phénomène de corrosion localisée proche d'une piqûre [10], est connue pour être déterministe [81-83].

1.2.2 Techniques de piqûres artificielles (« lead-in-pencil technique »)

Les études statistiques en plein bain n'ont pas permis de mettre en évidence les forces motrices de l'initiation et de la propagation des piqûres. C'est pourquoi d'autres montages expérimentaux ont été développés dans la littérature. Ainsi, dès 1941, Parsons *et al.* [84] ont introduit la technique de piqûre artificielle (« lead-in-pencil technique ») basée sur l'utilisation d'un fil de matériau dont le diamètre du disque de base ne dépasse pas 1 mm. Ce fil est enrobé dans la résine et se corrode entièrement dans le sens de la longueur lorsqu'un électrolyte très concentré en chlorures est utilisé (Figure 2). Cette configuration permet donc de simuler la propagation du fond d'une piqûre unique. Elle a notamment permis de déterminer que la cinétique de propagation du fond de la piqûre était contrôlée par la diffusion à fort potentiel [28] et qu'elle pouvait basculer à un contrôle ohmique pour un potentiel dit de transition [85, 86]. La technique de piqûre artificielle sur un fil a également été utilisée pour étudier l'initiation et les premières minutes de la propagation d'une piqûre unique avant que celle-ci n'atteigne la résine et voit son évolution géométrique limitée [87]. En effet, la faible surface de matériau exposée à la solution réduit la possibilité d'initier plusieurs piqûres et permet de travailler parfois sur une seule piqûre. C'est d'ailleurs l'idée qui a été utilisé par Alkire *et al.* [88] en appliquant une laque isolante sur toute la surface du matériau exceptée en une surface micrométrique où une piqûre unique s'est développée.

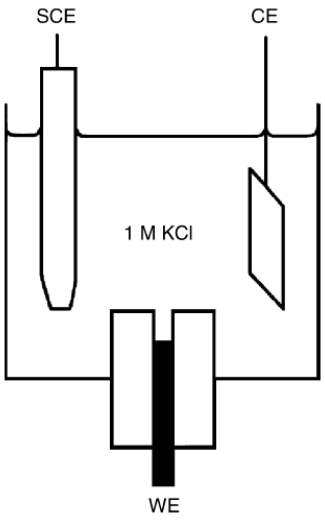

Figure 2 : montage de piqûre artificielle avec l'électrode de travail (WE) qui simule la piqûre et la présence d'une contre électrode (CE) et d'une électrode de référence (SCE) [89]

La technique de piqûre artificielle sur un fil a été améliorée pour également analyser l'évolution d'un rayon de piqûre. Le fil a alors été remplacé par une lame verticale de quelques micromètres d'épaisseur [90-92]. En plus d'analyser l'évolution d'un rayon, cela a permis d'observer la formation d'un capuchon recouvrant la piqûre (Figure 3). Ce dispositif a également été utilisé dans un synchrotron en réalisant des imageries par rayons X par Davenport pour déterminer l'évolution temporelle de la forme de la

piqûre dans le plan transverse [54]. On peut aussi mentionner l'utilisation de la lame de manière horizontale sur l'aluminium pour déterminer le temps nécessaire pour perforer l'épaisseur de la lame [93, 94]. Néanmoins, même en utilisant une lame, la propagation de la piqûre est limitée dans une dimension, ce qui a inévitablement des conséquences sur la cinétique de croissance et la chimie à l'intérieur de la piqûre. De plus, la technique de piqûre artificielle a été très tôt critiquée dans la littérature du fait que les parois de la piqûre simulée sont isolantes, ce qui est contraire à la réalité [95]. On peut également souligner que la technique de piqûre artificielle nécessite l'utilisation de fils ou de lames de matériau, ce qui limite le choix de matériaux disponibles. Enfin, cette technique offre de nombreuses interfaces résine – matériau qui sont problématiques en raison d'apparition possible de crevasses à cette interface [96, 97].

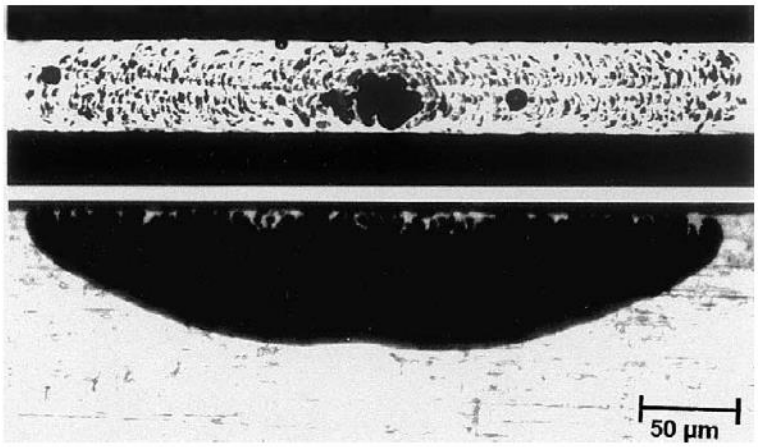

Figure 3 : vues de dessus et en coupe d'une piqûre sur une lame verticale d'épaisseur 50 µm d'acier 304 dans 1 M NaCl après 4 min de propagation à 15 °C et 0,2 V/ESM [90]

Une autre approche a été utilisée par Hakkarainen pour étudier les mécanismes de propagation de la piqûre [98, 99]. La technique de piqûre artificielle était une approche géométrique avec l'atteinte d'une profondeur critique. Hakkarainen s'est intéressé à la chimie critique présente dans une piqûre après une longue phase de propagation. Il a alors dissous un acier inoxydable 316 dans 10 M de HCl pour ensuite obtenir des solutions à différents degrés de saturation et observer le comportement de l'acier 316 dans ces solutions. Cela a permis de déterminer l'existence d'une concentration critique pour maintenir la propagation.

Concernant les dispositifs expérimentaux simulant la corrosion localisée, il est intéressant de présenter les dispositifs utilisés pour étudier la corrosion par crevasses. En effet, la piqûre est parfois vue comme un cas particulier de crevasse [100]. La corrosion par crevasses est simulée en utilisant une pièce en plexiglas placée à 500 µm du matériau que l'on souhaite étudier, comme le fer sur la Figure 4. Une crevasse peut s'initier entre le plexiglas et le matériau [101, 102], de la même manière que la formation

de crevasses a été observée à l'interface résine – matériau comme précédemment évoqué. L'initiation d'une crevasse est déterministe en s'effectuant soit quand le milieu est très concentré en chlorures avec un pH faible [81], soit quand localement une forte chute de potentiel existe [82, 83]. En utilisant ce montage expérimental, Pickering a notamment compris les rôles des distributions locales de potentiel dans le cadre de la corrosion par crevasses mais également de la corrosion par piqûres [102, 103].

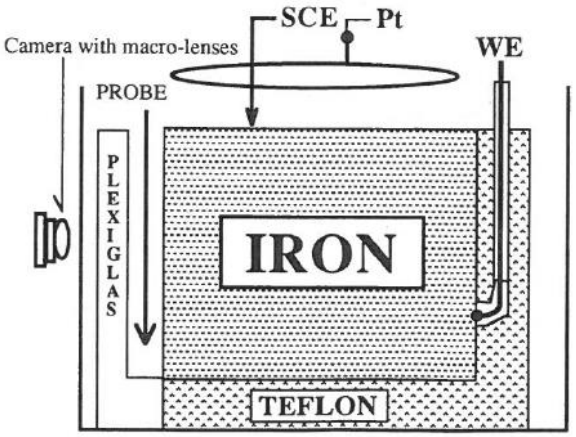

Figure 4 : dispositif expérimental développé par Pickering pour simuler la corrosion par crevasses avec l'utilisation d'une sonde (probe) pour mesurer le potentiel local le long de la crevasse [101]

1.2.3 Utilisation d'un microcapillaire ou d'une sonde Ag/AgCl

Dans les années 2000, de nouvelles techniques ont été développées pour ne plus avoir de contraintes géométriques comme cela était le cas pour les piqûres artificielles. Ainsi, une piqûre unique a été initiée en utilisant une sonde Ag/AgCl à proximité d'un matériau [104-106]. Dans cette technique, un dépôt d'AgCl présent à l'extrémité de la sonde est dissous à proximité du matériau en appliquant à la sonde un potentiel de réduction. Cette arrivée d'ions Cl^- permet de détruire localement la couche passive et d'initier une piqûre. La piqûre ainsi obtenue évolue librement en trois dimensions pendant un temps court qui dépend de la quantité d'ions Cl^- apportée. Une autre approche a consisté à utiliser un microcapillaire rempli de solution riche en ions Cl^- [107-111]. Les microcapillaires utilisés ont des diamètres internes faibles, comme 100 µm sur la Figure 5, ce qui permet de travailler localement et d'obtenir une piqûre unique. Le microcapillaire est positionné au contact du matériau et du silicone est utilisé pour garantir l'étanchéité du dispositif (Figure 5). Ces dispositifs ont permis d'approfondir les connaissances sur l'initiation des piqûres tel par exemple le rôle des inclusions de sulfure de manganèse dans le processus d'initiation [107, 110] et l'influence de la composition du film passif [109]. Ils ont également permis d'analyser le début de la phase de propagation des piqûres, avec notamment le développement d'un film salin qui expliquerait les mesures de densité de courant locale

réalisées par SVET (Scanning Vibrating Electrode Technique) [111], le rôle d'un capuchon recouvrant la piqûre et la cinétique de croissance des parois de la piqûre [54, 108]. Néanmoins, tant les montages utilisant une sonde Ag/AgCl que ceux pourvus d'un microcapillaire ne permettent pas d'atteindre des longs temps de propagation. En effet, l'apport d'ions Cl^- par la sonde Ag/AgCl est limité, ce qui restreint le temps de propagation de la piqûre obtenue. Le montage du microcapillaire avec l'utilisation de silicone au contact microcapillaire – matériau restreint la surface de matériau exposée à la solution chlorurée. Cela limite la surface qui peut se corroder et donc le temps de propagation possible. De plus, la solution est stagnante dans le microcapillaire, ce qui aurait pu boucher le microcapillaire si un volume de dissolution important était obtenu. Oltra *et al.* [112] ont également montré l'existence d'un transport d'oxygène à travers le silicone, ce qui est à prendre en considération lorsque la réaction cathodique est limitante (notamment lors d'un travail en circuit ouvert).

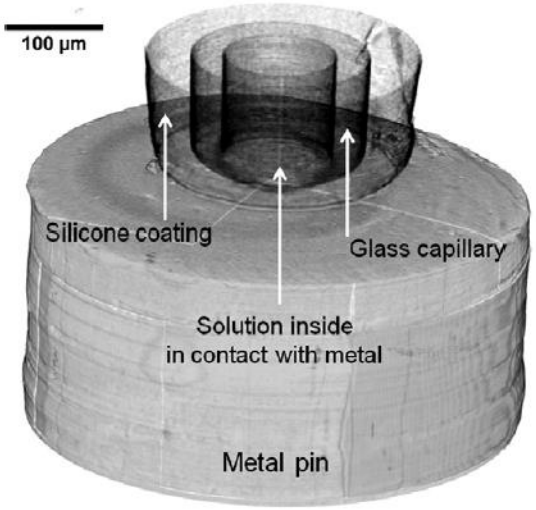

Figure 5 : image tomographique du montage utilisant un microcapillaire pour initier une piqûre unique [108]

Différentes méthodes expérimentales sont disponibles pour analyser la corrosion par piqûres. L'étude de la corrosion par piqûres en plein bain a fourni des renseignements sur les différentes étapes de la corrosion par piqûres à l'aide du développement de modèles statistiques. Les mécanismes ont ensuite été mieux compris en créant des piqûres artificielles qui simulent soit la géométrie, soit la chimie de la piqûre. Néanmoins ces piqûres artificielles ne correspondent pas entièrement au cas réel. C'est pourquoi de nouvelles méthodes sont apparues pour analyser les mécanismes sur une piqûre unique. Toutefois, ces nouvelles méthodes ne permettent pas d'atteindre des longs temps de propagation.

1.3 Présentation de la corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est un phénomène complexe, que l'on peut décomposer en trois étapes distinctes comme cela est schématisé sur la Figure 6. L'initiation de la piqûre consiste en la rupture locale de la couche passive qui aboutit à la création d'un embryon de piqûre qui est un défaut de taille nanométrique. Puis en fonction de l'environnement, soit la couche passive se reforme (on parle alors de repassivation), soit le métal sous-jacent se corrode (on parle alors de propagation). L'étape de propagation peut être divisée en deux parties : « propagation métastable » où toute légère perturbation de l'environnement peut arrêter la corrosion et « propagation stable » où seul un événement brusque dit événement extérieur entraîne l'arrêt de la propagation et où donc toute repassivation spontanée est impossible. Une fois la piqûre repassivée, la couche passive est de nouveau susceptible de se détériorer aboutissant au réamorçage de la piqûre. Il existe donc un cycle de corrosion par piqûres. Dans cette partie, nous allons faire le bilan des connaissances de la littérature sur les trois étapes de la corrosion par piqûres à la fois en termes de caractéristiques et de mécanismes.

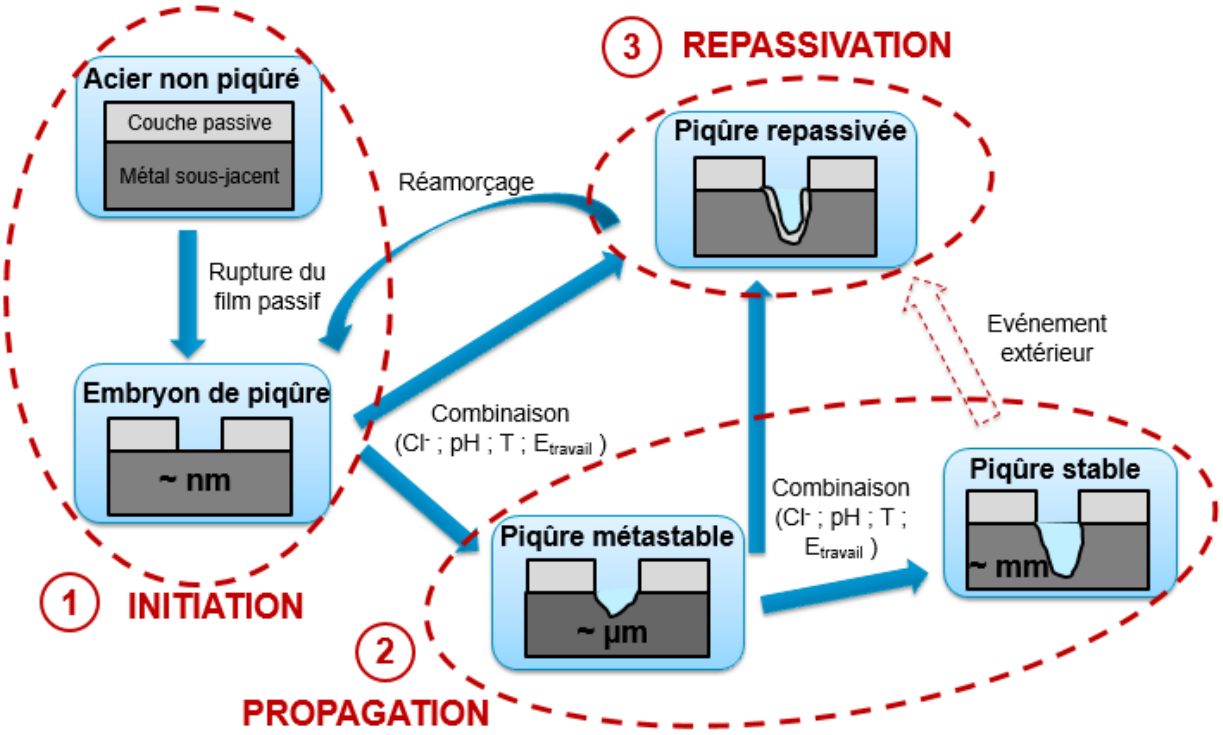

Figure 6 : schéma des différentes étapes de la corrosion par piqûres sur acier inoxydable

1.3.1 Initiation de la corrosion par piqûres

Comme abordé lors de la présentation des méthodes expérimentales, l'initiation de la piqûre est stochastique [61, 113], ce qui se retrouve dans l'incertitude des critères caractéristiques de l'initiation et dans le nombre de théories d'initiation qui vont être présentées.

1.3.1.1 Caractéristiques de l'initiation

1.3.1.1.1 Potentiel de piqûration

En 1936, Brennert [56] a introduit le potentiel de piqûration comme le potentiel à partir duquel une piqûre se forme suite à la destruction locale de la couche passive. Par la suite, de nombreux travaux ont été consacrés à l'initiation des piqûres. Il a notamment été montré que des piqûres pouvaient se former à des potentiels inférieurs au potentiel de piqûration. Il s'agit des piqûres métastables [65, 68-70], qui peuvent ensuite évoluer vers la stabilité. Au-dessus du potentiel de piqûration, les piqûres formées sont censées être directement stables car seule une piqûre stable peut générer suffisamment de courant pour la mesure du potentiel de piqûration lors d'un essai potentiodynamique. Le concept de stabilité de la piqûre sera rediscuté dans la partie sur la propagation de la piqûre. Après la découverte des piqûres métastables, d'autres définitions du potentiel de piqûration ont été proposées dans la littérature : (i) potentiel nécessaire pour maintenir un film salin dans une piqûre ouverte [114], (ii) potentiel minimum à partir duquel les piqûres métastables sont capables de devenir stables [115], (iii) potentiel à partir duquel le film passif est localement instable et ne peut plus se reformer [116].

Différentes méthodes électrochimiques existent dans la littérature pour déterminer le potentiel de piqûration en travaillant soit en potentiostatique (potentiel imposé), soit en galvanostatique (courant imposé) et soit en statique (valeur constante imposée), soit en dynamique (balayage effectuée) [117]. A titre d'exemple, nous avons utilisé dans ce travail la méthode potentiodynamique pour déterminer le potentiel de piqûration de l'acier 316L dans des solutions H_2SO_4 0,5 M et NaCl dont la concentration a été variée entre 50 mM et 3 M (Figure 7). Le potentiel a d'abord été fixé à – 0,9 V/ESM puis il a été augmenté à une vitesse de balayage de 1 mV/s. Pour les concentrations inférieures à 2 M NaCl, on observe un pic d'activité dont l'intensité et la plage de potentiel augmentent avec la concentration de NaCl, ce qui est dû à l'augmentation de l'activité des ions H^+ du fait des ions Cl^- [118] puis à la croissance du pic d'activité quand le pH diminue [119]. Après le pic d'activité, on observe un domaine passif où le courant est de l'ordre de quelques µA sous l'effet de la protection de surface par le développement d'une couche passive [120]. Enfin, on détermine un potentiel où le courant augmente fortement suite à la destruction locale de la couche passive et la propagation de piqûre(s) : c'est le potentiel de piqûration. Pour des concentrations de chlorures inférieures à 250 mM, le potentiel de piqûration est dans le domaine transpassif et il est alors difficile d'y distinguer la corrosion par piqûres de la corrosion intergranulaire.

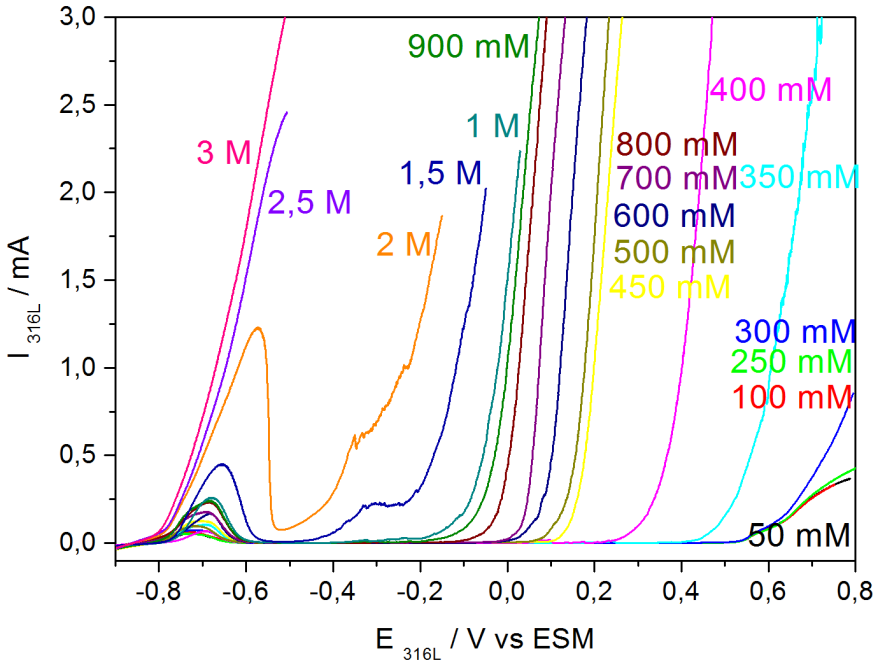

Figure 7 : potentiel de piqûration de l'acier 316L utilisé dans cette thèse mesuré par la méthode potentiodynamique (balayage à 1 mV/s) dans des solutions à différentes concentrations de NaCl + 0,5 M H_2SO_4

La Figure 7 montre que le potentiel de piqûration évolue en fonction de la concentration en chlorures de l'électrolyte. Il peut s'exprimer sous la forme [121] :

$$E_P = A - B * log([Cl^-]) \quad (1.5)$$

Les coefficients A et B peuvent prendre différentes valeurs en fonction du matériau et du milieu d'étude. Pour un acier inoxydable dans une solution chlorurée, il y a un bon accord dans la littérature pour affirmer que B = 0,09 V [57, 114, 122] alors que pour le fer, B = 0,13 V et pour le nickel, B = 0,22 V [123].

Nous avons également vérifié qu'il était possible d'initier des piqûres en dessous du potentiel de piqûration. Des expériences ont été réalisées où le potentiel de l'électrode d'acier 316L a été fixé à 0 V/ESM. D'après la Figure 7, ce potentiel appliqué est inférieur au potentiel de piqûration lorsque la concentration de NaCl est inférieure à 800 mM dans un mélange avec H_2SO_4 à 0,5 M. La Figure 8 présente le temps d'induction avant l'initiation de piqûre(s) dans de telles solutions. On remarque qu'il a été possible d'initier des piqûres en dessous du potentiel de piqûration pour les concentrations de 450 mM, 550 mM et 600 mM de NaCl. Le temps d'attente avant la formation des piqûres augmente lorsque la concentration en NaCl diminue. Une concentration en dessous de 450 mM de NaCl n'est pas suffisante pour amorcer une piqûre avant cinq heures d'attente.

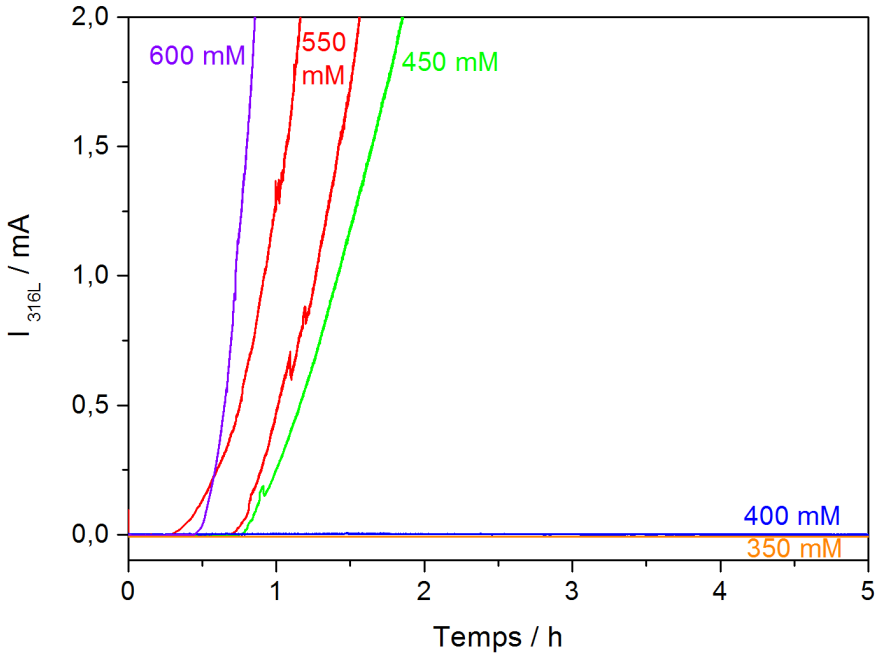

Figure 8 : initiation de piqûres en dessous du potentiel de piqûration pour 450 mM à 600 mM de NaCl dans H_2SO_4 à 0,5 M en appliquant un potentiel de 0 V/ESM à une électrode d'acier 316L

1.3.1.1.2 Potentiel d'inhibition

La présence d'anions dans l'électrolyte peut arrêter la propagation de la corrosion par piqûres. On parle alors d'inhibiteurs de corrosion. L'effet d'un inhibiteur s'effectue notamment à partir d'un potentiel critique appelé potentiel d'inhibition E_i, comme cela est visible sur la Figure 9 où la corrosion par piqûres commence à partir du potentiel de piqûration E_p et où elle s'arrête à partir du potentiel d'inhibition E_i. Plusieurs inhibiteurs ont été caractérisés dans la littérature : Schwenk [124] et Leckie [57] ont déterminé l'effet inhibiteur des nitrates pour l'acier inoxydable en présence de chlorures, Freiman [125] et Vetter [126] ont montré l'existence d'un potentiel d'inhibition pour le fer en présence de sulfates. Toutefois, l'effet des inhibiteurs de corrosion n'est pas toujours relié à l'existence d'un potentiel d'inhibition. Ainsi, les ions sulfate pour un acier inoxydable ralentissent la cinétique de la corrosion sans pour autant arrêter totalement la propagation à partir d'un certain potentiel [91]. Ce ralentissement de la cinétique est dû à la compétition entre les ions sulfate et les ions chlorure pour le transport et l'adsorption [121, 127]. Les ions molybdates [128, 129], chromates [130, 131] et carbonates [132] peuvent également bloquer la dissolution en favorisant la passivation.

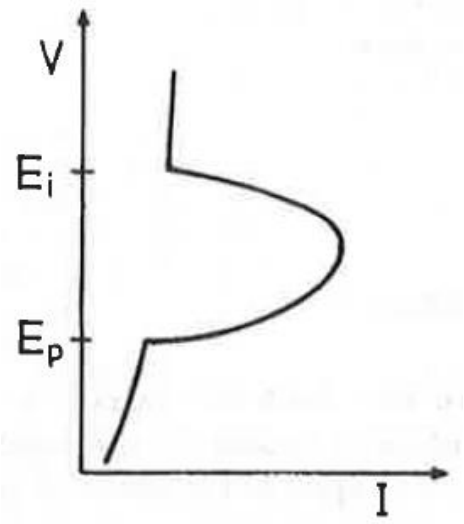

Figure 9 : définition du potentiel d'inhibition E_i [7]

1.3.1.1.3 Température critique de piqûration

En 1973, Brigham et Tozer [133] ont défini la température critique de piqûration (CPT). Il s'agit de la température au-dessus de laquelle l'élévation du potentiel au-delà d'un potentiel critique (potentiel de piqûration) provoque une corrosion par piqûre. Lorsqu'au contraire la température est inférieure à la température critique de piqûration, aucun potentiel de piqûration ne peut être mesuré, ce qui ne signifie pas qu'aucune piqûre ne peut s'initier mais qu'aucune ne peut se développer dans les tests servant à déterminer le potentiel de piqûration. L'existence de la température critique de piqûration a été expliquée par l'incapacité du métal à se dissoudre à une vitesse suffisante en dessous de la CPT [51, 91, 134]. Ainsi, Salinas-Bravo et Newman [135] ont notamment développé l'idée d'une densité de courant critique de passivation pour justifier la CPT. Cette densité de courant de passivation correspond à la densité de courant à atteindre avant de passiver la surface de la piqûre sous un film salin. Cette densité est comparée avec la densité de courant limite calculée en phase de propagation. La CPT correspond à la température pour laquelle la densité de courant critique de passivation est égale à la densité de courant calculée durant la propagation d'une piqûre.

1.3.1.1.4 Bruit électrochimique

Avant l'initiation d'une piqûre en mode potentiostatique, on observe des transitoires de courant, constituant un type de bruit électrochimique. Ainsi, Riley *et al.* [136] ont enregistré des fluctuations du courant d'amplitude 20 – 40 pA avant l'initiation d'une piqûre sur un acier inoxydable 18Cr – 8Ni dans 0,03 M NaCl et 0,3 M $NaClO_4$ (Figure 10). Ce bruit est associé à la rupture du film passif puis à la repassivation au niveau des inclusions de sulfure de manganèse. Heusler et Fischer [137] ont étudié la valence du fer dissous avec une électrode disque – anneau tournante de Fe-5Cr en milieu borate en présence d'ions chlorure (Figure 11). Ainsi, avant l'initiation d'une piqûre à t = 20 s sur la Figure 11, on

détecte uniquement Fe^{3+} provenant de la couche passive. Par contre dès que le courant augmente, Fe^{2+} augmente également. Cette expérience d'Heusler confirme qu'avant l'initiation d'une piqûre les transitoires de courant peuvent bien être associés à la dissolution de la couche passive.

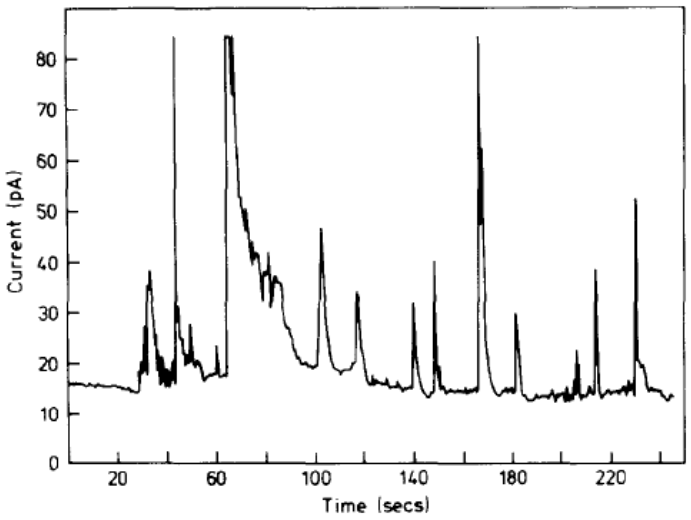

Figure 10 : transitoires de courant observés avant l'initiation d'une piqûre sur un acier inoxydable 18Cr-8Ni dans 0,03 M NaCl + 0,3 M $NaClO_4$ [136]

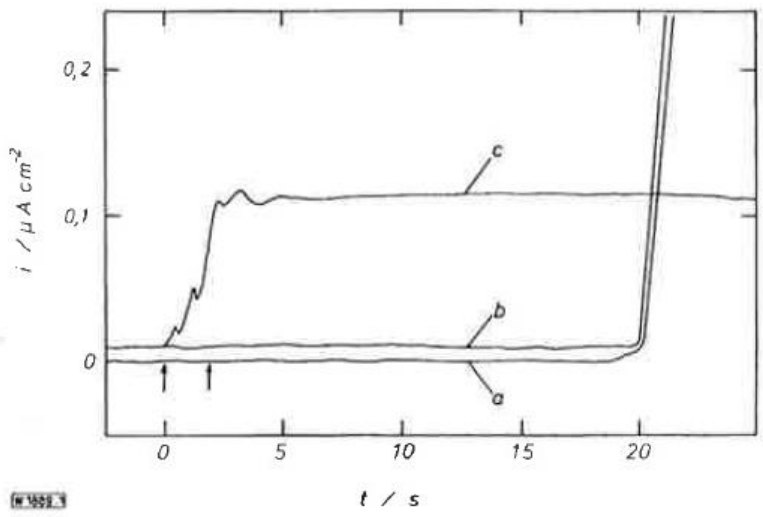

Figure 11 : expérience d'Heusler et Fischer [137] sur une électrode tournante de Fe-5Cr en milieu borate où NaCl a été ajouté entre les 2 flèches initiales avec représentations de la densité de courant (a), la vitesse de dissolution de Fe^{2+} (b), de Fe^{3+} (c)

1.3.1.1.5 Temps d'induction

L'utilité du potentiel de piqûration peut être remise en question avec la découverte de l'initiation de piqûres en dessous du potentiel de piqûration [69, 70]. Ainsi, Evans [138], Hoar [58] et Pourbaix [139, 140] ont pensé que le concept de potentiel de piqûration devait être modifié pour inclure un facteur temporel. C'est ce qui a été fait en introduisant la notion de temps d'induction qui est défini comme le temps d'attente avant la formation d'une piqûre stable dans un milieu donné [60]. Le temps d'induction, parfois également appelé temps d'incubation, dépend de nombreux paramètres. Il décroit lorsque le potentiel appliqué à l'électrode augmente du fait d'une augmentation de la vitesse de dissolution de la couche passive [124, 141]. Le temps d'induction décroît également lorsque la température de l'électrolyte augmente [58]. De plus, la relation suivante a été déterminée entre le temps d'induction τ et la concentration en ions Cl^- pour l'acier inoxydable 18Cr-8Ni dans H_2SO_4 – NaCl [58] :

$$\frac{1}{\tau} = k * [Cl^-]^z \qquad (1.6)$$

Avec *k* une constante cinétique et *z* une constante comprise entre 2,5 et 4,5 pour l'acier inoxydable 18Cr-8Ni dans H_2SO_4 – NaCl [58], *z* compris entre 1,5 et 2 pour l'acier 304L dans Na_2SO_4 + NaCl à pH = 3 [142] et *z* = 1 pour le fer dans NaCl [143].

Le temps d'induction a également permis de définir la concentration critique de piqûration [7, 144, 145]. Il s'agit de la concentration minimum en chlorures nécessaire dans l'électrolyte pour initier une piqûre pour un temps d'induction donné. Par exemple, une concentration de 0,1 M de chlorures est nécessaire pour initier une piqûre avant 3 heures sur un acier Fe – 20 % Cr en milieu NaCl – H_2SO_4 [146]. Si le pourcentage de chrome passe à 24,5 %, la concentration critique augmente alors jusqu'à 1 M d'ions chlorure.

1.3.1.2 Théories de l'initiation

Trois principaux mécanismes ont été proposés pour décrire la destruction locale de la couche passive [8, 11]: le mécanisme de pénétration, le mécanisme de rupture du film et le mécanisme d'adsorption.

1.3.1.2.1 Mécanisme de pénétration

Le mécanisme de pénétration a été introduit en 1965 par Hoar *et al.* [147] et met en jeu le transfert d'anions à travers le film passif vers l'interface métal / oxyde où les anions commencent une action spécifique (Figure 12). L'intensité du champ électrique entre les interfaces oxyde / électrolyte et métal

/ oxyde ($\sim 10^6\, V.cm^{-1}$ [148]), ainsi qu'une forte concentration de défauts dans la couche passive, considérée comme désordonnée voire amorphe [149], peuvent expliquer ce transfert. Suite à ce transfert, les anions s'adsorbent à l'interface métal / oxyde [5], ce qui peut soit déstabiliser directement le film passif et entraîner sa rupture, soit augmenter la vitesse de dissolution des cations métalliques à l'interface oxyde / électrolyte et par conséquent provoquer la rupture du film passif. La détection d'ions chlorure dans la couche d'oxydes par SIMS [150] ou XPS [151, 152] renforce ce mécanisme. Néanmoins, d'autres auteurs n'ont pas trouvé d'ions chlorure dans le film passif avant sa rupture [153, 154]. De plus, le mécanisme de pénétration n'explique pas l'observation du bruit électrochimique [148].

Une variante du mécanisme de pénétration est le "Point Defect Model" (PDM) proposé en 1981 par Macdonald *et al.* [155-157]. Ce modèle repose sur l'existence de lacunes qui migrent dans le film d'oxyde, ce qui provoque des contraintes dans le film et donc la rupture locale de la couche d'oxyde. Les lacunes cationiques migrent de l'interface oxyde – électrolyte vers l'interface métal – oxyde, et inversement pour les lacunes anioniques (correspondant aux O^{2-}). L'incorporation de chlorures dans le film d'oxyde s'effectue au niveau des lacunes associées à O^{2-} où un ion chlorure remplace un ion oxygène. Le PDM décrit correctement la dépendance logarithmique du potentiel de piqûration en fonction de $[Cl^-]$, les influences de certains éléments d'alliages et les effets d'autres paramètres tels que la vitesse de balayage en potentiel sur l'initiation des piqûres [158]. Malgré ce bon accord, le PDM est beaucoup critiqué par la communauté scientifique. Les premières critiques concernent la linéarisation des équations de transport et la manière dont le saut de potentiel à l'interface oxyde / électrolyte est traité [11].

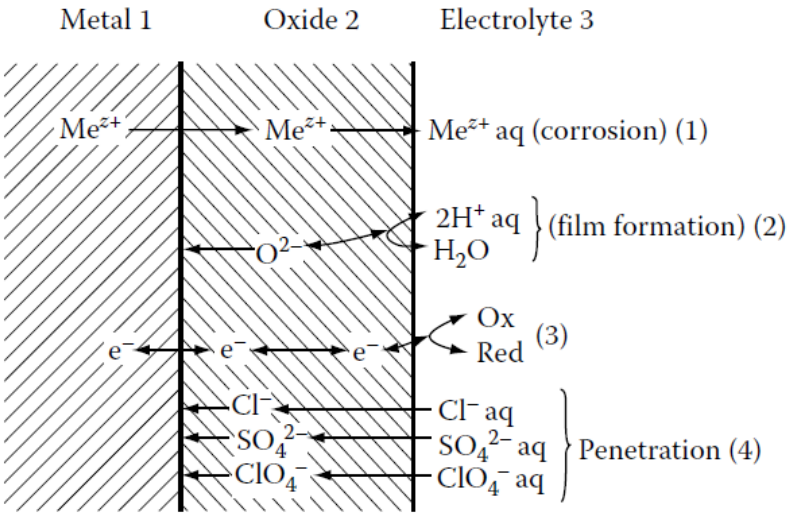

Figure 12 : mécanisme de pénétration avec les phénomènes de transfert d'ions et d'électrons à travers le film passif [11]

1.3.1.2.2 Mécanisme de rupture de film

Le mécanisme de rupture de film a été proposé au début des années 1970 par Vetter et Strehblow [159] ainsi que Sato [160, 161]. Dans ce mécanisme, des changements chimiques [162], la formation de bulles sous le film passif [163] ou l'électrostriction [160, 161] entrainent la rupture mécanique du film passif. Puis suite à cette rupture, les anions agressifs ont un accès direct à la surface non protégée du métal, ce qui favorise la dissolution du métal (Figure 13). L'initiation d'une piqûre s'effectuerait alors après une succession de rupture et reformation du film passif jusqu'à ce qu'on ait atteint un embryon de piqûre d'une profondeur suffisante pour se propager. Evans [138], Galvele [121] et Videm [164] soutiennent cette idée d'une perpétuelle rupture et reformation du film passif vu que cela correspond à l'observation du bruit électrochimique avant l'initiation d'une piqûre. En l'absence d'anions agressifs, les défauts dans le film passif se résorbent rapidement ; par contre en présence d'anions agressifs et pour un potentiel suffisamment élevé, la surface du métal peut se corroder. Le rôle des ions Cl^- dans ce mécanisme n'est pas d'entraîner la rupture du film passif mais plus d'empêcher la repassivation.

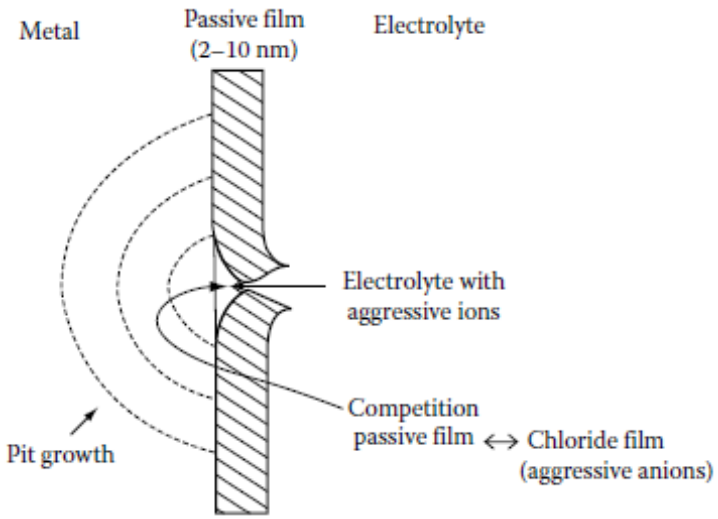

Figure 13 : mécanisme de rupture de film où une compétition a lieu entre la passivation et l'initiation d'une piqûre suite à la rupture mécanique du film passif [11]

1.3.1.2.3 Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'adsorption a en premier été discuté dans les années 1960 par Kolotyrkin [6], Hoar et Jacob [58]. Il s'initie avec l'adsorption d'anions agressifs sur la surface de l'oxyde à l'interface avec l'électrolyte, qui promeut le transfert de cations métalliques vers l'interface oxyde / électrolyte. A cette interface, les cations métalliques forment des complexes avec les anions agressifs comme cela est

proposé par de nombreux auteurs [165-167]. La présence de ces complexes Me – Cl entraîne un amincissement de la couche passive jusqu'à ce que localement elle disparaisse, signifiant le début de la corrosion par piqûres. Ce mécanisme permet d'expliquer les mesures de temps d'induction [137, 168] et l'inhibition de l'initiation par la présence de certaines espèces comme les sulfates [169].

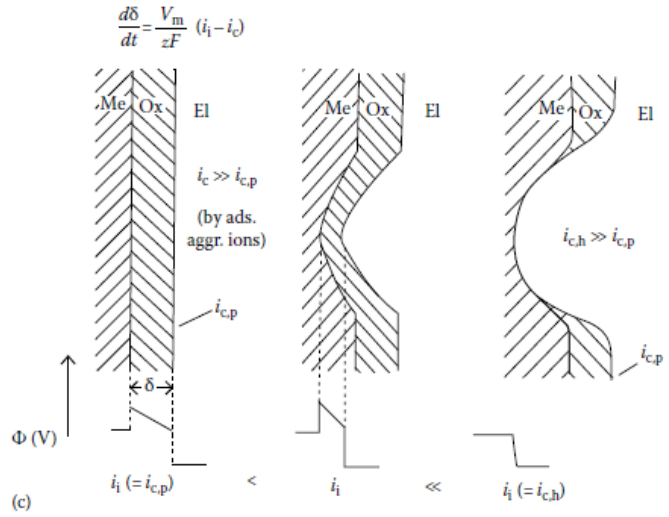

Figure 14 : mécanisme d'adsorption avec une augmentation locale du transfert des ions métalliques et de la densité de courant associée i_c causée par l'action des anions agressifs qui amincissent la couche passive et augmente le champ de forces et la densité de courant dans la piqûre $i_{c,h}$ [11]

Nous venons de voir que différents mécanismes ont été proposés pour expliquer l'initiation des piqûres. L'occurrence d'un mécanisme dépend de multiples facteurs comme le matériau utilisé, l'environnement ou les conditions expérimentales. De plus, la destruction de la couche passive ayant lieu lors de l'initiation d'une piqûre peut être due à la combinaison de plusieurs mécanismes [148]. Une autre source d'initiation de piqûres est la présence de défauts de surface sur le matériau. Par exemple, une initiation de piqûre très étudiée dans la littérature est la dissolution des sulfures de manganèse en surface des aciers [44, 45, 107]. Plusieurs dissolutions ont été proposées. Les sulfures de manganèse sont susceptibles de s'oxyder pour former des ions sulfate et des protons H^+ [44], du thiosulfate [170] ou de se dissoudre chimiquement pour former H_2S [44, 171]. Stewart [45] a montré qu'un traitement au laser de la surface de l'acier permettait de réduire la taille des inclusions de sulfure de manganèse (jusqu'à 100 nm de diamètre) qui deviennent alors trop petites pour permettre l'initiation d'une piqûre.

1.3.2 Propagation de la corrosion par piqûres

La propagation de la piqûre intervient après l'initiation si la « cellule occluse » [172] est suffisamment développée pour éviter la repassivation instantanée. Deux types de propagation sont distingués dans la littérature : la propagation métastable pour les temps courts où la piqûre a encore de fortes chances de se repassiver, et la propagation stable pour les temps longs où le maintien de conditions critiques empêche la repassivation.

1.3.2.1 Piqûre métastable

La notion de piqûre métastable a été introduite dans les années 1980 lorsque la communauté scientifique s'est intéressée à la propagation des piqûres en plein bain [65, 69, 70]. Une piqûre métastable est une piqûre qui s'initie et se propage pendant un temps limité avant de repassiver. Elle est en général de taille micrométrique avec une durée de vie de l'ordre de la seconde. Une piqûre métastable peut notamment s'initier en dessous du potentiel de piqûration (qui est généralement associé à l'initiation d'une piqûre stable), ou pendant le temps d'induction d'une piqûre stable au-dessus du potentiel de piqûration. Le courant de propagation typique d'une piqûre métastable est représenté sur la Figure 15. Il augmente suivant t^2. L'allure est un peu différente du bruit électrochimique observée avant l'initiation d'une piqûre (Figure 10 ; [136]). Pour le bruit, le courant augmente brusquement avant de diminuer lentement alors que pour les piqûres métastables l'inverse est observé avec une montée lente et une chute rapide. De plus, le bruit électrochimique mesuré est de l'ordre du pico ou nano-ampères alors que le courant d'une piqûre métastable est en micro-ampères. Cependant, la propagation métastable correspond au même phénomène physique que le bruit électrochimique : la destruction de la couche passive avant sa reformation.

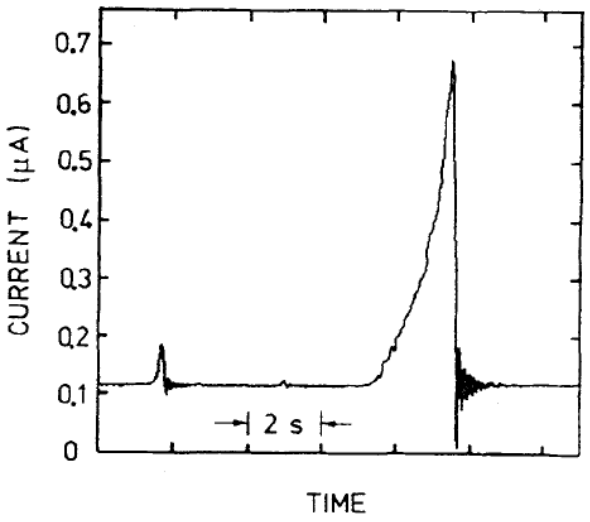

Figure 15 : courant de propagation typique d'une piqûre métastable pour un acier inoxydable dans une solution chlorurée [65]

En supposant que la piqûre métastable a une géométrie hémisphérique, Frankel *et al.* [65] ont déterminé une densité de courant constante pendant sa propagation. Cette densité de courant augmente avec le potentiel appliqué sur l'intervalle [– 0,5 V/ESM ; 0,1 V/ESM], ce qui fait suggérer à Frankel, en accord avec Ezuber et Newman [173], que la croissance d'une piqûre métastable est sous contrôle ohmique. Du fait que la densité de courant soit constante, Frankel *et al*. ont appliqué la relation de Sand [174] pour déterminer la concentration en cations dans la piqûre à partir de la densité de courant. Ils en ont déduit que cette concentration est inférieure à la saturation ce qui montre qu'un film salin n'a pas précipité pour une piqûre métastable. La croissance d'une piqûre métastable, selon Frankel, est en fait possible du fait de la résistance introduite par la présence d'un capuchon au-dessus de la piqûre qui permet d'obtenir une différence de potentiel suffisante pour avoir un potentiel actif en fond de piqûre alors que l'extérieur de la piqûre est passif. Pistorius et Burstein [70, 175, 176] ont une vision différente de la piqûre métastable. En balayant rapidement le potentiel lors de la propagation d'une piqûre métastable (à 1 V/s dans la direction anodique moins d'une seconde après l'initiation d'une piqûre métastable à 0,7 V/ESM), ils ont trouvé que le courant de propagation n'était pas modifié avec ce changement de potentiel (c'est-à-dire que le courant continue d'augmenter en t^2), ce qui suggère un contrôle diffusionel des piqûres métastables. Pour Pistorius et Burstein, ce contrôle par diffusion est dû à la présence d'un film salin au fond des piqûres métastables qui a pu se former grâce à la présence du capuchon confinant le milieu. Le capuchon n'est plus une barrière résistive comme précédemment [65] mais une barrière diffusive. Cependant Frankel [9] souligne que la piqûre a été initiée à un potentiel plus élevé dans les expériences de Pistorius et Burstein (0,7 V/ESM contre [-0,1 V/ESM ; 0,5 V/ESM]), ce qui a pu conduire à la formation précoce d'un film salin avant le balayage effectué et donc expliquer l'indépendance du courant par rapport au potentiel.

Les piqûres métastables n'occasionnent pas de dommages importants au matériau, puisqu'elles se limitent à la taille micrométrique. Leur importance vient des informations qu'il est possible d'obtenir sur la propagation de piqûres stables. En effet, il n'existe pas de « différence discernable » entre la propagation d'une piqûre métastable et le début de la propagation d'une piqûre stable qui est destructrice [177]. C'est d'ailleurs pour cela que Pistorius [127] construit le Mont Métastable à partir du courant de propagation (Figure 16). L'ascension de cette montagne correspond au parcours vers la stabilité alors que toute descente est un chemin vers la repassivation et une éventuelle nouvelle nucléation. Les études statistiques [62, 63] ont d'ailleurs montré que lorsque l'ascension a débuté il y a une chance non nulle d'atteindre le sommet, c'est-à-dire qu'à partir d'une piqûre métastable la probabilité d'obtenir une piqûre stable est non nulle.

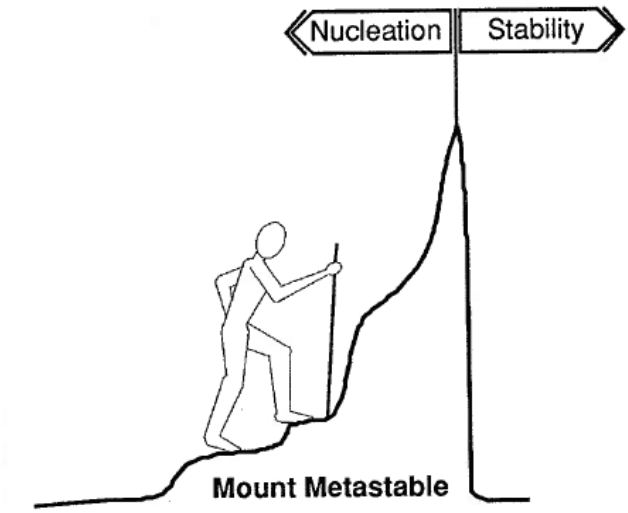

Figure 16 : « Mont métastable » reliant l'initiation et la stabilité d'une piqûre d'après Pistorius [127]

1.3.2.2 Stabilité de la piqûre

La piqûre peut survivre à l'étape de métastabilité si des conditions suffisantes en termes de chimie ou de potentiel se développent dans la piqûre pour empêcher la repassivation. On parle alors de piqûre stable. Ces conditions critiques dépendent de l'étape qui limite la vitesse de réaction, à savoir le transfert de charges, le contrôle ohmique ou le transfert de masse.

1.3.2.2.1 Développement d'une chimie critique acide et chlorurée

Des densités de courant élevées ont été mesurées au début de la propagation d'une piqûre pour une large variété de systèmes [10]. Sur du fer et du nickel dans HCl concentré, Strehblow [178] a déterminé

au début de la propagation une densité de courant de 1 à 100 A.cm^{-2}. Novokovsky [179] a mesuré une densité de courant de 7 à 10 A.cm^{-2} au début de la corrosion par piqûres sur l'acier inoxydable 1X18H9T dans HCl. Cette densité de courant initiale a pour effet de produire une solution agressive dans la piqûre. Tout d'abord, la densité entraîne un flux de dissolution, et donc la présence de nombreux cations métalliques dans la piqûre. Cette présence de cations métalliques dans la piqûre aboutit à l'arrivée des ions Cl^- dans la solution de la piqûre par migration pour maintenir l'électroneutralité [180, 181]. Puis, l'hydrolyse des cations métalliques Me^{n+} dans la solution de la piqûre diminue le pH [121, 182] :

$$Me^{n+} + H_2O \rightarrow Me(OH)^{(n-1)+} + H^+ \quad (1.7)$$

De plus, les ions Cl^- augmentent le coefficient d'activité des protons [118, 183], ce qui contribue également à la diminution du pH.

Les observations expérimentales ont confirmé ces évolutions de pH et d'ions Cl^- dans la piqûre. L'acidification dans la piqûre a été déterminée par Suzuki *et al.* [183] qui ont mesuré un pH d'environ 0,1 dans une piqûre sur l'acier 316L dans 0,5 M NaCl à pH 3,7. Butler *et al.* [184] ont également observé une diminution du pH dans la solution de la piqûre de 8 à 2 pour le fer dans NaCl. L'enrichissement en chlorures dans la solution de la piqûre au début de la propagation a été montré par Mankowski et Szklarska-Smialowska en 1975 [185]. Pour un acier 316 dans 0,5 N NaCl + 0,1 N H_2SO_4, la solution dans une piqûre a été congelée avant d'être dosée par la méthode de Marczenko [186] pour déterminer la concentration en ions Cl^-. Il a été trouvé que la concentration d'ions Cl^- dans la piqûre augmente initialement jusqu'à atteindre 12 M alors que l'électrolyte contient seulement 0,5 M NaCl puis que la concentration d'ions chlorure dans la piqûre chute exponentiellement lorsque le volume de la piqûre augmente. En travaillant sur une piqûre artificielle d'acier 316L dans NaCl, Suzuki *et al.* [183] ont aussi montré un enrichissement en chlorures dans la piqûre au contraire de Monnier *et al.* [187] qui ont mesuré la même concentration de chlorures entre l'intérieur et l'extérieur de la piqûre.

Galvele a proposé un modèle de propagation basé sur cette chimie critique dans la piqûre [121, 188, 189]. Il a suggéré que, pour chaque métal, une acidification critique était nécessaire pour obtenir la stabilité de la piqûre. Selon lui, la chute du pH dans la solution de la piqûre est même l'étape déterminante de la réaction de corrosion pour le fer dans NaCl [190]. Son modèle de propagation comporte une diffusion unidirectionnelle des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur avec des parois inertes (Figure 17). Il est basé sur la réaction d'hydrolyse des cations métalliques qui permet d'acidifier la piqûre. Galvele suggère que le produit de la densité de courant *J* par la profondeur de la piqûre *p*, *J * p*, doit être supérieur à une valeur critique pour permettre d'obtenir une acidification suffisante afin d'éviter la repassivation. Le produit *J * p* est appelé produit de stabilité et est défini par la relation :

$$J * p = \frac{zFD\Delta C}{\pi} \quad (1.8)$$

Avec *F* la constante de Faraday (96 485 $C.mol^{-1}$), *D* le coefficient de diffusion des cations et *ΔC* l'écart de concentration de cations entre le fond de piqûre et l'embouchure de la piqûre.

Le produit de stabilité doit être supérieur à 3 $mA.cm^{-1}$ pour l'acier 304 dans NaCl pour obtenir la stabilité de la piqûre [70].

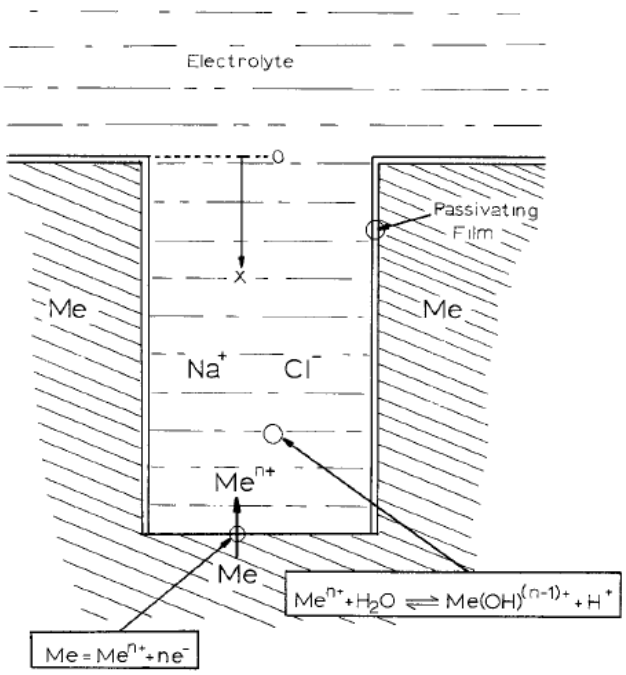

Figure 17 : schéma des réactions d'oxydation et d'hydrolyse dans une piqûre unidirectionnelle composant le modèle de Galvele [121]

1.3.2.2.2 Précipitation d'un film salin stabilisateur

Un produit de stabilité de 3 $mA.cm^{-1}$ pour l'acier 304 correspond à une concentration de cations de 3 M, ce qui est proche de la concentration de saturation de $FeCl_2$ valant 4,2 M à 23 °C [191]. Cette concentration de saturation diminue lorsque des ions sulfate sont présents dans la solution. En effet, la concentration de saturation de $FeSO_4$ est de 1,8 M à 23 °C [192]. La concentration de saturation d'un mélange chlorures – sulfates est ainsi comprise entre 1,8 M et 4,2 M en fonction du rapport chlorures / sulfates [127, 193]. De telles concentrations de cations métalliques rendent possibles la précipitation d'un film salin en fond de piqûre. Hunkeler et Bohni [194] ont déterminé qu'un tel film salin se formait sur la surface active de la piqûre lorsqu'un degré de super-saturation de 1,5 à 2 est atteint. Ce film salin est généralement constitué de deux parties avec une couche continue à l'interface métal - film salin et

une couche non continue à l'interface film salin – électrolyte (Figure 18 ; [178, 195]). Le film continu est moins hydraté que la structure non continue et est responsable de la majeure partie de la différence de potentiel (ou chute ohmique) associée au film salin.

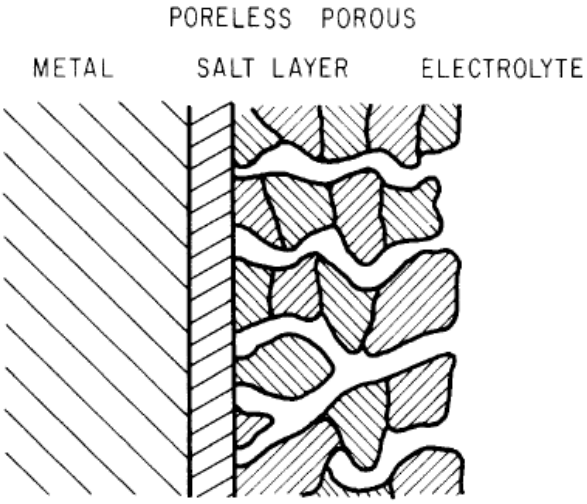

Figure 18 : schéma du film salin présent en fond de piqûre en cours de propagation [178]

Des observations expérimentales confirment la précipitation d'un film salin lorsqu'une piqûre se propage. Tout d'abord, l'aspect poli observé au fond de certaines piqûres, souvent rencontré lors du polissage électrolytique [196, 197], est cohérent avec la présence d'un film salin [195]. Des mesures d'impédance réalisées sur une piqûre artificielle d'acier 304 ont aussi montré la présence d'une couche résistive sur la surface en cours de dissolution en fond de piqûre [194, 198]. De plus, la méthode de diffraction des rayons X, déjà utilisée dans les années 1960 pour déterminer la formation de cristaux dans le cadre de la sulfatation précédent la passivation (« bedeckungspassivitat » - passivité de recouvrement pour Mueller [199]) pour le fer dans 10 M H_2SO_4 [200, 201] et pour le nickel dans 1 - 18 M H_2SO_4 [202], a permis à Isaacs *et al.* [203] de caractériser *in situ* le film salin présent au fond d'une piqûre artificielle sur un acier inoxydable austénitique dans 0,5 M HCl + 0,5 M NaCl. Son épaisseur augmente avec le potentiel pour atteindre 5 µm à 1 V/ECS. Isaacs a également noté que les proportions stœchiométriques de l'alliage ne sont plus respectées dans le film salin avec une abondance de fer, une diminution d'autres éléments comme le nickel voire l'absence de certains éléments dans le film salin comme le molybdène. De plus, la composition du film salin dépend des anions présents dans l'électrolyte. Ainsi, Christy *et al.* [204] ont observé en spectroscopie Raman une compétition entre les anions chlorure et sulfate pour la complexation pour une piqûre artificielle de cuivre dans NaCl + Na_2SO_4. En milieu uniquement chlorure, Brossia *et al.* [205] ont montré, à partir de mesures de spectroscopie Raman, la formation de complexes Cr-Cl dans une piqûre artificielle en 1D sur l'acier 308 dans 0,5 M HCl. Les formations de $FeCl_2.4H_2O$ et $NiCl_2.6H_2O$ sont supposées mais n'ont pas été observées par Brossia malgré l'absence de sulfates dans le milieu. En utilisant la diffraction à rayons X, Rayment *et al.* [206] ont déterminé la formation d'un film solide irrégulier de $FeCl_2.4H_2O$ à la surface

d'une piqûre artificielle sur l'acier 316L dans 1 M HCl. En milieu uniquement sulfate, des complexes ont également été observés. La formation de cristaux pour un métal polarisé dans l'acide sulfurique concentrée a été montrée dans les années 1960 avec un microscope optique métallographique dont l'objectif est immergé dans l'électrolyte. Froment *et al.* [207] ont observé la croissance des cristaux de $FeSO_4.7H_2O$ pour du fer dans l'acide sulfurique tandis qu'Epelboin *et al.* [208] ont observé la formation d'une couche cristalline de β-$NiSO_4.6H_2O$ de 12,5 µm d'épaisseur pour une électrode de nickel polarisé dans une solution d'acide sulfurique 8 M. Malgré toutes ces études sur la composition de la chimie dans la piqûre, un enjeu actuel majeur concernant la compréhension de la corrosion par piqûres consiste à approfondir les connaissances sur les produits de corrosion formés dans la piqûre, comme cela a été récemment souligné par Sridhar à la NACE 2016 [209].

La précipitation d'un film salin est vue comme un élément stabilisateur de la corrosion par piqûres. En effet, sa précipitation signifie que la vitesse de dissolution du métal à l'interface métal – électrolyte devient supérieure à la vitesse de transport des produits de corrosion [198]. Par la suite, c'est le transport des espèces qui devient limitant. Cela peut être soit la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur de la piqûre [54, 70, 88, 198], soit la diffusion d'eau vers le fond de piqûre vu que l'hydratation des cations est nécessaire pour permettre leur transport vers l'extérieur [210-212]. La présence d'un film salin est notamment pensée nécessaire pour la transition entre les piqûres métastables et les piqûres stables [65, 114]. Frankel *et al.* [65] ont déterminé que la stabilité d'une piqûre était acquise si le produit $J * \sqrt{t}$, avec *J* la densité de courant dans la piqûre et *t* le temps de propagation, excède la valeur critique de 10,7 $A.s^{0,5}.cm^{-2}$. Au début de la propagation, la densité de courant étant constante, la relation de Sand peut donc être utilisée pour obtenir une expression théorique de $J * \sqrt{t}$:

$$J * \sqrt{t} = \frac{zF\sqrt{\pi D}\Delta C}{2} \qquad (1.9)$$

En prenant en compte la concentration de saturation de $FeCl_2$ en fond de piqûre [191] et en négligeant la concentration de cations à l'extérieur de la piqûre, le produit critique vaut 12 $A.s^{0,5}.cm^{-2}$, ce qui est proche de la valeur expérimentale déterminée par Frankel au moment de la précipitation du film salin et valide la théorie de stabilisation par le film salin. Ce produit est sensiblement identique au produit de stabilité de Galvele puisque la profondeur évolue suivant la racine carrée du temps pour un contrôle diffusionel [54, 213].

Selon certains auteurs [86, 98, 177, 214-216], la présence d'un film salin en fond de piqûre n'est pas nécessaire à la propagation, mais celle-ci reste néanmoins conditionnée à l'obtention, dans la solution de la piqûre, d'une concentration critique inférieure à la saturation. On parle alors de pourcentage de concentration de saturation nécessaire à la propagation de la piqûre. Sur une piqûre artificielle, Gaudet [86] et Isaacs [177] ont déterminé un pourcentage de saturation nécessaire de 60 % pour propager la piqûre sur un acier 304 dans 1 M NaCl. En utilisant un fil d'acier 316L dans une solution $FeCl_3$, Woldemedhin *et al.* [215] ont trouvé entre 60 % et 80 % de saturation pour éviter la repassivation. En

simulant la solution de la piqûre en dissolvant l'acier 316L dans 10 M HCl, Hakkarainen [98, 99] a montré qu'il fallait entre 50 % et 80 % de la concentration de saturation pour propager la piqûre. En ajoutant de l'acide sulfurique avec une solution à 1 M H_2SO_4 et 1 M NaCl pour l'acier 304, Hisamatsu [214] a déterminé que 40 % de la saturation était nécessaire.

Lorsque la saturation n'est pas atteinte, on parle de gel dans la solution de la piqûre [217-219]. La notion de gel a été introduite au début du XX^{ième} siècle comme un système bi-phasique constitué d'un dépôt solide et d'une phase liquide [220]. Le degré d'hydratation d'un gel a été étudié expérimentalement en hydratant un dépôt et en suivant son gonflement par gravimétrie [221]. Il dépend de nombreux facteurs : le pH de la solution [222], la température [223], le ratio surface par volume de gel [224], le ratio masse de dépôt sur masse d'électrolyte [221] et le module d'élasticité du gel [225]. Il y a un désaccord concernant la phase solide du gel : pour Procter [226] le gel est physiquement homogène (c'est-à-dire sans dépôt) mais peut se comporter chimiquement de manière hétérogène (c'est-à-dire comme si un dépôt existait) tandis que pour Lloyd [221] le gel comprend obligatoirement un dépôt solide. Masson a, quant à lui, émis l'hypothèse que tout dépôt solide dans un gel pouvait se dissoudre s'il y a suffisamment de solvant à disposition et si on attend suffisamment longtemps [227]. En cas d'absence de phase solide, il conviendrait de ne plus employer le terme de « gel » mais de parler de « pâte ». Une pâte est définie comme une dispersion concentrée de fines particules solides dans un liquide [220]. Les propriétés d'une pâte sont alors notamment déterminées par la géométrie des particules et leurs adhésions dans la phase liquide. De plus, Almdal *et al.* [228] soulignent que le terme « gel » est employé à tort et à travers dans la littérature et qu'il faut étudier les propriétés visco-élastiques avant de parler de gel. C'est pourquoi dans la suite du manuscrit nous parlerons de solution concentrée plutôt que de gel ou de pâte.

Enfin, Laycock et Newman [85, 114] ont montré qu'en diminuant le potentiel en dessous d'un potentiel critique appelé potentiel de transition, le film salin (ou la solution concentrée) se dissout et la propagation de la piqûre est conditionnée à la chute de potentiel dans la solution de la piqûre. On parle alors de contrôle ohmique.

1.3.2.2.3 Atteinte d'une chute ohmique suffisante

L'existence d'une différence de potentiel suffisante entre le fond de piqûre et la surface passive de l'acier peut stabiliser la propagation de la piqûre. Cette chute de potentiel est le résultat de l'accumulation de produits de corrosion dans la piqûre [229] ou de la formation de bulles d'hydrogène [230]. Cette chute de potentiel est suffisante lorsqu'elle amène le potentiel à l'intérieur de la piqûre à une valeur inférieure au potentiel de Flade et donc amène le matériau localement à une dissolution active sans film passif alors que l'extérieur de la piqûre est dans le domaine passif (Figure 19). On parle alors de contrôle ohmique. Cette approche a été largement étudiée par Pickering *et al.* [102, 103, 231] pour la corrosion localisée en utilisant le dispositif de crevasse artificielle (Figure 4). Leur principale conclusion est que le mécanisme de contrôle ohmique n'est possible que sur un matériau présentant une transition actif - passif dans l'environnement d'étude. Ainsi, ce mécanisme est possible pour l'acier

en milieu sulfurique mais n'est, par exemple, pas possible pour l'aluminium dans une solution NaCl [232].

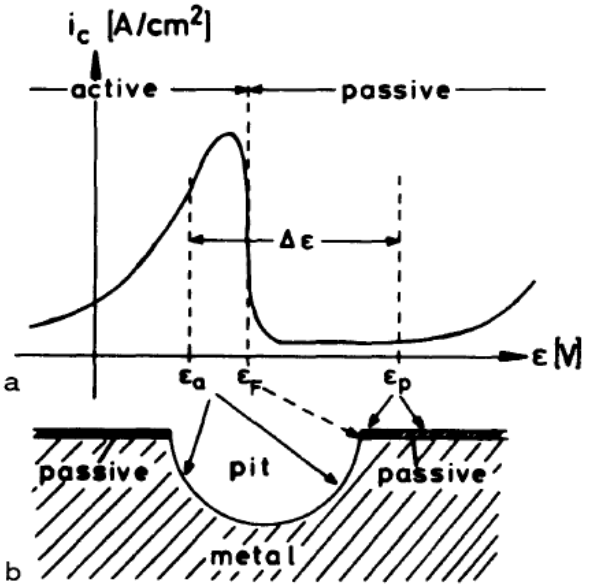

Figure 19 : (a) courbe de polarisation typique d'un métal passif ; (b) piqûre hémisphérique avec les potentiels E_a à l'intérieur et E_p à l'extérieur de la piqûre [229]

La chute de potentiel dans la piqûre a été mesurée par de nombreux auteurs. Ainsi, pour un acier inoxydable Fe – 18Cr – 14Ni – 2,5 Mo, Tomashov et *al*. ont mesuré une différence de potentiel de 100 mV dans 1,4 M NaCl + 0,1 M HCl [211] et 170 mV dans 0,1 M HCl + 0,5 M $FeCl_3$ [37]. Hisamatsu *et al.* [214, 233] ont mesuré à l'aide d'une sonde locale une différence de potentiel d'environ 150 mV entre l'embouchure et le fond d'une piqûre unique propagée en mode galvanostatique à 50 µA pour un acier 304 dans H_2SO_4 + NaCl. Szklarska-Smialowska *et al.* [234] ont utilisé une microélectrode dans la piqûre pour déterminer une chute de potentiel de 480 mV pour une piqûre sur un acier 316 dans 0,5 M NaCl + 0,05 M H_2SO_4. Des différences de potentiel de l'ordre de 100 mV à 1 V ont également été mesurées et calculées entre le fond et l'embouchure d'une crevasse [103, 235, 236]. Ces chutes de potentiel (notées *IR*) sont suffisantes pour permettre le contrôle ohmique si elles permettent d'amener le potentiel au fond de piqûre dans le domaine actif, c'est-à-dire si elles sont supérieures à l'écart entre le potentiel appliqué et le potentiel de Flade (écart noté $\Delta\varphi^*$). Cela définit la condition de Pickering pour le contrôle ohmique [103] :

$$IR > \Delta\varphi^* \qquad (1.10)$$

Comme présenté précédemment, le contrôle ohmique est défendu par Frankel [65] et Newman [173] comme étant le mécanisme déterminant la vitesse de propagation des piqûres métastables. Néanmoins, Strehblow et Ives [237] écartent le contrôle ohmique pour les temps courts de propagation puisque selon eux, pour une piqûre peu profonde, il est impossible qu'une différence de

potentiel suffisante existe dans la piqûre. Selon Strehblow, les fortes densités de courant initiales retrouvées dans la piqûre ($\sim 10\ A.cm^{-2}$ [178, 179]) s'expliqueraient par une prolongation de la courbe de densité de courant existante pour le domaine actif au potentiel existant sur la surface passivée (Figure 20), le mécanisme limitant étant alors le transfert de charges. Strehblow pense toutefois que le contrôle ohmique est possible à partir d'une certaine profondeur de piqûre en l'exprimant par la relation [229] :

$$IR = \frac{b * J * r}{\kappa} \tag{1.11}$$

Avec *b* un facteur géométrique, *r* le rayon de piqûre et *κ* la conductivité dans la solution de la piqûre.

Il est difficile de distinguer entre contrôle ohmique et diffusion puisque pour ces deux mécanismes, la profondeur de piqûre évolue suivant la racine carrée du temps [238].

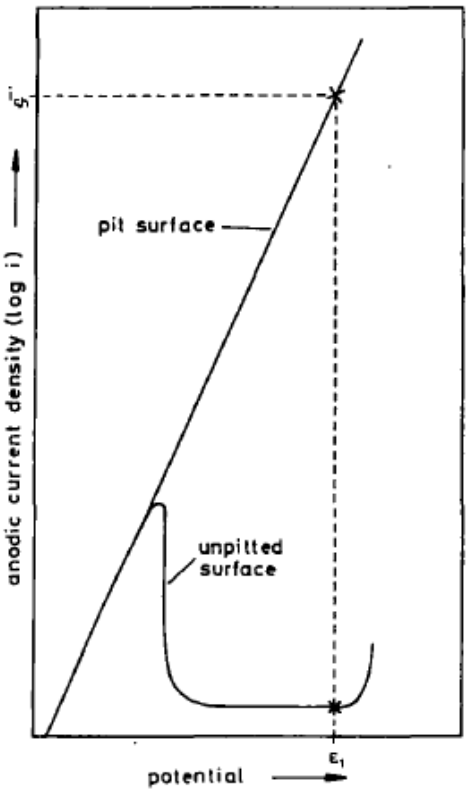

Figure 20 : courbes de polarisation anodique schématiques d'une surface avec piqûre et d'une surface sans piqûre pouvant expliquer les fortes densités de courant initiales [237]

Trois différents mécanismes ont été développés pour expliquer la stabilité de la propagation d'une piqûre : l'acidification du milieu, l'accumulation des produits de corrosion entraînant la présence d'un film salin ou la chute de potentiel dans la solution de la piqûre. Toutefois, ces trois mécanismes ne peuvent pas être regardés séparément vu les liens de causalité qui existent entre eux et qui sont présentés sur la Figure 21. Le principal enjeu est d'identifier la force motrice de la stabilisation de la propagation. Cela est d'autant plus délicat qu'expérimentalement il est difficile d'atteindre des longs temps de propagation (*cf.* partie 1.2).

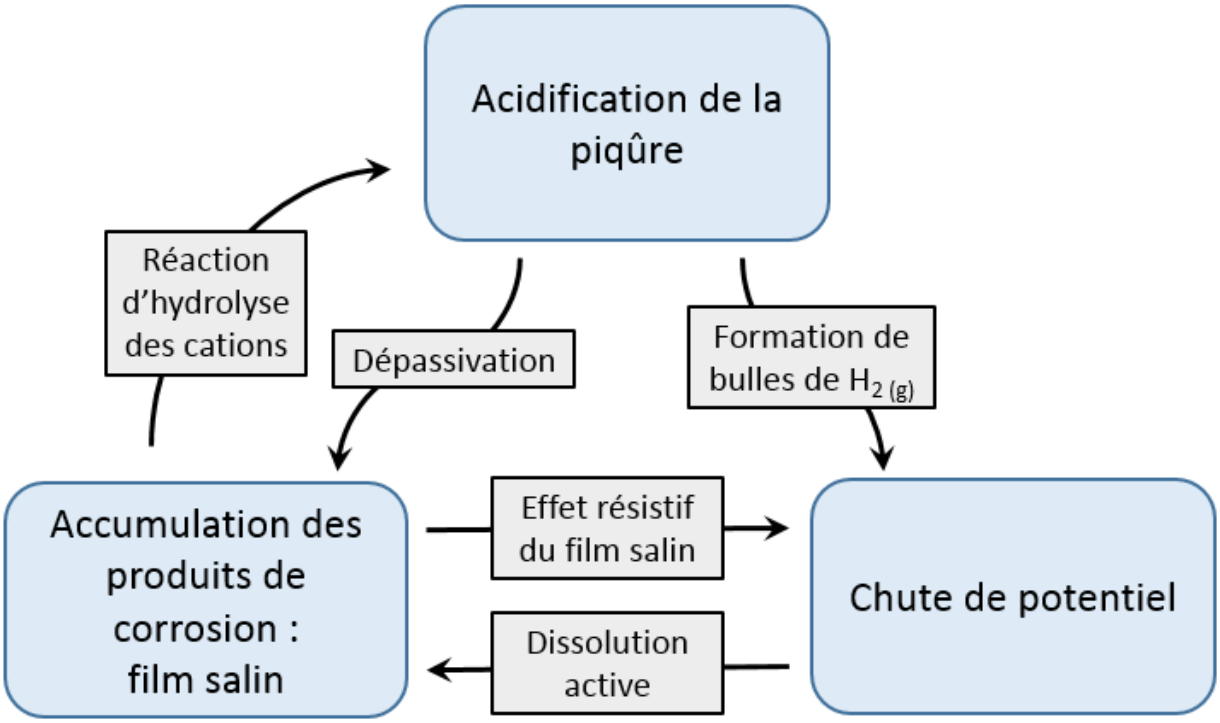

Figure 21 : présentation des trois mécanismes pouvant stabiliser la propagation de la piqûre avec les liens de cause à effet.

1.3.3 Repassivation de la corrosion par piqûres

La repassivation de la piqûre intervient lorsque la stabilité de la piqûre est perdue. Dans ce cas, une couche d'oxyde se reforme sur la surface active de la piqûre [239, 240]. Le mécanisme qui limite la vitesse de repassivation est la diffusion des ions Cl^- du fond de piqûre vers l'extérieur [11, 241], ce qui correspond à la dilution de la solution concentrée présente en phase de propagation. Différents critères ont été utilisés pour caractériser la repassivation de la piqûre.

1.3.3.1 Potentiel de repassivation

Le potentiel de repassivation est défini comme le potentiel en dessous duquel aucune piqûre, y compris métastable, ne peut s'initier et au-dessus duquel la propagation d'une piqûre est maintenue [10]. Ce potentiel a été introduit en 1963 sous le nom de potentiel de protection par Pourbaix [242]. Le potentiel de protection peut être considéré pour les aciers au carbone ou le fer comme une grandeur pseudo-thermodynamique, au sens où il a été estimé à partir des potentiels d'équilibre des réactions de corrosion et de formation de l'hydrogène. Ensuite, son utilisation a été étendue par des méthodes électrochimiques aux alliages, comme les aciers inoxydables. Différentes méthodes électrochimiques sont alors disponibles pour mesurer le potentiel de repassivation. La plus utilisée est la méthode potentiodynamique qui consiste à mesurer le potentiel de repassivation lorsque le courant devient nul lors du balayage du potentiel en sens inverse sur une courbe de polarisation (c'est-à-dire du domaine anodique vers le domaine cathodique) [117]. Une méthode alternative dite potentiostatique est également parfois utilisée : une piqûre est alors propagée au-dessus du potentiel de piqûration puis le potentiel est diminué par palier. Le potentiel de repassivation correspond au palier sur lequel le courant devient nul. Enfin une méthode dite « scratch technique » existe également : un potentiel constant est alors appliqué à l'échantillon puis la couche passive est détruite à l'aide d'une pointe et en fonction du potentiel appliqué une propagation ou repassivation est observée [243]. L'extension du potentiel de repassivation aux alliages déterminé par ces trois méthodes électrochimiques est néanmoins critiquée dans la littérature du fait de la faible reproductibilité des résultats [244]. On peut notamment souligner que dans les méthodes potentiodynamique et potentiostatique le potentiel de repassivation mesuré diminue lorsque la vitesse de balayage augmente [245] faisant intervenir le temps comme paramètre supplémentaire. La méthode de « scratch technique » est également discutée car la repassivation correspond à celle d'une surface sans produit de corrosion [10].

Sur la Figure 22, nous avons relevés les valeurs de potentiel de repassivation mesurées dans la littérature pour un acier inoxydable 304L ou 316L en milieu chloruré [214, 246-256]. Le potentiel de repassivation pour l'acier 316L est supérieur au potentiel de repassivation de l'acier 304L, ce qui confirme bien l'effet du molybdène sur la résistance à la corrosion. Nous notons également une forte dispersion dans les résultats, ce qui témoigne de la difficulté de caractériser la repassivation par le potentiel de repassivation. Il faut également noter qu'il existe une certaine charge ou profondeur à partir de laquelle le potentiel de repassivation devient constant. Cela a été expliqué par l'obtention d'un état stationnaire dans la piqûre. Cet état stationnaire peut être lié à l'existence sur la surface de la piqûre d'un film d'oxyde de composition et structure définis [10]. Il peut également s'expliquer par l'atteinte de besoins minimums dans la piqûre à partir d'une certaine profondeur pour maintenir la propagation [257].

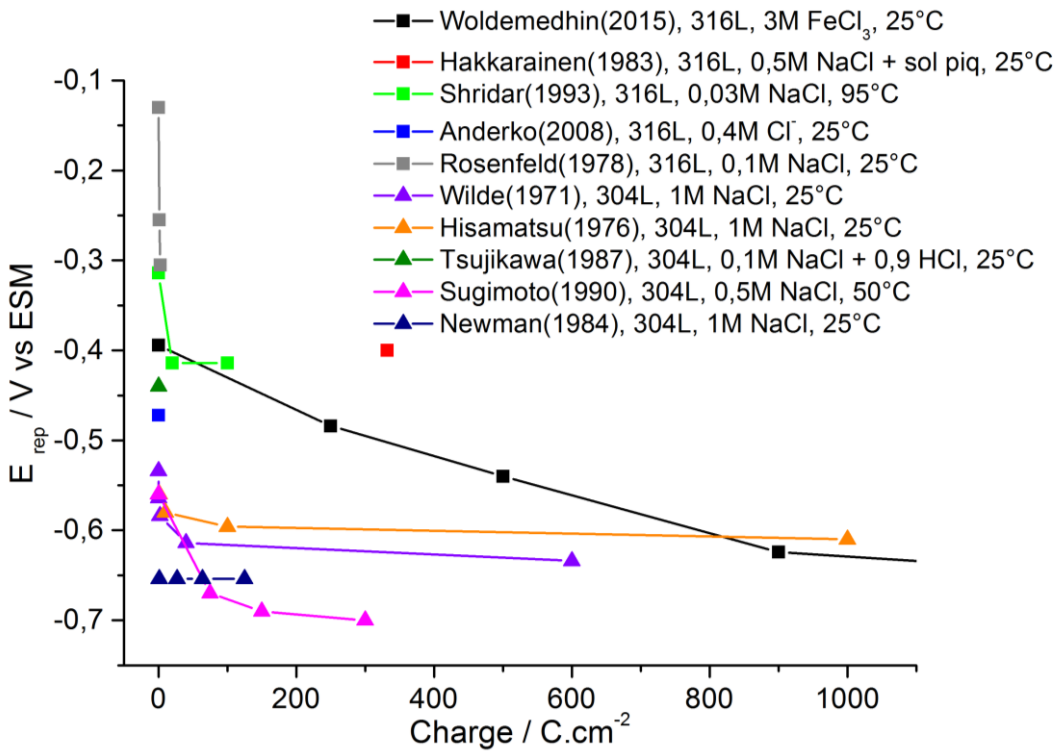

Figure 22 : relevés des mesures de potentiel de repassivation de la littérature pour l'acier 304L (triangles) ou 316L (carrés) dans NaCl [214, 246-256]

1.3.3.2 Température de repassivation

En 1987, Newman et Liew [128] ont introduit la température de repassivation en travaillant sur une piqûre artificielle pour six différents aciers à base nickel dans 1 M NaCl. Il s'agit de la température en dessous de laquelle la propagation des piqûres s'arrête. De la même manière que le potentiel de repassivation est déterminé par la méthode potentiodynamique en diminuant le potentiel linéairement avec une vitesse de balayage, la température de repassivation est déterminée en diminuant linéairement la température jusqu'à ce que le courant enregistré devienne nul. Cette méthode est appelée technique de thermométrie cyclique [258, 259].

1.3.3.3 Concentration de repassivation

Tsujikawa et Okayama ont défini en 1990 la concentration de repassivation en étudiant 50 types d'aciers inoxydables dans NaCl à différentes concentrations [144]. La concentration de repassivation est la concentration en chlorures de l'électrolyte en dessous de laquelle la piqûre repassive. Elle a été déterminée en diminuant la concentration en chlorures de l'électrolyte en cours de propagation d'une piqûre artificielle jusqu'à atteindre un courant nul (caractéristique d'une piqûre repassivée), comme

cela est visible sur la Figure 23. Toutefois, cette expérience ne permet pas de déterminer l'effet de la géométrie de la piqûre sur la concentration de repassivation, vu qu'à chaque changement de concentration la profondeur de la piqûre est différente.

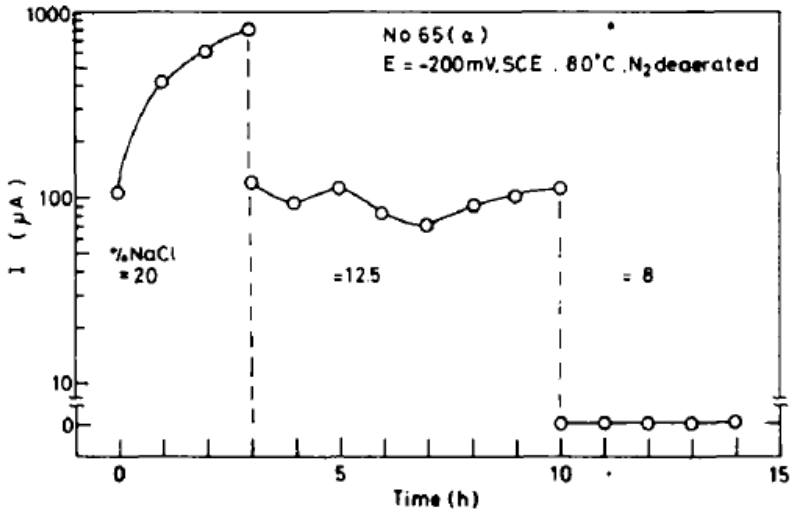

Figure 23 : exemple de détermination expérimentale de la concentration de repassivation [144]

La repassivation de la piqûre a lieu lorsque la stabilité des piqûres est perdue. Le potentiel de repassivation est le critère le plus répandu dans la littérature pour la caractériser. Il est notamment utilisé depuis 1984 au Japon [260] et 1993 aux Etats Unis [251] pour le comportement à long-terme des conteneurs de déchets nucléaires. Néanmoins il est très difficile d'obtenir expérimentalement une valeur de potentiel de repassivation pour un alliage dans un environnement vu le problème de reproductibilité des mesures. Dans les années 1990, deux autres critères ont été définis : la température de repassivation et la concentration de repassivation.

1.4 Conclusions

Cette étude de l'état de l'art portant sur la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable a mis en évidence plusieurs points où les connaissances de la littérature méritent d'être approfondies. Ce sont sur ces points que nos efforts vont se concentrer.

a. Différentes démarches expérimentales ont été développées pour analyser la corrosion par piqûres (*cf*. partie 1.2). Toutefois, elles nécessitent d'être améliorées pour atteindre des longs temps de propagation en vue d'analyser la stabilité de la piqûre. De plus, il serait appréciable d'être capable de distinguer l'évolution radiale de l'évolution en profondeur de la piqûre. (réponse au ***chapitre 2***)
b. Différents mécanismes de stabilisation de la propagation de la piqûre ont été proposés (*cf*. partie 1.3.2.2). Dans ce cadre, un travail sur les mécanismes locaux de propagation sera effectué au ***chapitre 3***.
c. La composition de la solution dans la piqûre jouerait un rôle fondamental dans les étapes de propagation et repassivation (*cf*. partie 1.3). Toutefois, elle reste à approfondir sur plusieurs points : quels sont les produits de corrosion formés ? Comment évoluent les ions Cl^- dans la piqûre ? Nous répondrons à ces questions pour l'acier 316L en milieu chlorure – sulfate au ***chapitre 4***.
d. Le potentiel de repassivation permet de caractériser l'arrêt de la propagation. Néanmoins, c'est une grandeur expérimentale peu reproductible sur les alliages, et donc délicate à utiliser. Nous utiliserons une alternative au ***chapitre 5***, tout en caractérisant également le réamorçage de la piqûre puisqu'industriellement il est primordial de comprendre le cycle d'une piqûre.

Chapitre 2 : techniques expérimentales

Les outils et démarches expérimentales utilisés dans cette thèse sont détaillés dans ce chapitre. Dans un premier temps, le matériau utilisé sera présenté. Puis le dispositif expérimental servant à initier et propager de manière reproductible une piqûre unique sera abordé. De plus, il sera montré qu'il est possible de réaliser des mesures locales dans la piqûre unique. Enfin, l'intérêt de travailler en mode potentiostatique, par rapport au mode galvanostatique et au potentiel de circuit ouvert, sera détaillé.

2.1 Acier 316L étudié

Dans le cadre de l'entreposage de déchets technologiques alpha et beta de moyenne activité à vie longue, un des scénarii envisagés par AREVA NC est d'utiliser des colis dont le matériau de structure est un acier inoxydable de type 316L. Afin de réaliser l'ensemble des expériences présentées dans ce travail sur un matériau issu d'une même coulée, une barre cylindrique d'acier 316L de 1 m de longueur et de 4 mm de diamètre a été commandée chez Neyco. Les caractéristiques mécaniques données par le fournisseur sont indiquées dans le Tableau 1. La composition nominale de l'acier 316L a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES), excepté pour le carbone dont la teneur a été obtenue par spectrométrie à décharge luminescente (GD-OES). Les résultats sont exprimés en pourcentage massique dans le Tableau 2. L'incertitude de mesure est de 3% relatif. L'intérêt de chaque élément d'alliage a été discuté au chapitre bibliographique.

Tableau 1 : caractéristiques mécaniques de l'acier 316L utilisé

Résistance en traction (MPa)	Limite d'élasticité (MPa)	Elongation (%)	Dureté Vickers
775	644	44	229

Tableau 2 : composition nominale de l'acier 316L utilisé en pourcentage massique

Fe	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	S	C
65,9	18,5	10,6	2,4	1,7	0,9	0,04	0,02

A partir de la barre commandée, les électrodes de travail ont été usinées en coupant des petits rondins de 2 cm de long, que l'on a isolé latéralement en effectuant un dépôt de peinture cataphorétique, puis en enrobant l'échantillon avec de la résine époxy. La cataphorèse est utilisée pour éviter les infiltrations entre la résine et l'acier (*i.e.* des zones où la corrosion pourrait s'enclencher préférentiellement). Plusieurs expériences de piqûration ont pu être réalisées sur une même électrode en éliminant la piqûre précédente par polissage mécanique.

Avant toute expérience de piqûration, l'état de surface initial de l'acier 316L est extrêmement important. En ce sens, il y a récemment eu un débat de la communauté internationale de corrosion sur l'importance du film passif en corrosion localisée [261]. Dans la suite de ce travail, le même protocole de traitement de surface a toujours été réalisé avant chaque expérience afin de garantir au mieux la reproductibilité de l'état de surface et du film passif, mais nous n'avons pas cherché à évaluer l'influence de ce traitement initial sur l'amorçage de la piqûre. Le protocole, préalablement utilisé dans la littérature [233], est le suivant :

1. Polissage mécanique de l'électrode d'acier 316L avec des papiers SiC 1200, 2400 puis 4000.
2. Dégraissage aux ultrasons dans un mélange eau – éthanol (1:1) pendant 15 minutes.
3. Réduction cathodique de la couche passive existante en appliquant pendant 1 minute un potentiel de – 0,9 V / ESM dans une solution 0,5 M H_2SO_4.
4. Formation d'une couche passive d'épaisseur maitrisée dans 0,5 M H_2SO_4
    a. Réalisation d'une rampe de potentiel de – 0,9 V/ESM à 0 V/ESM en conditions quasi-stationnaires (balayage lent à 1 mV/s ; 15 min d'acquisition)
    b. Maintien du potentiel à 0 V/ESM pendant 30 minutes.

Il est à noter que le potentiel de 0 V/ESM appliqué est au milieu du domaine passif pour les expériences réalisées dans H_2SO_4 0,5 M (Figure 24), c'est-à-dire un potentiel pour lequel des couches d'oxydes et d'hydroxydes se développent en surface du matériau pour le protéger de l'environnement [120].

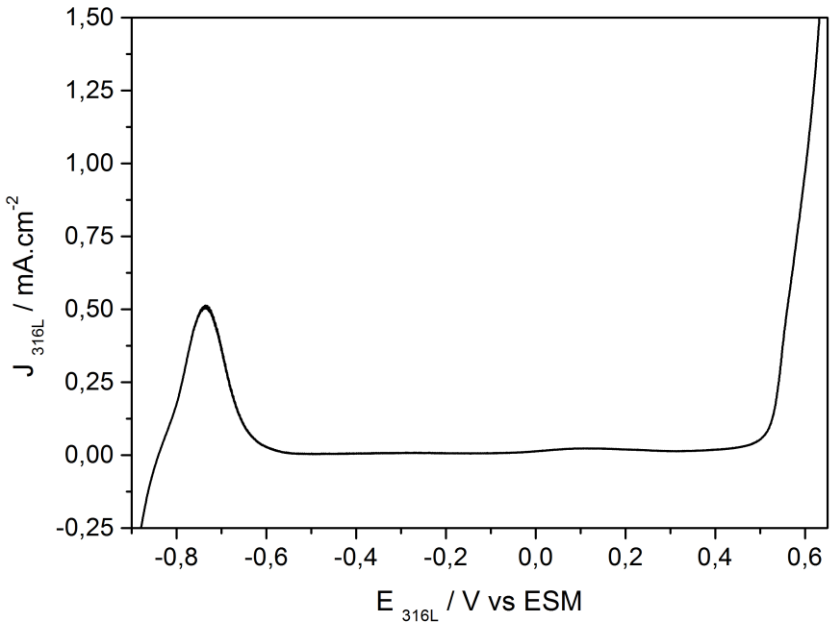

Figure 24 : courbe de polarisation de l'acier 316L dans H_2SO_4 0,5 M (vitesse de balayage 1 mV/s)

2.2Dispositifs expérimentaux

2.2.1 Utilisation d'une cellule à jet

Une piqûre unique a pu être créée puis propagée sur l'acier 316L à l'aide du dispositif expérimental de microcapillaire à jet présenté sur la Figure 25. Il s'agit d'un montage à 3 électrodes avec l'électrode de travail (ET) composée d'acier 316L positionnée horizontalement au fond de la cellule électrochimique, la contre-électrode (CE) étant une grille de platine, et l'électrode de référence (ER) une électrode de sulfate mercureux ($V_{/ESM} = V_{/ESH} - 0{,}655$). Ce dispositif expérimental utilise un potentiostat commercial (Jaissle Elektronik BI-Potentiostat PG100), qui permet de mesurer des courants d'une fraction de nanoampère à l'aide d'un convertisseur courant – potentiel à faible bruit et gain ajustable. L'ensemble du montage est contrôlé par un logiciel développé sous Labview®. La cellule est également thermostatée avec une cellule à double compartiment pour permettre de réguler la température de l'électrolyte qui est également mesurée indépendamment durant chaque expérience à l'aide d'un capteur de température Testo® 175-T3 immergé dans l'électrolyte.

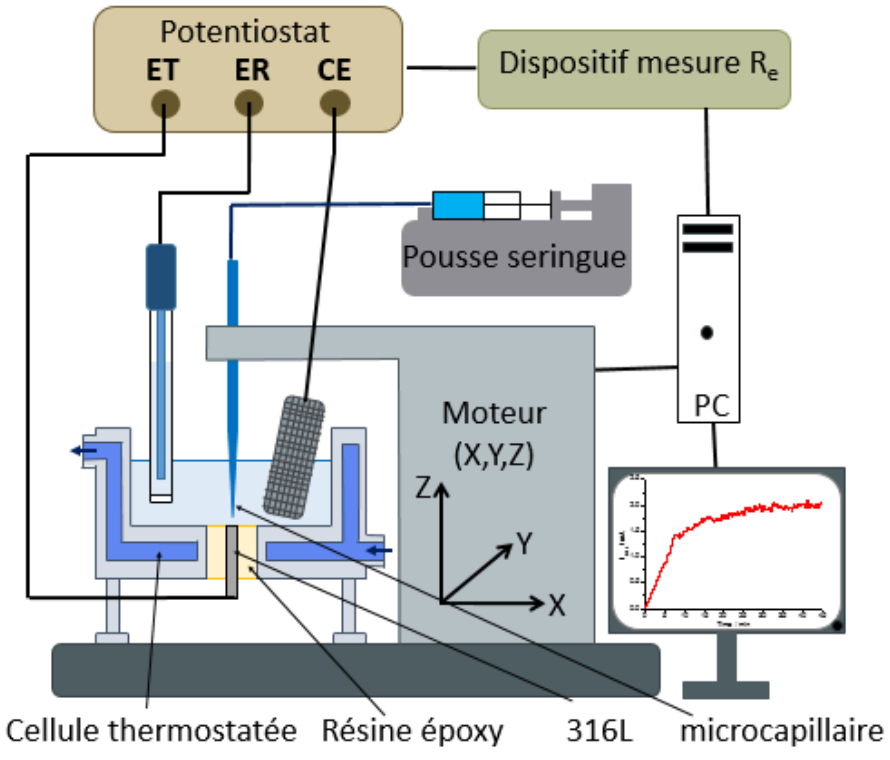

Figure 25 : cellule à jet utilisée pour initier et propager une piqûre unique sur l'acier 316L

Le point clé du dispositif consiste en l'utilisation d'un microcapillaire en verre pour injecter localement une solution chlorurée à proximité de la surface de l'électrode de travail. Le haut du microcapillaire est connecté à une seringue Terumo® de 300 µL remplie de NaCl (dont la concentration était comprise entre 1,2 M et 3M) et de H_2SO_4 (dont la concentration était comprise entre 0,5 M et 1,25 M). Un pousse seringue KD Scientific® est utilisé pour amener des ions chlorure à flux continu à proximité de l'acier 316L. L'électrolyte contenu initialement dans la cellule électrochimique étant uniquement de l'acide sulfurique, ce dispositif permet donc de réguler de façon fine l'apport de chlorures dans le milieu via le microcapillaire, ce qui permet de créer une piqûre unique sur l'acier 316L à une position contrôlée.

Fabrication du microcapillaire

Le microcapillaire utilisé est obtenu en chauffant une pipette pasteur en verre au centre d'une bobine résistive (Figure 26). Ainsi il a été possible de réduire le diamètre d'ouverture mais aussi le diamètre extérieur à l'extrémité du microcapillaire. Celui-ci a ensuite été observé au microscope optique pour mesurer les rayons interne r_{int} et externe r_{ext} (Figure 27). Le rayon externe fixe la taille initiale de la zone dépassivée. Par contre après quelque temps de propagation, le rayon externe du microcapillaire a peu d'influence sur la géométrie de la piqûre unique (diminution du rayon de piqûre moyen de 10 % et augmentation de la profondeur de piqûre de 20 % lorsque le rayon externe r_{ext} passe de 500 µm à 170 µm pour des expériences arrêtées à deux heures de propagation de la piqûre unique dans les conditions expérimentales suivantes : E_{316L} = 0 V/ESM, NaCl 3M + H_2SO_4 0,5 M, T = 20 °C). De plus, il a été observé que le rayon interne du microcapillaire n'a pas d'influence sur la géométrie de la piqûre unique obtenue lorsqu'il est varié entre 25 µm et 100 µm. Sauf indication contraire, un microcapillaire de diamètre interne 50 µm et externe 500 µm est utilisé dans la suite du manuscrit.

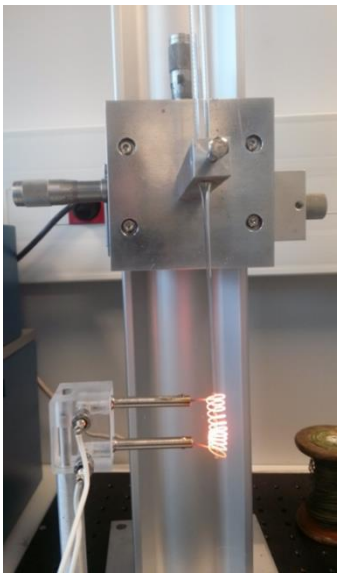

Figure 26 : fabrication d'un microcapillaire à partir d'une pipette pasteur en utilisant une bobine résistive

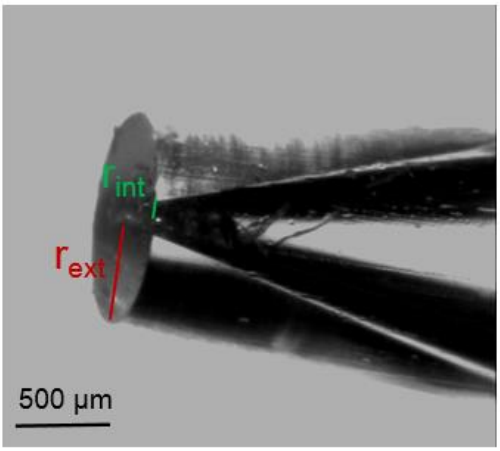

Figure 27 : image au microscope optique d'un microcapillaire en verre de rayon interne r_{int} = 50 µm et externe r_{ext} = 500 µm

Positionnement du microcapillaire

Un système de positionnement motorisé selon les trois axes et offrant une résolution spatiale de 100 nm est utilisé (VP-25XA et ESP300, Newport). Le positionnement du microcapillaire est effectué en mesurant la variation de la résistance d'électrolyte entre l'électrode de travail d'acier 316L et l'électrode de référence. Cette méthode a été utilisée pour le positionnement d'un matériau isolant ou d'une microélectrode au voisinage d'une électrode polarisée [262, 263]. Le dispositif utilisé est un montage développé au laboratoire qui permet de mesurer une tension, V_{Re}, inversement proportionnelle à la résistance d'électrolyte. Cette tension permet de déterminer la résistance d'électrolyte via une courbe de calibration, mais dans ce qui suit, seules les variations de V_{Re} sont utilisées. Le microcapillaire est positionné au centre du substrat, qui est un disque de diamètre 4 mm d'acier 316L. Pour cela, 2 balayages sont effectués suivant 2 axes perpendiculaires dans le plan de la surface de l'électrode (axes x et y) et la tension V_{Re} est mesurée (Figure 28). Le balayage suivant l'axe x fait apparaître 2 maximums pour la tension mesurée. Ces 2 maximums correspondent à l'interface résine époxy – acier 316L et l'intersection des droites passant par le milieu des courbes de résistance d'électrolyte obtenues selon les axes x et y (Figure 28) correspond au centre de l'électrode circulaire d'acier. Ainsi le microcapillaire peut être positionné au centre du disque d'acier 316L sur l'électrode de travail. Par la suite, le microcapillaire est systématiquement positionné au centre de l'électrode de travail pour être certain que l'amorçage d'une piqûre est uniquement dû à la modification locale de l'environnement vue par l'électrode d'acier. La mesure de résistance d'électrolyte est également utilisée pour positionner le microcapillaire verticalement. Une courbe d'approche est réalisée, où le contact microcapillaire – acier 316L est caractérisé par un changement de pente. Le moteur est ensuite utilisé pour remonter le microcapillaire à la distance souhaitée. Si la distance est fixée à 10 µm, une piqûre unique est obtenue (Figure 29a) alors qu'avec un microcapillaire positionné à 20 µm plusieurs piqûres se développent sur la surface de l'acier (Figure 29b). Pour la suite, la distance microcapillaire – substrat a donc été fixée à 10 µm.

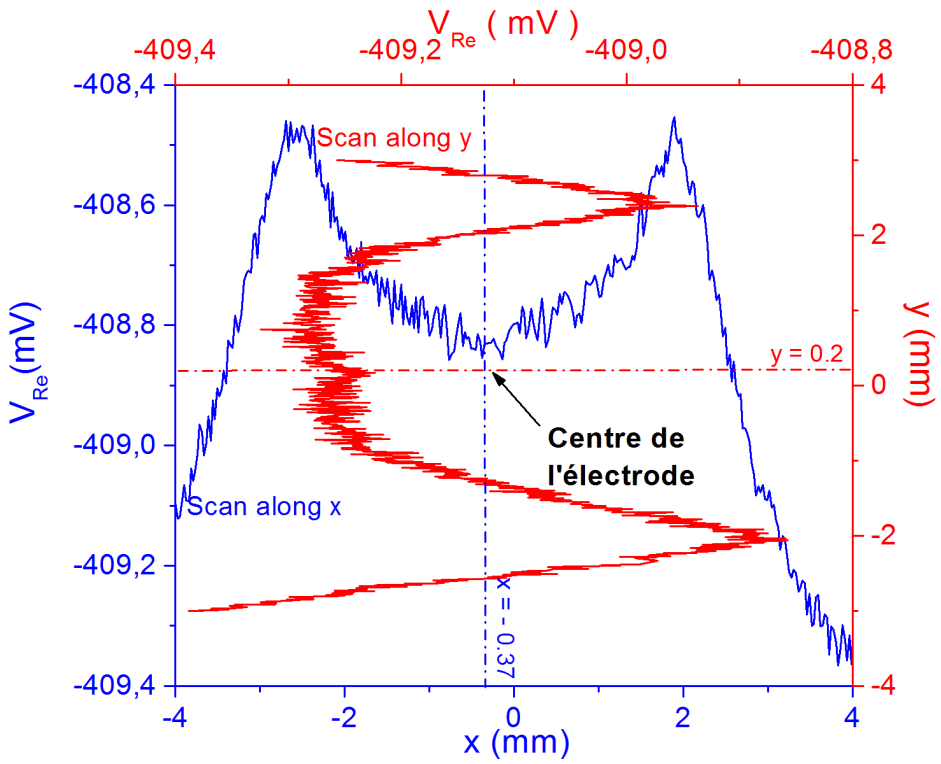

Figure 28 : positionnement du microcapillaire de rayon externe 500 µm dans le plan de l'électrode en mesurant les variations de résistance d'électrolyte suivant 2 axes perpendiculaires (distance substrat – microcapillaire : 50 µm)

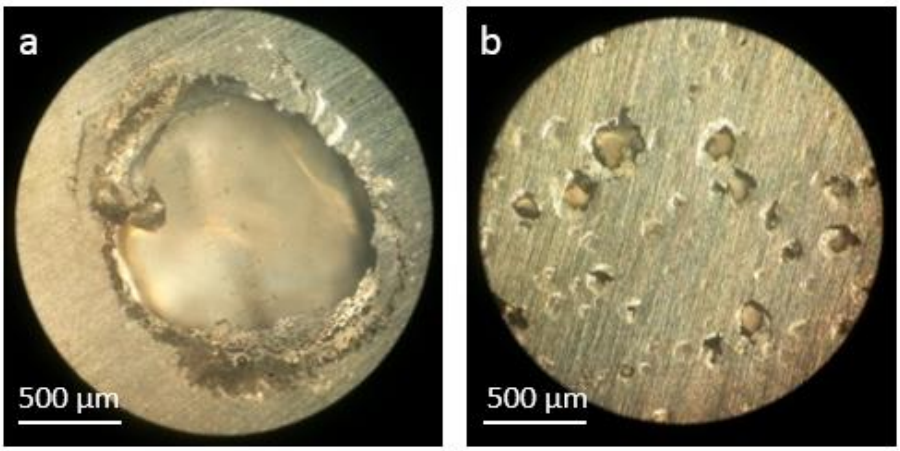

Figure 29 : images optiques d'une piqûre unique lorsque le microcapillaire est positionné à 10 µm de l'acier 316L (a) ou de plusieurs piqûres lorsqu'il est positionné à 20 µm (b). Conditions expérimentales : 0,5 M H_2SO_4 ; 3 M NaCl ; E_{316L} = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 5,4 µL/h

2.2.2 Propagation de la piqûre après retrait du microcapillaire

Une fois la piqûre unique initiée, il s'est avéré intéressant d'être capable de retirer le microcapillaire tout en continuant à propager la piqûre. Cela permet ainsi d'éviter la convection introduite par le microcapillaire, de réduire la concentration locale en ions chlorure, de supprimer la chute ohmique affectant le potentiel sous le microcapillaire, mais également d'utiliser des capteurs dans la piqûre (*cf.* partie 2.2.3), de déterminer l'inertie de la piqûre (*cf.* chapitre 3) et de caractériser le besoin en chlorures de la piqûre (*cf.* chapitre 5). Le maintien de la propagation de la piqûre après le retrait du microcapillaire nécessite l'introduction de chlorures dans le bain. Pour cela, la solution électrolytique a été progressivement changée en cours d'expérience en flux continu en utilisant deux pompes péristaltiques GE Healtcare® P-1 (Figure 30).

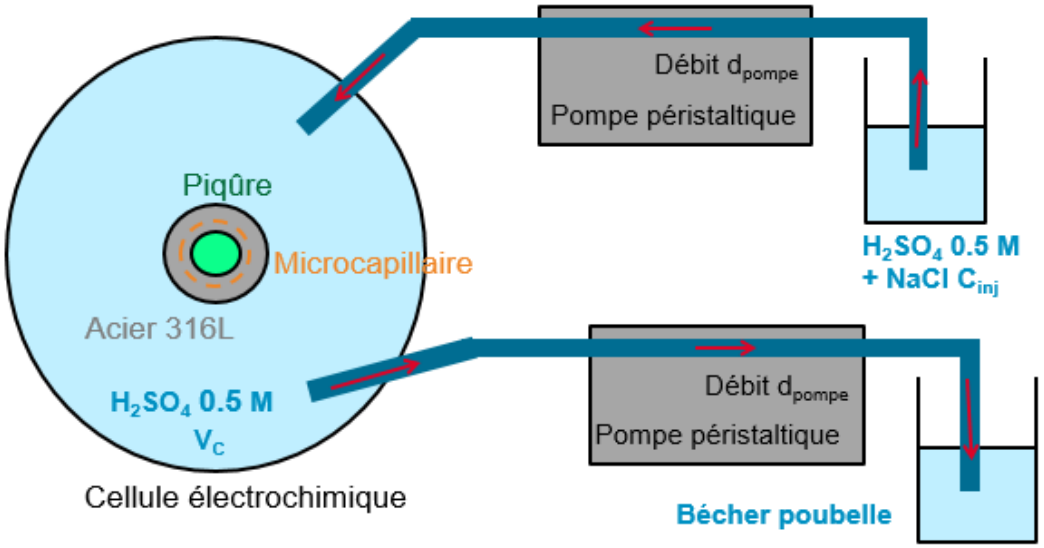

Figure 30 : schéma du montage avec l'utilisation de 2 pompes péristaltiques pour changer la concentration en chlorures du bain en cours d'expérience

La nouvelle concentration (C_1) en ions chlorure dans la cellule électrochimique dépend du débit des pompes péristaltiques d_{pompe}, du volume du bain V_C, de la concentration de chlorures de la solution injectée C_{inj} et du temps d'injection t suivant la formule suivante :

$$C_1 = \frac{C_{inj} * d_{pompe} * t}{V_C + d_{pompe} * t} \qquad (2.1)$$

La concentration C_1 obtenue par ce dispositif a été suivie expérimentalement en injectant avec un débit de 0,1 mL/s pendant 30 minutes une solution 450 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 dans un bain de 40 mL de solution contenant initialement 0,5 M H_2SO_4. Toutes les 150 secondes, 200 µL de solution ont été prélevés à l'emplacement habituel de l'électrode de travail afin de déterminer par dosage par les ions Ag^+ en utilisant la méthode de Gran l'évolution de la concentration de chlorures dans la cellule. Les détails théoriques et expérimentaux du dosage sont disponibles en annexe. La Figure 31 montre une bonne correspondance entre les résultats des dosages et la valeur de concentration donnée par la formule (2.1), ce qui valide la prédiction de la concentration de chlorures dans la cellule électrochimique par l'équation (2.1).

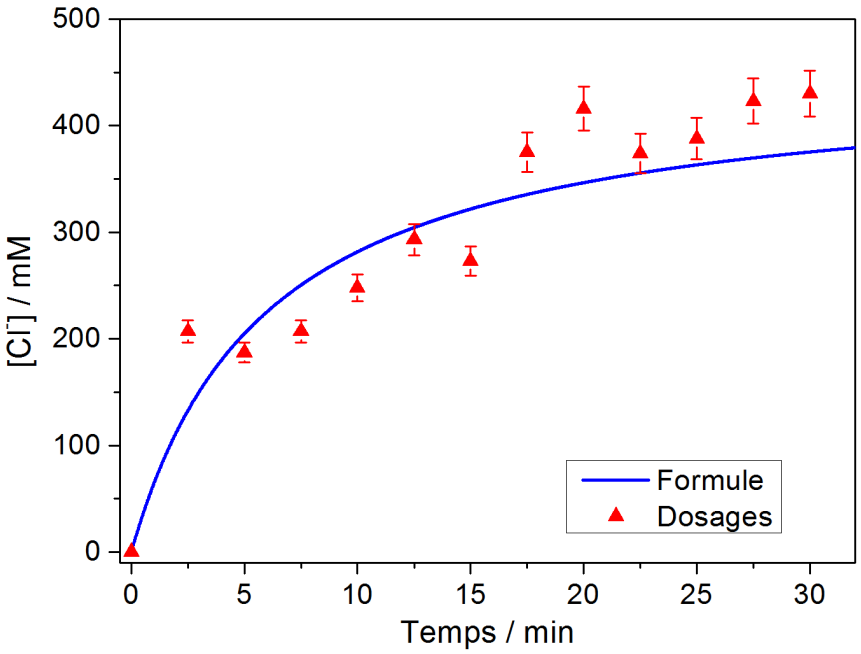

Figure 31 : validation de la prédiction de $[Cl^-]$ dans la cellule (formule (2.1)) en effectuant des dosages

L'ajout d'ions chlorure dans le bain lors de la phase de propagation à l'aide des pompes péristaltiques permet effectivement de maintenir la propagation de la piqûre après retrait du microcapillaire puisque le courant de piqûration est maintenu après le retrait du microcapillaire après 2 heures de propagation (courbe rouge – Figure 32). Inversement, pour une expérience différente, si le microcapillaire est retiré après 1 heure de propagation sans que l'on ait injecté des ions chlorure dans la solution, la piqûre se repassive (courbe noire – Figure 32). Le système expérimental utilisant les pompes péristaltiques est donc validé.

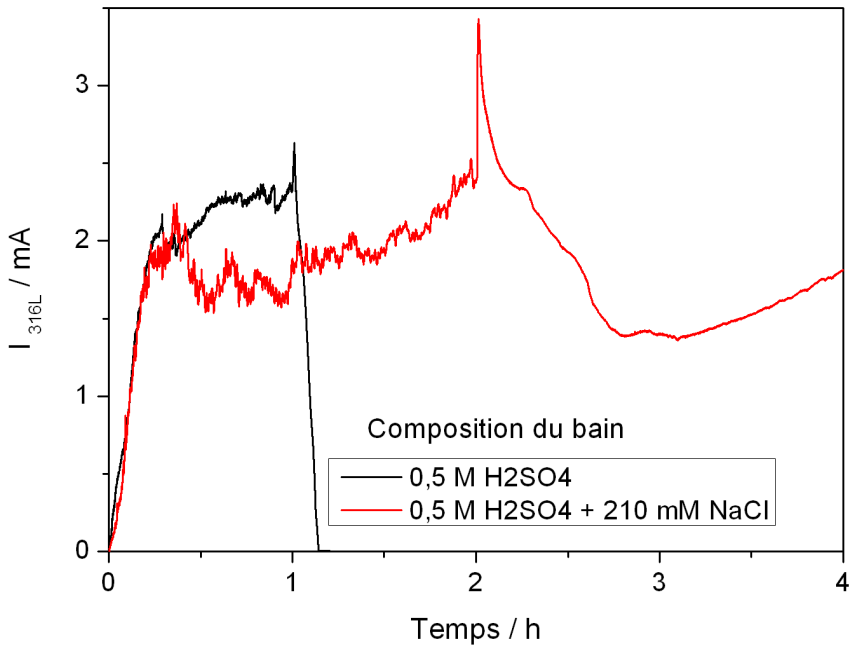

Figure 32 : évolution du courant de piqûration après retrait du microcapillaire en ajoutant des chlorures dans le bain (courbe rouge) ou repassivation de la piqûre sans ajout de chlorures (courbe noire) ; 0 V/ESM - 20°C - 3M NaCl injecté par le microcapillaire

2.2.3 Réalisation de mesures *in situ* dans la piqûre unique

Une fois la piqûre unique initiée avec la cellule à jet et la propagation de la piqûre maintenue dans une phase stationnaire sans apport d'ions chlorure par le microcapillaire, des outils expérimentaux ont pu être ajoutés au dispositif pour caractériser la corrosion par piqûres.

2.2.3.1 Utilisation d'une bi-électrode pour des mesures d'impédance locale

Afin de mesurer la chute de potentiel dans la solution de la piqûre, des mesures d'impédance locale ont été réalisées. Une bi-électrode d'argent, constituée de deux fils d'argent d'épaisseur 160 µm, est utilisée. Le dispositif est présenté sur la Figure 33. L'impédance locale Z_{loc} est déduite à partir des mesures des deux potentiels locaux E_1 et E_2 sur la bi-électrode et du potentiel E_{316L} appliqué entre l'électrode d'acier 316L et l'électrode de référence (avec *b* et *c* deux constantes fonction des gains du système expérimental et de la géométrie de la bi-électrode):

$$Z_{loc} = \frac{\Delta E_{local}}{I_{local}} = \frac{b * (E_1 - E_{316L})}{c * (E_1 - E_2)} \qquad (2.2)$$

La chute ohmique est ensuite calculée à partir de la valeur de la résistance d'électrolyte qui correspond à la partie hautes fréquences de l'impédance locale Z_{loc}.

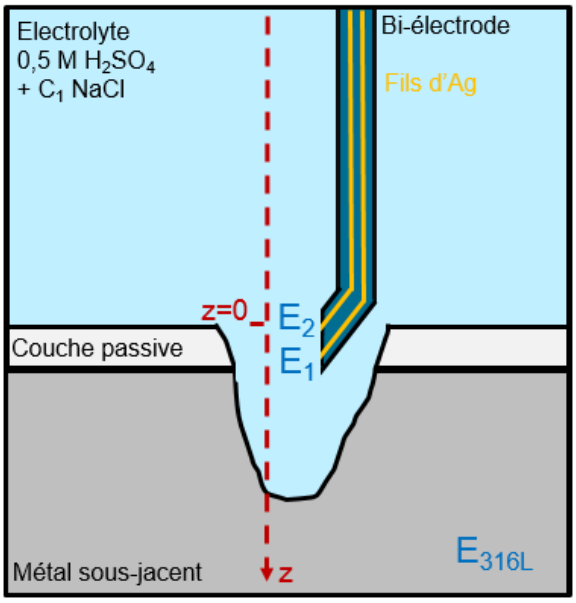

Figure 33 : utilisation d'une bi-électrode constituée de deux fils d'argent où sont mesurés deux potentiels locaux E_1 et E_2 dans le cadre d'une mesure d'impédance locale pour l'analyse de la corrosion par piqûres.

2.2.3.2 Couplage spectroscopie Raman – électrochimie

Les produits de corrosion formés ont été analysés en couplant l'électrochimie et la micro-spectroscopie Raman. Un spectromètre Labram de la société Jobin-Yvon Horiba auquel est intégré un laser Hélium-Néon rouge à 632,8 nm de 0,9 mW de puissance est utilisé. Un objectif x50 ULWD est utilisé. Il est placé à l'extérieur de l'électrolyte pendant la mesure. Le volume analysé correspond à un cube de 10 µm d'arête. La mesure est donc locale. Une mesure d'un spectre Raman dure 60 secondes. Ces expériences ont été réalisées en plusieurs étapes avec d'abord la formation d'une piqûre unique à 0 V/ESM dans un bain 0,5 M H_2SO_4 à 20°C en utilisant un microcapillaire coudé à 45° pour injecter localement une solution 3 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 sous l'objectif du spectromètre Raman (Figure 34a). Malheureusement pendant cette étape, il n'a pas été possible d'effectuer des mesures Raman car le microcapillaire présent sous l'objectif était trop réfléchissant. Cependant en retirant le microcapillaire et en injectant des ions chlorure dans le bain (Figure 34b), il a été possible d'analyser la chimie locale dans la piqûre lors de la propagation, la repassivation mais aussi le réamorçage d'une piqûre.

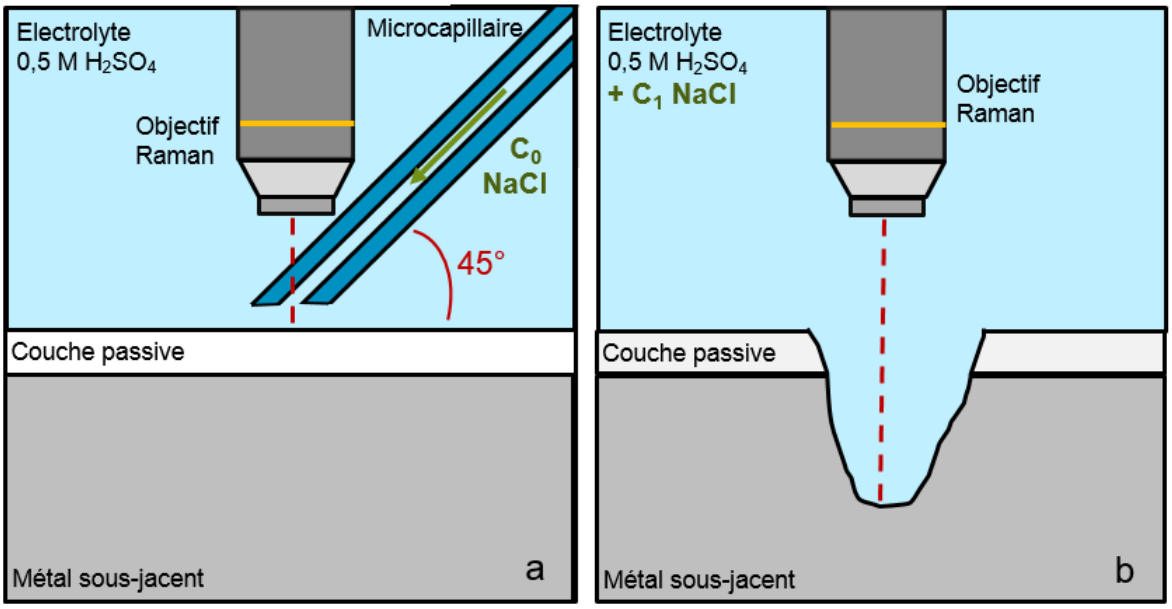

Figure 34 : couplage électrochimie - spectroscopie Raman pour l'analyse de la chimie locale de la piqûre : génération de la piqûre sous microcapillaire puis retrait du microcapillaire pour effectuer les mesures Raman

2.2.3.3 Utilisation *in situ* d'une sonde Ag/AgCl

Une sonde Ag/AgCl (Figure 35) a été utilisée pour mesurer des concentrations locales d'ions chlorure dans la piqûre. La sonde utilisée est déplacée à l'aide du même système de positionnement que celui utilisé pour le microcapillaire. Elle a été fabriquée à partir d'un fil d'argent de 160 µm de diamètre que l'on enrobe dans une résine époxy et dans un capillaire de diamètre extérieur de 1 mm. Un dépôt d'AgCl est effectué électrochimiquement sur la surface de la sonde en appliquant un potentiel d'oxydation de 0,15 V/ECS dans une solution KCl. La sonde Ag/AgCl mesure localement un potentiel par rapport à une électrode de référence de sulfate mercureux placée dans la solution à proximité de la sonde. Le potentiel mesuré correspond à la réaction $AgCl_{(s)} + e^- = Ag + Cl^-$ et dépend donc de l'activité des chlorures présents localement au voisinage de la sonde Ag/AgCl suivant la relation :

$$E_{Ag/AgCl} = E^0{}_{Ag/AgCl} - E_{ESM/ESH} - 0{,}06 * log\ a_{Cl^-} \qquad (2.3)$$

En considérant que $a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} * [Cl^-]$, $E^0_{Ag/AgCl}$ = 0,2 V/ESH et $E_{ESM/ENH}$ = -0.655 V, on en déduit la relation (2.4) :

$$E_{Ag/AgCl}(mV) = -455 - 60 * log\ \gamma_{Cl^-} - 60 * log[Cl^-] \qquad (2.4)$$

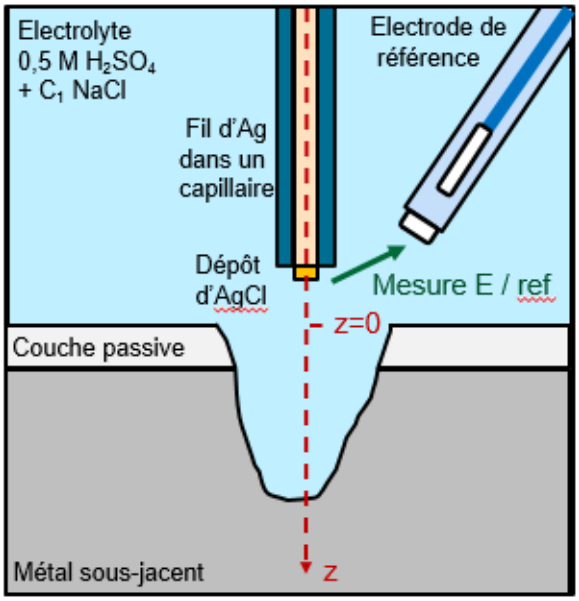

Figure 35 : schéma de l'utilisation d'une sonde Ag/AgCl pour la caractérisation de la piqûration

La sonde Ag/AgCl fabriquée a été étalonnée dans des solutions contenant 0,5 M H_2SO_4 et une concentration de NaCl variant de 3.10^{-5} M à 4 M (Figure 36). La sonde Ag/AgCl est limitée aux faibles concentrations par la solubilité d'AgCl dans l'électrolyte (environ 10^{-5} M). En deçà de cette valeur, l'absence d'ions chlorure en solution s'accompagne de la dissolution du dépôt de chlorure d'argent de la sonde. Pour des potentiels mesurés supérieurs à – 450 mV/ESM, correspondant à une concentration de Cl^- inférieure à 1 M, une droite est obtenue pour le potentiel mesuré $E_{Ag/AgCl}$ en fonction de log [Cl^-] (droite noire - coefficient de corrélation de 0,999) :

$$E_{Ag/AgCl}(mV) = -456 - 60 * log[Cl^-] \quad (2.5)$$

En effet, pour des concentrations inférieures à 1 M NaCl, le coefficient d'activité γ_{Cl^-} est proche de 1 et il est donc possible d'en négliger le logarithme. Par contre pour des concentrations de Cl^- supérieures à 1 M (*i.e.* pour des potentiels mesurés inférieurs à – 450 mV/ESM), la variation du potentiel n'est plus linéaire avec le log [Cl^-] car la force ionique est alors importante et le coefficient d'activité qui dépend de [Cl^-] est différent de 1. Dans ce cas, un autre étalonnage a été effectué et l'activité a été calculée à partir de la concentration et du coefficient d'activité :

$$a_{Cl^-} = \gamma_{Cl^-} * [Cl^-] \quad (2.6)$$

Le coefficient d'activité de Cl^- a été calculé en appliquant la correction de Davies, comme cela a été le cas dans les travaux de Sharland sur la modélisation de la propagation de la piqûre [77] :

$$\log \gamma_{Cl^-} = -0{,}5 * 1^2 \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0{,}3 * I \right) \quad (2.7)$$

Où *I* est la force ionique que l'on peut exprimer dans 0,5 M H_2SO_4 + NaCl par :

$$I = 0{,}5 + [Cl^-] \tag{2.8}$$

Pour les potentiels mesurés inférieurs à – 450 mV/ESM, une deuxième droite d'étalonnage (courbe rouge) a ainsi été tracée en fonction de l'activité de Cl^- (coefficient de corrélation de 0,999) :

$$E_{Ag/AgCl}(mV) = -460 - 59 * log\ a_{Cl^-} \tag{2.9}$$

A partir de cette droite d'étalonnage, lorsqu'on mesure un potentiel à la sonde Ag/AgCl inférieur à – 450 mV/ESM, une activité de Cl^- est déduite. En utilisant la relation (2.6), il est possible de déterminer la concentration en Cl^- :

$$\log[Cl^-] = log\ a_{Cl^-} - \ log\ \gamma_{Cl^-} \tag{2.10}$$

Or d'après les relations (2.7) à (2.9) :

$$\log[Cl^-] = \frac{E_{Ag/AgCl} + 460{,}1}{-58{,}5} + \ 0{,}5 * \left(\frac{\sqrt{0{,}5 + [Cl^-]}}{1 + \sqrt{0{,}5 + [Cl^-]}} - 0{,}3 * (0{,}5 + [Cl^-]) \right) \tag{2.11}$$

Cette dernière relation peut être résolue numériquement pour déterminer [Cl^-] pour des potentiels $E_{Ag/AgCl}$ mesurés à la sonde inférieurs à – 450 mV/ESM.

Enfin, il convient d'ajouter une légère correction au potentiel mesuré à la sonde Ag/AgCl parce qu'il est influencé par la polarisation de l'électrode d'acier 316L à proximité. En plaçant la sonde Ag/AgCl à proximité de l'électrode d'acier 316L et en alternant polarisation au potentiel de 0 V/ESM et travail au potentiel de circuit ouvert, cette correction vaut +16 mV.

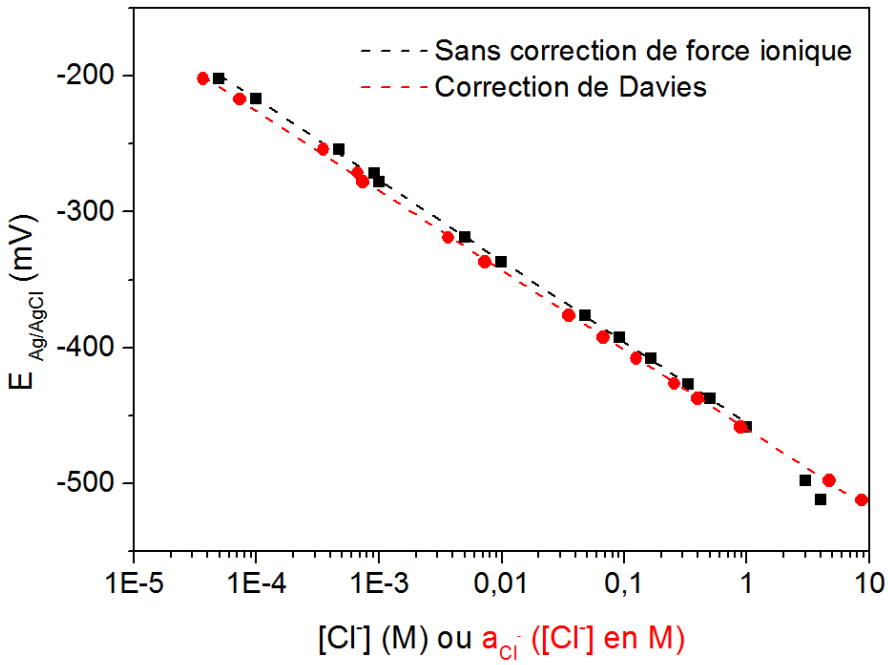

Figure 36 : droites d'étalonnage de la sonde Ag/AgCl fabriquée avec et sans correction de force ionique dans H_2SO_4 0,5 M et NaCl variant de 3.10^{-5} M à 4 M.

2.3 Différentes méthodes électrochimiques

Différentes techniques d'analyse électrochimique peuvent être mises en œuvre pour caractériser la corrosion par piqûres : le mode galvanostatique, le mode potentiostatique, ou l'étude au potentiel de circuit ouvert (qui se ramène à un mode galvanostatique à courant nul).

2.3.1 Le mode galvanostatique

En mode galvanostatique, le courant de l'électrode est imposé et les variations du potentiel de l'électrode sont mesurées. La méthode a été introduite au 19^{ième} siècle pour l'électrolyse à courant constant en absence de convection [264]. D'un point de vue théorique et pour des espèces réactives en solution, cette électrolyse a été assimilée plus tard à une diffusion linéaire semi-infinie et en partant des relations de Fick sur la diffusion, il a été possible de calculer l'évolution de la concentration à l'électrode avec l'écriture de la relation de Sand [174]. Dans le cadre de la corrosion par piqûres, le mode galvanostatique a souvent été utilisé pour déterminer les évolutions du potentiel de l'électrode en cours de piqûration [183, 233, 265]. Toutefois, l'initiation d'une piqûre en mode galvanostatique est compliquée, notamment à cause de la compétition entre création d'une piqûre sur la surface

passive et la création d'une crevasse à l'interface métal – résine Epoxy de l'électrode de travail [54]. C'est pourquoi dans la littérature, l'analyse d'une piqûre en mode galvanostatique est précédée d'une initiation en mode potentiostatique. Récemment, Ghahari et al [54] ont analysé le comportement en mode galvanostatique d'une piqûre unique en 2 dimensions sur une feuille d'acier 304 dans 0,01 M NaCl en imposant un courant de 10 µA après 10 secondes d'initiation en mode potentiostatique à 650 mV/Ag/AgCl. Ils ont montré qu'en imposant un courant constant, la vitesse de propagation de la piqûre est uniforme sur toute la surface active, ce qui se traduit par la formation de piqûres sphériques au contraire du mode potentiostatique où des piqûres allongées sont obtenues [108].

En utilisant la cellule à jet (partie 3.2.1), une piqûre unique a été créée en mode galvanostatique en appliquant un courant de 1,5 mA et en injectant 3 M NaCl à 5,4 µL/h avec le microcapillaire dans un bain à 0,5 M H_2SO_4 à 20°C. Contrairement à la littérature, la piqûre a pu être initiée en mode galvanostatique et l'évolution du potentiel à l'électrode a été enregistrée (Figure 37). Le temps 0 correspond simultanément à la fin du traitement de surface, au début de l'introduction de chlorures avec le microcapillaire et à l'application d'un courant de 1,5 mA. Durant les 45 premières minutes, aucune piqûre ne s'est formée sur la surface de l'acier, le potentiel de l'électrode étant constant à une valeur d'environ 0,9 V/ESM. Puis, après 45 minutes, le potentiel de l'électrode diminue brusquement jusqu'à – 0,5 V/ESM. Cette chute de potentiel correspond à l'initiation d'une piqûre sur la surface de l'électrode. Ensuite, la propagation de cette piqûre a été maintenue pendant environ 14 heures et le circuit a été ouvert. On mesure alors un potentiel de circuit ouvert de - 0,72 V/ESM. Il faut également noter que pour les premiers instants de la propagation, entre 45 min et 3 h, le potentiel mesuré n'est pas stable et fluctue légèrement, probablement due à l'instabilité initiale de la piqûre. A la fin de l'expérience, la piqûre unique a été observée en microscopie électronique à balayage (Figure 38). La surface intérieure de la piqûre est irrégulière et des petites piqûres ont été créées à l'embouchure de la grande piqûre, probablement à partir d'électrolyte qui s'est échappé de la grande piqûre [266], ce qui traduit bien la difficulté de travailler en mode galvanostatique où l'initiation et la propagation d'une piqûre unique ne sont pas reproductibles. De plus, l'expérience de la Figure 37 n'a pu être reproduite malgré 2 tentatives. Du fait de ce manque de reproductibilité, la méthode galvanostatique a été abandonnée.

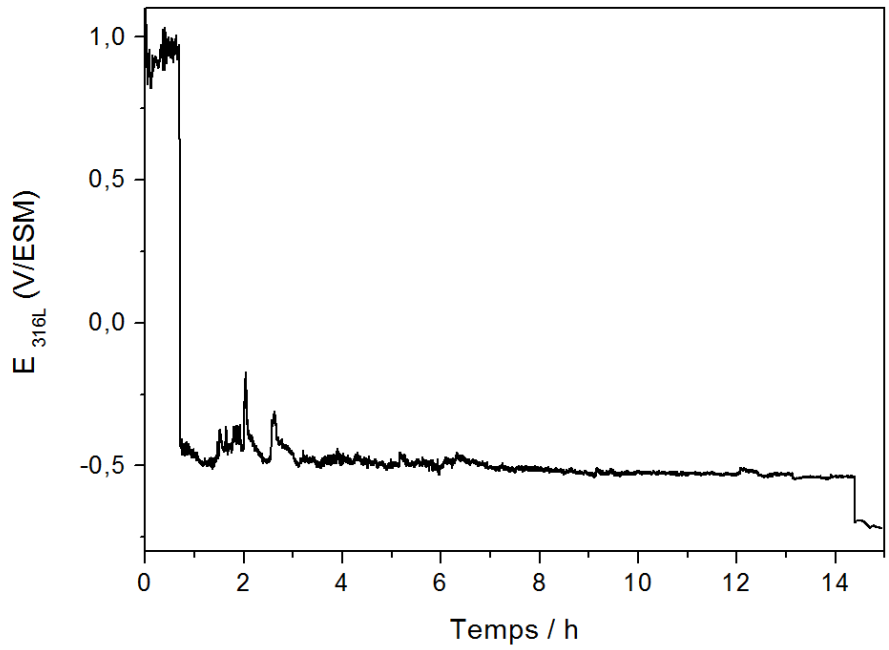

Figure 37 : initiation et propagation d'une piqûre unique sur l'acier 316L en mode galvanostatique (1,5 mA appliqué en injectant 3M NaCl avec le microcapillaire dans 0,5 M H2SO4 à 20°C)

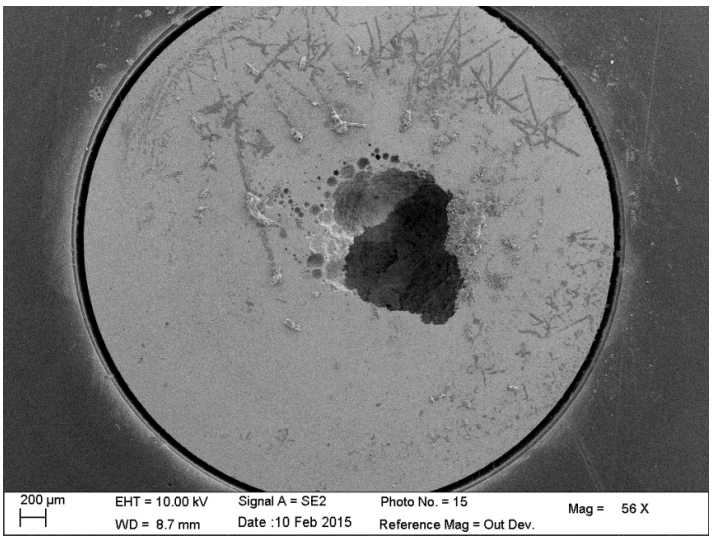

Figure 38 : observation au MEB de la piqûre unique initiée et propagée en mode galvanostatique sur la Figure 37.

2.3.2 Le mode circuit ouvert

En se plaçant au potentiel de circuit ouvert, aucun courant ni potentiel n'est appliqué. Les mesures de potentiel de circuit ouvert permettent de décrire la rupture et la réparation du film passif en 4 étapes fondamentales (Figure 39 - [267, 268]): (1) initiation de la piqûre – (2) propagation de la piqûre – (3) fin de la propagation – (4) repassivation [267] ou décharge d'une capacité interfaciale [268]. Dans un autre travail sur l'acier 304 [269], le nombre de piqûres et leurs temps de propagation ont été estimés à partir des fluctuations du potentiel de circuit ouvert, puis de manière assez discutable un volume de piqûre a été déduit. Il est beaucoup plus délicat de mesurer le courant anodique en circuit ouvert. Toutefois cela est possible via un montage de type Zero Resistance Ammeter (ZRA -[55]) en couplant l'électrode de travail avec une électrode extérieure.

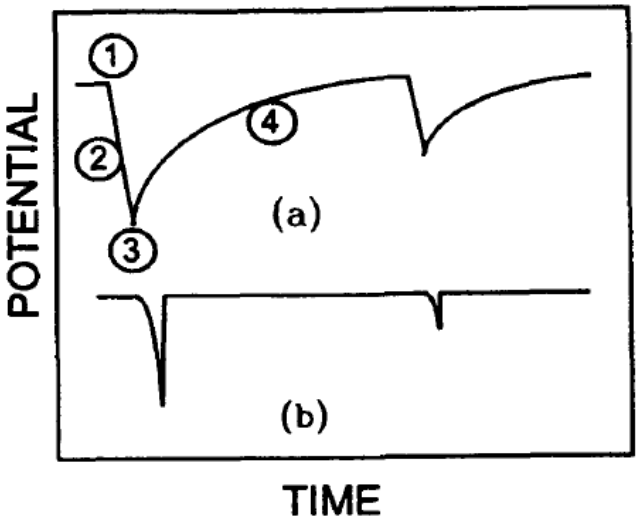

Figure 39 : représentation schématique des fluctuations du potentiel durant la piqûration et la repassivation - (a) réaction cathodique lente et (b) réaction cathodique rapide [268]

L'initiation d'une piqûre unique a été essayée en circuit ouvert avec la cellule à jet en injectant 3M NaCl avec le microcapillaire dans un bain de 0,5 M H_2SO_4 à 20°C (Figure 40). En circuit ouvert, le potentiel libre a augmenté légèrement pendant les 15 premières minutes. Puis le potentiel a chuté brusquement jusqu'à – 100 mV/ESM du fait de la rupture locale du film passif. Mais le potentiel est remonté tout aussi brusquement, traduisant une repassivation de la zone dépassivée. Des fluctuations rapides du potentiel ayant la même forme que sur la Figure 39 ont alors été enregistrées pendant 15 min. Cela peut s'expliquer par une alternance de dépassivation et de repassivation de l'électrode sous le microcapillaire, probablement due à une réaction cathodique insuffisante. En maintenant le circuit ouvert, il n'a pas été possible de propager une piqûre unique. C'est pourquoi à 28 min sur la Figure 40 le circuit a été fermé avec un fonctionnement en mode potentiostatique en imposant un potentiel de 0 V/ESM. La piqûre unique s'est alors instantanément propagée, comme cela est visible avec l'augmentation immédiate du courant de piqûration. Cette expérience montre l'impossibilité dans

notre expérience d'initier en circuit ouvert des piqûres de taille micrométrique. Toutefois, il a été possible de caractériser l'effet d'un passage en circuit ouvert après les phases d'initiation et propagation en mode potentiostatique (Figure 41). Sur la Figure 41, une piqûre unique a été initiée et propagée pendant 1 heure à 0 V/ESM en injectant 3 M NaCl avec le microcapillaire dans un bain à 0,5 M H_2SO_4 à 20°C. Puis après 1 heure de propagation, la polarisation a été arrêtée. On a observé en circuit ouvert que si l'apport de chlorures avec le microcapillaire est maintenu, le potentiel reste constant à – 0,75 V/ESM (valeur dans le domaine actif de la courbe de polarisation de l'acier 316L – Figure 24). Par contre, si l'apport d'ions chlorure est arrêté, le potentiel de circuit ouvert mesuré n'est plus constant et augmente jusqu'à – 0,1 V/ESM après 4 heures (valeur dans le domaine passif). Ces résultats seront discutés dans la partie concernant l'effet des ions chlorure sur la chimie présente en fond de piqûre. Les mesures *ex situ* en microscopie des piqûres de la Figure 41 montrent qu'il n'y a pas d'évolution significative du rayon et de la profondeur de la piqûre lors des étapes en circuit ouvert avec et sans apport d'ions chlorure (après 1 heure de propagation à 0 V/ESM, la piqûre a un rayon de 655 µm et une profondeur de 195 µm ; alors qu'après 1 heure à 0 V/ESM et 4 heures à l'OCP sans Cl^- (respectivement avec Cl^-), le rayon est de 660 µm (respectivement 700 µm) et la profondeur est de 199 µm (respectivement 217 µm)).

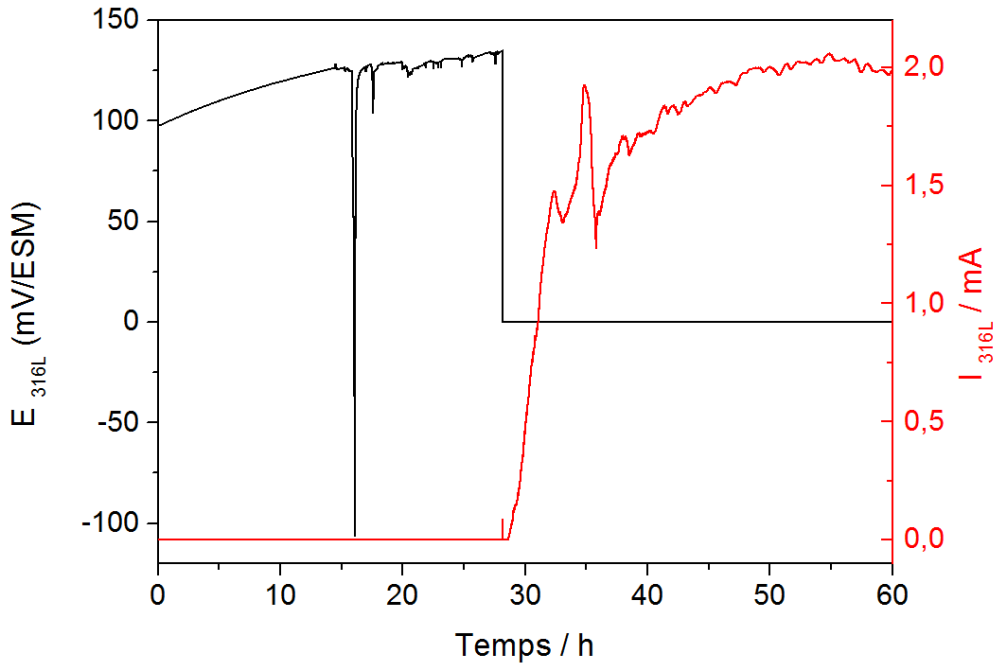

Figure 40 : dépassivation locale de la surface passive sous le microcapillaire à l'OCP (28 premières minutes) puis propagation immédiate d'une piqûre unique à 0 V/ESM (3M NaCl injecté dans 0,5 M H_2SO_4 à 20°C)

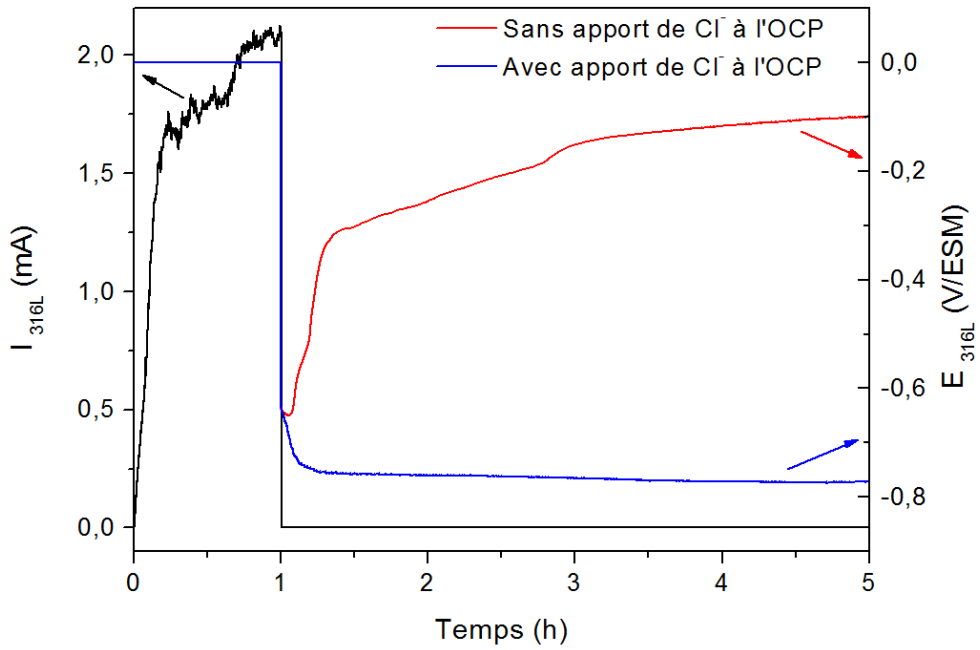

Figure 41 : effet d'une étape en circuit ouvert sur la propagation d'une piqûre après 1 heure de propagation à 0 V/ESM et effet du maintien et arrêt de l'apport de Cl^- sur le potentiel de circuit ouvert

2.3.3 Le mode potentiostatique

En mode potentiostatique, le potentiel de l'électrode est imposé, et des informations cinétiques sont déduites des variations du courant en fonction du temps. La méthode potentiostatique a pour origine les études de polarographie de systèmes irréversibles et a été introduite par Gerischer et Vielstich [270] suite au développement du premier potentiostat par Hickling [271] et de l'amélioration de sa vitesse d'exécution pour l'analyse de l'influx nerveux par Hodgkin et al [272]. Son utilisation en corrosion par piqûres est ancienne, notamment après l'article de Brennert [56] qui introduisait le potentiel de piqûration.

Face au manque de reproductibilité d'une piqûre en mode galvanostatique et l'impossibilité d'initier une piqûre de taille micrométrique en circuit ouvert, il a été choisi de travailler en mode potentiostatique dans la suite de ce manuscrit. Un potentiel dans le domaine passif a été imposé. L'effet du potentiel appliqué sur la cinétique de corrosion par piqûres sera étudié dans la partie 4.3.2.

En mode potentiostatique, nous avons montré qu'il est possible d'initier et propager de façon reproductible une piqûre unique. Pour démontrer cette reproductibilité, 7 expériences indépendantes ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 42) à 0 V/ESM en injectant une

solution de NaCl (3M) à 5,4 µL/h avec le microcapillaire dans une solution H_2SO_4 (0,5 M) à 20°C. Pour ces 7 expériences, le courant de piqûration est sensiblement identique : on a déterminé un écart type de 0,1 mA pour un courant moyen de 2,2 mA. La géométrie de la piqûre unique obtenue est également la même pour ces 7 expériences.

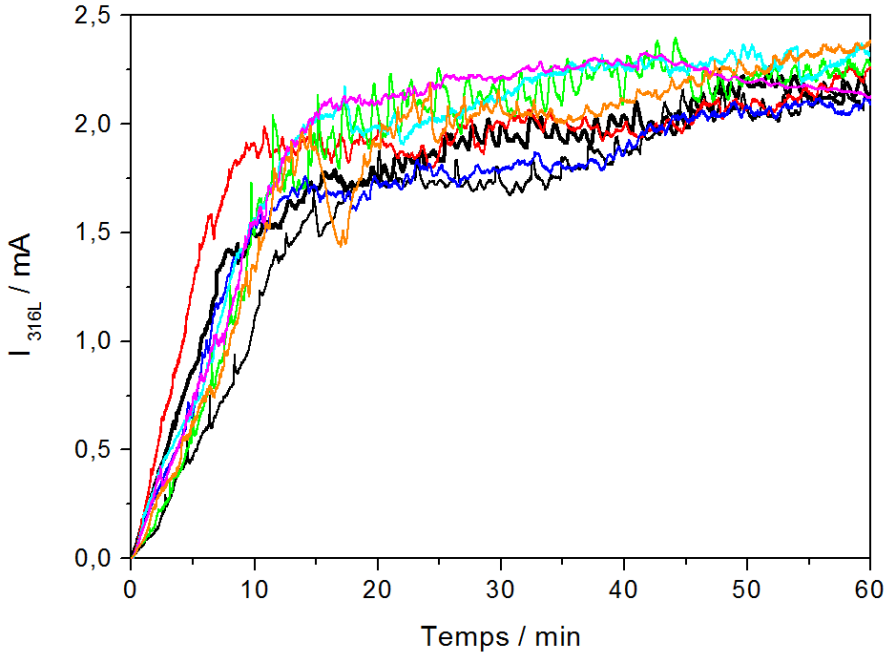

Figure 42 : reproductibilité de l'initiation et propagation d'une piqûre unique en mode potentiostatique (0V/ESM ; 20°C ; 3M NaCl ; 0,5 M H_2SO_4)

Chapitre 3 : apport d'une analyse géométrique de la piqûre dans la détermination des mécanismes locaux de propagation

La cellule à jet basée sur l'utilisation d'un microcapillaire en verre permet d'initier et propager une piqûre unique de façon reproductible en mode potentiostatique. L'objectif de ce chapitre est de caractériser la phase de propagation de la piqûre à l'aide d'une étude de la géométrie de la piqûre unique. Dans un premier temps, nous montrerons que la géométrie peut être caractérisée *ex situ* en microscopie par deux paramètres : la profondeur de piqûre et le rayon de piqûre à l'embouchure. Egalement en fonction des paramètres expérimentaux, un capuchon peut recouvrir la piqûre. Sa présence est importante car il favorise la propagation des piqûres. Ensuite, des lois empiriques décrivant l'évolution des paramètres géométriques et du courant de la piqûre unique seront proposées puis validées. Ces lois dépendent de la chimie de la piqûre qui sera détaillée plus particulièrement au chapitre suivant. Enfin cette analyse géométrique sera utilisée pour déterminer les mécanismes locaux de propagation de la piqûre unique sur l'acier 316L.

3.1 Evolution géométrique de la piqûre

3.1.1 Forme de la piqûre

Deux types de piqûre unique sont distinguées : une piqûre dite ouverte c'est-à-dire qui n'est pas recouverte d'un capuchon et une piqûre dite fermée qui comporte un capuchon poreux protégeant son embouchure.

3.1.1.1 Piqûre ouverte

En absence de capuchon, la piqûre unique initiée et propagée en mode potentiostatique à l'aide de la cellule à jet a été caractérisée en microscopie optique et en microscopie électronique à balayage (Leica Stereoscan 440 SEM). Une forme cylindrique (rapport profondeur sur rayon grand) ou une forme d'assiette (rapport profondeur sur rayon faible) a été obtenue pour la piqûre unique en fonction des paramètres expérimentaux. Ces deux formes de piqûre sont facilement caractérisables par deux paramètres : la profondeur de la piqûre et le rayon de la piqûre dans le plan de l'électrode. Le rayon de piqûre a été mesuré sur une vue de dessus en faisant l'hypothèse d'une forme circulaire de l'embouchure de la piqûre. D'un point de vue expérimental, nous avons déterminé un périmètre circulaire moyen en calculant la moyenne des rayons r_1 et r_2 (Figure 43). Par exemple, pour la Figure 43a, r_1 = 780 µm et r_2 = 610 µm, donc le rayon équivalent r de la piqûre est estimé à 695 µm. Pour la piqûre présentée sur la Figure 43b, r_1 = 990 µm et r_2 = 600 µm, ce qui nous permet d'estimer le rayon

de cette piqûre à 795 µm. La profondeur de piqûre a été mesurée soit par la technique de différence de focalisation avec un microscope optique équipé d'une vis micrométrique [273], soit par la mesure sur une vue en coupe de l'électrode (Figure 44). Ces 2 méthodes ont donné la même profondeur de piqûre. Sur la Figure 44, la profondeur mesurée est de 164 µm. Pour les 7 expériences réalisées dans les mêmes conditions à la Figure 42, les écarts types du rayon et profondeur de piqûre mesurés sont de 10 µm pour les 2 mesures (soit 2% de la valeur du rayon et 6% de la valeur de profondeur), ce qui traduit la bonne reproductibilité des mesures du rayon et de la profondeur.

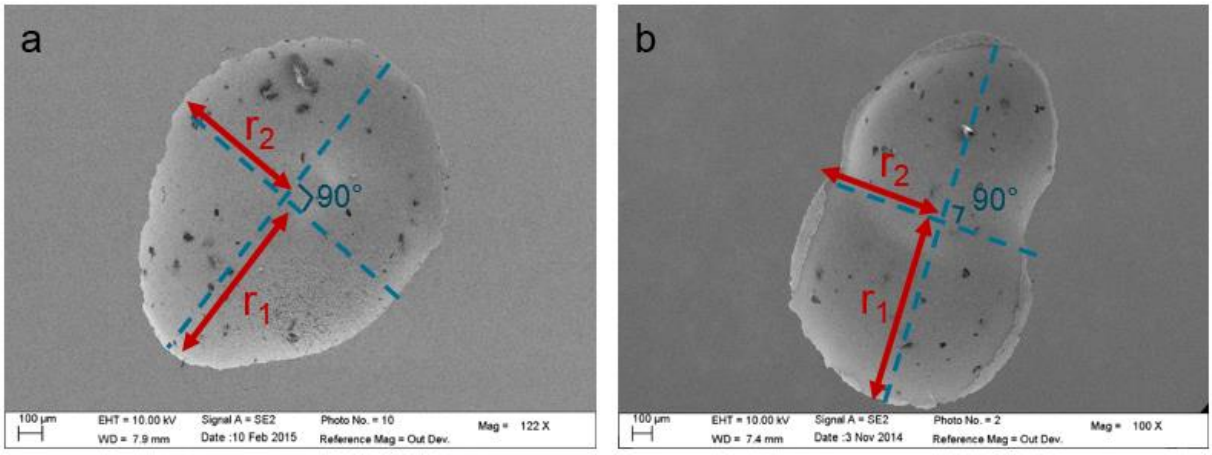

Figure 43 : détermination du rayon de piqûre comme moyenne de 2 rayons perpendiculaires sur une vue du dessus d'une piqûre unique propagée 1 heure à 0 V/ESM après injection de 3 M NaCl avec le microcapillaire dans 0,5 M H_2SO_4 à 20°C (cas a) et 23°C (cas b)

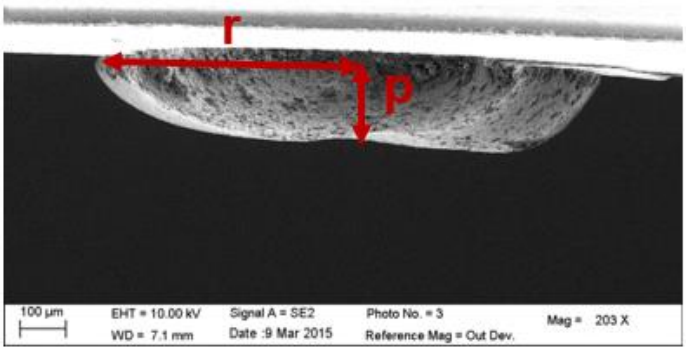

Figure 44 : mesure de la profondeur de piqûre sur une vue en microscopie électronique d'une coupe de l'électrode d'acier 316L (0 V/ESM - 1 heure de propagation - 20°C - 3M NaCl injecté dans 0,5 M H_2SO_4)

La Figure 45 indique que la forme de la piqûre n'évolue pas avec le temps de propagation lorsque les paramètres expérimentaux sont fixés. En effet, lorsque la piqûre unique est créée et propagée en utilisant une solution 3 M de NaCl dans le microcapillaire dans un bain de 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C et en appliquant un potentiel de 0 V/ESM à l'électrode d'acier 316L, le rapport profondeur / rayon est constant (environ 0,4), suggérant que la piqûre unique a une forme d'assiette pour ces paramètres expérimentaux. Néanmoins, d'après les images en microscopie électronique à balayage (Figure 46), de légères différences existent suivant le temps de propagation de la piqûre. Ces différences peuvent s'expliquer par notre dispositif expérimental où la dépassivation de la surface de l'acier s'effectue localement dans un cône sous le microcapillaire (Figure 47 – zone verte). Les dimensions de ce cône dépendent de la chimie de la solution suivant le rapport sulfates / chlorures, vu que les sulfates diminuent le nombre de sites où les piqûres peuvent s'initier [193, 274]. Après 30 secondes de propagation de la piqûre, celle-ci est parfaitement circulaire avec un diamètre moyen de 125 µm (Figure 46a). Cette piqûre unique s'est formée sous le microcapillaire où la concentration en chlorures est la même que celle dans le microcapillaire (Figure 47a). Cette concentration était suffisante au site où la piqûre s'est initiée pour contrer l'adsorption des ions sulfate de l'électrolyte. Du fait de la présence de 18 % de chrome dans l'acier 316L étudié, la forme initiale de la piqûre est hémisphérique et non polygonale [138], comme c'est le cas pour du fer pur dans une solution KCl +K_2SO_4 [159]. Néanmoins sur un acier inoxydable austénitique, des piqûres hexagonales et carrées ont été obtenues avant les piqûres hémisphériques en modifiant l'état du film passif présent à la surface de l'acier grâce à un traitement électrochimique dans des solutions glycéro-éthanoliques de $FeCl_3$ + $AlCl_3$ + LiCl [275]. Après une heure de propagation de la piqûre unique sur l'acier 316L, la piqûre n'est généralement plus circulaire dans le plan de l'électrode et montre une croissance préférentielle suivant une direction. Le rayon moyen mesuré est alors de 740 µm (Figure 46b). Cela correspond à la dépassivation de toute la zone sous le microcapillaire de rayon 500 µm où la concentration en chlorures est identique à celle utilisée dans la seringue (Figure 47b). Après six heures de propagation, la périphérie de la piqûre a propagé sous la surface de l'acier alors que le centre de la piqûre, où était présent le microcapillaire, est ouvert (Figure 46c). La piqûre a alors un rayon de 1040 µm, alors que le trou central n'est que de 500 µm. En raison des dimensions de ce trou central, la piqûre peut toujours être considérée comme ouverte (c'est-à-dire que l'échange de matière avec l'extérieur de la piqûre n'est pas limité). La propagation sous la surface de l'acier s'explique par l'atteinte de la surface maximale de dépassivation sous le microcapillaire (Figure 47c). Passée cette zone de dépassivation, la concentration en chlorures n'est plus suffisante, par rapport à la concentration en sulfates de la solution [193], pour augmenter le rayon de la piqûre en surface de l'électrode. Par contre, en fond de piqûre, les conditions notamment en chlorures, température [89], potentiel [103] et pH [276] sont suffisantes pour continuer la propagation, d'où la croissance latérale de la piqûre sous la surface de l'acier.

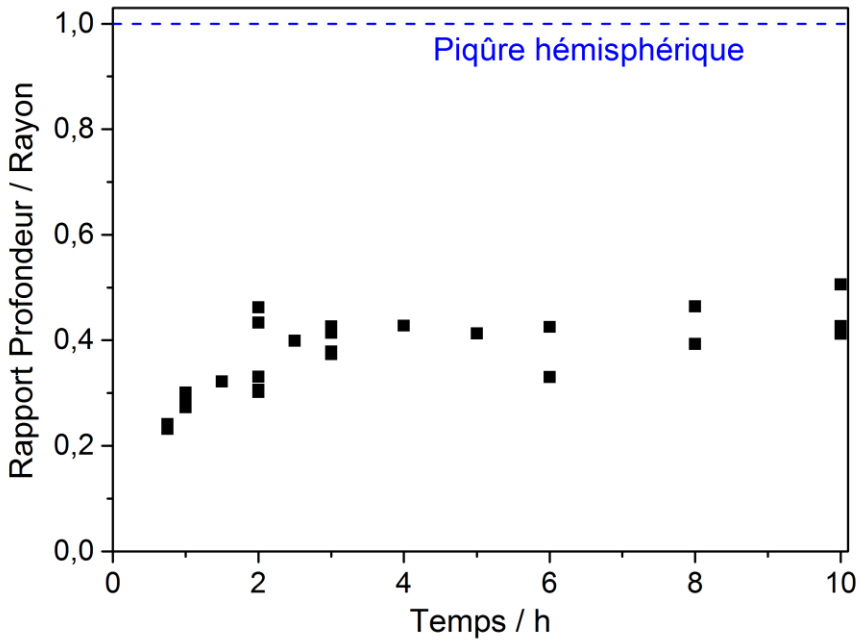

Figure 45 : évolution du rapport Profondeur / Rayon pour une piqûre unique initiée et propagée en utilisant une solution 3 M de NaCl dans le microcapillaire dans un bain à 0,5 M H_2SO_4 à 20°C et en appliquant 0 V/ESM

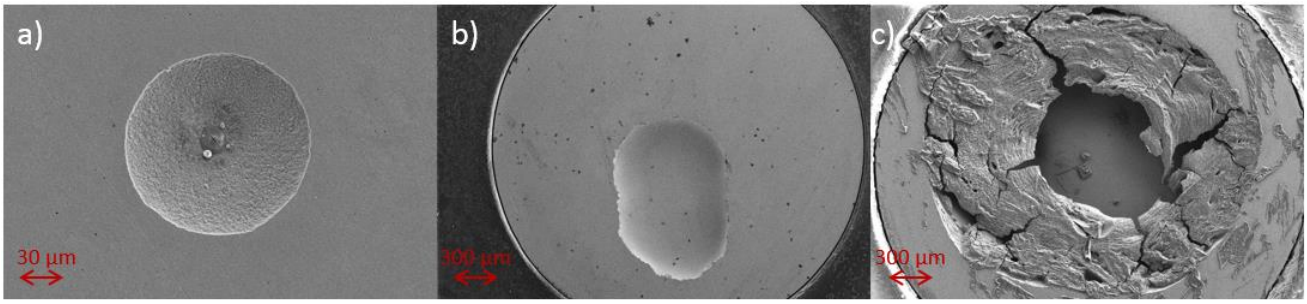

Figure 46 : images MEB d'une piqûre unique après 30 s de propagation (a), 1 h de propagation (b) et 6 h de propagation (c) – Paramètres expérimentaux : E = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 3 M NaCl ; 0,5 M H_2SO_4

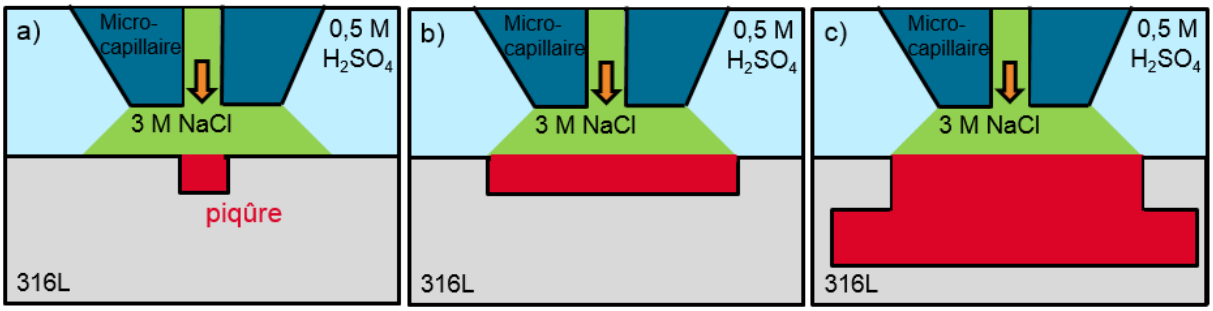

Figure 47 : schémas de la configuration du dispositif expérimental pour les piqûres obtenues à différents temps de propagation sur la Figure 46 avec l'existence sous le microcapillaire d'une zone où la concentration de NaCl correspond à la concentration injectée (zone verte), ce qui entraîne la dépassivation de l'acier uniquement dans cette zone.

3.1.1.2 Piqûre fermée

En fonction des paramètres expérimentaux, un capuchon peut recouvrir la piqûre. Dans ce cas, la piqûre est dite fermée. Pour mesurer la profondeur et le rayon de la piqûre, le capuchon a été retiré avant l'observation en microscopie pour se ramener au cas d'une piqûre ouverte. Selon la littérature, le capuchon est constitué soit de résidu de couche passive [65, 277], soit de métal [124], soit des deux [90, 141]. Il peut également s'agir d'hydroxyde en circuit ouvert. Le capuchon est un élément stabilisateur de la corrosion par piqûres en agissant comme barrière résistive [65] ou diffusive [70] contre les flux de courant ou de diffusion aidant ainsi à maintenir un environnement confiné et agressif dans la piqûre. La Figure 48 montre l'influence de la concentration en chlorures injecté par le microcapillaire sur la présence du capuchon après une heure de propagation de la piqûre unique dans 0,5 M H_2SO_4 à 20°C et en appliquant 0 V/ESM. Pour une concentration de 1,2 M NaCl (Figure 48-a), un capuchon recouvre la piqûre unique. Il comprend uniquement 2 grands trous à l'emplacement où le microcapillaire injectait la solution chlorurée. En réalisant une expérience à 2 M NaCl (Figure 48-b), le capuchon recouvre moins de surface en étant seulement présent en périphérie de la piqûre. Pour une concentration de 3 M NaCl (Figure 48-c), on n'observe plus la présence d'un capuchon. L'allure du capuchon obtenu est sensiblement différente de celui en forme de dentelle fréquemment observé dans la littérature [169, 278]. Nous attribuons cette différence à la géométrie imposée par notre système d'étude, la dentelle ne s'étant pas développée en raison de la création par le microcapillaire d'un grand trou central suffisant pour effectuer les échanges entre la solution de la piqûre et l'extérieur. En cas d'absence d'un tel grand trou dans le capuchon, les échanges ioniques nécessaires entre l'intérieur et l'extérieur de la piqûre s'effectuent en de nombreux points avec la création de plusieurs petits trous dans le capuchon, formant la dentelle décrite dans la littérature. De plus, en raison de l'absence de dentelles, il n'a pas été possible de visualiser les fluctuations du courant qui devraient résulter des perforations du capuchon [261]. D'après la Figure 49, le courant de piqûration

d'une piqûre fermée est inférieur au courant de piqûration d'une piqûre ouverte durant les 4 premières heures de propagation. Ensuite, les 2 courants deviennent égaux, indiquant probablement qu'un même état stationnaire (contrôlé par la chimie au sein de la piqûre) est atteint pour les deux types de piqûres. Cependant, l'augmentation du rayon des trous du capuchon par rapport au capuchon en dentelles de la littérature a pour conséquence de diminuer l'effet résistif du capuchon puisque la résistance introduite par le capuchon diminue lorsque le rayon des trous augmentent [65]. Le potentiel a également un rôle sur la présence du capuchon (Figure 50), ce qui est en accord avec la littérature [141]. En effet, après une heure de propagation à 0 V/ESM une piqûre créée suite à l'injection d'une solution 3 M de NaCl dans 0,5 M H_2SO_4 à 20°C possède un capuchon (Figure 48-a). Si le potentiel est augmenté à 0,4 V/ESM après une heure de propagation à 0 V/ESM, le capuchon se dissout et s'effondre dans la piqûre comme cela est visible après 15 min à 0,4 V/ESM (Figure 50-a) et la dissolution du capuchon est totale après 2 heures de propagation à 0,4 V/ESM (Figure 50-b). Enfin, une augmentation de température a également pour effet de dissoudre le capuchon, comme cela a déjà été reporté dans la littérature [279].

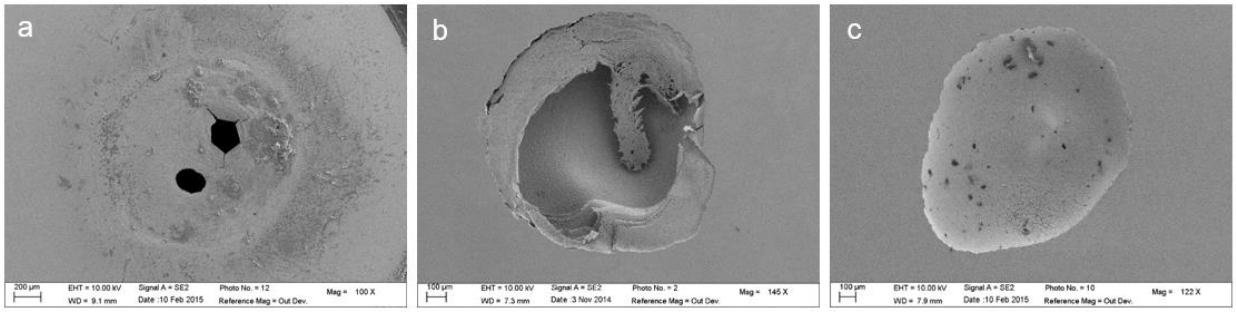

Figure 48 : images MEB après 1 heure de propagation montrant l'influence de la concentration en Cl^- sur la présence d'un capuchon recouvrant la piqûre : 1,2 M NaCl pour la photo a ; 2 M NaCl pour la photo b et 3 M NaCl pour la photo c (0 V/ESM ; 20°C ; 0,5 M H_2SO_4)

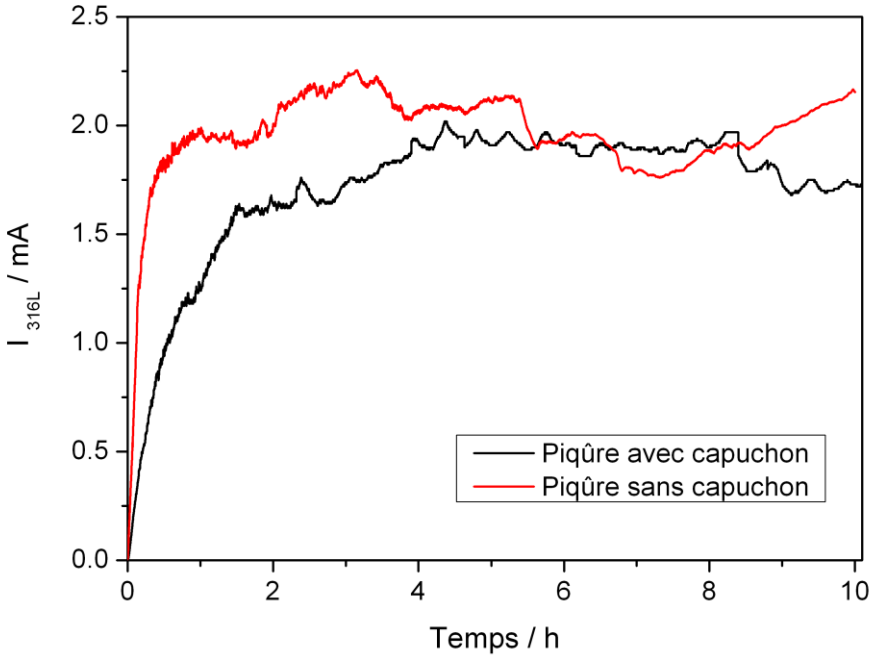

Figure 49 : comparaison du courant de piqûration d'une piqûre sans capuchon (3M NaCl) et d'une piqûre avec capuchon (1,2 M NaCl) dans un bain à 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM à l'électrode d'acier 316L

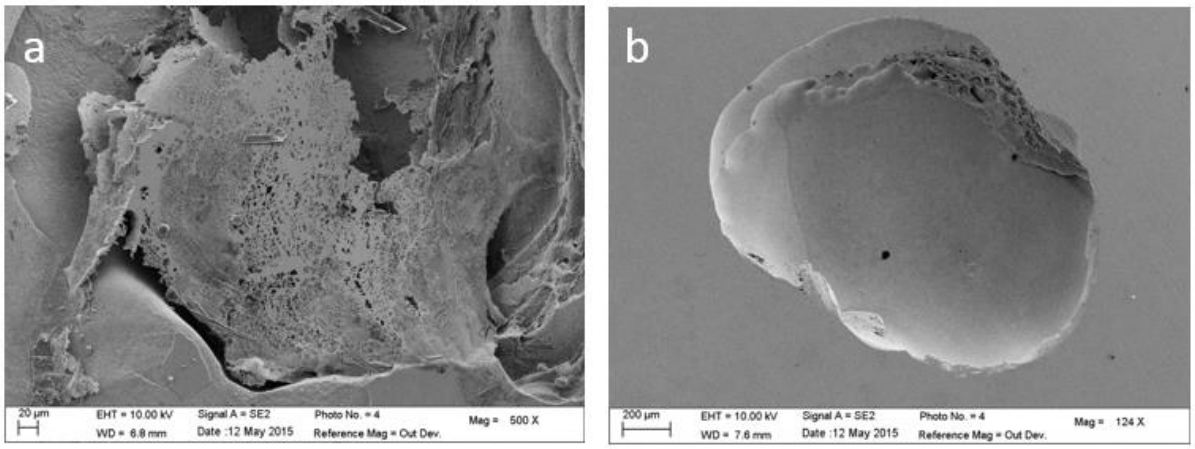

Figure 50 : images MEB montrant la dissolution du capuchon en augmentant le potentiel : 1 h à 0V/ESM + 15 min à 0,4 V/ESM pour la photo a et 1 h à 0V/ESM + 2 h à 0,4 V/ESM pour la photo b (20°C et 1,2 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4)

La cellule à jet peut donc être utilisée pour créer de manière reproductible deux types de piqûre : une piqûre ouverte (c'est-à-dire sans capuchon) et une piqûre fermée (c'est-à-dire avec capuchon). La possibilité de générer un capuchon est importante puisque le capuchon facilite la propagation. De plus, nous avons vu qu'il était possible de caractériser la géométrie d'une piqûre par les mesures de sa profondeur et de son rayon à l'embouchure.

3.1.2 Lois empiriques

Les évolutions des paramètres géométriques de la piqûre ainsi que du courant de piqûration ont été caractérisées avec l'établissement de lois empiriques.

3.1.2.1 Paramètres géométriques

Les mesures en microscopie du rayon et de la profondeur de piqûre en réalisant 90 expériences entre 3 minutes et 10 heures de propagation pour différents paramètres expérimentaux permettent de déterminer expérimentalement des lois empiriques pour leur évolution. Ici, le potentiel appliqué à l'électrode a été fixé à 0 V/ESM et la température de l'électrolyte a été maintenue à 20 °C. Par contre deux concentrations de NaCl dans le microcapillaire et de H_2SO_4 dans la solution ont été utilisées.

La Figure 51 nous montre que le rayon de piqûre dépend principalement de la concentration de NaCl, mais également légèrement de la concentration de H_2SO_4.
Lorsque la concentration dans le microcapillaire en NaCl est de 3 M, la piqûre unique a un même rayon à différents temps de propagation pour 0,5 M H_2SO_4 dans le bain (Figure 51 ; courbe bleue) et 1,25 M H_2SO_4 dans le bain (Figure 51 ; courbe noire). Pour 3 M NaCl, la loi empirique suivante a donc été établie :

$$r(\mu m) = 250 + 26{,}36 * |t(s) - 180|^{0{,}34} \quad pour\ t > 3\ min \tag{3.1}$$

Si une solution 1,2 M NaCl est utilisé dans le microcapillaire et 0,5 M H_2SO_4 dans le bain (Figure 51 ; courbe verte), le rayon de piqûre est inférieur à celui obtenu avec 3 M NaCl durant les 4 premières heures de propagation puis devient égal. Cela correspond à l'égalité du courant de piqûration d'une piqûre avec et sans capuchon après 4 heures de propagation (Figure 49). Pour 1,2 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4, le rayon de piqûre évolue avec le temps de propagation entre 3 minutes et 10 heures suivant la loi :

$$\begin{cases} pour\ 3\,min < t < 4h : & r(\mu m) = 130 + 1{,}93 * |t(s) - 180|^{0.63} \\ pour\ t > 4h\ : & r(\mu m) = 250 + 26{,}36 * |t(s) - 180|^{0.34} \end{cases} \tag{3.2}$$

Pour 1,2 M NaCl dans le microcapillaire et 1,25 M H_2SO_4 dans la solution, la loi suivante a été écrite entre 1 heure et 4 heures de propagation :

$$r(\mu m) = 375 + 0{,}79 * |t(s) - 3600|^{0{,}65} \quad pour\ t > 1\ h \tag{3.3}$$

Dans les lois empiriques (3.1) à (3.3), les valeurs des différents paramètres peuvent s'expliquer. Effectivement, en prenant la loi (3.1), après 3 minutes de propagation (*i.e*. 180 s) nous trouvons un rayon de 250 µm, ce qui correspond bien aux mesures expérimentales à 3 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4. La valeur de 26,36 est dépendante des différents paramètres expérimentaux : concentration de NaCl comme cela est visible par rapport à la loi (3.2) à t < 4h et concentration de H_2SO_4 vu la valeur de 0,79 en loi empirique (3.3). La température et le potentiel de l'électrode agissent également sur cette valeur.

Dans la littérature, en moyennant le rayon pour un grand nombre de piqûres sur une large électrode d'acier inoxydable Fe – 18Cr – 12Ni – 2Mo – Ti dans 0,5 M NaCl + 0,1 M H_2SO_4 en travaillant en potentiostat à 0,2 V/ESM, Szklarska-Smialowska et al. [234] ont montré que $r \sim t^{0,94}$. De leur côté, Rozenfeld et Danilov [280] ont trouvé que $r \sim t^{0,37}$ pour l'acier inoxydable Fe – 18Cr – 10 Ni –Ti dans NaCl. La valeur de l'exposant est fortement variable, à la fois dans nos expériences où il varie entre 0,34 pour la loi (3.1) et 0,65 pour la loi (3.3) et dans la littérature où il est compris entre 0,37 et 0,94. Dans nos expériences, l'exposant est sensible au temps initial des lois empiriques. Par exemple, si la loi (3.3) avait été commencée avant 1 heure, une valeur de l'exposant inférieur à 0,65 aurait été déterminée. Dans la littérature, cela s'explique par la difficulté de déterminer un rayon de piqûre moyen en plein bain où plusieurs piqûres peuvent se développer simultanément sur le matériau.

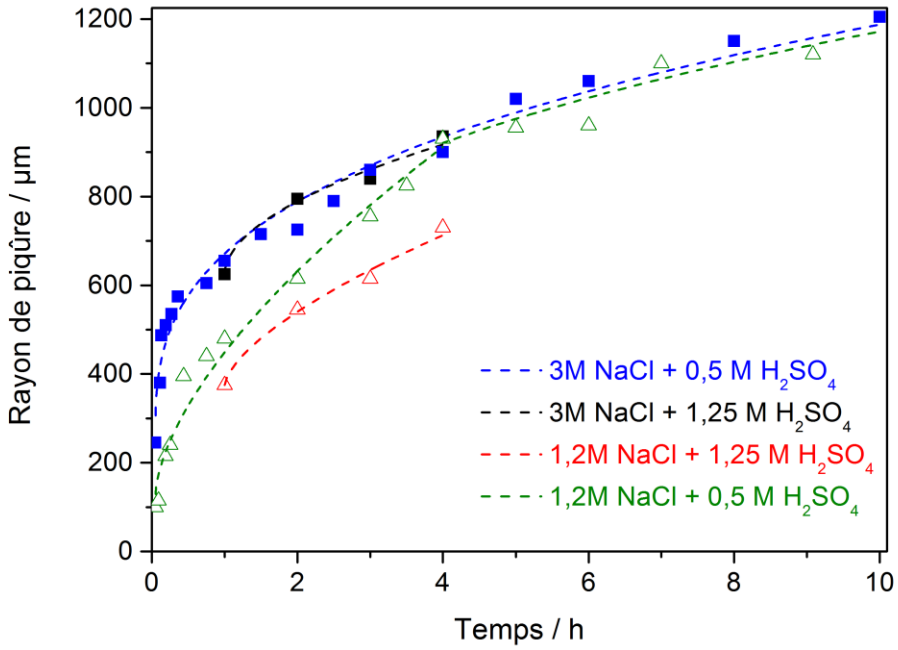

Figure 51 : évolution du rayon de piqûre dans le plan de l'électrode à différents temps de propagation pour deux concentrations de NaCl et de H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM

Le même travail a été réalisé avec la profondeur de piqûre (Figure 52). Cette fois, la profondeur pour différents temps de propagation entre 3 minutes et 10 heures est majoritairement contrôlée par la concentration en acide sulfurique de la solution. En effet, lorsque la concentration de la solution de H_2SO_4 est de 0,5 M, la même loi empirique est déterminée que l'on utilise 1,2 M NaCl (Figure 52 ; courbe verte) ou 3 M NaCl (Figure 52 ; courbe bleue) dans le microcapillaire. Cette évolution a d'abord été décrite pour un temps de propagation supérieur à 3 minutes :

$$p(\mu m) = -42 + 6{,}17 * |t(s) - 180|^{0{,}44} \quad pour\ t > 3\ min \tag{3.4}$$

Toutefois, pour des temps courts de propagation, la profondeur de piqûre est faible, ce qui rend important l'incertitude de quelques micromètres sur la mesure de la profondeur en microscopie optique. Pour améliorer la précision de la loi empirique sur la profondeur, les temps de propagation inférieurs à 45 minutes n'ont pas été pris en compte :

$$p(\mu m) = 126 + 1{,}57 * |t(s) - 2700|^{0{,}54} \quad pour\ t > 45\ min \tag{3.5}$$

De même, avec une solution H_2SO_4 à 1,25 M, l'évolution de la profondeur de piqûre avec le temps de propagation est déterminée par la loi empirique suivante pour 1,2 M NaCl (Figure 52 ; courbe rouge) ou 3 M NaCl (Figure 52 ; courbe noire) dans le microcapillaire :

$$p(\mu m) = 168 + 0{,}12 * |t(s) - 3600|^{0{,}77} \qquad pour\ t > 1\ h \tag{3.6}$$

Comme pour le rayon, les deux lois (3.5) et (3.6) peuvent s'expliquer : en utilisant la loi (3.5) après 45 minutes (2700 secondes), nous retrouvons la profondeur de piqûre de 126 µm qui est mesurée expérimentalement. Dans la littérature, Szklarska-Smialowska et al [234] ont déterminé que $p \sim t^{0{,}75}$ pour un acier inoxydable Fe – 18Cr – 12Ni – 2Mo – Ti dans 0,5 M NaCl + 0,1 M H_2SO_4. Hunkeler et Boehni [281] ont trouvé que $p \in [t^{0{,}53}; t^{0{,}7}]$ pour l'acier 316L dans 0,1 M HCl. La dépendance de la profondeur de piqûre avec la racine carrée du temps a également été récemment démontrée par Ghahari et al [54, 213] en mesurant l'évolution de la profondeur de piqûre sur des feuillets d'acier inoxydable 304 et 316 dans des solutions NaCl jusqu'à 1 M par radiographie aux rayons X. Une telle dépendance de la profondeur de piqûre avec la racine carrée du temps peut s'expliquer par deux mécanismes limitants différents, à savoir un contrôle diffusionel ou un contrôle ohmique de la propagation de la piqûre [238].

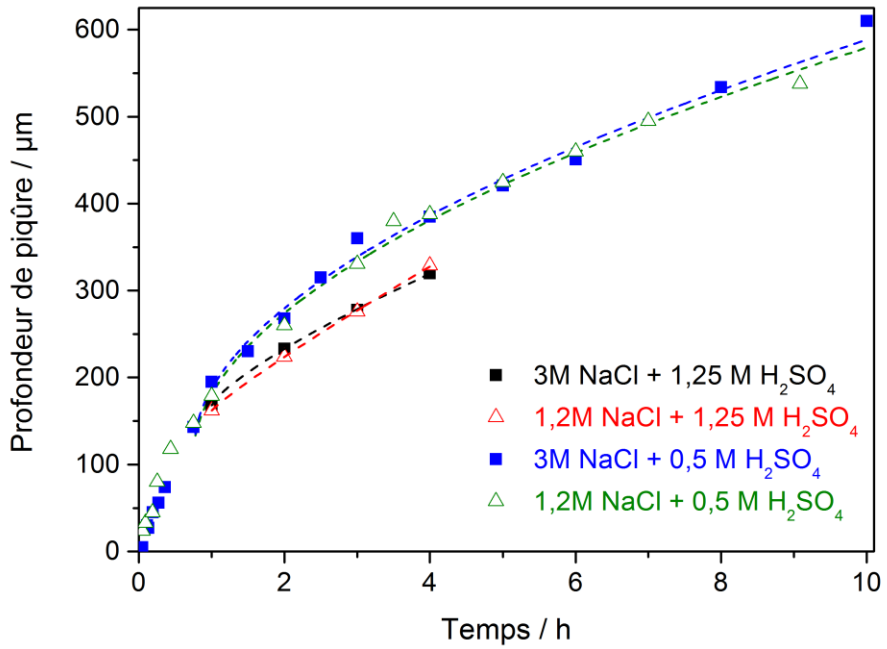

Figure 52 : évolution de la profondeur de piqûre pour différents temps de propagation pour deux concentrations de NaCl et de H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM

3.1.2.2 Courant de piqûration

L'évolution du courant de propagation d'une piqûre unique sur l'acier 316L se décompose en deux étapes avec d'abord un domaine où l'on observe une augmentation régulière du courant, puis un plateau de courant (Figure 53 àFigure 56). Cette allure a précédemment été décrite dans la littérature pour la propagation d'une piqûre unique sur du fer en milieu H_2SO_4 – NaCl [282]. La valeur du courant enregistré dépend des paramètres expérimentaux. Effectivement, à la fois la pente initiale et la valeur du courant stationnaire augmentent lorsque la concentration en NaCl dans le microcapillaire augmente (Figure 53), lorsque la concentration en H_2SO_4 de la solution diminue (Figure 54) ou lorsque le potentiel appliqué à l'électrode est augmenté dans le domaine passif (Figure 55). La valeur du plateau de courant augmente également durant la propagation si la température de l'électrolyte est augmentée (Figure 56). Ces résultats sont en accord avec la littérature. L'effet inhibiteur du sulfate sur le courant de piqûration a déjà été montré dans la littérature pour le fer dans Na_2SO_4 – NaCl [282] ou pour la propagation d'une piqûre artificielle dans l'acier 304 dans H_2SO_4 – NaCl [193]. L'augmentation du courant de piqûration avec le potentiel a également récemment été reporté dans la littérature pour une piqûre artificielle sur un acier 304 dans 1,3 M NaCl [87]. Une augmentation du courant de propagation des piqûres métastables avec la température a été étudiée dans la littérature sur l'acier austénitique 904L dans 1 M NaCl [283]. L'originalité de notre approche est d'étudier la propagation d'une piqûre unique sans limitation liée à la géométrie du système utilisé pour l'étude. En d'autre terme, ces résultats permettent d'associer l'évolution du courant à un évènement unique bien défini.

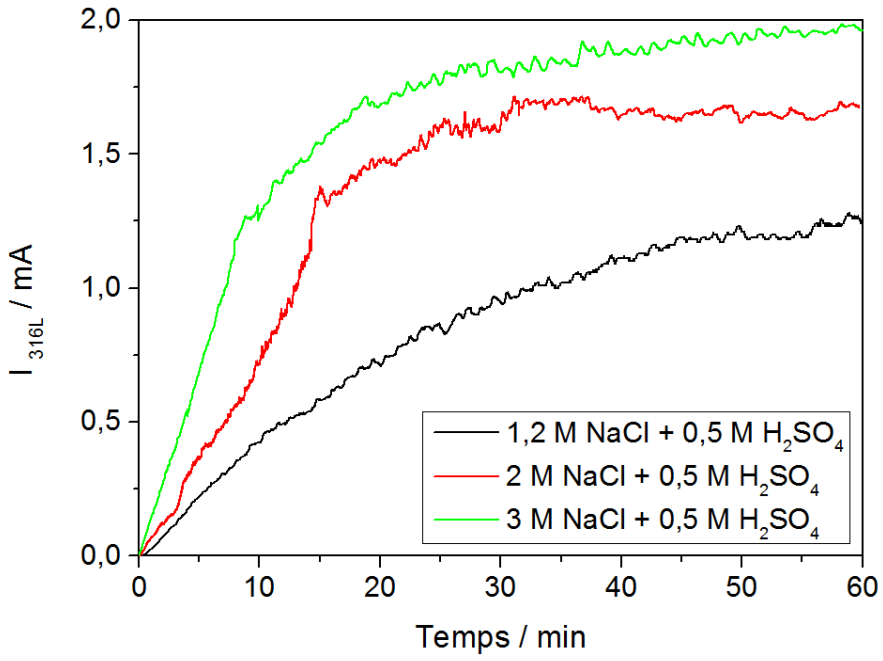

Figure 53 : influence de la concentration en chlorures sur le courant de piqûration (5,4 µL/h - 0,5 M H_2SO_4 - 20°C - 0 V/ESM)

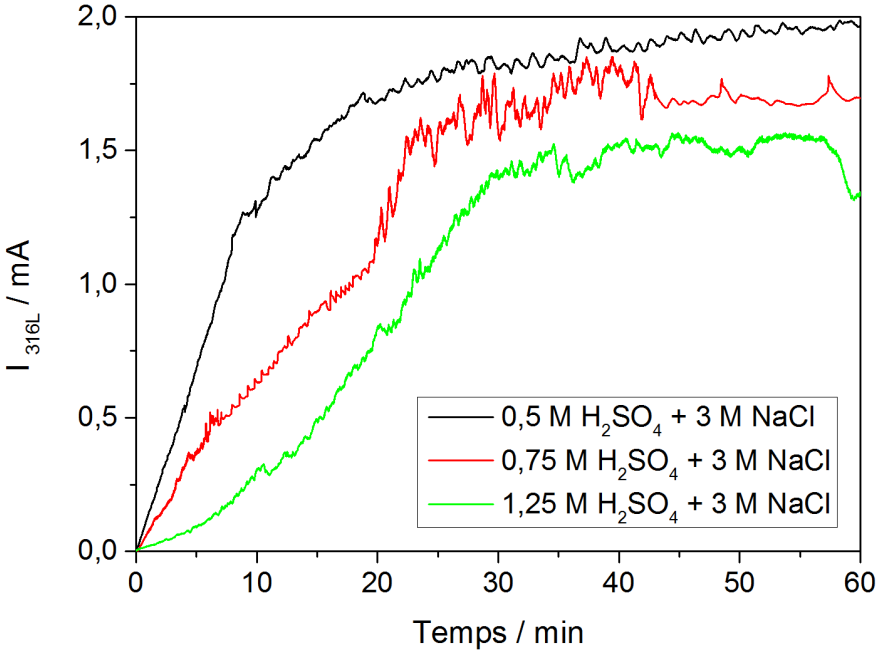

Figure 54 : influence de la concentration en ions sulfate sur le courant de piqûration (3M NaCl injecté - pH fixé à 0,2 - 20°C - 0 V/ESM)

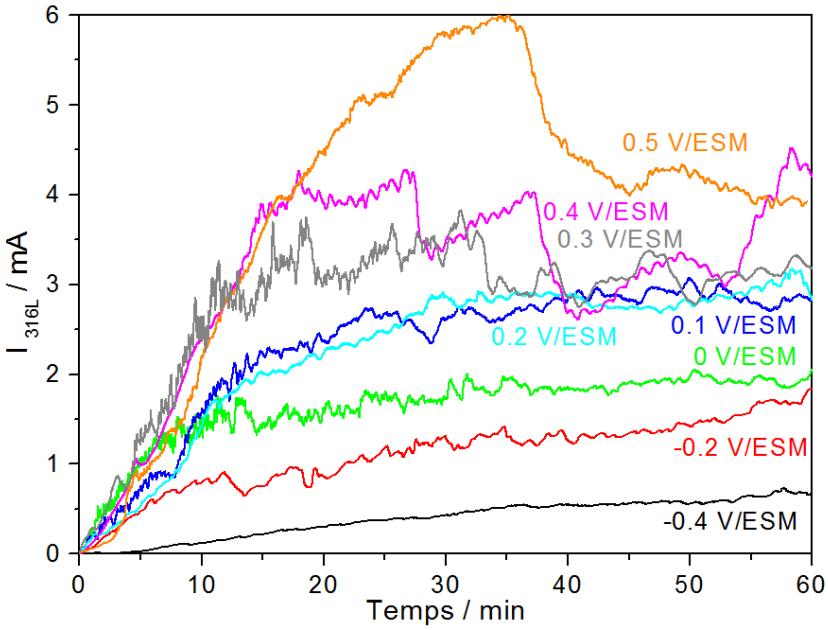

Figure 55 : effet du potentiel appliqué dans le domaine passif sur le courant de piqûration (3M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 ; 20°C)

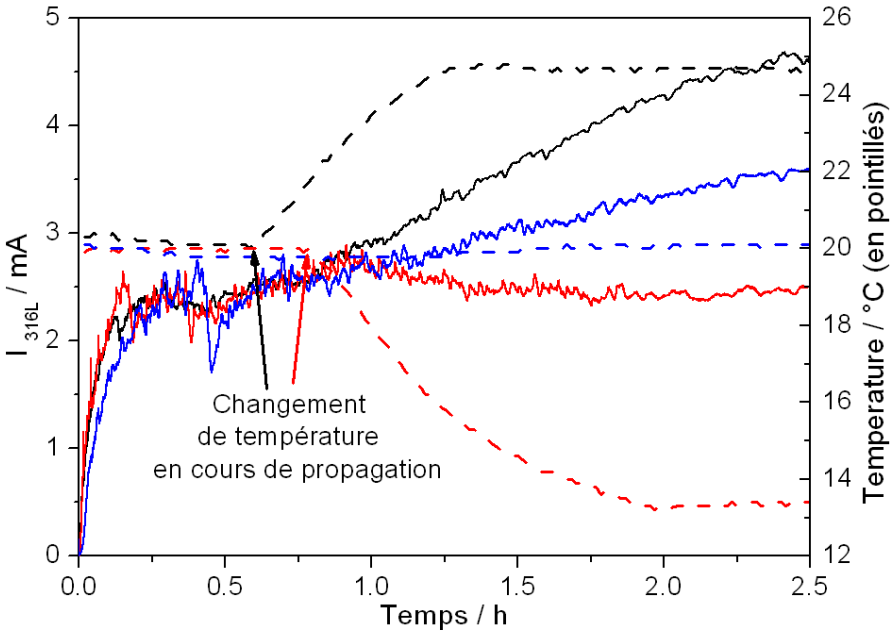

Figure 56 : effet d'un changement de température de l'électrolyte sur le courant d'une piqûre unique en cours de propagation (3M NaCl ; 0,5 M H_2SO_4 ; 0 V/ESM)

Le courant de propagation d'une piqûre unique est la somme de deux contributions, le courant de propagation des parois de la piqûre I_{paroi} et le courant de propagation du fond de piqûre I_{fond}. Or d'après les résultats présentés sur la Figure 51, on peut faire l'approximation que la propagation des parois de la piqûre dépend majoritairement de la concentration de Cl^- (puisqu'un changement de concentration en H_2SO_4 ne modifie pas le rayon de piqûre mesuré). De même, d'après la Figure 52, la propagation du fond de piqûre est surtout fonction de la concentration en H_2SO_4 (puisqu'une modification en NaCl ne varie pas la mesure de profondeur). Le courant de propagation peut alors être écrit comme la somme d'une contribution des ions Cl^- (fonction I_{paroi}) et une contribution de H_2SO_4 (fonction I_{fond}) :

$$I = I_{paroi}([Cl^-]) + I_{fond}([H_2SO_4]) \qquad (3.7)$$

La distinction entre l'effet des chlorures et l'effet des sulfates sur le courant de piqûration se différencie de la littérature où généralement on introduit le rapport Cl^- / SO_4^{2-} [282, 284]. Toutefois, dans notre cas, la séparation de chacune de ces contributions est rendue possible par la maîtrise de la propagation d'une piqûre unique et la différentiation entre la propagation des parois et celle du fond de piqûre.

La relation (3.7) peut donc être utilisée pour modéliser le plateau de courant obtenu lors de la propagation de la piqûre. Pour différentes valeurs de concentrations en Cl^- et en H_2SO_4, les valeurs suivantes du courant de plateau (en mA) sont obtenues (Figure 53 pour différentes concentrations de Cl^- ; Figure 54 pour différentes concentrations de H_2SO_4) :

$$\begin{cases} I_{paroi}(3) + I_{fond}(0{,}5) = 1{,}95 \\ I_{paroi}(2) + I_{fond}(0{,}5) = 1{,}65 \\ I_{paroi}(1{,}2) + I_{fond}(0{,}5) = 1{,}27 \\ I_{paroi}(1{,}2) + I_{fond}(1{,}25) = 0{,}85 \\ I_{paroi}(3) + I_{fond}(0{,}75) = 1{,}70 \\ I_{paroi}(3) + I_{fond}(1{,}25) = 1{,}52 \end{cases} \quad (3.8)$$

Le système d'équations (3.8) a été résolu. En réalisant une régression linéaire pour la fonction I_{paroi} (r^2 = 0,97), on obtient :

$$I_{paroi}([Cl^-]) = -0{,}42 + 0{,}37[Cl^-] + I_{paroi}(1{,}2) \quad (3.9)$$

Une deuxième régression linéaire pour la fonction I_{fond} (r^2 = 0,84) permet d'obtenir :

$$I_{fond}([H_2SO_4]) = 0{,}65 - 0{,}54[H_2SO_4] + I_{fond}(1{,}25) \quad (3.10)$$

En utilisant les relations (3.9) et (3.10) dans la relation (3.7) et les conditions initiales en (3.8), une dépendance de la valeur du plateau de courant par rapport à la concentration en ions chlorure ($[Cl^-]$ > 1,2 M) et à la concentration en acide sulfurique ($[H_2SO_4]$ < 1,25 M) est obtenue :

$$I_{palier} = 1{,}08 + 0{,}37 * [Cl^-] - 0{,}54\left[{SO_4}^{2-}\right] \quad (3.11)$$

La relation (3.11) indique bien que le courant de piqûration augmente lorsque la concentration en chlorures augmente. Le rôle inhibiteur des sulfates est aussi bien pris en compte avec une diminution du courant lorsque la concentration de sulfates est augmentée.

La réalisation d'une centaine d'expériences pour différents temps de propagation et différents paramètres expérimentaux ont permis d'établir des lois empiriques d'évolution temporelle de la profondeur de piqûre et du rayon de piqûre à l'embouchure. De plus, il a été possible de déterminer une expression du courant de propagation stationnaire en fonction de la concentration des anions majoritaires dans le milieu (ions chlorure et ions sulfate).

3.1.3 Validation des lois empiriques

Les lois empiriques déterminant l'évolution des paramètres géométriques ont pu être validées en utilisant la loi de Faraday. La loi de Faraday [285] associe le volume de dissolution à la charge faradique. Elle permet donc de comparer le volume de la piqûre déterminé en microscopie (optique ou électronique) avec l'intégrale du courant de piqûration enregistré lors des expériences pour différentes durées de propagation.

3.1.3.1 Piqûre ouverte

Une piqûre ouverte (c'est-à-dire sans capuchon) est obtenue à 0V/ESM en utilisant 3 M NaCl dans la seringue et le microcapillaire et 0,5 M H_2SO_4 dans une solution à 20 °C. Le rayon de la piqûre est alors déterminé par la relation (3.1) et la profondeur de piqûre par la relation (3.5).

La piqûre étant de forme cylindrique, son volume est donné par la relation:

$$V_p = \pi * r^2 * p \tag{3.12}$$

Or la loi de Faraday permet d'écrire:

$$I_{316L} = \frac{\rho z F}{M} \frac{dV_p}{dt} \tag{3.13}$$

En remplaçant la relation (3.12) dans la relation (3.13), en utilisant les lois empiriques (3.1) et (3.5) et les valeurs numériques suivantes : masse volumique de l'acier 316L ρ = 8 g.cm^{-3} [198], nombre d'oxydation moyen intervenant dans la réaction de corrosion pour l'acier 316L z = 2,2 [86, 198], constante de Faraday F = 96485 C.mol^{-1} et masse molaire de l'acier 316L M = 56,1 g.mol^{-1}, un courant de piqûration peut être calculé. D'après la Figure 57, ce courant calculé à partir des lois géométriques (3.1) et (3.5) (Figure 57 ; pointillés rouges) est en bon accord avec le courant mesuré lors de l'expérience (Figure 57 ; courbe noire), ce qui explique le plateau de courant par l'évolution du volume de la piqûre et valide les lois empiriques géométriques (3.1) et (3.5) proposées.

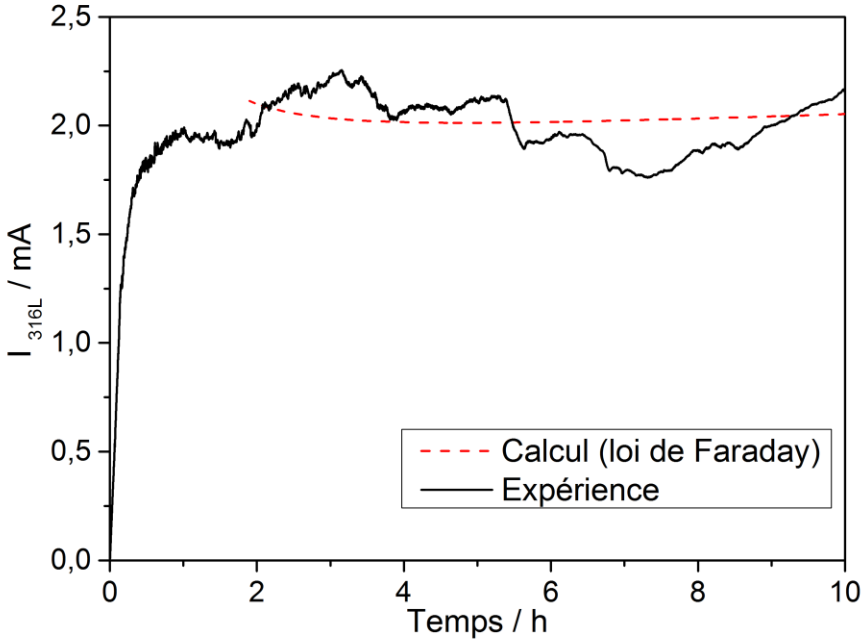

Figure 57 : courant de propagation d'une piqûre unique calculé à partir des relations 3.12 et 3.13 (pointillés rouges) et expérimental (courbe noire) pour une propagation à E_{316L} = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 3 M NaCl (seringue) ; 0,5 M H_2SO_4

3.1.3.2 Piqûre avec capuchon

Une piqûre fermée (c'est-à-dire avec capuchon) est obtenue à 0 V/ESM en utilisant une solution 1,2 M NaCl dans la seringue et le microcapillaire et une solution 0,5 M H_2SO_4 dans la cellule à 20 °C. Le rayon de la piqûre est alors déterminé par la relation (3.2) et la profondeur de piqûre par la relation (3.5). En procédant de la même façon que pour une piqûre ouverte, à partir des lois empiriques (3.2) et (3.5) et en utilisant la loi de Faraday, le courant de dissolution peut être calculé et comparé au courant mesuré comme le montre la Figure 58. Contrairement au cas d'une piqûre ouverte, le courant calculé (Figure 58 ; lignes pointillés rouges) est supérieur au courant mesuré lors d'une expérience (Figure 58 ; courbe noire) d'une valeur de courant ΔI. Cela s'explique par une surestimation du volume de dissolution dans le cas du courant calculé puisque nous avons fait le même calcul pour une piqûre fermée que pour une piqûre ouverte. ΔI peut donc être associé au volume du capuchon. L'intégration de la loi de Faraday (relation (3.13)) par rapport au temps permet de déterminer le volume du capuchon ΔV à partir de ΔI :

$$\Delta I * t = \frac{\rho z F}{M} \Delta V \qquad (3.14)$$

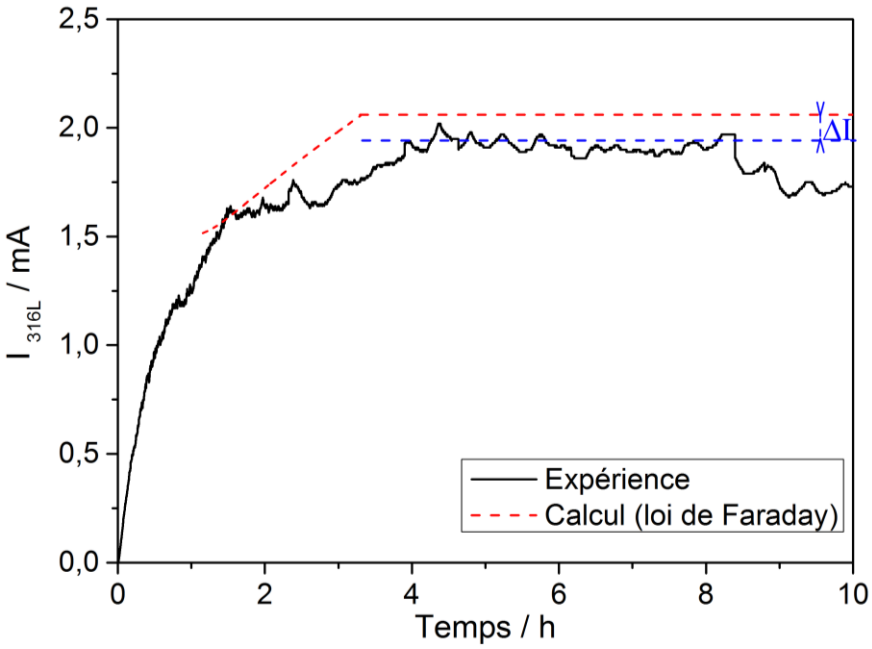

Figure 58 : courant de propagation d'une piqûre unique calculé (pointillés rouges) et expérimental (courbe noire) pour une propagation à E_{316L} = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 1,2 M NaCl (seringue) ; 0,5 M H_2SO_4 ; La ligne pointillée bleue est une valeur moyenne du courant expérimental utilisé pour déterminer ΔI

Pour calculer le volume du capuchon ΔV, nous sommes amené à faire une approximation sur sa géométrie et à considérer qu'il a un trou central de rayon 50 µm pour un rayon total du capuchon égal au rayon de la piqûre r déterminé par la loi empirique (3.2) et une épaisseur de capuchon e, comme présenté sur la Figure 59. Le volume ΔV (en μm^3) vaut alors :

$$\Delta V = e * \pi * (r^2 - 50^2) \tag{3.15}$$

En remplaçant la relation (3.15) dans (3.14), il est possible d'exprimer l'épaisseur e en fonction de ΔI et t :

$$e = \frac{1}{\pi(r^2 - 50^2)} * \frac{M}{\rho z F} * \Delta I * t \tag{3.16}$$

L'application numérique de la relation (3.16) donne une fonction croissante pour la valeur moyenne de l'épaisseur du capuchon recouvrant la piqûre. L'épaisseur moyenne vaut 10 µm après 10 minutes de propagation et tend vers 25 µm après un temps de propagation de 10 heures dans la formule (3.16). En observant la tranche du capuchon au microscope électronique à balayage après 7 heures de propagation (Figure 60), le capuchon semble ne pas avoir une épaisseur homogène avec une mesure de 11 µm d'épaisseur en un point et une mesure de 25 µm en un autre point. Néanmoins, les valeurs d'épaisseur mesurées au MEB valident l'ordre de grandeur de la valeur calculée avec la relation (3.16).

De plus, dans la littérature, Tian et al [87] ont mesuré une épaisseur de 12 µm pour le capuchon après 5 minutes de propagation d'une piqûre sur un acier 304 dans 1,3 M NaCl. Ces résultats permettent donc de valider les lois empiriques (3.2) et (3.5) obtenues pour une piqûre recouverte d'un capuchon et d'estimer de manière quasi-quantitative l'épaisseur du capuchon.

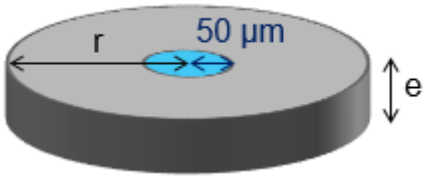

Figure 59 : schéma du capuchon d'épaisseur e et de rayon r contenant un unique trou central de 50 µm de rayon

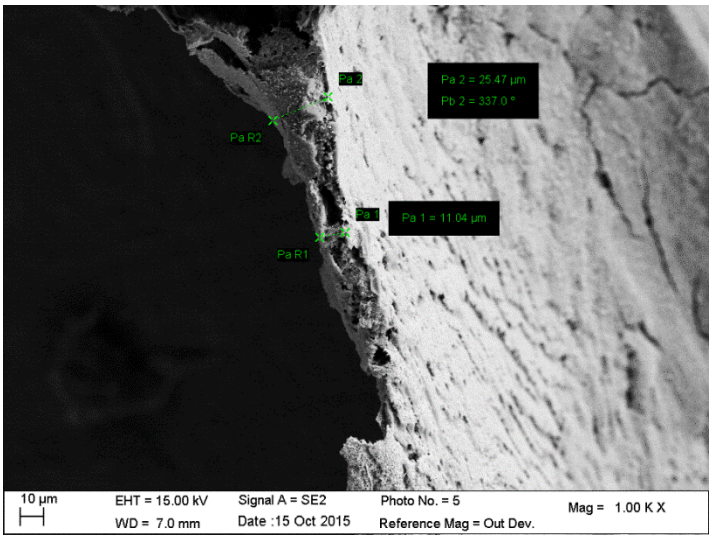

Figure 60 : mesures de l'épaisseur du capuchon recouvrant la piqûre sur une image MEB après 7 heures de propagation à 0 V/ESM en utilisant 1,2 M NaCl dans une solution 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C

L'application de la loi de Faraday a permis de valider les lois empiriques, et ce à la fois pour une piqûre ouverte et une piqûre fermée. De plus l'épaisseur du capuchon a été estimée à une dizaine de micromètres. Après avoir caractérisé l'évolution de la géométrie de la piqûre, nous allons pouvoir discuter les mécanismes locaux de propagation.

3.2 Mécanismes locaux de propagation

La validation de la loi empirique n°3.5, montrant que la profondeur de piqûre évolue suivant la racine carrée du temps lorsque la solution est 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM à l'électrode, suggère deux mécanismes pouvant limiter la propagation du fond de piqûre : un contrôle diffusionnel ou un contrôle ohmique [238]. A la fois pour les premiers instants [286] et le long terme de la propagation [70], la diffusion a été largement suggérée dans la littérature comme processus qui pilote la croissance du fond de piqûre avec la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur [54, 70, 88, 198] et/ou la diffusion de l'eau vers le fond de piqûre puisque l'hydratation, ou solvatation, des cations métalliques semble nécessaire pour leur transport vers l'extérieur de la piqûre [210-212]. Il faut aussi prendre en compte la diffusion des ions chlorure dans la piqûre [241]. Cependant, le contrôle ohmique a également été proposé dans la littérature comme mécanisme limitant la propagation [127, 229, 230]. L'idée est que l'on impose un potentiel dans le domaine passif à la surface de l'électrode en dehors de la piqûre. Puis, en raison de la composition de la piqûre, une différence de potentiel peut être introduite entre la surface passive de l'acier et la surface de la piqûre. Si cette chute de potentiel est suffisante, la surface de la piqûre peut alors être polarisée dans le domaine actif, permettant ainsi la dissolution du métal. Dans ce cas, ce sont donc le potentiel imposé à l'électrode et la chute de potentiel dans la piqûre qui maintiennent la propagation de la piqûre. Un tel scénario est rejeté pour les temps courts de propagation [237] puisqu'aux vues des faibles dimensions de la piqûre le potentiel en fond de piqûre est supposé être le même que le potentiel sur la surface passive. Néanmoins, lorsque le temps de propagation augmente, le scénario d'un contrôle ohmique devient envisageable [175]. Herbsleb et Engell [282] ont ainsi mesuré sur du fer dans H_2SO_4 – NaCl un potentiel actif de – 0,6 V/ESM en fond d'une piqûre de rayon supérieur à 500 µm alors que la surface passive était polarisée à 0,5 V/ESM. Une telle chute de potentiel dans la piqûre peut être la conséquence de la présence des produits de corrosion [229] ou la formation de bulles d'hydrogène [230] dans la piqûre. En se basant sur les travaux de la littérature, nous pouvons raisonnablement supposer qu'à la fois le contrôle diffusionel et le contrôle ohmique sont des mécanismes déterminants possibles pour les longs temps de propagation.

Dans cette partie, les mécanismes de propagation du fond de piqûre et de l'embouchure de la piqûre sont distingués. Cela peut être réalisé grâce notamment à des expériences où un changement de potentiel a lieu au cours de la phase de propagation. Effectivement, d'après la loi de Fick pour une réaction limitée par la diffusion, la densité de courant est indépendante de toute modification de potentiel alors que pour un mécanisme contrôlé par la chute ohmique, la densité de courant varie avec le potentiel suivant la loi d'Ohm. A partir des mesures par microscopie optique de la profondeur et du rayon de piqûre, les densités de courant en fond de piqûre J_{fond} et à l'embouchure de la piqûre $J_{embouchure}$ seront calculées (Figure 61 ; [287]).

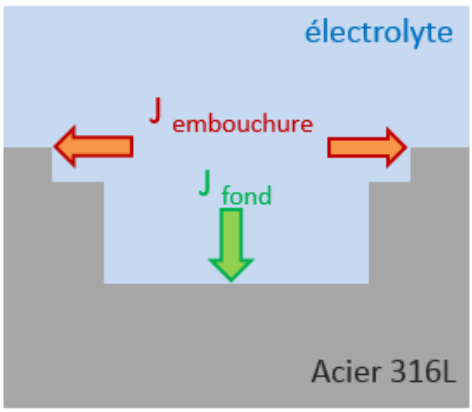

Figure 61 : représentation schématique de la localisation des densités de courant calculées

3.2.1 Diffusion limitante en fond de piqûre

Le mécanisme limitant la propagation du fond de piqûre a été déterminé en réalisant des expériences à différents potentiels comme suggéré par G. Frankel [238], mais aussi en tirant avantage de l'inertie de la piqûre [95] qui est une caractéristique de ce type de corrosion. Enfin, la chute ohmique existante entre le fond de piqûre et l'extérieur a été mesurée à l'aide de la mesure haute fréquence de l'impédance interfaciale obtenue avec une bi-électrode (c'est-à-dire en réalisant une mesure locale de la résistance d'électrolyte).

3.2.1.1 Evolution de la densité de courant locale lors d'un changement de potentiel

La Figure 62 montre l'évolution de la profondeur de piqûre en fonction du temps de propagation pour des expériences réalisées à une température de 20 °C dans 0,5 M H_2SO_4 pour différents potentiels appliqués pendant toute l'expérience (0 V/ESM – carrés noirs, 0,2 V/ESM – ronds verts, et 0,4 V/ESM – losanges bleus). La concentration d'ions chlorure utilisée dans la seringue et le microcapillaire est de 3 M, ce qui a généré une piqûre ouverte dont la profondeur n'a pas significativement varié avec le potentiel appliqué pour les différents temps de propagation. Pour certaines expériences, la procédure a été légèrement modifiée : dans un premier temps, l'initiation et la propagation de la piqûre durant la première heure ont été réalisées à 0 V/ESM, puis un saut de potentiel à 0,4 V/ESM a été réalisé à 1 h de propagation. Les résultats sont présentés sur la Figure 62 (triangles rouges). Les profondeurs de piqûre obtenues avec ce changement de potentiel suivent les mêmes variations que les profondeurs obtenues à potentiel constant. Cela peut paraître surprenant d'obtenir une profondeur de piqûre inchangée avec le potentiel puisque d'après la loi de Butler Volmer une plus grande vitesse de dissolution est attendue à fort potentiel. Une explication prenant en compte la chimie de la piqûre est proposée dans le chapitre suivant.

La littérature rapporte des expériences de radiographie X qui ont permis de quantifier les variations de la densité de courant locale à partir de l'évolution du périmètre de la piqûre et de montrer qu'il existe une densité de courant constante en fond de piqûre [54]. Dans nos expériences, à partir des mesures de profondeur de piqûre, il a été possible de calculer cette densité de courant constante en fond de piqûre. La loi de Faraday a été utilisée à partir de la dérivée par rapport au temps des mesures de profondeur de piqûre [237]:

$$J_{fond}(E) = \frac{\rho z F}{M} \frac{dp(E)}{dt} \quad (3.17)$$

La Figure 63 présente l'évolution de la densité de courant en fond de piqûre en fonction du temps de propagation pour les différents potentiels appliqués. Une modification du potentiel après 1 h de propagation de 0 V/ESM à 0,4 V/ESM ne modifie pas la densité de courant en fond de piqûre puisque la courbe rouge reste identique à la courbe noire pendant toute la durée de l'expérience. L'absence d'effet du potentiel sur la densité de courant élimine le contrôle ohmique comme mécanisme contrôlant la dissolution en fond de piqûre, laissant uniquement la possibilité que celle-ci soit limitée par la diffusion des espèces ioniques.

La densité de courant a une valeur d'environ 200 mA.cm^{-2} après 1 h de propagation et tend vers 40 mA.cm^{-2} pour 5 h de propagation. Cet ordre de grandeur de densité de courant est en accord avec un processus limité par diffusion puisque Newman [288] a observé une densité de courant d'environ 100 mA.cm^{-2} pour une limitation par diffusion pour une piqûre artificielle de diamètre 50 µm sur un acier 304 dans NaCl. De même, Zamin [289] a trouvé une densité de courant de 100 mA.cm^{-2} sur du nickel dans NaCl. Toutefois, cet ordre de grandeur de densité de courant n'excluait pas le contrôle ohmique puisque Herbsleb [282] a déterminé une densité de courant de 350 mA.cm^{-2} lorsqu'une piqûre sur du fer dans H_2SO_4 – NaCl est contrôlée par la chute de potentiel dans la piqûre. Cette densité de courant de la centaine de milliampères par centimètres carrés est néanmoins nettement inférieure à la densité de courant mesurée au début de la propagation des piqûres lorsque le transfert de charges est limitant. Ainsi, au tout début de la propagation d'une piqûre sur du fer et du nickel dans HCl concentré, Strehblow [178] a observé une densité de courant de 1 à 100 A.cm^{-2}. Novokovsky [179] a mesuré une densité de courant de 7 à 10 A.cm^{-2} au début de la piqûration sur l'acier inoxydable 1X18H9T dans HCl.

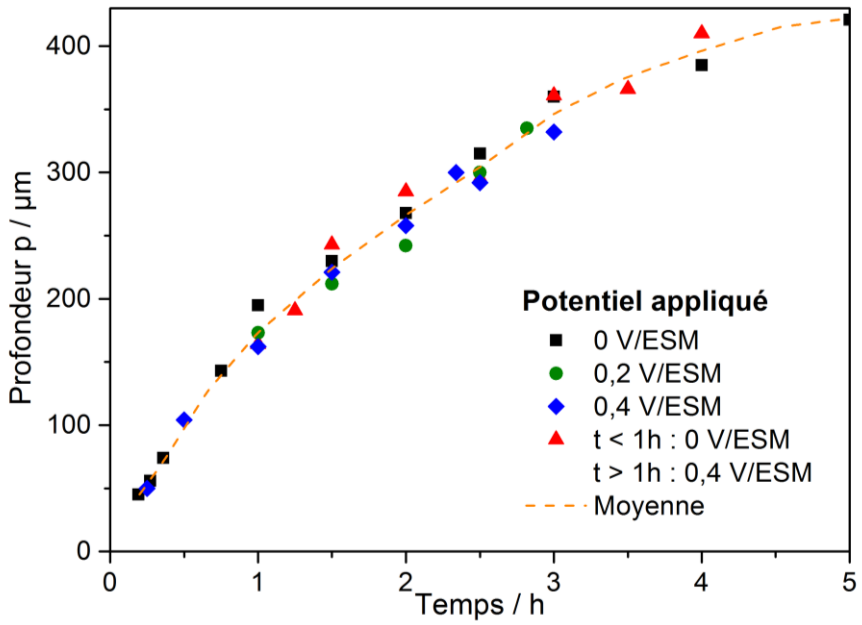

Figure 62 : profondeur de piqûre mesurée en fonction du temps de propagation de la piqûre pour différents potentiels appliqués dans le domaine passif en utilisant 3 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C.

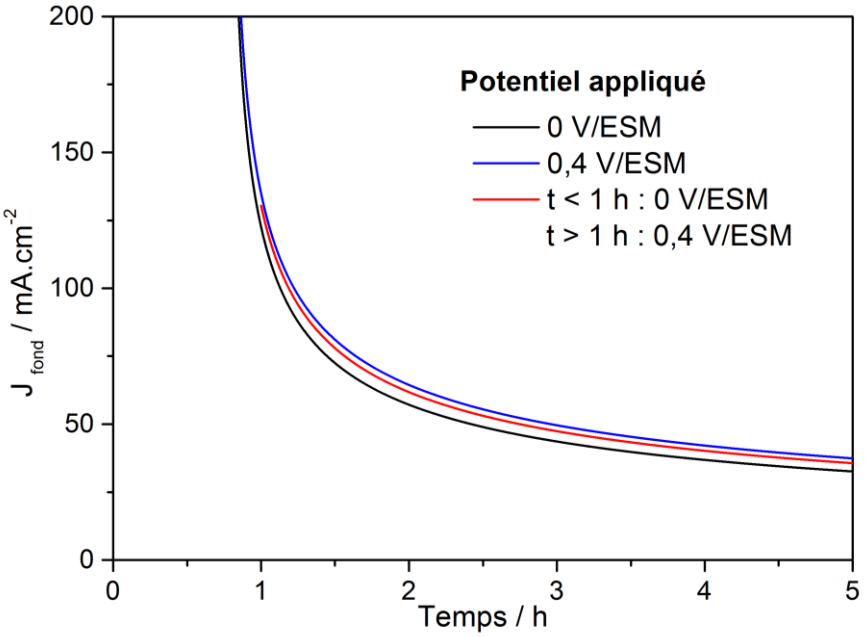

Figure 63 : densité de courant calculée au fond de piqûre à partir des mesures de profondeur présentées en Figure 62

3.2.1.2 Inertie de la piqûre

En 1959, Greene et Fontana [95] ont défini l'inertie de la piqûre comme une perturbation de la diffusion dans la piqûre lors d'un événement soudain se caractérisant par de rapides augmentations ou diminutions du courant de piqûration. Dans leur expérience, ils ont observé de brusques variations de courant lorsqu'ils ajoutaient un élément à l'électrolyte en cours de propagation. Nous avons repris cette caractéristique de la corrosion par piqûres et l'avons utilisée lors du retrait du microcapillaire durant la propagation de la piqûre. Le microcapillaire, contenant une solution NaCl, utilisé pour initier et propager localement une piqûre unique, est positionné à 10 µm de la surface de l'acier 316L, soit dans la couche de diffusion qui généralement a une épaisseur d'environ 200 à 300 µm [290]. Le retrait du microcapillaire durant la propagation perturbe donc la diffusion des espèces ioniques dans l'environnement de la piqûre, comme cela est visible sur la Figure 64 où une augmentation du courant est mesurée pendant une période inférieure au pas d'enregistrement des données de 100 ms dans l'instant suivant le retrait manuel du microcapillaire. Cette brusque augmentation du courant lors du retrait du microcapillaire définit l'inertie de la piqûre. D'après la Figure 64a, l'inertie après 15 min de propagation vaut 1,87 mA alors qu'après 6 h de propagation, l'inertie est proche de 0 mA (Figure 64b). La Figure 65 présente l'évolution de la mesure expérimentale de l'inertie de la piqûre en fonction du temps de propagation. En ajustant les résultats, l'inertie évolue empiriquement suivant la loi (3.18) en étant inversement proportionnelle à $\sqrt{t}$:

$$Inertie\ (mA) = 85 * \frac{1}{t(s)^{0,55}} \qquad (3.18)$$

Cette évolution temporelle de l'inertie s'explique dans le scénario d'un fond de piqûre contrôlé par diffusion. Avant que le microcapillaire ne soit manuellement retiré, la densité de courant du fond de piqûre J_{fond} peut s'exprimer en utilisant la première loi de Fick :

$$J_{fond} = D * \frac{C_{cations} - C_{microcapillaire}}{p} \qquad (3.19)$$

Avec $C_{cations}$ la concentration en cations métalliques en fond de piqûre.
$C_{microcapillaire}$ la concentration en cations métalliques sous le microcapillaire vu qu'il est placé dans la zone de diffusion.

Le retrait manuel du microcapillaire arrête le blocage de la diffusion par le microcapillaire. Le flux diffusif augmente de $D * C_{microcapillaire}/p$, quantité qui est inversement proportionnelle à $\sqrt{t}$. L'augmentation du courant enregistré lors du retrait du microcapillaire, que nous avons appelé inertie, est proportionnelle à l'augmentation du flux diffusif, et donc est aussi inversement proportionnelle à $\sqrt{t}$, ce qui est en accord avec ce que nous avons déterminé expérimentalement avec la relation (3.18). Les mesures de l'inertie de la piqûre confirment donc le scénario d'une limitation par diffusion du fond

de piqûre. Néanmoins, il est à signaler qu'il est possible d'interpréter les mesures d'inertie de la piqûre d'une autre manière : au vue de la rapidité de la montée du courant lors du retrait du microcapillaire (inférieure à 100 ms), l'inertie pourrait correspondre à la perte de la chute ohmique introduite par la présence du microcapillaire à proximité de la surface d'acier 316L.

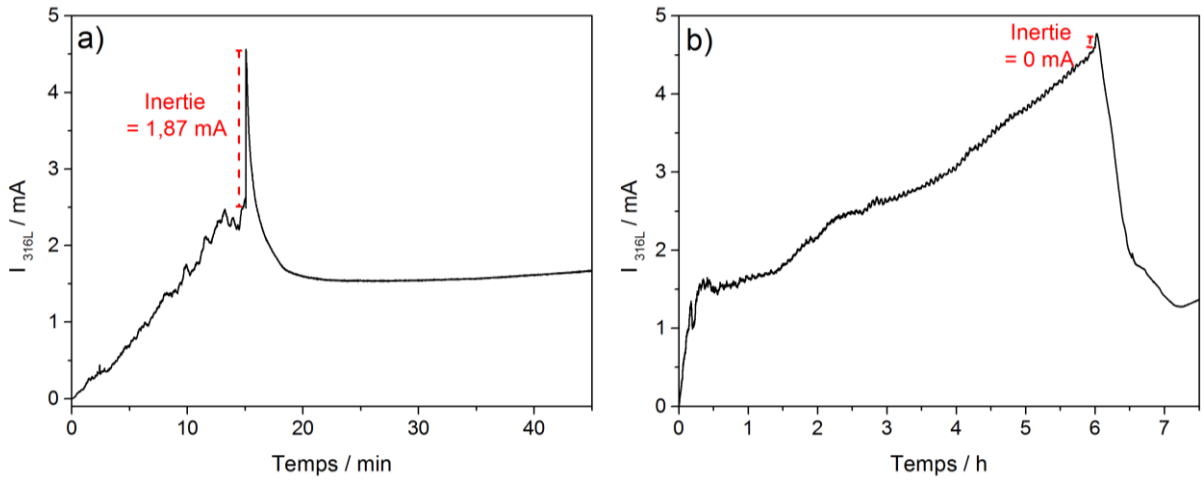

Figure 64 : mesures d'inertie de la piqûre lors du retrait du microcapillaire après 15 min de propagation (a) et après 6 h de propagation (b) Conditions expérimentales : 0,5 M H_2SO_4 ; 3 M NaCl (microcapillaire) puis 350 mM NaCl (bain) ; E = 0 V/ESM ; T = 20°C

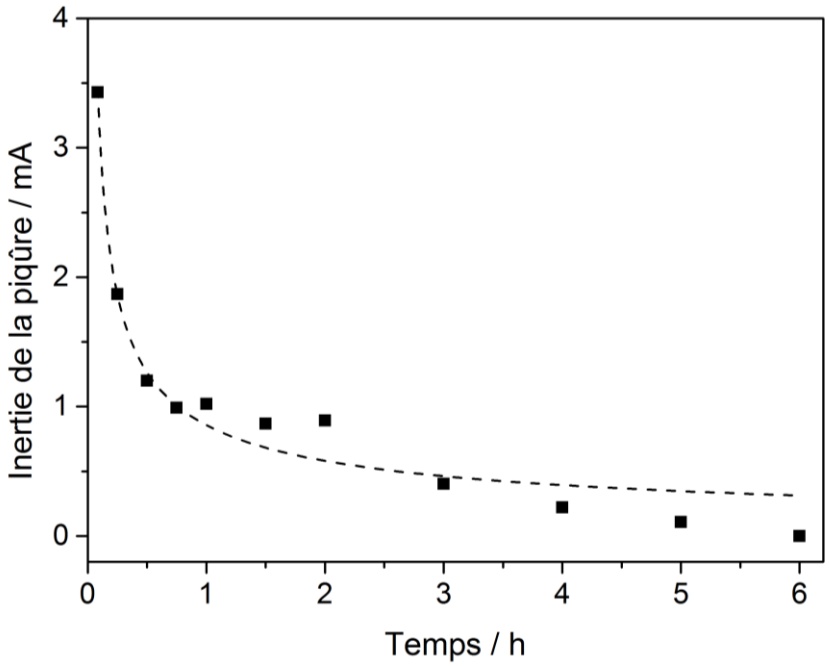

Figure 65 : évolution de l'inertie de la piqûre avec le temps de propagation avant le retrait du microcapillaire (0,5 M H_2SO_4 ; 3 M NaCl ; E = 0 V/ESM ; T = 20°C)

3.2.1.3 Mesure de la chute ohmique dans la piqûre

Même si la propagation du fond de piqûre est limitée par diffusion à 0 V/ESM, une chute ohmique existe dans la piqûre [103, 229, 291]. Cette chute ohmique a été mesurée pour une piqûre unique se propageant avec un potentiel appliqué de 0 V/ESM en utilisant 3 M NaCl dans la seringue et 0,5 M H_2SO_4 dans la solution à 20 °C. Une bi-électrode d'argent est utilisée pour réaliser des mesures d'impédance locale pour 11 hauteurs différentes à l'intérieur (z positif) et à l'extérieur (z négatif) de la piqûre entre 2 h et 3 h de propagation (*cf.* chapitre 2 pour les détails expérimentaux). La géométrie de la piqûre a légèrement évolué durant les mesures. L'utilisation des lois empiriques (3.1) et (3.4) indiquent qu'après 2 h de propagation, le rayon de piqûre est de 790 µm et la profondeur de 280 µm, alors qu'après 3 h de propagation, le rayon de piqûre vaut 870 µm et la profondeur 330 µm. Cette évolution de géométrie durant les mesures n'est pas problématique car d'après les calculs présentés dans la littérature, la chute ohmique dans une piqûre est indépendante du rayon de piqûre [127, 229, 292]. La Figure 66 (carrés noirs) présente les mesures haute fréquence de l'impédance locale (f > 10 kHz) à différentes hauteurs qui correspondent à la résistance de l'électrolyte *Re* (en $\Omega.cm^2$). A partir de cette résistance *Re*, la chute ohmique ΔE entre le fond de piqûre et la bi-électrode est calculée avec la relation (3.20) :

$$\Delta E = J_{fond} * Re \qquad (3.20)$$

La densité de courant J_{fond} est calculée à partir de la relation (3.17) utilisée à 0 V/ESM avec la loi empirique (3.5) donnant l'évolution de la profondeur de piqûre pour 3 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4. Il est à noter que la chute ohmique ΔE est indépendante du rayon de la piqûre, ce qui est en accord avec la littérature.

La Figure 66 (triangles rouges) montre la mesure de chute ohmique à différentes hauteurs. Une différence de potentiel de 280 mV est mesurée entre le fond de piqûre et l'embouchure. Puis en dehors de la piqûre, la chute ohmique reste constante. Le potentiel appliqué à la surface passive étant de 0 V/ESM et le domaine actif se terminant à – 0,6 V/ESM (Figure 24), une chute de potentiel dans la piqûre d'au moins 600 mV est nécessaire pour obtenir un potentiel actif en fond de piqûre et un éventuel contrôle de la cinétique du fond de piqûre par la chute ohmique. Les 280 mV mesurés ne sont donc pas suffisants pour rendre possible le contrôle ohmique, ce qui confirme que le fond de piqûre est contrôlé par diffusion. Cette valeur de 280 mV est cohérente avec la littérature. Effectivement, pour un acier inoxydable Fe – 18Cr – 14Ni – 2,5 Mo, Tomashov et *coll*. ont mesuré une différence de potentiel de 100 mV dans 1,4 M NaCl + 0,1 M HCl [211] et 170 mV dans 0,1 M HCl + 0,5 M $FeCl_3$ [37]. Hisamatsu et al [214, 233] ont mesuré à l'aide d'une sonde locale une différence de potentiel d'environ 150 mV entre l'embouchure et le fond d'une piqûre unique propagée en mode galvanostatique à 50 µA pour un acier 304 dans H_2SO_4 + NaCl. Szklarska-Smialowska et al [234] ont utilisé une microélectrode dans la piqûre pour déterminer une chute de potentiel de 480 mV pour une piqûre sur un acier 316 dans 0,5 M NaCl + 0,05 M H_2SO_4. Des différences de potentiel de l'ordre de 100 mV à 1 V

ont également été mesurées et calculées entre le fond et l'embouchure d'une crevasse [103, 235, 236], où le contrôle ohmique est souvent proposé comme le mécanisme limitant la vitesse de propagation [96]. De plus, sur la Figure 66 (triangles rouges), on constate que la chute de potentiel est une fonction linéaire de la profondeur de piqûre, ce qui est un peu différent de la littérature où la chute de potentiel dans la piqûre est censée être majoritairement introduite par la présence d'un film salin [194, 229] ou de bulles d'hydrogène [230]. Dans notre cas, il s'agit donc de la solution dans la piqûre fortement concentrée mais pas jusqu'à la saturation qui est responsable de cette chute ohmique. La chimie dans la piqûre sera discutée au chapitre suivant.

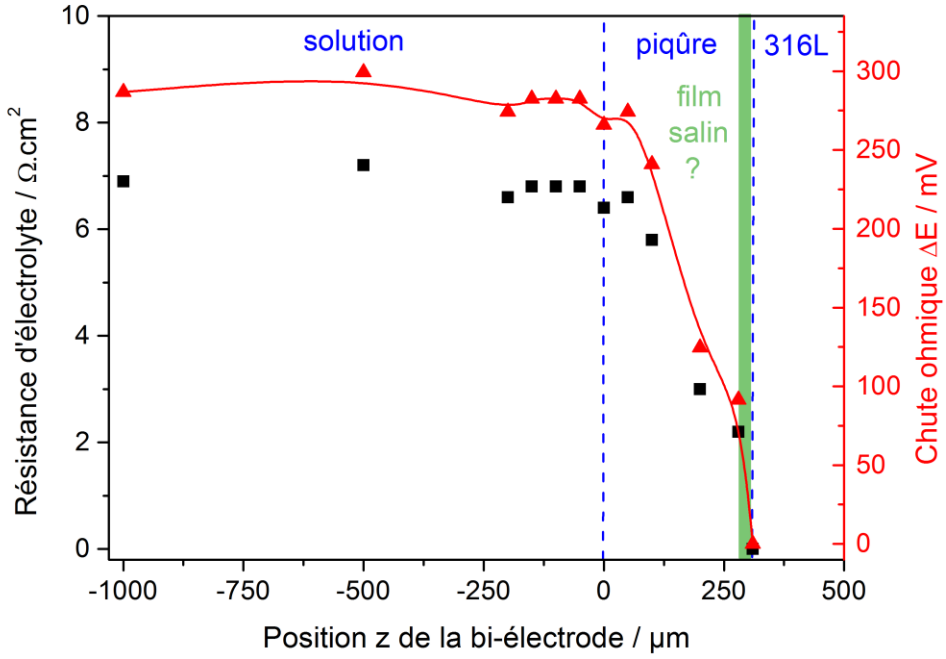

Figure 66 : mesures de la résistance d'électrolyte (en Ω.cm² ; carrés noirs) et calcul de la chute ohmique ΔE (triangles rouges) pour différentes hauteurs z de la bi-électrode à l'intérieur (z positifs) et à l'extérieur (z négatifs) de la piqûre unique ; E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 (solution)

La réalisation d'expériences à différents potentiels, l'utilisation d'une caractéristique de la corrosion par piqûres appelée inertie et la mesure de la chute de potentiel dans la piqûre ont montré que la cinétique du fond de piqûre est limitée par diffusion lorsque le potentiel appliqué est de 0 V/ESM. Il s'agit de la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur de la piqûre. De plus, les 280 mV mesurés comme chute de potentiel dans la solution de la piqûre indiquent que les conditions ne sont pas remplies pour que la propagation soit stabilisée par la chute de potentiel. Parmi les trois mécanismes de stabilisation proposés au chapitre bibliographique, il reste donc l'acidification de la piqûre et l'accumulation des produits de corrosion. Une étude plus chimique est maintenant nécessaire pour continuer la discussion.

3.2.2 Cinétique de propagation du rayon d'embouchure de la piqûre

Après avoir vu que la propagation du fond de piqûre était contrôlée par la diffusion, tout du moins pour un potentiel supérieur à 0 V/ESM, nous nous sommes intéressés à la cinétique contrôlant la dissolution à l'embouchure de la piqûre. Malheureusement dans cette partie, il n'est pas possible d'utiliser des sondes locales comme pour le fond de piqûre. Néanmoins l'influence des paramètres expérimentaux sur l'évolution du rayon de piqûre a été étudiée pour comprendre la propagation des parois de la piqûre.

3.2.2.1 Dépendance du rayon de piqûre avec le potentiel

Le rayon de piqûre a été mesuré pour différents potentiels appliqués (0 V/ESM – Figure 67 carrés noirs, et 0,4 V/ESM – Figure 67 losanges bleus) et pour un saut de potentiel de 0 V/ESM à 0,4 V/ESM après 1 h de propagation (Figure 67 triangles rouges). Tout d'abord, quel que soit le temps de propagation de la piqûre unique, le rayon de piqûre est plus grand avec un potentiel de 0,4 V/ESM qu'avec un potentiel de 0 V/ESM. Quand un saut de potentiel est appliqué après 1 h de propagation, le rayon de piqûre a une valeur intermédiaire entre les rayons déterminés pour les expériences à 0 V/ESM et celles à 0,4 V/ESM. De plus, le rayon de piqûre obtenu après le saut de potentiel tend vers le rayon mesuré pour les piqûres s'étant propagé uniquement à 0,4 V/ESM. L'observation en microscopie électronique à balayage (Figure 68) révèle après différents temps de propagation que l'augmentation du rayon de piqûre après le saut de potentiel n'est pas uniforme sur toutes les parois de la piqûre. Effectivement, après 1 h à 0 V/ESM et 15 min à 0,4 V/ESM, la croissance des parois de la piqûre est clairement visible (Figure 68a). La surface créée par l'augmentation du rayon dû au changement de potentiel est moins profonde que pour la piqûre développée à 0 V/ESM pendant 1 h. Cependant l'augmentation du temps de propagation à 0,4 V/ESM permet l'homogénéisation de la surface de la piqûre avec la surface créée par le saut de potentiel qui devient aussi profonde que la piqûre initiée à 0 V/ESM (Figure 68b). Cette homogénéisation de la surface peut s'expliquer par les théories de l'électropolissage en présence d'une solution concentrée acide ou saline [138]. En effet, l'irrégularité produite en périphérie est

rectifiée avec la formation locale d'un film salin moins épais que celui déjà existant en fond de piqûre. La présence d'un film salin moins épais entraîne une augmentation de la vitesse de dissolution [198, 293], et explique donc l'homogénéisation finale de la surface. A partir des mesures du rayon de la piqûre à différents potentiels (Figure 67), la densité de courant à l'embouchure de la piqûre est calculée en utilisant comme précédemment la loi de Faraday (Figure 69) :

$$J_{embouchure}(E) = \frac{\rho z F}{M}\frac{dr(E)}{dt} \qquad (3.21)$$

Contrairement à la densité de courant en fond de piqûre (Figure 63), la densité de courant à l'embouchure de la piqûre est modifiée lors du changement de potentiel à 1 h de propagation, ce qui exclut un contrôle diffusionnel pour les parois de la piqûre et indique que la vitesse de croissance des parois de la piqûre dépend principalement du potentiel.

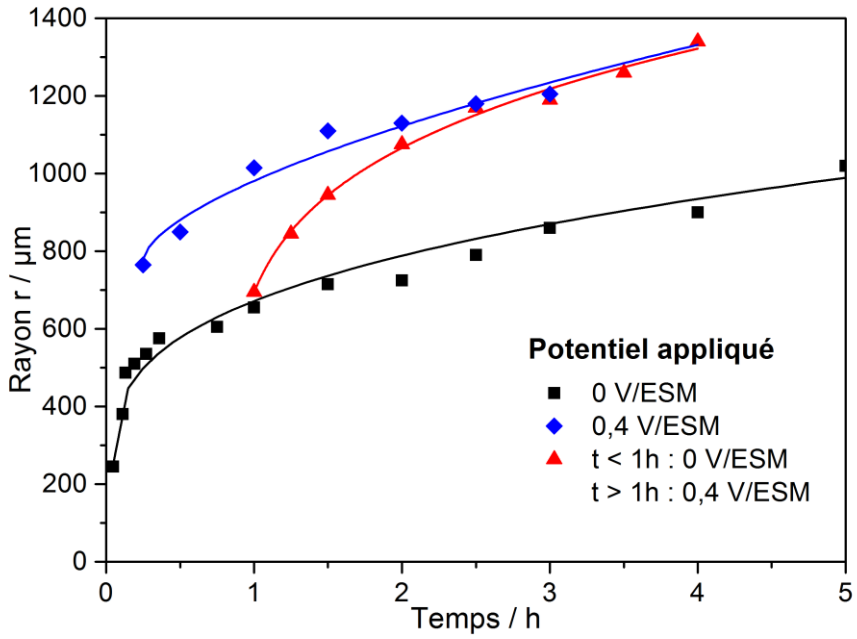

Figure 67 : rayon de piqûre mesuré en fonction du temps de propagation de la piqûre pour différents potentiels appliqués dans le domaine passif en utilisant 3 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C.

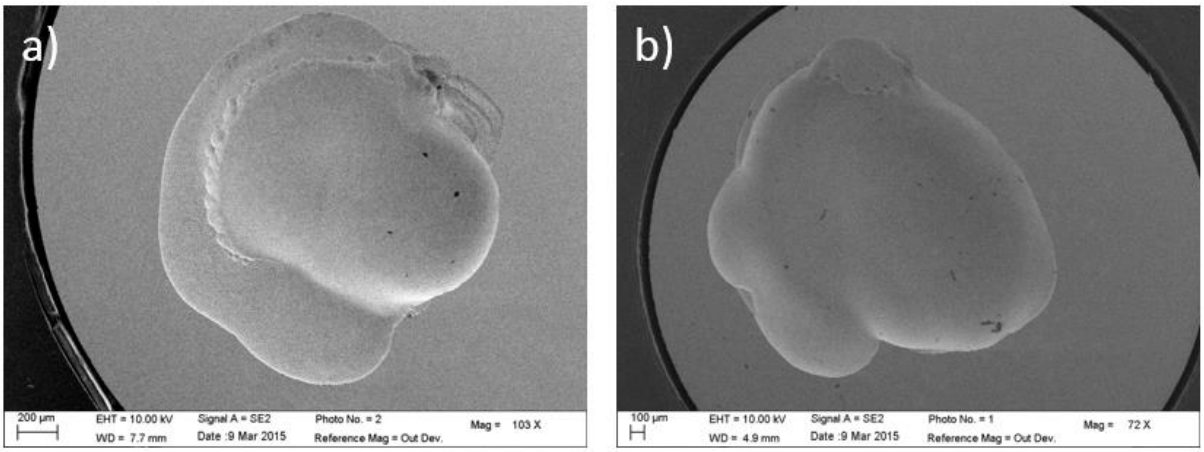

Figure 68 : images MEB d'une piqûre unique après 1 h de propagation à 0 V/ESM + 15 min à 0,4 V/ESM (a); et 1 h de propagation à 0 V/ESM + 2 h à 0,4 V/ESM (b). Mêmes conditions expérimentales que pour la Figure 67

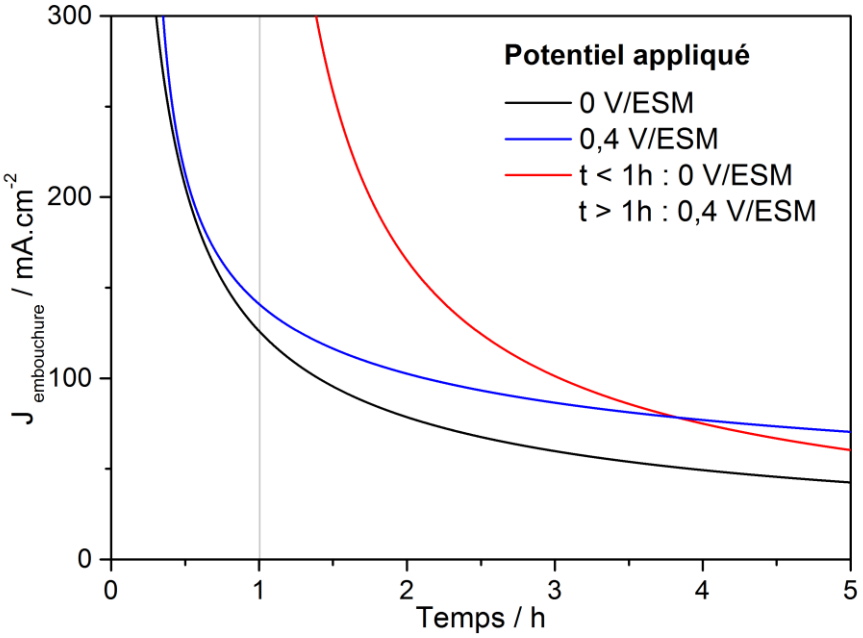

Figure 69 : densités de courant calculées à l'embouchure de la piqûre à partir des mesures du rayon de la piqûre présentées sur la Figure 67.

3.2.2.2 Evolution du rayon de la piqûre suivant la composition de la solution

Le rayon mesuré à l'embouchure de la piqûre est dépendant de la composition en chlorures et en sulfates de l'électrolyte. Les expériences ayant servi à déterminer les lois empiriques d'évolution du rayon de la piqûre (Figure 51) ont été reprises pour discuter de l'effet des ions chlorure et des ions sulfate sur la croissance du rayon. Le potentiel appliqué à l'électrode est 0 V/ESM et la température de l'électrolyte 20 °C. Trois étapes différentes ont été distinguées :

- Figure 70 – étape A : aux premiers instants de la propagation, le rayon de la piqûre est plus grand pour 3 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (courbe bleue) que pour 1,2 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (courbe verte). Cela résulte d'une plus grande dépassivation dans le cas où le rapport chlorures / sulfates est supérieur. Lorsqu'on augmente le rapport chlorures / sulfates, la quantité d'ions chlorure disponibles à proximité de la surface augmente, ce qui favorise l'initiation des piqûres [121, 122] en augmentant notamment l'adsorption des ions Cl^- sur la surface [294, 295] puis l'arrivée des ions Cl^- par migration dans les instants suivant la dépassivation [180, 181]. Cette plus grande disponibilité des ions Cl^- est combinée avec une plus grande pauvreté en ions OH^- qui favorisent la repassivation.

- Figure 70 – étape B : lorsque le temps de propagation et la profondeur de piqûre augmentent, on peut ensuite s'intéresser à la propagation des parois de la piqûre. On obtient une piqûre ouverte (c'est-à-dire sans capuchon) pour 3 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (courbe bleue) et 3 M NaCl + 1,25 M H_2SO_4 (courbe noire) et une piqûre fermée pour 1,2 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (courbe verte) et 1,2 M NaCl + 1,25 M H_2SO_4 (courbe rouge). On peut constater que la propagation latérale des piqûres fermées s'effectue plus rapidement que celle des piqûres ouvertes. Cela peut résulter du rôle du capuchon qui agit à la fois comme barrière diffusive [70] et résistive [65]. Ainsi, la concentration en produits de corrosion est plus importante dans une piqûre recouverte d'un capuchon où la concentration de chlorures utilisée est plus faible [198]. De plus, le rôle résistif du capuchon a été récemment montré par Ghahari et al. [54] en effectuant des analyses radiographiques sur des feuilles d'acier 316L dans des solutions NaCl de différentes concentrations. La présence du capuchon entraîne une différence de potentiel entre la surface passive et les parois (cela peut s'apparenter à un contrôle ohmique), et donc une plus grande vitesse de dissolution sous ce capuchon. Pour les piqûres ouvertes (courbes noire et bleue), la croissance du rayon est la même. Cela peut s'expliquer soit parce que le rapport chlorures / sulfates est élevé dans les deux cas, soit parce qu'en raison de l'ouverture de la piqûre de nombreux échanges s'effectuent et il n'y a donc pas de limitation de chlorures. Par contre lorsque la piqûre est fermée, le rayon augmente plus rapidement pour un rapport chlorures / sulfates de 2,4 (courbe verte) que pour un rapport chlorures / sulfates d'environ 1 (courbe rouge). Cela peut s'expliquer par le fait que le milieu est confiné. Ces rapports sont donc bien respectés dans la piqûre. De plus, une diminution de ce rapport a de nombreuses

conséquences tant pour l'adsorption des chlorures [57], que pour la formation des complexes [206, 296] ou l'activité des ions H^+ [118, 297].

- Figure 70 – étape C : après 4 heures de propagation, le rayon d'une piqûre fermée (courbe verte) devient équivalent au rayon d'une piqûre ouverte (courbe bleue). La vitesse de croissance du rayon est ensuite équivalente entre les deux piqûres. Cela correspond à un courant de piqûration identique entre les deux piqûres à partir de 4 heures de propagation (Figure 49). La piqûre dite ouverte possède d'ailleurs un capuchon qui s'est développé en périphérie (Figure 46). Cette vitesse de propagation identique pourrait s'expliquer par la présence d'un film salin sur une partie des parois de la piqûre [127].

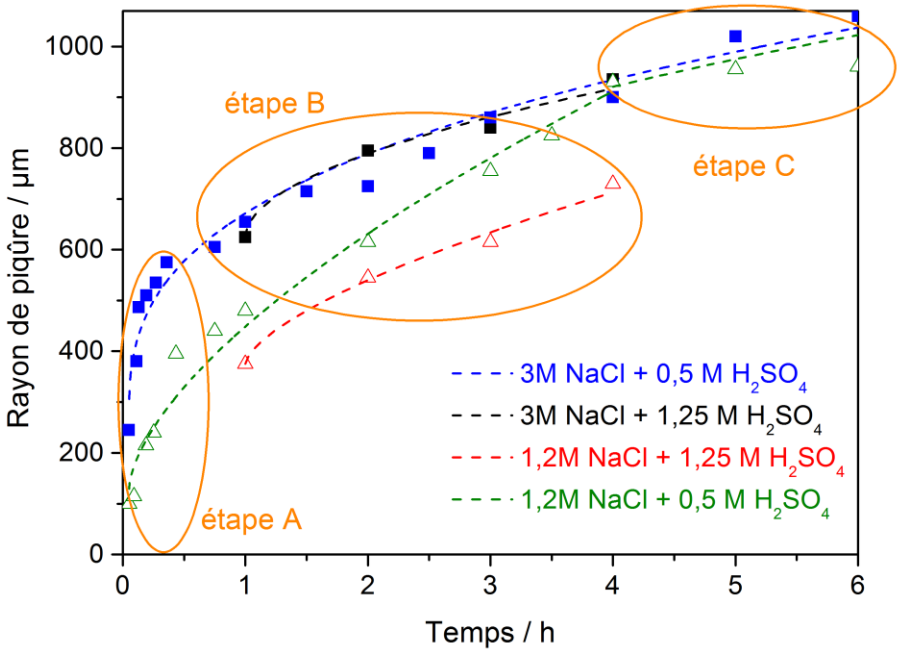

Figure 70 : reprise de la Figure 51 montrant l'évolution du rayon de piqûre dans le plan de l'électrode à différents temps de propagation pour deux concentrations de NaCl et de H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM où 3 étapes ont été distinguées pour discuter de l'effet de la chimie sur l'évolution du rayon.

En conclusion, nous avons vu que la propagation des parois de la piqûre dépendait du potentiel appliqué. De plus, la composition de la solution est importante pour la cinétique de croissance du rayon de la piqûre puisqu'elle détermine le rayon de piqûre créé initialement sous le microcapillaire. Elle définit également la présence d'un capuchon recouvrant la piqûre, qui lui entraîne différentes vitesses de croissance. Enfin, après 4 heures de propagation, la composition de la solution semble ne plus agir fortement sur la croissance du rayon avec probablement la formation d'une chimie critique sur les parois.

3.3 Conclusions

Dans un premier temps, nous avons caractérisé la géométrie de la piqûre unique reproductible obtenue avec la cellule à jet. Puis nous avons déterminé les mécanismes locaux de propagation. Les principales conclusions sont résumées sur le schéma à la Figure 71.

Deux types de piqûre unique ont pu être obtenus en fonction des paramètres expérimentaux : une piqûre ouverte (c'est-à-dire sans capuchon) et une piqûre fermée (c'est-à-dire avec un capuchon la recouvrant). Le dispositif expérimental permet donc d'analyser la présence d'un capuchon qui est source de nombreuses discussions dans la littérature [169, 278]. De plus, la réalisation d'expériences à différents temps de propagation a permis de quantifier l'évolution géométrique de la piqûre et de proposer des lois empiriques pour l'évolution des paramètres géométriques. Ces lois sont différentes suivant la composition de l'électrolyte. Elles permettent également d'expliquer l'évolution du courant de propagation d'une piqûre unique.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux mécanismes limitant les propagations du fond de piqûre et de l'embouchure de la piqûre. Le fond de piqûre est limité par la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur. Cette limitation par diffusion a été montrée en réalisant des expériences à différents potentiels, en utilisant une caractéristique de la corrosion par piqûres appelée inertie de la piqûre [95] et en mesurant dans la piqûre via la résistance d'électrolyte une chute de potentiel de 280 mV par rapport à l'embouchure qui n'est pas suffisante pour envisager un contrôle ohmique. Dans notre étude, la stabilisation de la propagation par la chute de potentiel peut donc être écartée. Il ne reste que deux mécanismes de stabilisation possibles. Le mécanisme de croissance des parois de la piqûre est différent. Ainsi, le potentiel fait varier la vitesse de propagation des parois. De plus la composition de la solution en termes d'ions chlorure et sulfate agit directement sur le rayon de piqûre obtenu. Le rapport chlorures / sulfates définit d'abord la surface de la zone de dépassivation lors de la création de la piqûre unique sous le microcapillaire, puis agit sur la formation d'un capuchon qui accélère la propagation latérale via un effet résistif [65] ou anti-diffusif [70]. Enfin après quatre heures de propagation, la vitesse de propagation latérale devient indépendante de la chimie en raison probablement de l'atteinte d'une chimie critique dans la piqûre.

L'existence des mécanismes limitants s'accompagne de la présence d'une chimie critique dans le milieu de la piqûre, comme cela a déjà été un peu abordé pour les parois. Cette chimie va maintenant être étudiée plus en détails dans le chapitre suivant.

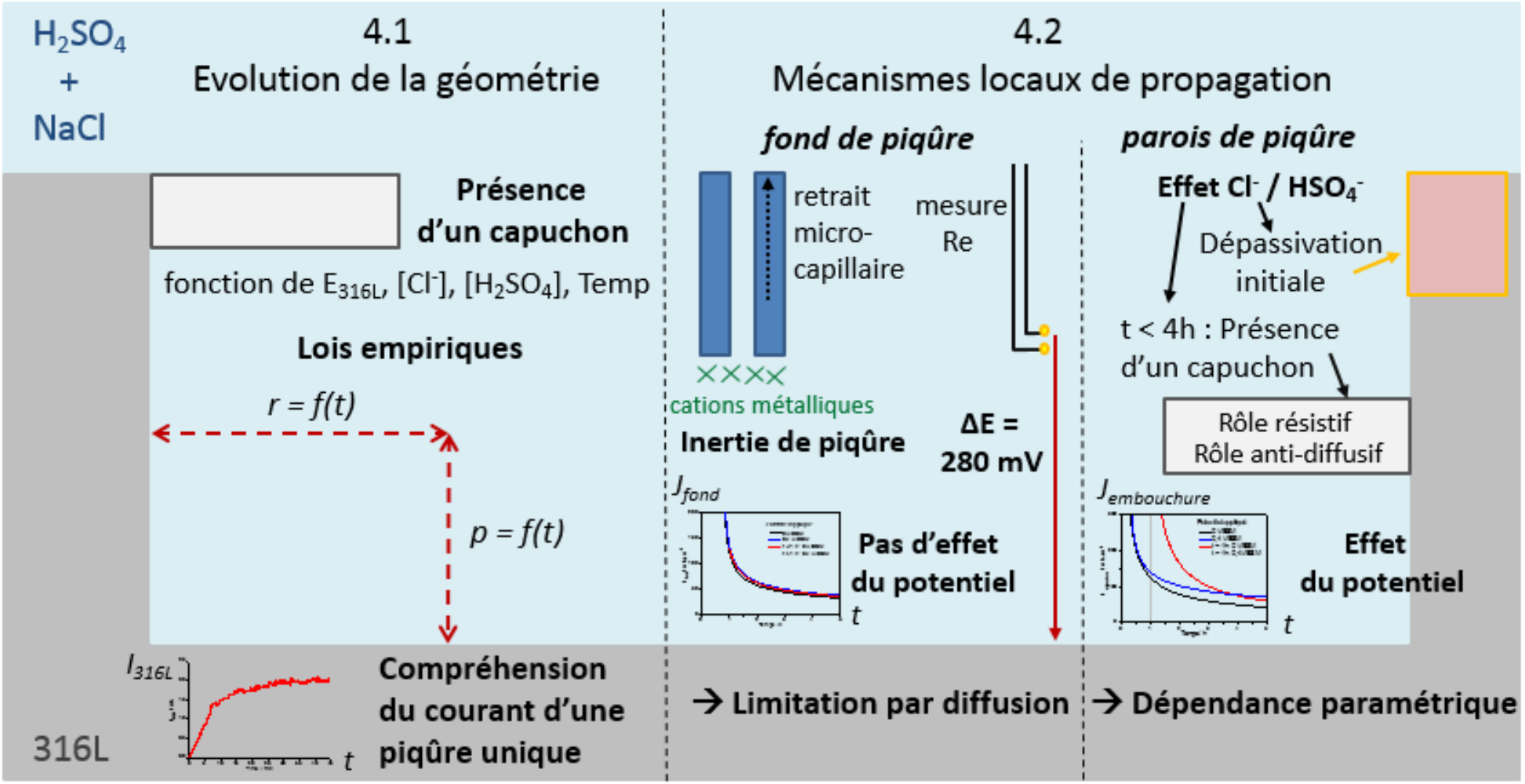

Figure 71 : récapitulatif des conclusions de l'analyse géométrique puis mécanistique d'une piqûre unique se propageant sur un acier 316L en milieu H_2SO_4 - NaCl

Chapitre 4 : analyse de la chimie locale dans la piqûre unique

Trois théories différentes ont été développées pour expliquer la stabilisation de la propagation (*cf.* chapitre 1). Dans le chapitre 3, nous avons mesuré la chute de potentiel dans la solution de la piqûre en cours de propagation. Celle-ci était insuffisante au vue de la condition de Pickering (relation (2.10) ; [103]) pour en permettre la stabilisation [65, 102, 229]. Dès lors, il reste deux théories à analyser : l'acidification de la piqûre [121, 188, 189] et l'accumulation de produits de corrosion pouvant aboutir à la précipitation d'un film salin [65, 114, 178]. Dans un premier temps, la chimie de la solution présente dans la piqûre a été analysée en utilisant la spectroscopie Raman *in situ*. Puis la précipitation éventuelle d'un film salin a été discutée. Enfin l'évolution de la concentration en ions chlorure dans la piqûre a été mesurée grâce à l'utilisation *in situ* d'une sonde Ag/AgCl.

4.1 Analyse des produits de corrosion dans la piqûre

La solution présente à l'intérieur de la piqûre unique créée sur l'acier 316L est étudiée en fonction du potentiel (et donc de l'état d'activité de la piqûre) à l'aide de la spectroscopie Raman. Les conditions expérimentales utilisées lors de ces mesures sont détaillées au chapitre 2. Tout d'abord, nous décrirons les résultats obtenus en spectroscopie Raman. Puis nous utiliserons la bibliographie ainsi que des spectres étalons pour identifier les éventuels produits de corrosion formés.

4.1.1 Description des résultats Raman

Une piqûre unique a été initiée sous l'objectif du spectromètre Raman au moyen d'un microcapillaire en verre dans 0,5 M H_2SO_4. Puis le microcapillaire a été retiré et la piqûre s'est repassivée. Les analyses Raman ont ensuite été effectuées sur une nouvelle phase de propagation en réamorçant la piqûre dans 0,4 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4. Un tel protocole a été utilisé car le microcapillaire gène les mesures de spectroscopie Raman lorsqu'il est présent. La Figure 72 présente les différents spectres Raman enregistrés lors de l'évolution de la piqûre unique. Avant le réamorçage, le fond de la piqûre est visible (Figure 73a) et une mesure Raman en tout point de la solution est identique à une mesure dans la solution loin de la piqûre (Figure 72 ; courbes noires). Ces spectres Raman comportent deux bandes principales de même intensité : une bande à 982 cm^{-1} et une bande à 1054 cm^{-1}. Après un certain temps d'induction à 0 V/ESM, la propagation de la piqûre unique reprend. La solution dans la piqûre devient de plus en plus concentrée. En quelques minutes, le fond de la piqûre n'est plus visible (Figure 73b) et le spectromètre Raman est dans l'incapacité de faire des mesures locales en fond de piqûre. On peut seulement analyser la surface de cette solution concentrée verte – noire (Figure 72 ; courbes rouges). Les mesures en phase de propagation sont hétérogènes avec différents spectres Raman enregistrés en fonction du lieu de focalisation du laser sur la surface de la solution de la piqûre,

comme cela est visible par les différences entre les spectres mesurés en deux points pris aléatoirement sur la surface de la piqûre (point A et point B). Pour tous les spectres mesurés en phase de propagation, la bande à 982 cm^{-1} a augmenté d'intensité. La bande à 1054 cm^{-1} a diminué en intensité (point B) ou disparu (point A). La propagation de la piqûre est également caractérisée par la présence aléatoire de deux autres bandes principales : une bande à 280 cm^{-1} (point B) ou 295 cm^{-1} (point A) et une bande à 460 cm^{-1} (point B). Ensuite, la piqûre est repassivée en appliquant à l'électrode un potentiel inférieur au potentiel de repassivation [242, 244] en le diminuant de 0 V/ESM à - 0,4 V/ESM. En 2 à 3 minutes, la solution dans la piqûre s'éclaircit avec le fond de piqûre qui redevient visible (image identique à la Figure 73a). En appliquant un potentiel de - 0,4 V/ESM, le spectre de la solution loin de la piqûre est retrouvé en tout point de la solution de la piqûre avec la présence des deux bandes principales à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} (Figure 72 ; courbe bleue à - 0,4 V/ESM). Par contre, de manière intéressante, si la focalisation du laser Raman est faite en fond de la piqûre repassivée et que le potentiel est de nouveau augmenté à 0 V/ESM, la bande à 460 cm^{-1} est de nouveau visible (Figure 72 ; courbe bleue à 0 V/ESM). En diminuant le potentiel à - 0,4 V/ESM, la bande à 460 cm^{-1} disparait de nouveau.

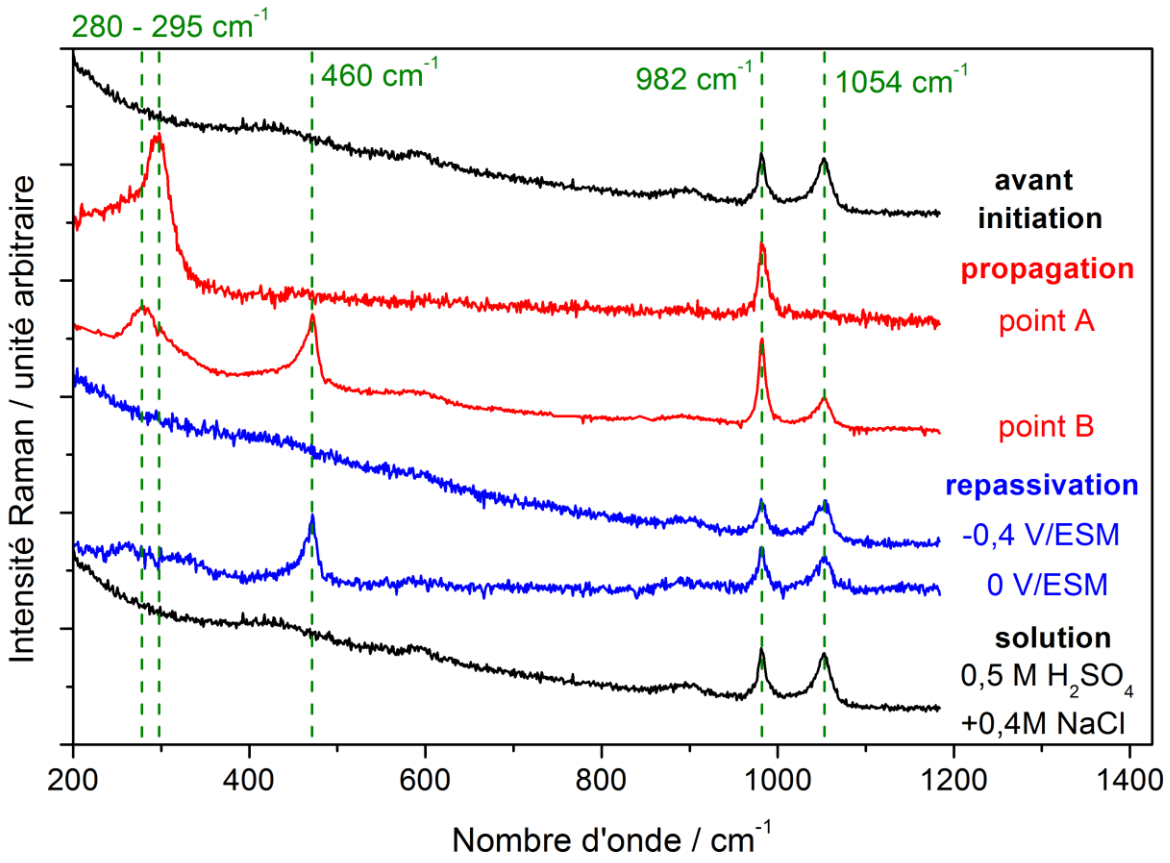

Figure 72 : spectres Raman enregistrés durant l'évolution d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl en appliquant un potentiel de 0 V/ESM ou - 0,4 V/ESM.

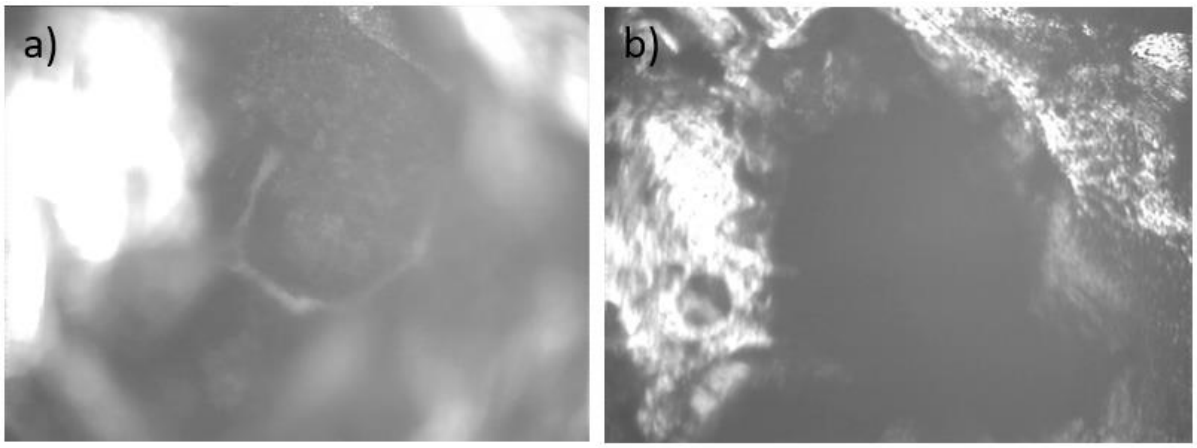

Figure 73 : images optiques de la solution dans la piqûre avant le réamorçage (a) et après le réamorçage où une solution concentrée opaque s'est développée (b). Conditions expérimentales : E 316L = 0 V/ESM ; 0,5 M H2SO4 + 0,4 M NaCl

4.1.2 Recherche bibliographique de l'attribution des bandes vibrationnelles trouvées

Les expériences réalisées en spectroscopie Raman pour différents états d'activité de la piqûre montrent cinq bandes vibrationnelles principales (Figure 72) : 280 cm^{-1}, 295 cm^{-1}, 460 cm^{-1}, 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1}. En supposant l'existence de différents complexes, nous avons recherché dans la littérature les bandes Raman envisageables.

Les principales bandes Raman de complexes aquo/chloro ou mixtes des ions métalliques susceptibles d'exister dans la piqûre sont présentées au Tableau 3. Les bandes à 280 cm^{-1} et 295 cm^{-1} sont proches des deux complexes Fe-Cl $FeCl_6^{3-}$ et $[FeCl_5H_2O]^{2-}$ ainsi que des deux complexes Cr - Cl $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ et $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$. La bande Raman à 460 cm^{-1} peut correspondre au complexe $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ (d'autant plus qu'il possède également une bande à 295 cm^{-1}) ou au sel $CrCl_3.6H_2O$. La bande à 982 cm^{-1} doit être associée à l'élément SO_4^{2-} (mode de vibration ν_1 [298]) et la bande à 1054 cm^{-1} à l'espèce HSO_4^- [299].

Tableau 3 : principales bandes Raman (élongation) de complexes aquo/chloro ou mixtes des ions métalliques susceptibles d'exister dans la piqûre

Complexes ou sels	**Vibrations d'élongation (cm^{-1})**		**Références**
Sulfate	**S - O**		
sel $FeSO_4.7H_2O$	**977**		[300]
sel $FeSO_4.4H_2O$	990		[300]
sel $FeSO_4.H_2O$	1018		[300]
solution $FeSO_4$	**981 / 983**		[300] / [299]
SO_4^{2-}	**981**		[299]
HSO_4^-	**1050**		[299]
Nickel II	**Ni - Cl**	**Ni - O**	
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$		405	[301]
$Ni(Cl)_x(H_2O)_y$	230	385	[302]
sel $NiCl_2.6H_2O$	363		[205]
solution $NiCl_2$	389		[205]
Fer II	**Fe - Cl**	**Fe- O**	
$FeCl_4^{2-}$	265		[303, 304]
sel $FeCl_2.4H_2O$	308		[205]
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$		375 / 380 / 390	[300] / [305] / [306]
Fer III	**Fe - Cl**	**Fe - O**	
$FeCl_3$	399		[303]
Fe_2Cl_7	370/420		[303]
$FeCl_6^{3-}$	**281 / 288**		[307] / [306]
$[FeCl_5H_2O]^{2-}$	**300**	371	[308]
$FeCl_4^-$	330 / 333		[304, 309, 310] / [303, 311]
$[FeCl_2(H_2O)_4]^+$	190 / 258	370 / 420	[312] / [309]
$[Fe(H_2O)_6]^{3+}$		506 / 523	[306] / [305, 313, 314]
Chrome III	**Cr - Cl**	**Cr - O**	
$[Cr_2Cl_9]^{3-}$	390 et **300**		[315]
$CrCl_4^-$	330		[316]
sel $CrCl_3.6H_2O$	**466**		[205]
$[Cr(H_2O)_6]^{3+}$		520 / 540	[317] / [314]
$[CrCl_2(H_2O)_4]^+$	**295**	**463**	[318]

4.1.3 Identification des produits de corrosion formés

Suite à l'étude bibliographique, nous savons que les bandes vibrationnelles à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} sont associées à des sulfates, SO_4^{2-} ou $FeSO_4$ pour la bande à 982 cm^{-1} et HSO_4^- pour celle à 1054 cm^{-1}. Les bandes à 280 cm^{-1}, 295 cm^{-1} et 460 cm^{-1} sont sûrement attribuables à des complexes métal – chlorure. Dans cette partie, nous allons conclure sur l'attribution de ces bandes, notamment en analysant au spectromètre Raman des solutions étalons.

4.1.3.1 Analyse de l'évolution des bandes de sulfates à 982 cm^{-1} (SO_4^{2-}) et 1054 cm^{-1} (HSO_4^-)

La solution dans la piqûre en cours de propagation est caractérisée par une augmentation de la bande à 982 cm^{-1} associée à SO_4^{2-} libre en solution et aux complexes de SO_4^{2-} et une diminution de la bande à 1054 cm^{-1} attribuée à HSO_4^- (Figure 74a).

Une première possibilité envisagée est que les espèces SO_4^{2-} et HSO_4^- évoluent dans la piqûre du fait d'un changement de pH dans la solution entraînant une modification de l'équilibre HSO_4^- / SO_4^{2-} suivant la réaction (4.1):

$$HSO_4^- = H^+ + SO_4^{2-} \qquad (4.1)$$

Nous avons donc préparé des solutions NaCl à 0,4 M et H_2SO_4 à 0,5 M de pH = 1 et pH = 2 en ajoutant de la soude afin de les caractériser par spectroscopie Raman (Figure 74b). Nous observons qu'une augmentation du pH de la solution entraîne une augmentation de la bande à 982 cm^{-1} et une diminution de la bande à 1054 cm^{-1}, ce qui est similaire à l'évolution des bandes en phase de propagation de la piqûre (Figure 74a). Une augmentation du pH dans la solution de la piqûre pourrait donc expliquer l'évolution des bandes de sulfate.

La question en suspens reste de savoir comment le pH pourrait augmenter dans la piqûre sachant que d'après la littérature une acidification importante se produit avec notamment l'hydrolyse des cations métalliques (*cf.* chapitre 1). La seule consommation possible de protons H^+ qui pourrait avoir lieu dans la piqûre serait via la réaction cathodique entrainant un dégagement de bulles de dihydrogène [230]. Toutefois, nous n'avons observé aucune bulle de dihydrogène durant nos expériences. De plus, d'après le diagramme E-pH de l'eau [319], la réaction $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2\,(g)}$ est possible pour un potentiel inférieur à E = - 0,06*pH, soit un potentiel de – 0,01 V/ESH pour un pH de 0,25. Comme nous appliquons un potentiel de 0,65 V/ESH, et que de plus la chute ohmique dans la piqûre a été mesurée à environ 0,28 V (*cf*. chapitre 3), la réaction de formation du dihydrogène en fond de piqûre réduisant l'acidité dans le milieu parait peu probable. En conclusion, l'évolution des bandes à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} en phase de propagation ne peut pas être interprétée uniquement par une évolution du pH dans la solution.

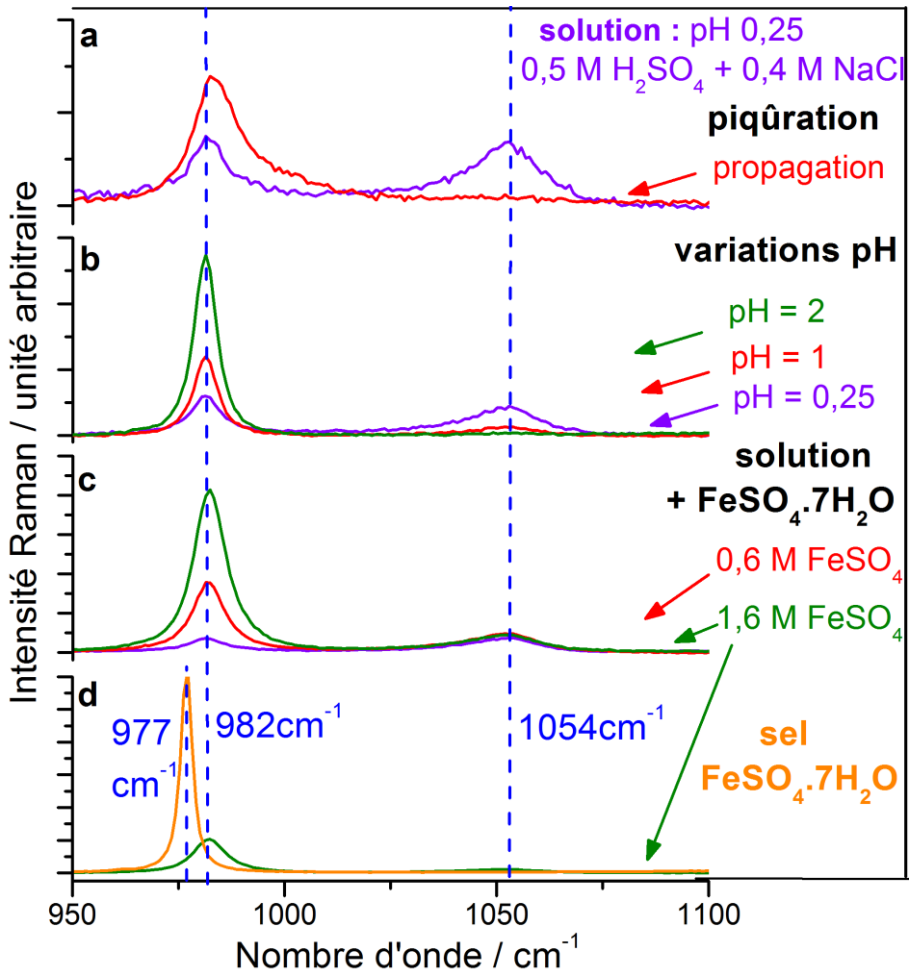

Figure 74 : comparaison des intensités des bandes Raman à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} enregistrées durant la propagation d'une piqûre unique sur acier 316L (a) ; pour différents pH de solutions 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (b) ; pour $FeSO_4.7H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (c) et pour le sel $FeSO_4.7H_2O$ (d)

Un autre scénario envisagé est que les bandes Raman à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} évoluent du fait de la présence de cations métalliques dans la solution de la piqûre, ce qui aboutit à la formation de complexes métal – sulfate. Effectivement, dans le cas de la présence de Fe^{2+} dans la solution, nous pouvons considérer le système de réactions chimiques suivant :

$$\begin{cases} (a)\ Fe^{2+} + {SO_4}^{2-} = FeSO_4 \\ (b)\ {HSO_4}^{-} = H^{+} + {SO_4}^{2-} \end{cases} \qquad (4.2)$$

Les constantes d'équilibre des réactions du système (4.2) sont les suivantes : log β = 2,3 pour la réaction (a) et pKa = 1,94 pour la réaction (b).

La réaction (a) du système (4.2) correspond à la formation de complexes fer – sulfate lorsque Fe^{2+} est présent en solution. Cette réaction a pour effet de consommer l'espèce SO_4^{2-}. Cette consommation de SO_4^{2-} a ensuite pour conséquence de modifier l'équilibre HSO_4^- / SO_4^{2-} décrit par la relation (b). D'après la loi de Le Chatelier, la consommation de SO_4^{2-} via la réaction (a) a pour conséquence de consommer HSO_4^- dans la réaction (b) pour produire SO_4^{2-}. Avec ces déplacements d'équilibre, nous avons finalement consommation de HSO_4^-, donc diminution de la bande à 1054 cm^{-1}, et formation de $FeSO_4$, d'où augmentation de la bande à 982 cm^{-1}. Cela va dans le sens des observations réalisées au début de la propagation d'une piqûre.

Evaluons à l'aide de solutions étalons l'effet de la présence de $FeSO_4$ dans la piqûre. Si l'on considère maintenant l'effet de l'ajout de $FeSO_4$ dans l'électrolyte utilisé dans la cellule électrochimique ($FeSO_4.7H_2O$ est ajouté à 0,4 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4 (Figure 74c)), on observe une augmentation de l'intensité de la bande à 982 cm^{-1} sans diminuer pour autant l'intensité de la bande à 1054 cm^{-1}. De plus, le spectre Raman d'un sel de $FeSO_4.7H_2O$ (solide) comporte une bande principale étroite à 977 cm^{-1}, comme cela est visible sur la Figure 74d. On en conclut donc que la formation du complexe $FeSO_4$ pourrait justifier l'augmentation observée de la bande à 982 cm^{-1} dans la piqûre. Toutefois le complexe $FeSO_4$ serait sous forme hydratée et non cristallisée puisque la bande Raman n'est pas décalée.

Il reste à savoir quel type de cations est susceptible de former des complexes métal – sulfate. Pour cela, des spectres Raman sont réalisés après ajout de 2 M de $FeCl_2.4H_2O$ (Figure 75a), $NiCl_2.6H_2O$ (Figure 75b) et $CrCl_3.6H_2O$ (Figure 75c) à 0,4 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4. Nous constatons que l'ajout de $FeCl_2.4H_2O$ et $NiCl_2.6H_2O$ a pour effet d'augmenter la bande à 982 cm^{-1} et de diminuer la bande à 1054 cm^{-1}. Les sulfates de fer et de nickel sont donc plus favorables que les chlorures de fer et de nickel. Les réactions suivantes auraient lieu pour le fer et le nickel expliquant ainsi l'évolution des bandes de sulfate à 982 cm^{-1} (SO_4^{2-} + $FeSO_4$ + $NiSO_4$) et 1054 cm^{-1} (HSO_4^-) dans la piqûre :

$$\begin{cases} (a)\ HSO_4{}^- = H^+ + SO_4{}^{2-} \\ (b) MeCl_2 + SO_4{}^{2-} \rightarrow MeSO_4 + 2Cl^- \end{cases} \quad (4.3)$$

L'ajout de $CrCl_3.6H_2O$ n'a pas d'effet significatif sur les bandes à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1}, signifiant probablement qu'il n'y a pas de formation de complexes chrome – sulfate dans la piqûre.

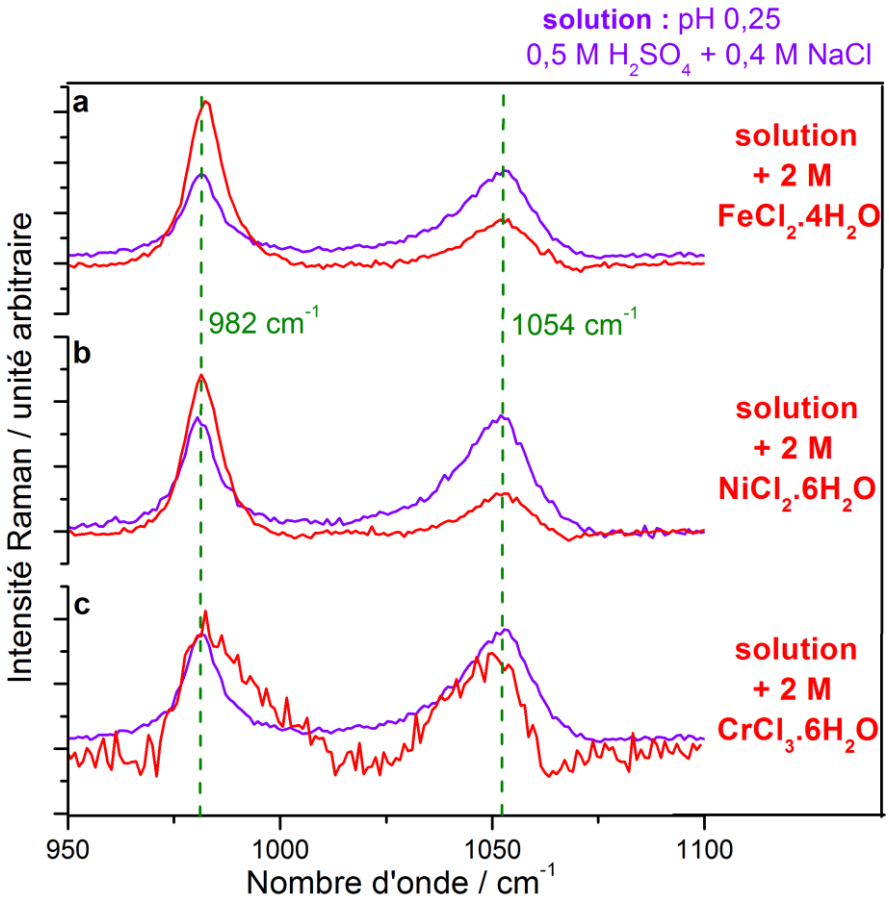

Figure 75 : évolution des bandes Raman à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} pour 2 M $FeCl_2.4H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (a) ; pour 2 M $NiCl_2.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (b) et pour 2 M $CrCl_3.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (c)

En réalité, la formation de complexes de sulfates de fer et de sulfates de nickel à partir de chlorures de fer et de nickel est probablement plus compliquée que la réaction (4.3). L'ensemble de réactions suivantes pourraient se produire (un système identique pourrait être écrit pour le nickel):

$$\begin{cases} (a)\ FeCl_2.4H_2O + H_2O \rightarrow [Fe(H_2O)_5Cl]^+ + Cl^- \\ (b)\ [Fe(H_2O)_5Cl]^+ + OH^- \rightarrow [Fe(H_2O)_5OH]^+ + Cl^- \\ (c)\ [Fe(H_2O)_5OH]^+ + HSO_4^- \rightarrow [Fe(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-} \\ (d)\ [Fe(H_2O)_6]^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow FeSO_4.6H_2O \end{cases} \quad (4.4)$$

La réaction (a) du système (4.4) indique la formation de $[Fe(H_2O)_5Cl]^+$ à partir de $FeCl_2.4H_2O$. En effet, comme il sera vu après dans le tableau thermodynamique (Tableau 4), la formation de $FeCl^+$ (ou autrement écrit $[Fe(H_2O)_5Cl]^+$) est plus favorable que $FeCl_2.4H_2O$ sous forme aqueuse ou solide. La réaction (b) est également en accord avec la thermodynamique puisque la formation de $FeOH^+$ (ou

autrement écrit $[Fe(H_2O)_5OH]^+$) est plus favorable que $FeCl^+$. La réaction (c) correspond à la réaction d'hydrolyse d'un complexe de fer telle que décrite par Rudolph *et al.* [299]. Cette réaction est l'étape du système (4.4) qui aboutit à la consommation de HSO_4^- et à la formation de SO_4^{2-}, ce qui correspond à l'évolution des bandes Raman observées. Si le système réactionnel s'arrête à cette étape (c), les deux bandes Raman ont donc évolué sans que des complexes métal – sulfate se soient formés. Les formations de fer et nickel hydratés seraient donc suffisantes pour l'évolution des bandes de sulfates. Néanmoins, l'étape (d) du système aboutissant à la formation de complexes de sulfates est fortement probable, étant donné que les complexes de sulfates de fer se forment y compris pour la corrosion marine de l'acier lorsque le milieu est très pauvre en sulfates [320].

En conclusion, nous pensons que les évolutions des bandes à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} indiquent dans un premier temps les formations de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$, puis dans un second temps les formations de complexes Fe – sulfate et Ni – sulfate.

4.1.3.2 Attributions des autres bandes vibrationnelles détectées

Afin d'attribuer les trois autres bandes Raman principales détectées à 280 cm^{-1}, 295 cm^{-1} et 460 cm^{-1}, des mesures additionnelles en spectroscopie Raman ont été réalisées après ajouts de 2 M de $FeCl_2.4H_2O$ (Figure 76a), $NiCl_2.6H_2O$ (Figure 76b) et $CrCl_3.6H_2O$ (Figure 76c) à 0,4 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4. Les deux bandes Raman à 280 cm^{-1} et 295 cm^{-1} peuvent être associées à des complexes Fe – Cl ou Cr – Cl hydratés. Effectivement, d'après l'étude bibliographique précédente (Tableau 3), ces deux bandes peuvent correspondre à $FeCl_6^{3-}$, $[FeCl_5H_2O]^{2-}$, $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ ou $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$. Cela est confirmé avec notre solution étalon de $FeCl_2.4H_2O$ qui possède une bande principale à 310 cm^{-1} (Figure 76).
La bande Raman à 460 cm^{-1} est attribuée à des complexes Cr – Cl. D'après l'analyse bibliographique (Tableau 3), il peut s'agir de $CrCl_3.6H_2O$, ce qui est confirmé par notre mesure à la Figure 76. Le complexe $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$ est également envisagé d'après la littérature.

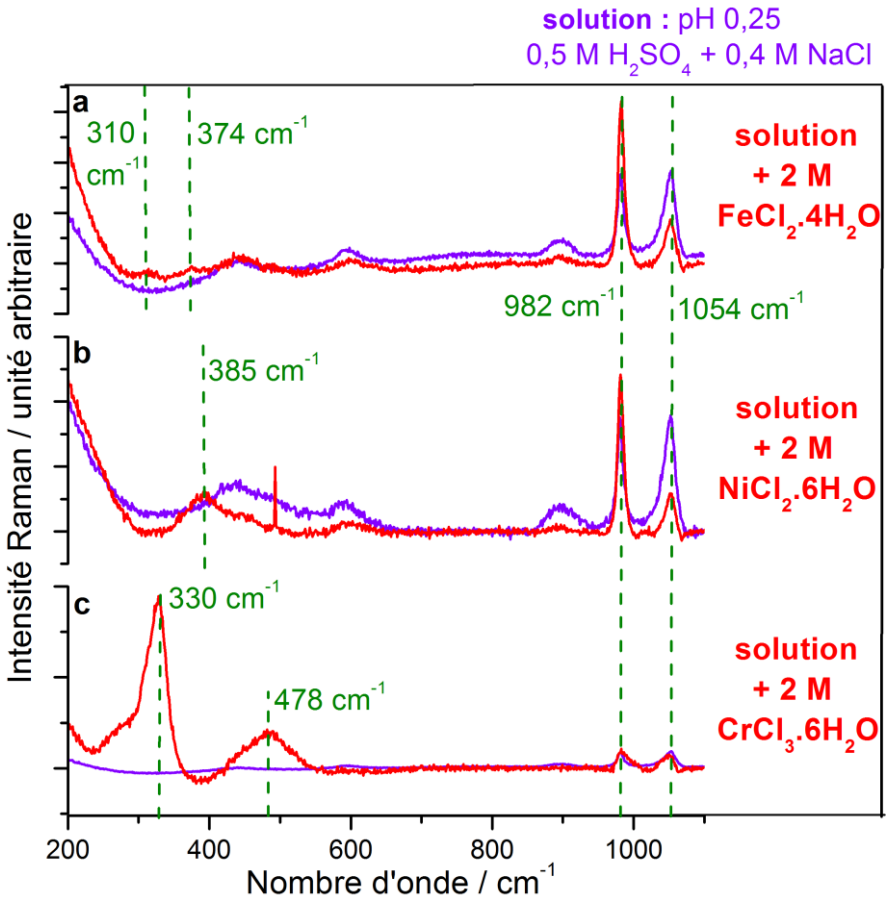

Figure 76 : principales bandes Raman enregistrées pour 2 M $FeCl_2.4H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (a) ; pour 2 M $NiCl_2.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (b) et pour 2 M $CrCl_3.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (c)

Les produits de corrosion identifiés sont essentiellement des complexes Cr – Cl, en accord avec les résultats de Brossia *et al.* [205] qui ont uniquement observé par spectroscopie Raman le complexe $[CrCl(H_2O)_5]^{2+}$ dans les produits de corrosion d'une piqûre artificielle d'acier 308 dans NaCl. Un tel résultat s'explique par une plus forte absorbance d'une solution contenant des complexes Cr – Cl par rapport à une solution contenant des complexes Fe – Cl ou Ni – Cl, comme cela a été mesuré au spectromètre UV Visibles (Figure 77). On constate ainsi un pic d'absorbance de la solution 0,05 M $CrCl_3.6H_2O$ diluée dans 0,5 M H_2SO_4 et 0,4 M NaCl pour la longueur d'onde de 633 nm qui correspond également à la longueur d'onde du laser Raman. Il est probable que la prédominance des espèces à base chrome dans le spectre Raman soit liée à un effet de Raman résonant.

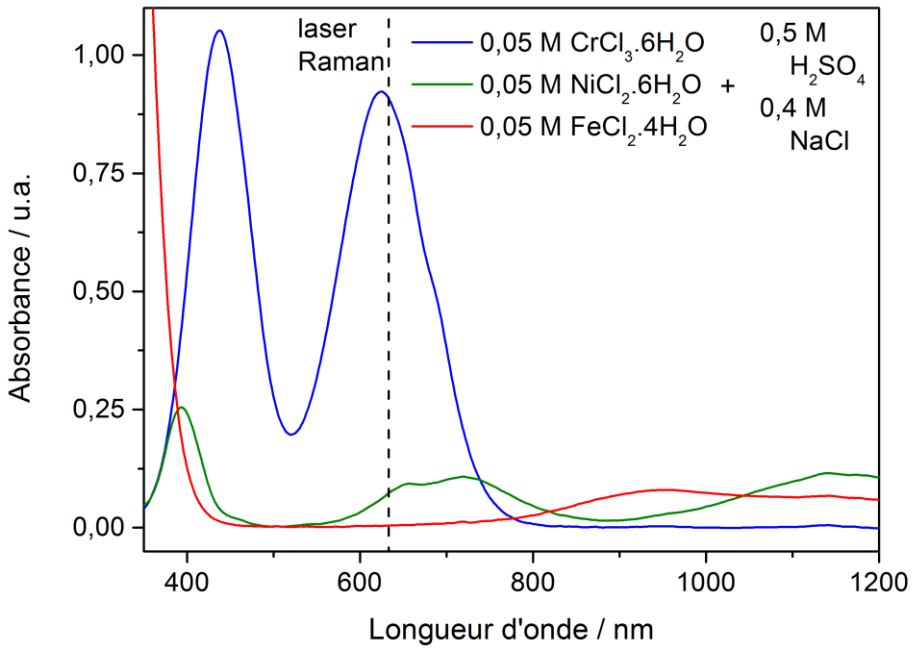

Figure 77 : mesures d'absorbance réalisées par spectrométrie UV visible pour des solutions 0,05 M $CrCl_3.6H_2O$, 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ et 0,05 M $FeCl_2.4H_2O$ diluées dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl et comparaison avec la longueur d'onde du laser Raman

4.1.4 Accord avec les prédictions thermodynamiques

L'objectif de cette partie est de discuter l'identification des produits de corrosion effectuée avec les prédictions thermodynamiques. Le Tableau 4 présente les principales constantes de stabilité pour les complexes métal – chlorure et métal – sulfate susceptibles de se former dans la piqûre.

Pour chaque élément métallique, les complexes et sels de cet élément sont classés par constante de stabilité décroissante (signe $=$ pour un facteur inférieur à 10, signe $>$ pour un facteur compris entre 10 et 1000 et signe $\gg$ pour un facteur supérieur à 1000), c'est-à-dire en fonction de la probabilité de formation du composé :

$$FeSO_{4(a)} > {FeCl^+}_{(a)} > FeSO_{4(s)} \gg FeCl_{2(a)} = FeCl_{2(s)}$$

$$NiSO_{4(a)} > NiCl_{2(a)} > {NiCl^+}_{(a)} \gg NiSO_{4(s)} \gg NiCl_{2(s)}$$

$$Cr_2(SO_4)_{3(a)} = CrCl_{3(a)} > {CrCl^{2+}}_{(a)} > {CrCl_2^+}_{(a)} \gg Cr_2(SO_4)_{3(s)} \gg CrCl_{3(s)}$$

On constate que les complexes (forme aqueuse) sont plus favorables que les sels (forme solide), ce qui est en accord avec l'identification de produits de corrosion uniquement aqueux. De plus, pour le fer et le nickel, les constantes de complexation de $FeSO_4$ et $NiSO_4$ sont plus élevées que celles de $FeCl_2$ et $NiCl_2$, ce qui est cohérent avec la détection de complexes Fe – sulfate et Ni – sulfate et avec le fait que les complexes Ni – chlorure n'ont pas été détectés. Par contre, les constantes de complexation de $CrCl_{3(a)}$ et $Cr_2(SO_4)_{3(a)}$ sont sensiblement identiques, ce qui pourrait expliquer pourquoi les complexes Cr – sulfate n'ont pas été observés dans la piqûre.

Il est envisageable, d'après les constantes de stabilité, que les chlorures soient utilisés pour complexer majoritairement avec les ions chrome, et que les ions sulfate complexent majoritairement avec les ions nickel et fer, comme cela a été observé. Il faut également souligner qu'il y a plus de fer disponible pour précipiter que de nickel ou de chrome vu que la solution dans la piqûre contient les éléments métalliques dans les proportions stœchiométriques de l'alliage comme cela a été montré par analyse ICP [274]. Ainsi une grande partie des précipités formés dans la piqûre sont probablement des sulfates de fer.

En conclusion, les prédictions thermodynamiques sont en bon accord avec les résultats de spectroscopie Raman.

Tableau 4 : constantes de stabilité à 20 °C pour différents complexes possibles dans la piqûre.

Réaction	Log (K) à 20°C	Références
$Fe^{2+}{}_{(a)} + Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow FeCl^{+}{}_{(a)}$	*-0,2*	[321]
$Fe^{2+}{}_{(a)} + OH^{-}{}_{(a)} \rightarrow FeOH^{+}{}_{(a)}$	*4,7*	[322]
$Fe^{2+}{}_{(a)} + 2Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow FeCl_{2(a)}$	*-8,5*	[321]
$Fe^{2+}{}_{(a)} + 2Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow FeCl_{2(s)}$	*-9,4*	[323]
$Fe^{2+}{}_{(a)} + {SO_4}^{2-}{}_{(a)} \rightarrow FeSO_{4(a)}$	*2,3*	[324]
$Fe^{2+}{}_{(a)} + {SO_4}^{2-}{}_{(a)} \rightarrow FeSO_{4(s)}$	*-2,1*	[325]
$Ni^{2+}{}_{(a)} + Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow NiCl^{+}{}_{(a)}$	*-1,0*	[321]
$Ni^{2+}{}_{(a)} + OH^{-}{}_{(a)} \rightarrow NiOH^{+}{}_{(a)}$	*4,3*	[322]
$Ni^{2+}{}_{(a)} + 2Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow NiCl_{2(a)}$	*0,1*	[326]
$Ni^{2+}{}_{(a)} + 2Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow NiCl_{2(s)}$	*-8,9*	[323]
$Ni^{2+}{}_{(a)} + {SO_4}^{2-}{}_{(a)} \rightarrow NiSO_{4(a)}$	*2,3*	[327]
$Ni^{2+}{}_{(a)} + {SO_4}^{2-}{}_{(a)} \rightarrow NiSO_{4(s)}$	*-5,6*	[328]
$Cr^{3+}{}_{(a)} + Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow CrCl^{2+}{}_{(a)}$	*0,7*	[329]
$Cr^{3+}{}_{(a)} + 2Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow {CrCl_2}^{+}{}_{(a)}$	*-0,6*	[326]
$Cr^{3+}{}_{(a)} + 3Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow CrCl_{3(a)}$	*2,9*	[330]
$Cr^{3+}{}_{(a)} + 3Cl^{-}{}_{(a)} \rightarrow CrCl_{3(s)}$	*-20,5*	[328]
$Cr^{3+}{}_{(a)} + 1{,}5 * {SO_4}^{2-}{}_{(a)} \rightarrow 0{,}5 * Cr_2(SO_4)_{3(a)}$	*3,2*	[330]
$Cr^{3+}{}_{(a)} + 1{,}5 * {SO_4}^{2-}{}_{(a)} \rightarrow 0{,}5 * Cr_2(SO_4)_{3(s)}$	*-6,4*	[331]

4.1.5 Evolution en cours de polarisation

L'évolution des produits de corrosion précédemment identifiés a été étudiée en fonction de l'activité de la piqûre (Figure 78). Des mesures en spectroscopie Raman ont été réalisées toutes les 15 secondes. A l'origine du temps de la Figure 78 (t=0), l'électrode d'acier 316L présente une piqûre unique repassivée qui a été initialement créée en utilisant un microcapillaire sous le spectromètre Raman. L'électrode est immergée dans une solution 0,4 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4 et un potentiel de 0 V/ESM est appliqué. Durant les cinq premières minutes, la piqûre reste inactive : le courant est quasiment nul avec une valeur de 5 µA, et seules les deux bandes à 982 cm^{-1} (SO_4^{2-}) et 1054 cm^{-1} (HSO_4^{-}) sont visibles sur les spectres Raman. Puis brusquement après 5 minutes, la propagation de la piqûre unique reprend (augmentation du courant mesuré). Immédiatement après ce redémarrage de la piqûre, les intensités des bandes à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} sont modifiées, indiquant probablement la formation de complexes

Fe – sulfate ou Ni - sulfate. La propagation continue. Puis les bandes à 295 cm^{-1} et 460 cm^{-1} attribuées à la formation de complexes Fe – Cl et Cr – Cl augmentent à leur tour. Après dix minutes de propagation, la piqûre est repassivée en diminuant le potentiel appliqué à – 0,4 V/ESM. Toutes les bandes évoluent alors simultanément avec la dissolution des produits de corrosion formés. Le seul complexe qui reste présent au voisinage de la surface d'une piqûre repassivée est le complexe Cr – Cl, comme cela est visible avec une intensité non nulle de la bande à 460 cm^{-1} après la repassivation de la piqûre (courbe bleue). Cela peut se justifier par le maintien de la dissolution du chrome avec la dissolution de la couche passive au fond de la piqûre repassivée.

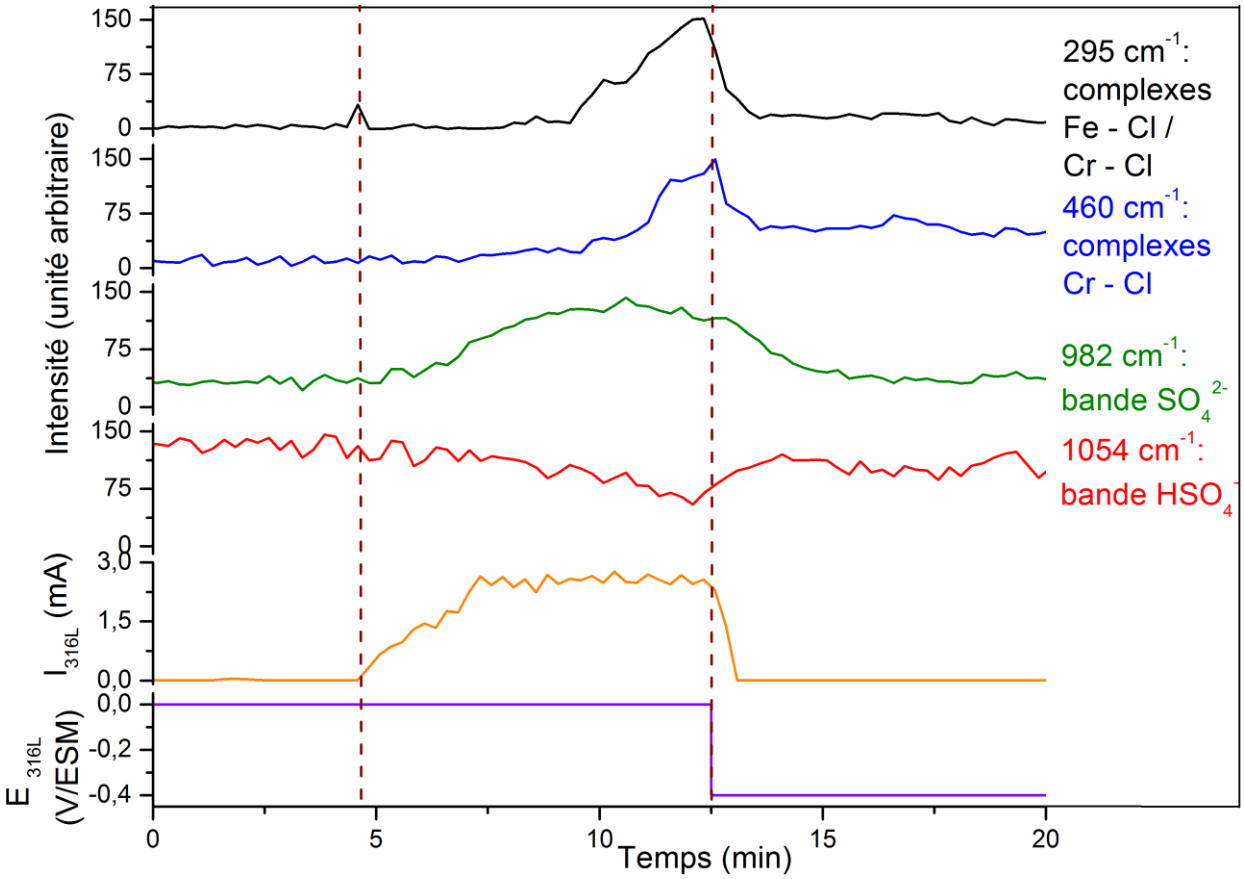

Figure 78 : évolutions de l'intensité des bandes Raman d'intérêt durant les différentes étapes de vie d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl à 20°C

Une autre expérience présentée sur la Figure 79 montre que le rapport de concentrations [SO_4^{2-}] / [HSO_4^-] déterminé par le rapport des intensités des bandes à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} augmente exactement au moment même où le courant de l'électrode augmente, ce qui justifie que c'est la présence d'ions fer et nickel dans la solution qui modifie le rapport SO_4^{2-} / HSO_4^- avec la réaction d'hydrolyse notée (4.4) puis la formation de complexes Fe – sulfate et Ni - sulfate. Les complexes Fe – Cl et Cr – Cl apparaissent dans un second temps lorsque le courant de propagation est déjà presque stationnaire. La Figure 80 indique que le rapport SO_4^{2-} / HSO_4^- diminue de nouveau simultanément avec le courant lors d'une repassivation. Les complexes Fe – Cl sont plus longs à disparaitre. Ces évolutions des bandes Raman suite à la repassivation de la piqûre indiquent que la solution concentrée présente dans la piqûre se dissout lors de la repassivation.

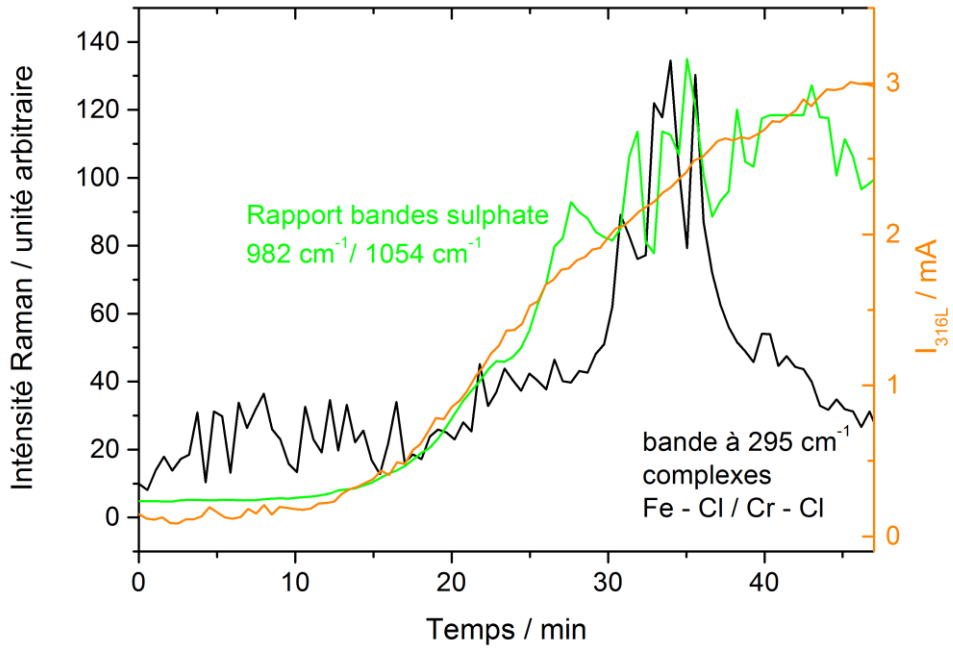

Figure 79 : évolutions de l'intensité des bandes Raman pendant l'initiation d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM

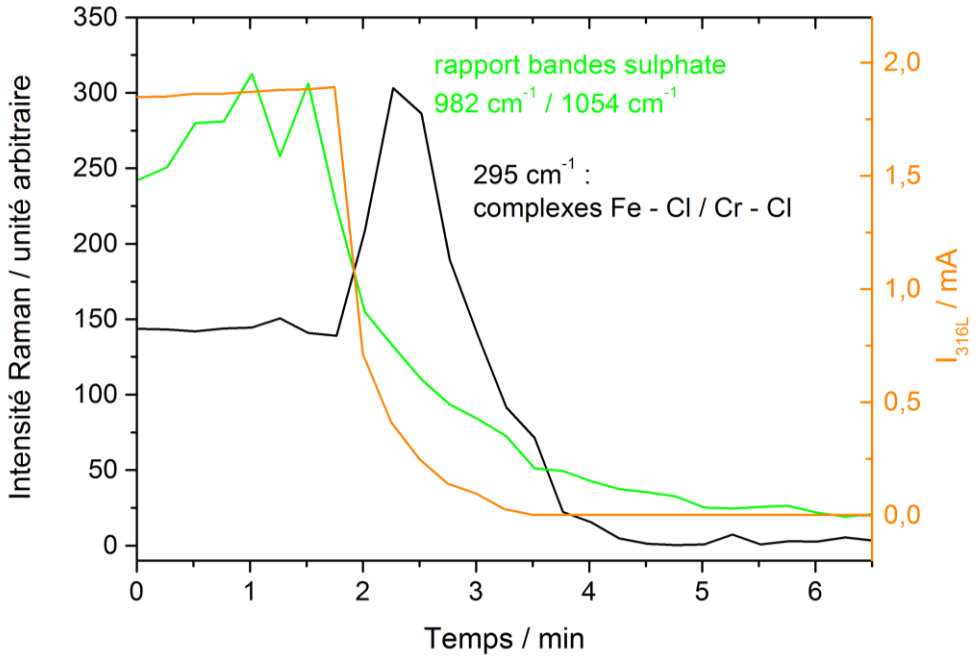

Figure 80 : évolutions des bandes Raman pendant la repassivation d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM avant 1 min 30 et -0,4 V/ESM après 1 min 30

La maîtrise des conditions d'activation et de passivation d'une piqûre unique permet d'étudier le phénomène par micro-spectroscopie Raman. La micro-spectroscopie Raman, exploitée à l'aide d'une étude bibliographique et d'une analyse thermodynamique, a permis de proposer la nature des produits de corrosion formés dans la piqûre. Tout d'abord, l'équilibre SO_4^{2-} / HSO_4^- est décalé du fait de l'hydrolyse de complexes de fer et de nickel qui peut aboutir à la formation de $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ puis dans une seconde étape, à la formation de complexes Fe – sulfate et Ni – sulfate. Lorsque le courant de propagation a presque atteint un état stationnaire, des complexes Fe – Cl et Cr – Cl se formeraient dans la piqûre : $FeCl_6^{3-}$, $[FeCl_5H_2O]^{2-}$, $CrCl_3.6H_2O$, $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ et/ou $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$. Ce sont essentiellement des complexes Cr – Cl qui ont été observés en raison de l'absorbance élevée des solutions Cr – Cl dont un des pics d'absorbance est proche de la longueur d'onde du laser Raman utilisé (Raman résonant). Il est donc proposé qu'une solution très concentrée de complexes sulfates de Fe et Ni et chlorures de Cr se forment en fond de piqûre lors de sa propagation. L'étude *in situ* par microscopie Raman n'a pas permis de déterminer si un film salin cristallisé était présent au fond de la piqûre puisqu'il n'a été possible d'observer que la surface de la solution concentrée qui compose l'intérieur de la piqûre.

4.2 Discussion sur la précipitation potentielle d'un film salin en fond de piqûre

En utilisant la fluorescence à rayons X, Isaacs *et al.* [203] ont montré la présence d'un film salin enrichi en fer d'épaisseur 5 µm au fond d'une piqûre artificielle sur un acier Fe – 18Cr – 13 Ni dans 0,5 M HCl + 0,5 M NaCl. Un film salin est un film cristallisé ou amorphe de produits de corrosion. La présence d'un tel film pourrait être la principale cause du maintien de la propagation d'une piqûre stable, avec notamment l'introduction d'une chute ohmique à travers le film [178]. Malheureusement, le spectre Raman du film salin n'est pas accessible lorsqu'une solution concentrée la recouvre [216]. C'est pourquoi dans nos expériences Raman où une solution concentrée était présente dans la piqûre, il n'a pas été possible de conclure quant à l'éventuelle présence d'un film salin au fond de la piqûre. Dans un premier temps, nous allons passer en revue quelques observations expérimentales réalisées lors de nos mesures suggérant la présence d'un film salin. Puis nous discuterons de la nature du film présent : est-on en présence d'un film salin solide parfaitement cristallisé ou uniquement d'une solution concentrée, constitué de complexes solubilisés et non saturés ?

4.2.1 Observation expérimentale d'effets caractérisant la présence d'un film salin en fond de piqûre

4.2.1.1 Vitesse de dissolution indépendante du potentiel appliqué

La Figure 81 montre que la profondeur de piqûre est constante quel que soit le potentiel appliqué à l'électrode d'acier 316L. Cela peut paraître surprenant car depuis les années 1930 où Butler [332] et Erdey-Gruz et Volmer [333] ont étudié la cinétique de transfert de charges pour la réaction cathodique de l'hydrogène $H^+ + e^- \rightarrow H$ en établissant la loi de Butler Volmer, nous savons que le volume de dissolution augmente lorsque le potentiel est augmenté. Toutefois, ce résultat peut s'expliquer par le mécanisme d'autorégulation de l'épaisseur du film salin proposé par Isaacs *et al.* [198]. Quand un film salin est présent en fond de piqûre, le flux de dissolution du métal est piloté par le flux de dissolution du film salin dans la solution de la piqûre, ce qui correspond à la diffusion des cations métalliques vers l'extérieur de la piqûre. Lorsque le potentiel appliqué est augmenté, le potentiel local au fond de piqûre sous le film salin augmente, ce qui augmente le flux de dissolution et par conséquent devrait augmenter la vitesse de propagation de la piqûre et donc la profondeur mesurée. Or, le flux de dissolution du métal devient supérieur au flux de diffusion ce qui entraîne une augmentation de l'épaisseur du film salin et donc une augmentation de la résistance ohmique induite par le film salin. En conséquence, le potentiel au fond de piqûre pilotant la dissolution du métal diminue ce qui réduit la vitesse de dissolution. Cet effet rétroactif sur la vitesse de dissolution provoqué par la variation d'épaisseur du film salin en fond de piqûre pourrait expliquer pourquoi une profondeur de piqûre constante a été observée pour les différents potentiels appliqués malgré l'augmentation attendue de la dissolution du métal à fort potentiel. Ce phénomène a été décrit dans la littérature en présence d'un

film salin cristallisé, toutefois il n'est pas à exclure qu'il peut aussi exister en présence uniquement d'une solution concentrée n'ayant pas atteint la saturation.

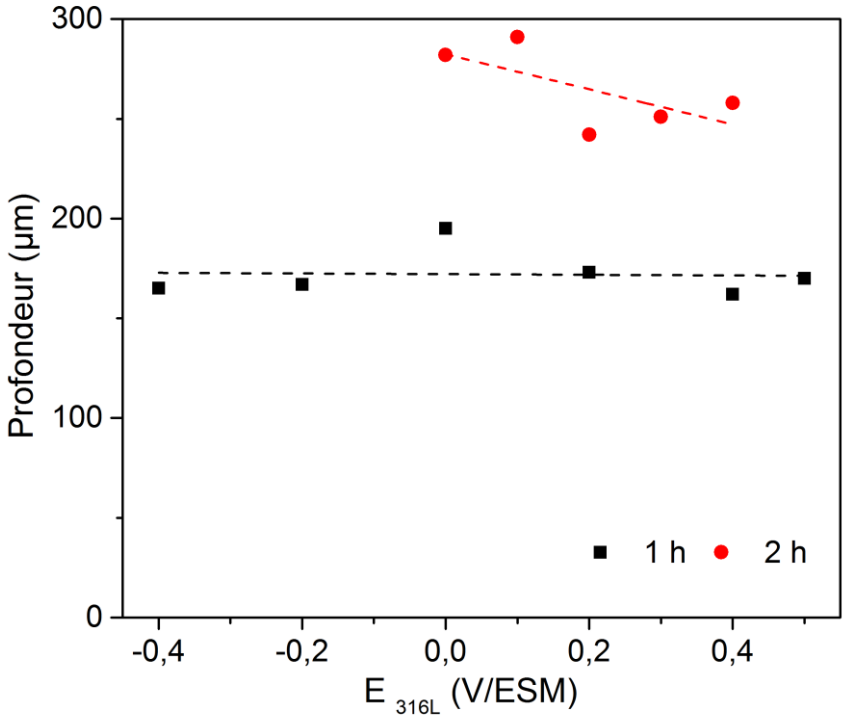

Figure 81 : mesures de la profondeur de la piqûre unique pour différents potentiels appliqués dans le domaine passif en utilisant 3 M NaCl dans 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C pour deux temps de propagation.

4.2.1.2 Morphologie du fond de piqûre

Des expériences ont été réalisées à 20 °C en utilisant NaCl (3 M) dans la seringue dans une solution de H_2SO_4 0,5 M en appliquant le plus faible potentiel dans le domaine passif pour lequel il a été possible d'initier et propager une piqûre unique, c'est-à-dire E_{316L} = - 0,4 V/ESM pour notre nuance d'acier. La Figure 82 présente les images en microscopie électronique des morphologies en fond de piqûre de ces expériences. Après une heure de propagation (Figure 82a), la surface au fond de piqûre est irrégulière avec la présence de facettes cristallographiques. Cette allure irrégulière et rugueuse a déjà été observée sur d'autres matériaux [334] et s'explique par des vitesses de dissolution différentes suivant les orientations cristallines. Elle est généralement associée à une dissolution sous contrôle de transfert de charges, en absence de film salin. Après six heures de propagation (Figure 82b), la surface du fond de piqûre devient plus uniforme. La morphologie à facettes de la Figure 82a est uniquement visible au début du domaine passif où la dissolution n'est pas trop rapide, alors que pour un potentiel appliqué plus élevé, l'aspect du fond de piqûre a déjà une apparence polie même pour les faibles temps de

propagation (Figure 82c). Cet état de surface régulier est généralement associé à la présence d'un film salin [10], comme montré dans différentes études de polissage électrolytique [196, 197]. Toutefois, Lohrengel *et al.* [217] ont également observé cet aspect poli en l'absence de film salin lors d'études de la dissolution anodique de matériaux purs dans $NaNO_3$ pour la conception de matériaux de pointe par voie électrochimique. Dans leurs expériences, le film salin est absent car la solution au contact du métal est renouvelée toutes les 0,3 s, temps insuffisant pour permettre la précipitation d'un film salin [335]. Selon Lohrengel, le polissage était obtenu par la présence d'une couche de solution concentrée, visqueuse, soluble, saturée et colorée. La présence de cette solution concentrée est dans notre cas également envisageable.

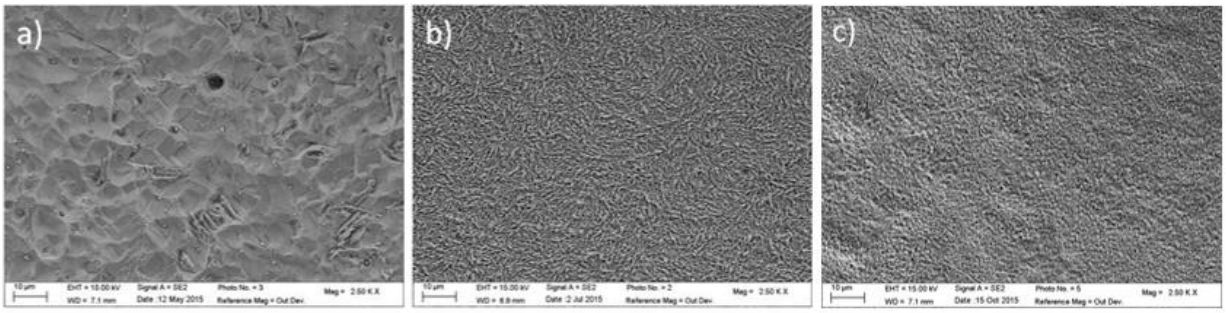

Figure 82 : images au microscope électronique à balayage du fond de piqûre pour une piqûre unique sur acier 316L après 1 h à – 0,4 V/ESM (a), 6 heures à – 0,4 V/ESM (b) et 1 h à 0 V/ESM (c)

4.2.1.3 Dissolution spontanée du film salin à faible potentiel

En polarisant l'électrode au début du domaine passif, à – 0,4 V/ESM, nous avons observé un comportement limite de la chimie critique présente dans la piqûre : la dissolution spontanée et la reprécipitation d'un film salin ou d'une couche de solution concentrée présente dans la piqûre durant la phase de propagation. L'encart de la Figure 83 présente le courant de piqûration enregistré durant les trois premières heures de propagation d'une piqûre unique sur l'acier en polarisant à – 0,4 V/ESM dans une solution H_2SO_4 0,5 M à 20 °C en utilisant NaCl 3 M dans la seringue et le microcapillaire. Ce courant de propagation est caractérisé par une première phase de croissance suivi d'une phase où le courant atteint une valeur stationnaire (plateau). Une différence par rapport au courant de propagation « typique » d'une piqûre unique apparaît pour le courant à la Figure 83 : le courant chute exponentiellement à deux reprises alors que le plateau a été atteint (la première en bleu, la seconde en rouge). Ces deux décroissances sont représentées sur la Figure 83 où le temps initial (t = 0 s) correspond au moment où la couche critique se dissout (*i.e.* après 1 h 30 et 2 h 30 de propagation pour la figure présentée dans l'encart), tandis que la valeur nulle du courant correspond au courant de plateau juste avant la dissolution de la couche critique. Une telle dissolution puis précipitation d'un film salin a déjà été observée dans la littérature pour un acier 304 dans 1 M NaCl [86, 336], mais le comportement n'était pas spontané puisque la dissolution était causée par une diminution du potentiel et la précipitation par une augmentation du potentiel. Lorsque le film salin ou la solution

concentrée se dissout, la propagation du fond de piqûre n'est plus limitée par la diffusion. Un scénario possible est qu'en absence du film, la croissance du fond de la piqûre est contrôlée par la formation et la croissance lente d'un nouveau film [195]. Dans une telle situation, le processus le plus lent limitant la propagation peut être soit la vitesse de croissance des cristaux anodiques [337] soit l'augmentation de la taille des pores formant le nouveau film [199]. Lorsque le film dissous se reforme, le courant retourne à sa valeur mesurée avant la dissolution et n'excède pas cette valeur. Cela tend également à montrer que la concentration de saturation n'a pas été dépassée pour la précipitation du nouveau film, contrairement à ce qui est parfois décrit dans la littérature [79, 336]. Toutefois, la précipitation d'un film salin sans supersaturation a déjà été observée avec l'utilisation d'une électrode tournante à disque [338]. Cette expérience indique également que la propagation de la piqûre se maintient lorsque le film (concentré ou salin) se dissout dans la piqûre, ce qui révèle que la repassivation de la piqûre n'est probablement pas uniquement liée à la dissolution du film mais dépend surtout de la composition chimique de la solution dans la piqûre (et de la concentration d'ions chlorure).

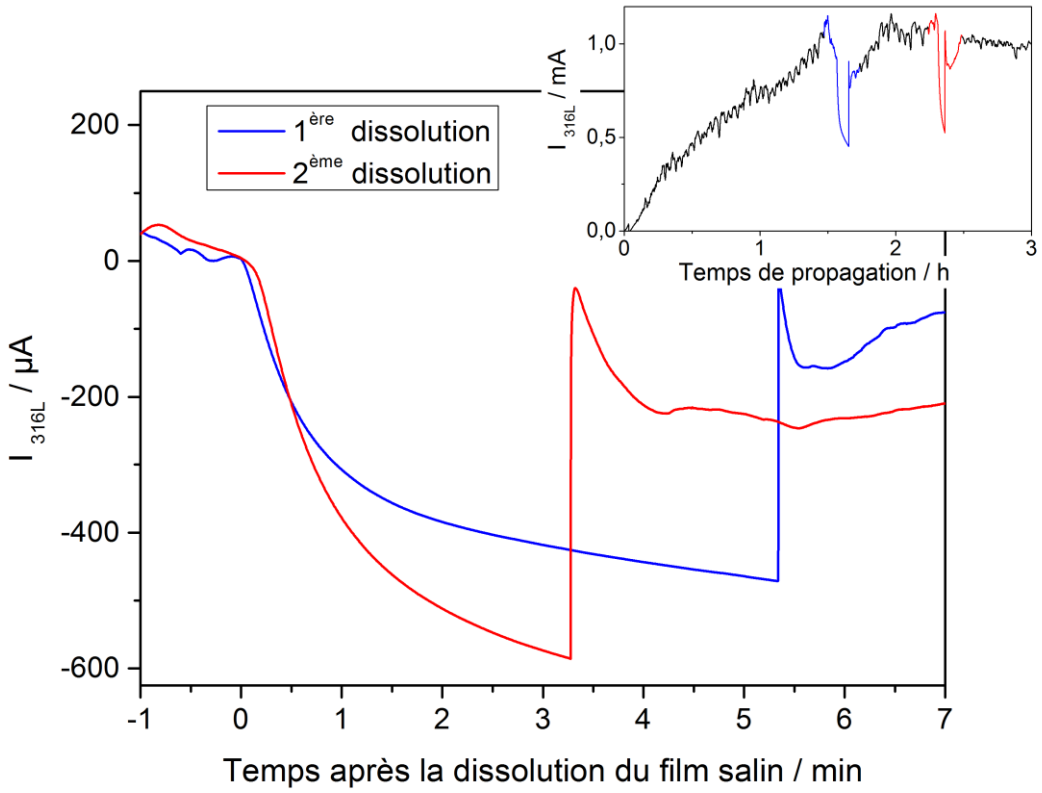

Figure 83 : dissolution spontanée puis précipitation d'un film salin ou solution concentrée pendant la propagation d'une piqûre unique. Encart : courant de la piqûre unique pour l'acier 316L à – 0,4 V/ESM ; 20 °C ; 3 M NaCl (seringue) et 0,5 M H_2SO_4 où le film s'est spontanément dissous puis a reprécipité deux fois (en bleu et rouge)

4.2.1.4 Variation d'état de la piqûre à fort potentiel

En polarisant l'électrode à la fin du domaine passif, à 0,4 V/ESM, le courant associé à la propagation d'une piqûre unique présente des fluctuations, comme cela est visible sur la courbe rouge de la Figure 84. Si un potentiel de 0 V/ESM est appliqué, aucune fluctuation du courant n'apparaît (Figure 84 - courbe noire). De plus, la Figure 85 présente des expériences où les potentiels de 0 V/ESM et 0,4 V/ESM ont été appliqués durant un même essai. Les fluctuations ne sont présentes qu'à 0,4 V/ESM, indépendamment de la polarisation précédente de l'électrode, qui confirme bien que leur apparition est uniquement due au fort potentiel appliqué. Par ailleurs, les fluctuations du courant peuvent être corrélées avec l'allure du fond de piqûre (Figure 86). Lorsqu'il n'y a pas de fluctuation du courant, la piqûre unique a une forme d'assiette avec des parois verticales et un fond de piqûre plan (Figure 86 - image a) alors qu'en présence de fluctuations du courant, le fond de piqûre est plus irrégulier avec une surface plane plus petite au centre de la piqûre (surface en pointillés) et des parois moins verticales (Figure 86 - image b). Par conséquent, nous pensons que le phénomène entrainant les fluctuations du courant a lieu en périphérie de la piqûre unique, comme cela est schématisé sur la Figure 87.

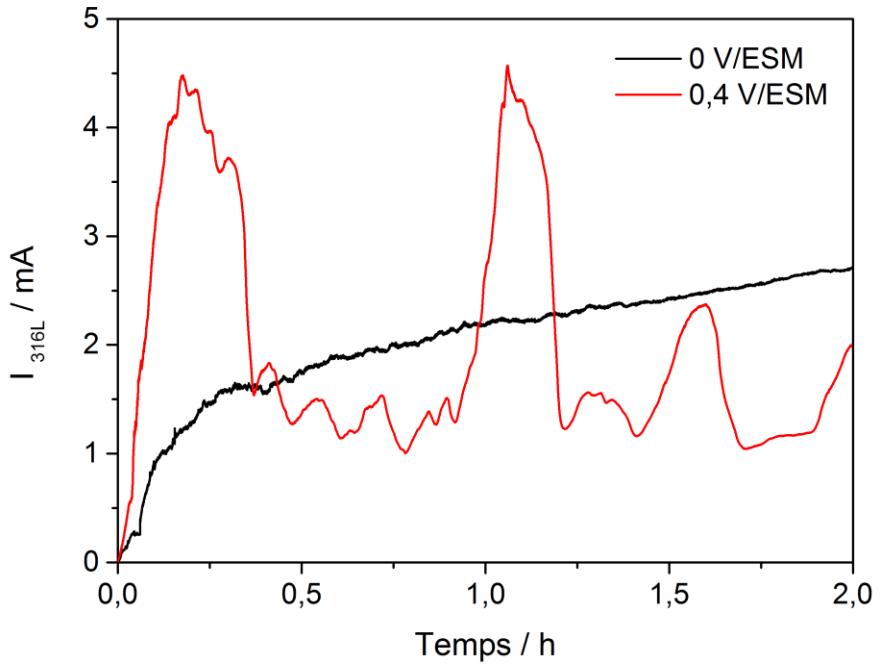

Figure 84 : fluctuations du courant de propagation d'une piqûre unique à 0,4 V/ESM (courbe rouge) et absence de fluctuations à 0 V/ESM (courbe noire). Conditions expérimentales : rayon externe du microcapillaire = 170 µm ; T = 20 °C ; NaCl 3 M (seringue) ; H_2SO_4 0,5 M

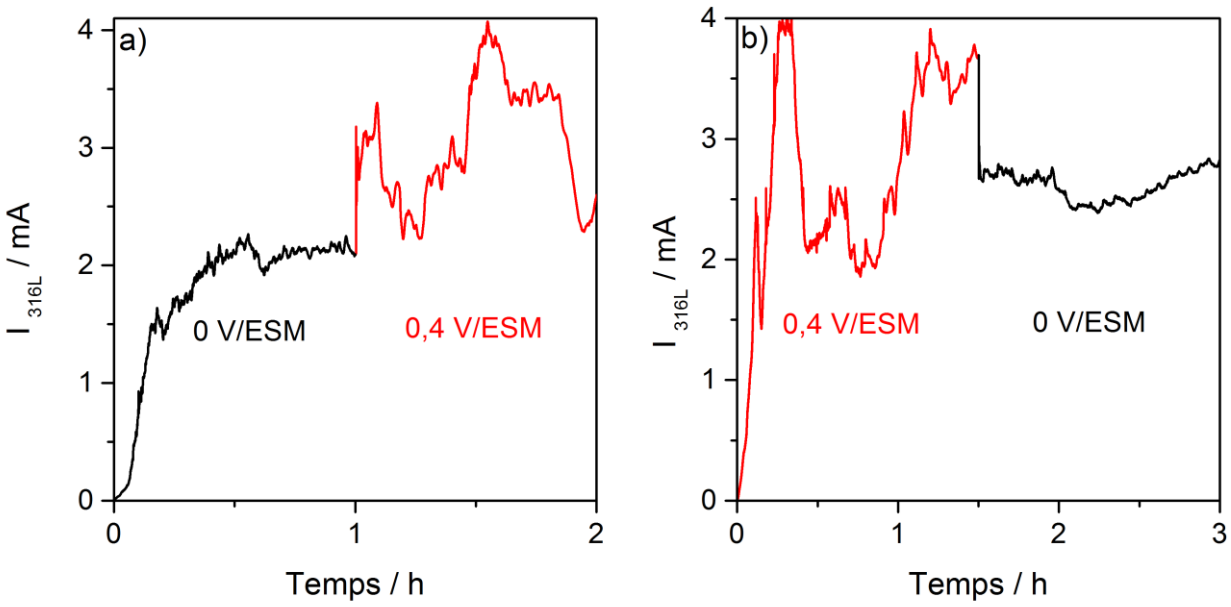

Figure 85 : fluctuations observées à 0,4 V/ESM après ou avant une polarisation à 0 V/ESM. Conditions expérimentales : T = 20 °C ; 3 M NaCl (seringue) ; 0,5 M H_2SO_4

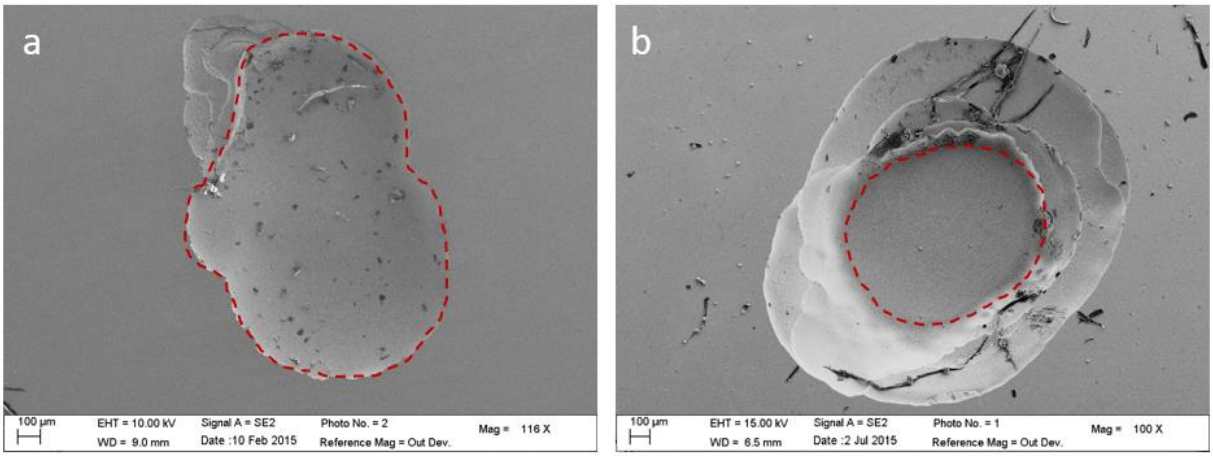

Figure 86 : vues de dessus au microscope électronique des piqûres uniques de la Figure 84 : courbe noire (image a), courbe rouge (image b) avec en ligne pointillé rouge le périmètre de la surface au fond de piqûre.

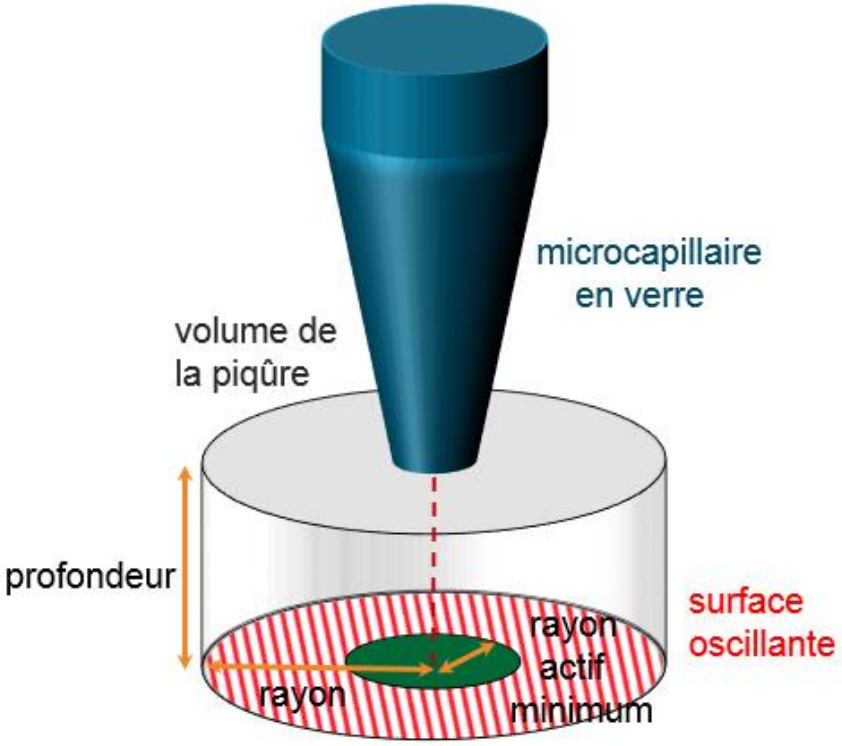

Figure 87 : schéma de la piqûre où des fluctuations sont enregistrées avec la présence en fond de piqûre d'une zone toujours active (disque de rayon « minimum active radius ») et une zone qui oscille entre activité et passivation («oscillating surface »)

Nous associons ces fluctuations au rôle dual du film salin ou solution concentrée qui ne peut être observé qu'à partir d'une certaine épaisseur de film [78, 339] : d'un côté il permet d'entretenir des conditions favorables à la propagation et d'un autre côté il facilite la repassivation.

Les diminutions du courant observées sur les Figure 84 et Figure 85 seraient dues à la repassivation d'une partie de la surface consécutive à un manque d'eau sur la surface de la piqûre. Les cations métalliques issus de la dissolution ont besoin d'eau pour pouvoir s'hydrater et ainsi diffuser du fond de piqûre vers l'extérieur (*cf.* chapitre 3). Toutefois, la quantité d'eau disponible dans le film salin ou solution concentrée est limitée. Lorsque le potentiel appliqué à l'électrode augmente, l'épaisseur du film augmente également en vertu du mécanisme d'autorégulation. A partir d'une certaine épaisseur de film, il n'y a plus assez d'eau accessible en fond de piqûre pour permettre l'hydratation des cations métalliques, ce qui entraîne donc la repassivation de la piqûre et la diminution du courant. Ce type de passivation créée sous le film salin en milieu sulfurique concentré a été étudié pour le fer par Ebersbach *et al.* [340] et pour le nickel par Gilli *et al.* [202] dans les années 1960. Ils ont notamment montré que lorsque le milieu était très concentré, l'eau est remplacé à l'interface par les ions SO_4^{2-} ou HSO_4^-, ce qui a pour conséquence d'entraîner une augmentation du pH dans le film salin. Ainsi, Newman [288] et Beck [341] associent l'apparition des fluctuations du courant pour un potentiel donné à une augmentation du pH dans le film salin à partir d'une certaine épaisseur.

L'augmentation du courant est ensuite consécutive à la reprise de la propagation. Suite à la passivation, le film salin ou solution concentrée se dissout jusqu'à ce que son épaisseur redevienne inférieure à l'épaisseur critique. Alors, les cations métalliques présents en fond de piqûre peuvent de nouveau s'hydrater et la propagation reprend jusqu'à ce que l'épaisseur critique soit de nouveau atteinte où la passivation s'effectue de nouveau. Cela explique les fluctuations observées.

Nous avions également observé que la passivation avait lieu en périphérie de la piqûre, ce qui est cohérent avec la littérature. Effectivement, les fluctuations ont déjà été décrites à fort potentiel dans le cadre de la corrosion par piqûres des aciers 304 et 316 pour des solutions de concentration variant de 0,1 M à 1 M NaCl [85, 288]. Laycock et Newman [85] ainsi que Shu *et al.* [342] ont notamment montré que ces fluctuations ont un caractère dynamique avec une propagation radiale. Le changement d'hydratation et la repassivation s'effectuent donc de proche en proche en fond de piqûre.

4.2.2 Gradient de concentration de cations métalliques dans la piqûre

Comme abordé dans la partie bibliographique (*cf.* chapitre 1), l'atteinte de la saturation avec la précipitation d'un film salin ne serait pas nécessaire pour assurer le maintien de la propagation. Ainsi plusieurs auteurs ont trouvé qu'une concentration en cations métalliques de 40 à 80 % de celle nécessaire à la saturation était suffisante pour permettre la propagation de la piqûre [86, 98, 177, 214-216]. L'objectif de cette partie est de calculer le gradient de concentration en cations métalliques dans la piqûre durant nos expériences et d'en déduire si possible le degré de saturation de la solution.

La croissance du fond de la piqûre étant limitée par la diffusion des cations métalliques du fond vers l'extérieur de la piqûre (*cf.* chapitre 3), la première loi de Fick peut être utilisée pour estimer le gradient de concentration de cations métalliques dans la piqûre $\Delta C_{cations}$. On obtient la relation suivante :

$$\frac{J_{fond}}{zF} = D_{cations}\frac{\Delta C_{cations}}{p} \qquad (4.5)$$

$\Delta C_{cations}$ est de plus égal à la différence entre la concentration des cations en fond de piqûre $C_{cations}$ et celle à l'embouchure $C_{embouchure}$. Pour simplifier les calculs, de nombreux chercheurs [86, 203] ont considéré que $C_{embouchure}$ était nulle. Toutefois, un article récent [343] a montré par simulation par éléments finis qu'une telle hypothèse a pour conséquence de sous-estimer la concentration de cations en fond de piqûre puisque la concentration de cations n'est nulle qu'au-delà de la couche de diffusion et non à l'embouchure de la piqûre. L'hypothèse $C_{embouchure} = 0$ serait possible que pour des piqûres allongées où la profondeur de piqûre est supérieure à 16 fois le rayon, ce qui n'est pas le cas des piqûres obtenues dans cette étude. Nous n'allons donc pas considéré que la concentration de cations à l'embouchure est nulle.

Néanmoins, nous pouvons calculer le gradient de concentration de cations métalliques dans la piqûre. Pour l'application numérique de la relation (4.5), pour H_2SO_4 0,5 M, un potentiel appliqué de 0 V/ESM et une température de 20 °C, les relations du chapitre 3 sont utilisées. La profondeur de piqûre *p* est calculée avec la relation (3.4), et la densité de courant en fond de piqûre J_{fond} avec la relation (3.17). Le Tableau 5 regroupe différentes valeurs de la littérature pour le coefficient de diffusion des cations métalliques dans la piqûre. Dans la suite, nous utilisons la plus petite valeur de $0{,}5.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ (Isaacs [198]) et la plus grande $0{,}92\ 10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ (Woldemedhin [246]) trouvées dans la littérature.

Tableau 5 : coefficient de diffusion utilisé pour la diffusion du cation métallique dans la solution de la piqûre

Matériau	Solution	Coefficient de diffusion	Références
304	1 - 4 M NaCl	$0{,}5\ 10^{-5} cm^2 s^{-1}$	[198]
304	1 M NaCl	$0{,}82\ \ 10^{-5} cm^2 s^{-1}$	[86]
Fe	1 - 6 M HCl	$0{,}6\ \ 10^{-5} cm^2 s^{-1}$ $0{,}85\ \ 10^{-5} cm^2 s^{-1}$	[338]
316L	1 - 8 M LiCl et $FeCl_3$	$0{,}92\ 10^{-5} cm^2 s^{-1}$	[246]

Le gradient de concentration de cations métalliques dans la solution de la piqûre est calculée à la Figure 88a dans les conditions expérimentales suivantes : E_{316L} = 0 V/ESM, T = 20 °C et 0,5 M H_2SO_4. On observe qu'après 15 minutes de propagation un gradient de cations métalliques stationnaire est obtenu. En utilisant la plus faible valeur de coefficient de diffusion, nous trouvons un gradient de concentration stationnaire en cations métalliques de 1,5 M (Figure 88a – courbe rouge). Pour la plus grande valeur de $D_{cations}$ relevée dans le Tableau 5, le gradient vaut 0,8 M (Figure 88a – courbe bleue). Ces deux valeurs sont inférieures à la concentration de saturation de $FeCl_2$ valant 4,2 M à 23 °C [191] et de $FeSO_4$ égale à 1,8 M [192]. Malheureusement, ne connaissant pas la concentration des cations métalliques à l'embouchure de la piqûre, nous ne pouvons pas calculer la valeur de concentration en fond de piqûre, comparer cette valeur à la saturation et conclure sur la présence d'un film salin.

Le courant de propagation moyen (sur 20 expériences) pour 3 M NaCl dans la seringue est représenté sur la Figure 88b. Ce courant n'a pas été utilisé dans le calcul de la concentration de cations (relation 5.2), ce qui rend possible la comparaison entre concentration et courant. On constate que le gradient de concentration de cations stationnaire (Figure 88a) est obtenue approximativement lorsque le courant de propagation stationnaire est aussi atteint. Cela correspond également au moment où en spectroscopie Raman nous avions détectés les complexes Fe – Cl et Cr – Cl.

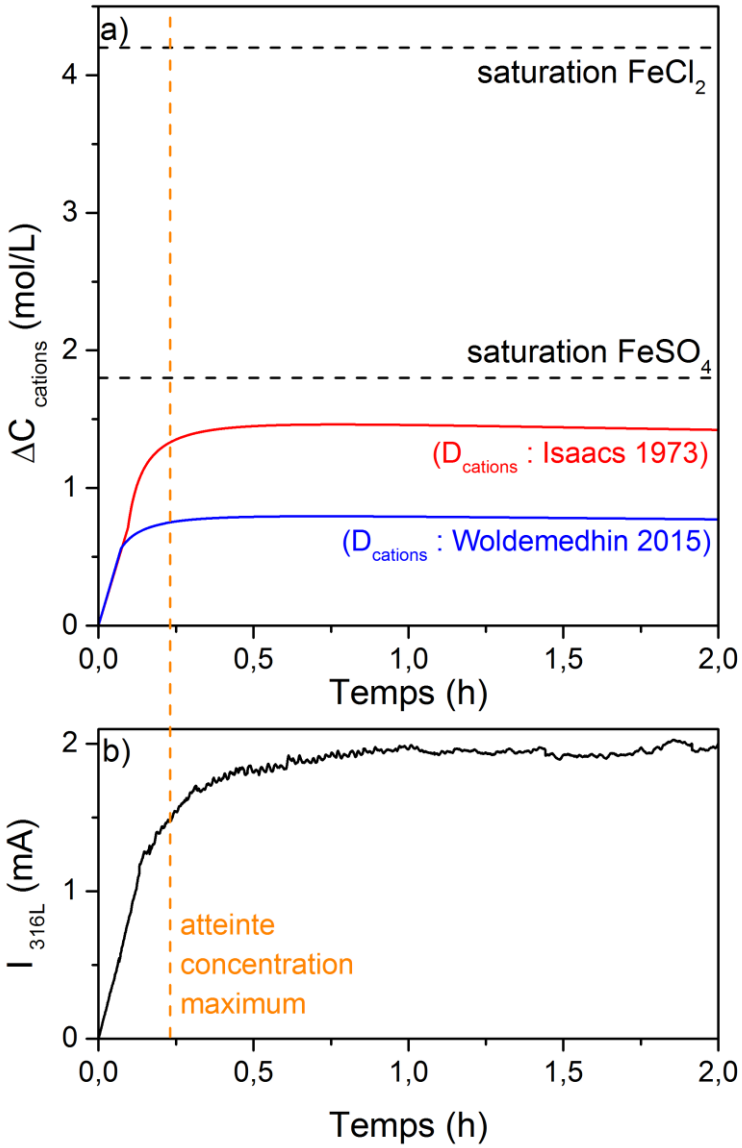

Figure 88 : évolution de la concentration en cations métalliques au fond de piqûre pour un coefficient de diffusion de $0{,}5.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ [198] (a - courbe rouge) et de $0{,}92.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ [246] (a - courbe bleue) et comparaison avec le courant de propagation d'une piqûre unique (b). Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM, T = 20 °C, H_2SO_4 0,5 M

Il n'a pas été possible de conclure quant à la présence d'un film salin anhydre en fond de piqûre. Toutefois, la solution dans la piqûre comprend probablement une forte concentration de complexes, ce qui permet de retrouver certains effets généralement associés à la présence d'un film salin : vitesse de propagation indépendante du potentiel appliqué, morphologie polie du fond de piqûre, dissolution spontanée de la solution concentrée à faible potentiel et passivation consécutive à un manque d'hydratation à fort potentiel.

4.3 Discussion sur la chimie critique présente dans la piqûre

Comme nous venons de le voir, la présence d'une solution concentrée dans la piqûre pilote sa propagation. De plus, cette solution concentrée possède une composition précise, fonction des espèces anioniques présentes en solution, les ions chlorure et les ions sulfate dans nos études. Comme l'a discuté Brossia *et al.* [205], la composition de la solution dans la piqûre est probablement primordiale pour la cinétique de propagation et sa repassivation. Dans un premier temps, l'évolution de la concentration des ions chlorure dans la piqûre pendant sa propagation a été étudiée. Puis l'influence des concentrations des ions chlorure et des ions sulfate sur la cinétique de propagation a été évaluée.

4.3.1 Evolution des ions chlorure dans la piqûre

La concentration d'ions chlorure libres dans la piqûre (c'est-à-dire les ions Cl^- et pas les complexes chlorures, ni les ions adsorbés) a tout d'abord été mesurée en utilisant une sonde Ag/AgCl dans la solution de la piqûre. Puis, la concentration totale d'ions chlorure dans la piqûre (c'est-à-dire Cl^- + complexes constitués de chlorures + ions Cl^- adsorbés) a été calculée en prenant en compte le transport par migration pour maintenir l'électroneutralité dans la piqûre.

4.3.1.1 Mesure *in situ* de la concentration de chlorures libres avec une sonde Ag/AgCl

Une sonde Ag/AgCl est utilisée pour mesurer un potentiel local à une position donnée de la piqûre, puis de ce potentiel nous en avons déduit une concentration d'ions chlorure libres à la position de la sonde comme cela a été expliqué dans le chapitre 2 sur la mise en œuvre expérimentale.

Une piqûre unique est d'abord initiée puis propagée pendant deux heures en utilisant NaCl 3 M dans la seringue et H_2SO_4 0,5 M dans l'électrolyte à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM à l'échantillon. Puis la piqûre est repassivée en ouvrant le circuit. Elle a alors un rayon de 790 µm et une profondeur de 280 µm. L'électrolyte est ensuite remplacé par une solution de H_2SO_4 0,5 M et NaCl 0,4 M au moyen de pompes péristaltiques. Un potentiel de 0 V/ESM est de nouveau appliqué. La sonde Ag/AgCl est ensuite placée au centre de l'embouchure de la piqûre pour mesurer la concentration d'ions chlorure (Figure 89). Durant les 24 premières minutes, lorsque la piqûre est repassivée, une concentration de Cl^- de 400 mM, correspondant à celle de l'électrolyte extérieur est mesurée à l'embouchure de la piqûre. Puis après 24 minutes, la piqûre unique se réamorce comme cela est visible avec l'augmentation du courant. La concentration de chlorures mesurée à l'embouchure diminue simultanément jusqu'à atteindre, après 15 minutes de propagation, la valeur de 5 mM tandis que le courant enregistré continue d'augmenter du fait de l'augmentation importante du rayon de piqûre suite au réamorçage (*cf.* chapitre 5 pour l'étude du réamorçage de la piqûre). Cette diminution de la concentration de chlorures libres à l'embouchure indique que les ions chlorure sont consommés dans la solution de la piqûre au début de la propagation. Ensuite, pendant la phase de propagation, la sonde

Ag/AgCl a été baissée dans la solution de la piqûre pour mesurer la concentration de chlorures à différentes distances de l'embouchure (Figure 90). On constate une diminution de la concentration en ions Cl^- libres lorsque l'on se rapproche du fond de piqûre, ce qui est cohérent avec une consommation linéaire de chlorures dans la piqûre et une plus faible accessibilité des chlorures libres en fond de piqûre.

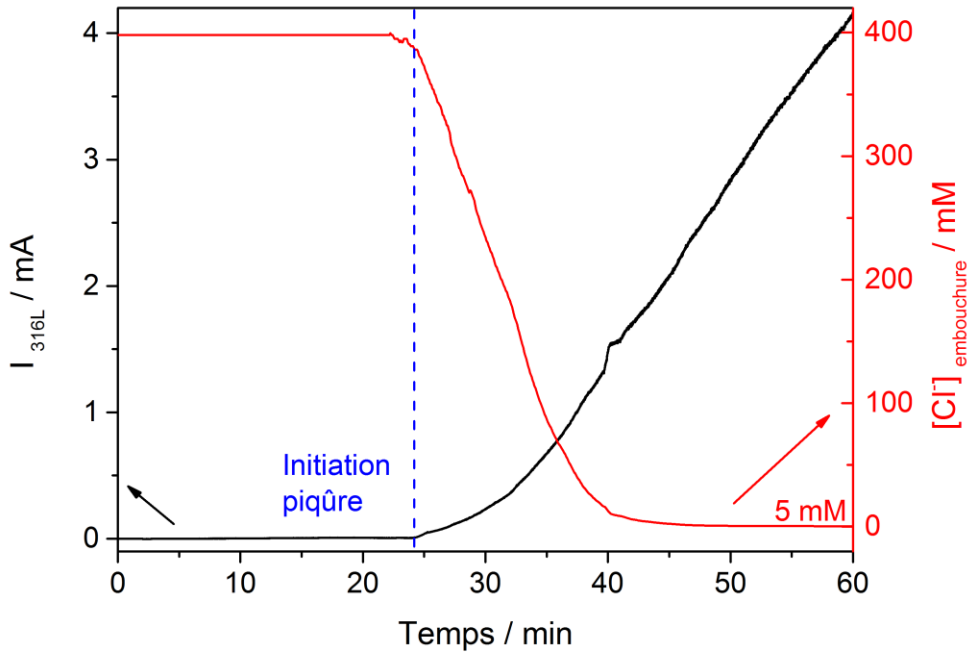

Figure 89 : comparaison du courant de corrosion avec la mesure de la concentration de Cl^- à l'embouchure de la piqûre à l'aide d'une sonde Ag/AgCl durant les premiers instants de réamorçage d'une piqûre unique après une première phase de propagation de 2 heures. Conditions expérimentales : H_2SO_4 0,5 M + NaCl 0,4 M ; T = 20 °C ; E_{316L} = 0 V/ESM.

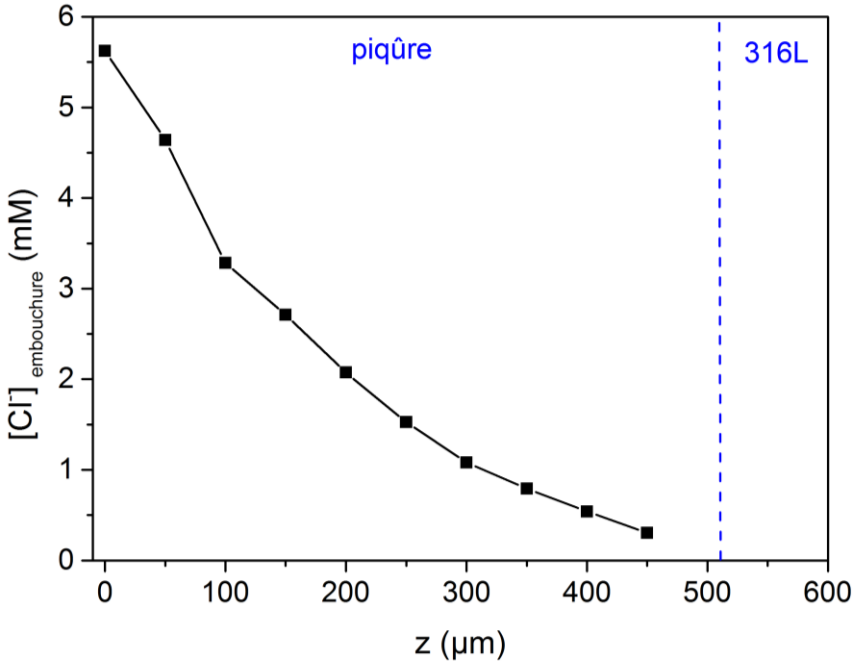

Figure 90 : mesure de [Cl^-] à différentes distances z de l'embouchure d'une piqûre unique active de 1 mm de rayon et 510 µm de profondeur avec un électrolyte extérieur H_2SO_4 0,5 M + NaCl 400 mM à 20 °C et en imposant 0 V/ESM

4.3.1.2 Calcul d'une concentration moyenne de chlorures sous forme libre et complexée dans la piqûre

La concentration d'ions chlorure sous forme Cl^- libre, Cl^- présent dans des complexes et Cl^- adsorbé peut être calculée en prenant en compte le maintien de l'électroneutralité dans la piqûre par migration. Pour ce calcul, nous allons réutiliser la configuration précédente pour la sonde Ag/AgCl où une piqûre unique repassivée a été réamorcée dans une solution H_2SO_4 0,5 M + NaCl 0,4 M. Il sera vu plus loin que cette concentration de 0,4 M d'ions chlorure a été choisie car c'est la concentration nécessaire minimum pour réamorcer la piqûre (*cf.* Figure 108). De plus, nous évitons de calculer la concentration d'ions chlorure dans la piqûre dans le cas où le microcapillaire est présent car il introduit un flux convectif qui serait à prendre en compte dans le calcul de la concentration d'ions chlorure. Au début de la propagation, suite à la dissolution du métal, de nombreux cations métalliques chargés positivement sont présents dans la piqûre. Pour maintenir l'électroneutralité, les anions majoritaires présents dans l'électrolyte se déplacent donc dans la solution de la piqûre [180, 181]. Ce maintien de l'électroneutralité pour une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl à pH = 0,25 dépend de la nature des ions sulfate en solution. Pour un pH de 0,25, la thermodynamique prédit que les sulfates sont uniquement sous la forme HSO_4^- [127]. Avec cette hypothèse, le maintien de l'électroneutralité peut s'écrire en tout point de la piqûre en considérant la même mobilité pour les ions Cl^- que pour les ions HSO_4^- :

$$z * n_{cations} = 1 * n_{Cl^-} + 1 * n_{HSO_4^-} \quad (4.6)$$

Avec z : le nombre d'oxydation moyen de l'acier 316L qui est égal à 2,2 [198] $n_{cations}$, n_{Cl^-} et n_{HSO4^-} : les nombres de moles de cations métalliques dans le volume de la piqûre provenant de la dissolution du métal, le nombre de moles d'ions Cl^- attirés pour compenser la charge, et le nombre de moles de HSO_4^- attirés.

Si la migration des anions s'effectue dans les proportions stœchiométriques, c'est-à-dire en considérant une même mobilité pour les ions Cl^- et les ions HSO_4^-, alors pour 0,4 M d'ions Cl^- et 0,5 M d'ions HSO_4^- :

$$n_{Cl^-} = \frac{4}{5} * n_{HSO_4^-} \quad (4.7)$$

En remplaçant la relation (4.7) dans la relation (4.6), on détermine le nombre de moles de chlorures présents dans la solution de la piqûre pour assurer l'électroneutralité :

$$n_{Cl^-} = \frac{4z}{9} * n_{cations} \quad (4.8)$$

La concentration totale d'ions Cl^- dans la piqûre est alors la somme de la concentration initiale de la solution (qui ne peut pas servir à maintenir l'électroneutralité suite à l'arrivée des cations métalliques car elle compense déjà la charge des cations Na^+ présents initialement dans la piqûre) et du nombre de moles arrivant divisé par le volume de la piqûre :

$$[Cl^-] = 0{,}4 + \frac{n_{Cl^-}}{V_p} \quad (4.9)$$

En remplaçant l'expression (4.8) dans la relation (4.9) :

$$[Cl^-] = 0{,}4 + \frac{4z}{9} * \frac{n_{cations}}{V_p} \quad (4.10)$$

En reconnaissant la concentration de cations dans la piqûre, la relation (4.11) permet de calculer la concentration en chlorures dans la piqûre lorsque 0,4 M de NaCl est présent dans la piqûre avant le réamorçage :

$$[Cl^-] = 0{,}4 + \frac{4z}{9} * C_{cations} \quad (4.11)$$

Pour l'application numérique de la relation (4.11), il faut connaître la concentration en cations métalliques dans la piqûre. D'après l'utilisation de la loi de Fick à la Figure 88, nous savons que dans la piqûre il y a un gradient de concentration de cations métalliques compris entre 0,8 M et 1,5 M. A défaut de pouvoir calculer la concentration de cations $C_{cations}$ dans la piqûre, nous pouvons l'encadrer avec

une valeur basse lorsque $C_{embouchure} = 0$ et une valeur haute lorsque le fond de piqûre est à saturation. Pour un acier inoxydable en milieu sulfate – chlorure, nous prenons une concentration de saturation de 2,8 M comme discuté par Pistorius dans sa thèse [127]. Dans ces conditions, la concentration moyenne de cations métalliques dans la piqûre est comprise entre 0,4 M et 2,4 M. On peut ensuite calculer la concentration moyenne de chlorures dans la piqûre avec la relation (4.11). Les résultats sont représentés à la Figure 91.

Tout d'abord, nous remarquons que la concentration des chlorures augmente lorsque le courant de propagation augmente. Puis elle devient constante lorsque le courant est lui aussi stationnaire. A l'état stationnaire, pour la plus faible valeur de concentration moyenne de cations (0,4 M), la concentration de Cl^- correspondante est de 0,8 M (Figure 91 – courbe bleue) tandis que pour la plus grande valeur de concentration moyenne de cations (2,4 M), la concentration moyenne de Cl^- vaut 2,8 M (Figure 91 – courbe rouge). D'après les calculs, la concentration moyenne totale de chlorures dans la piqûre est donc comprise entre 0,8 M et 2,8 M en phase de propagation. Ce calcul repose sur la thermodynamique qui a prédit que les ions sulfate sont sous la forme HSO_4^-. Toutefois, étant donné que le spectre Raman de la solution possédait la même intensité pour les deux bandes de HSO_4^- et SO_4^{2-}, on pourrait s'interroger sur la validité de cette prédiction thermodynamique (bien que l'intensité Raman ne soit pas proportionnelle à la concentration). En refaisant le calcul avec SO_4^{2-} au lieu de HSO_4^-, on trouve que la concentration d'ions chlorure est comprise entre 0,7 M et 1,9 M. Pour la suite, nous conserverons l'intervalle (0,8 M – 2,8 M) déterminé avec HSO_4^-.

Etant donné que la concentration de l'électrolyte initiale est de 0,4 M, un enrichissement en chlorures a donc lieu dans la piqûre durant la propagation. Cet enrichissement en chlorures dans la piqûre a été déterminé expérimentalement par Mankowski et Szklarska-Smialowska en 1975 [185]. Ils ont mesuré une concentration de chlorures d'environ 2 M pour un diamètre de piqûre supérieur à 1,6 mm (ce qui correspond à 2 heures de propagation dans nos expériences) après avoir congelé l'électrolyte dans la piqûre puis oxydé les ions chlorure en chlores puis déterminé la concentration de chlore par colorimétrie suivant la méthode de Marczenko et Choluj-Lenarczyk [186]. Une telle méthode expérimentale a permis de mesurer tous les ions chlorure présents dans la piqûre, y compris ceux qui forment des complexes et qui s'adsorbent à la surface, à la différence des mesures que nous avons effectué au paragraphe précédent avec la sonde Ag/AgCl. Cette mesure expérimentale de 2 M de la littérature est comparable de l'intervalle de valeurs (0,8 M – 2,8 M) que nous avons calculé.

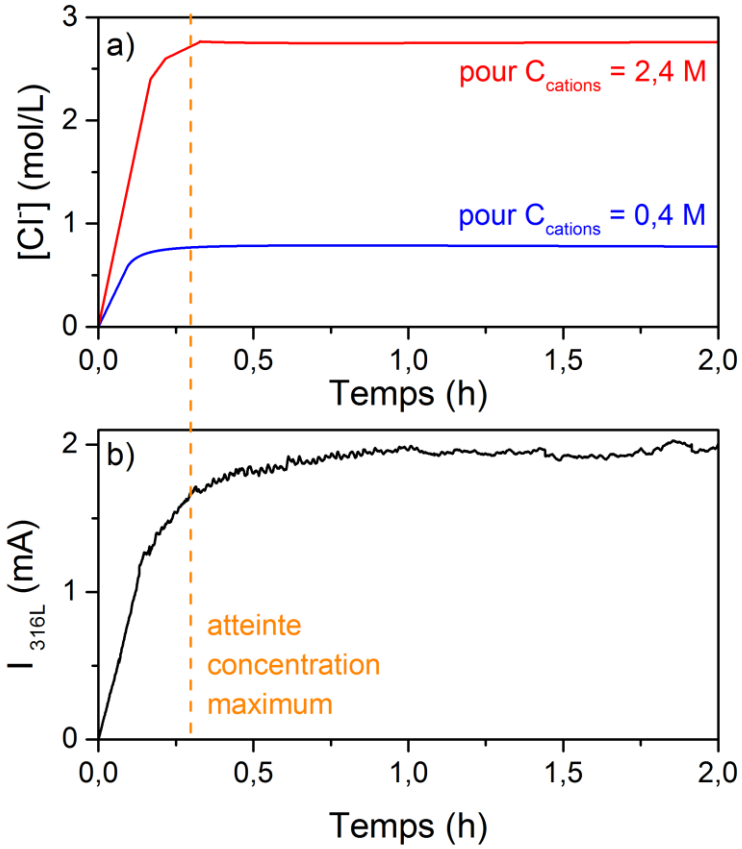

Figure 91 : évolution de la concentration en chlorures dans la piqûre pour une concentration moyenne de cations métalliques de 0,4 M (a - courbe bleue) et de 2,4 M (a - courbe rouge) et comparaison avec le courant de propagation d'une piqûre unique (b). Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM, T = 20 °C, H_2SO_4 0,5 M + NaCl 0,4 M

4.3.2 Influence des anions chlorure ou sulfate sur la cinétique de propagation

L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence de la concentration des ions chlorure et des ions sulfate sur la vitesse de propagation du fond de piqûre. Différentes expériences ont donc été réalisées en modifiant la concentration de sulfates dans la seringue et l'électrolyte (Figure 92a) ou en modifiant la concentration de chlorures dans la seringue (Figure 92b).

La Figure 92a indique que la profondeur de piqûre diminue sensiblement lorsque la concentration de sulfates augmente : diminution de 15 % de la profondeur lorsque la concentration en sulfates passe de 0,5 M à 1,25 M. Cette diminution peut s'expliquer par la modification de composition chimique de la solution en fond de piqûre. Une augmentation de la concentration en ions sulfate augmente le rapport de concentration sulfates / chlorures dans la solution, ce qui diminue la solubilité des

complexes présent en fond de piqûre comme l'évoque Pistorius [127, 193] à partir des données de solubilité de Silcock [344], et donc diminue la concentration des cations métalliques en fond de piqûre. Par conséquent, la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur (processus pilotant la vitesse de propagation de la piqûre) serait plus faible (*cf.* chapitre 3 et partie 4.1). Ce processus expliquerait des profondeurs mesurées plus faibles aux fortes concentrations de sulfates.

La Figure 92b montre que suite à une variation de chlorures entre 1,2 M et 3 M la profondeur de piqûre après 2 heures de propagation reste constante à environ 275 µm. Ce résultat indique qu'une augmentation de la concentration d'ions chlorure dans la piqûre n'augmente pas la vitesse de propagation du fond de piqûre. En raisonnant de la même manière que pour les sulfates, une augmentation de la concentration de Cl^- au fond de piqûre entraîne une modification du rapport sulfates / chlorures et donc un changement de solubilité du fond de piqûre. L'augmentation de Cl^- augmenterait la solubilité du fond de piqûre, la concentration en cations métalliques en fond de piqûre et finalement la profondeur mesurée. Ce résultat n'est pas en accord avec nos résultats. Pour justifier le désaccord expérimental avec la théorie proposée, il peut être avancé qu'une modification de la concentration de chlorures entre 1,2 M et 3 M ne modifie pas énormément la solubilité des complexes car une concentration de 1,2 M en chlorures est déjà suffisamment élevée pour atteindre une composition de la solution concentrée en fond de piqûre élevée en chlorures. Augmenter la concentration en chlorures jusqu'à 3M aurait donc un effet négligeable sur la composition chimique de la solution concentrée.

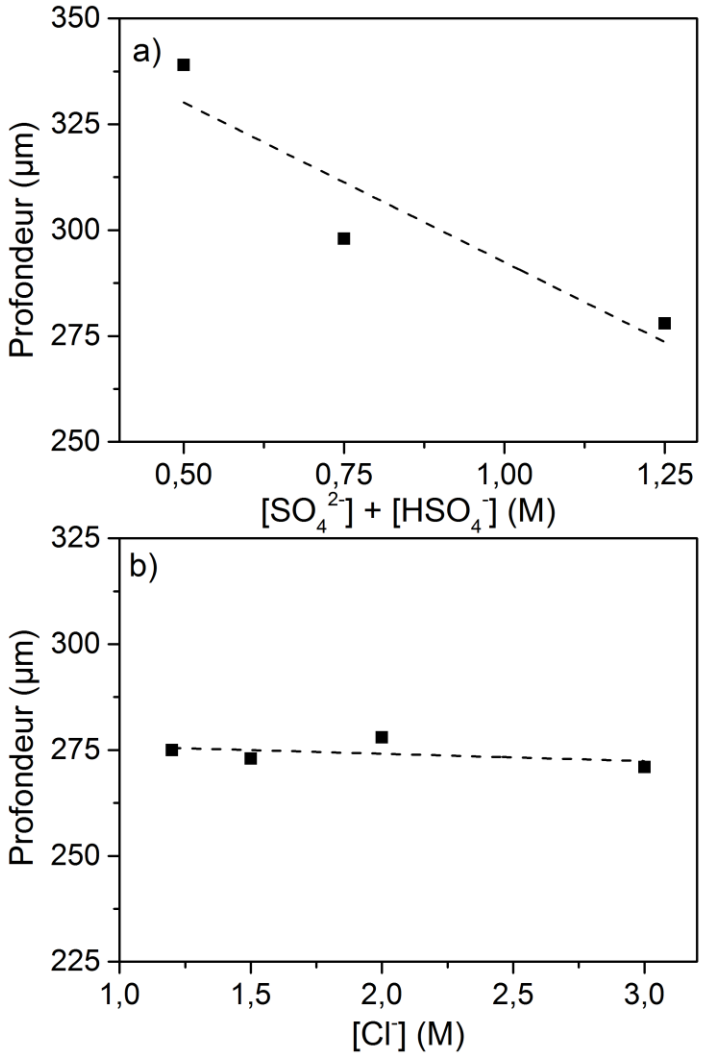

Figure 92 : mesures de la profondeur de la piqûre unique pour différentes concentrations de sulfates après 3 heures de propagation à 0 V/ESM avec 3 M NaCl à 20 °C (a) et pour différentes concentrations de NaCl après 2 h de propagation à 0 V/ESM dans 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C (b).

Les anions majoritaires dans la piqûre ont été étudiés. Par le calcul, la concentration totale de chlorures dans la piqûre durant la propagation a été estimée entre 0,8 M et 2,8 M, ce qui correspond à un enrichissement en chlorures dans la piqûre par rapport à la solution. Une mesure expérimentale au moyen d'une sonde Ag/AgCl a ensuite permis de caractériser uniquement les ions chlorure libre en solution et non les chlorures présents dans les complexes ou sur la surface. Il a été observé que la concentration de chlorures libres diminue au début de la propagation pour atteindre une valeur quasiment nulle dans l'ensemble de la solution concentrée présente dans la piqûre, ce qui indique que les chlorures présents dans la piqûre sont consommés dans la complexation pour former la solution concentrée ou lors de l'adsorption sur la surface active pour maintenir la

propagation. Dans un second temps, il a été vu que la concentration des ions sulfate dans le bain ont une légère influence sur la cinétique de propagation du fond de piqûre, ce qui semble indiquer que la propagation est probablement dépendante de la composition de la solution concentrée à travers son influence sur la solubilité des complexes formés.

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la détermination de la composition chimique de la solution dans la piqûre durant la propagation et nous avons schématisé l'ensemble de nos conclusions sur la Figure 93.

Dans un premier temps, nous avons analysé, à l'aide de la spectroscopie Raman, les produits de corrosion présents dans la piqûre en phase de propagation. Un changement dans la répartition des ions sulfate entre SO_4^{2-} et HSO_4^- au début de la propagation indique, après analyse thermodynamique et étude bibliographique, que les cations hydratés $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ ainsi que les complexes Fe – sulfate et Ni – sulfate se forment dans la piqûre. Puis lorsque le courant de propagation a presque atteint un état stationnaire, des complexes Fe – Cl et Cr – Cl se forment à leur tour : $FeCl_6^{3-}$, $[FeCl_5H_2O]^{2-}$, $CrCl_3.6H_2O$, $[Cr_2Cl_9]^{3-}$ et/ou $[CrCl_2(H_2O)_4]^+$. Toutefois, l'étude Raman n'a pas permis de déterminer si un film salin cristallisé est présent au fond de la piqûre puisqu'il n'a été possible d'observer que la surface de la solution concentrée à l'intérieur de la piqûre.

En utilisant la loi de Fick pour la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur, le gradient de concentration de cations métalliques dans la piqûre a été calculé dans l'intervalle 0,8 M – 1,5 M. Malheureusement ce gradient n'a ensuite pu être utilisé pour remonter à la concentration en fond de piqûre. Il n'a donc pas été possible de conclure sur la présence d'un film salin. Néanmoins, une solution concentrée est présente dans la piqûre et certains effets associés à une telle solution ont été observés : vitesse de propagation indépendante du potentiel appliqué, morphologie polie du fond de piqûre, dissolution spontanée de la solution concentrée à faible potentiel et passivation consécutive à un manque d'hydratation à fort potentiel.

Enfin, les anions majoritaires présents dans la solution de la piqûre ont été analysés. La concentration de chlorures totale dans la piqûre a été calculée entre 0,8 et 2,8 M, ce qui est cohérent avec la littérature et indique un enrichissement en chlorures dans la solution de la piqûre. L'utilisation dans la piqûre d'une sonde Ag/AgCl a permis de mesurer les ions chlorure sous forme libre. Cette concentration de chlorures libres est pratiquement nulle en phase de propagation, ce qui indique que les ions chlorure sont consommés dans la piqûre, probablement par la formation de chlorures métalliques ou l'adsorption sur la surface active. Enfin, nous avons déterminé que les ions chlorure

n’ont pas d’effet majeur sur la vitesse de propagation du fond de piqûre, au contraire des ions sulfate où une légère influence a été observée.

Cette étude de la chimie dans la piqûre complète la compréhension du mécanisme de propagation. La cinétique de propagation du fond de la piqûre est limitée par la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l’extérieur, probablement due à la présence dans la piqûre d’une solution concentrée composée de complexes Fe – Cl et Cr –Cl ainsi que de cations hydratés ou des complexes de sulfates et qui possède certains effets du film salin. Toutefois, la repassivation de la piqûre ne doit vraisemblablement pas être analysée à partir de la solution concentrée mais en travaillant sur le maintien d’une concentration critique de chlorures. C’est ce qui sera fait au chapitre suivant.

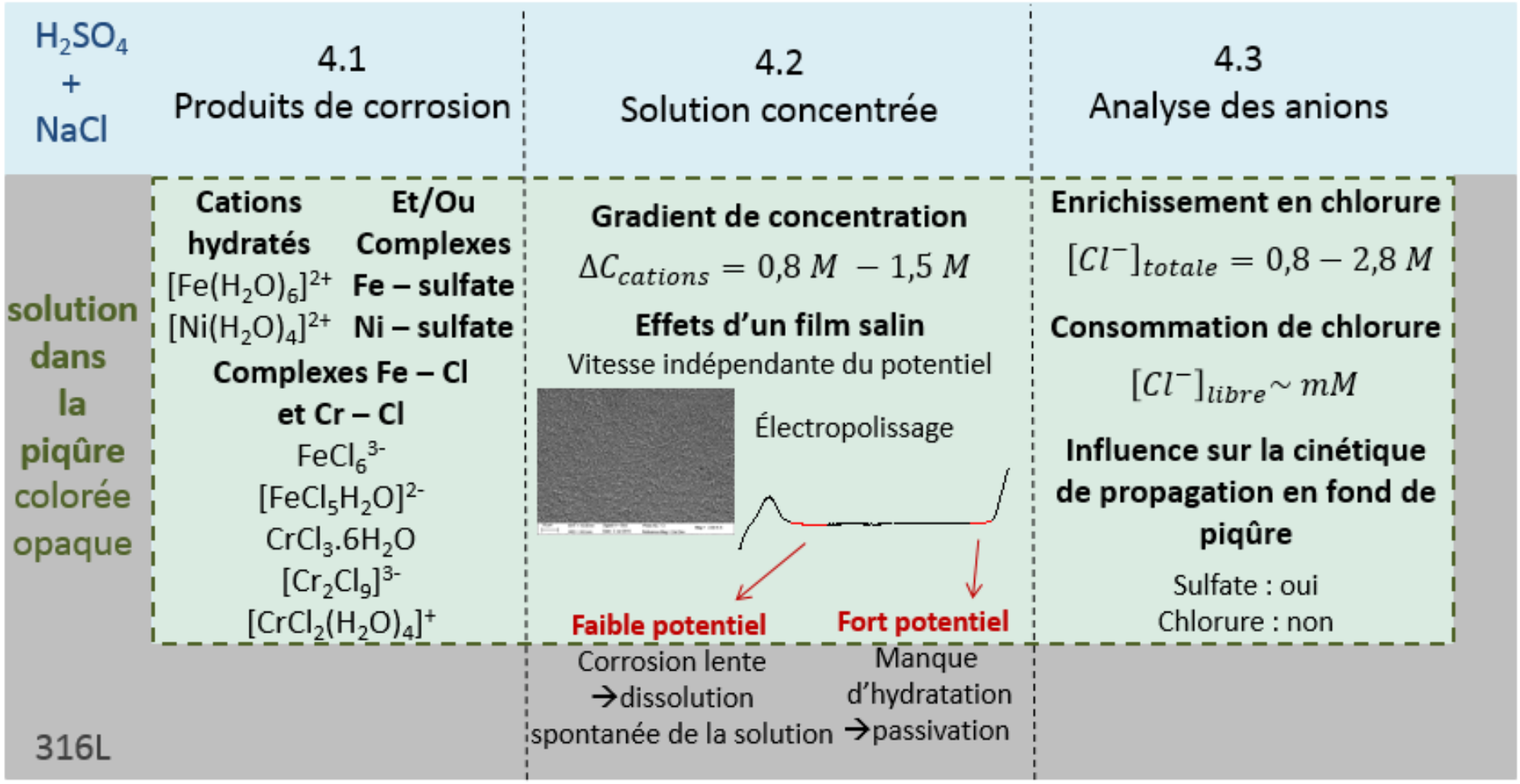

Figure 93 : récapitulatif des conclusions sur la chimie locale dans une piqûre unique qui se propage sur un acier 316L en milieu H_2SO_4 - NaCl

Chapitre 5 : caractérisation des différents états d'une piqûre

La corrosion par piqûres est composée de trois étapes distinctes comme cela a été défini dans le chapitre bibliographique (*cf.* chapitre 1), à savoir l'initiation, la propagation et la repassivation. Le but de ce chapitre est d'étudier les transitions entre ces trois étapes. Le passage de la phase de propagation à celle de repassivation nous renseigne sur la stabilité de la propagation. Puis l'analyse du réamorçage de la piqûre après une repassivation peut aider à comprendre si les dégâts dus à la corrosion par piqûres sont, ou non, cumulatifs. Dans ce qui suit, nous allons maintenant nous intéresser à l'influence de la concentration en ions chlorure de l'électrolyte puisque, comme cela a été souligné dans le chapitre bibliographique, les potentiels de piqûration et de repassivation prêtent à débat. L'utilité du potentiel de piqûration E_{piq} (pour l'analyse de la transition initiation - propagation) a été remise en question avec la mise en évidence des piqûres métastables pour des potentiels inférieurs à E_{piq} [68, 70]. Le potentiel de repassivation E_{rep} est aussi discuté puisqu'il a été introduit en 1963 comme une grandeur pseudo-thermodynamique pour des matériaux purs [242] et sa détermination électrochimique pour des alliages est aléatoire [244]. La Figure 94 résume les transitions qui vont être analysées ainsi que la compréhension de l'effet des ions chlorure, notamment en phase de propagation où nous avons d'abord un enrichissement en chlorure dans la solution de la piqûre avant d'observer une consommation de ces ions comme cela a été montré au chapitre précédent (*cf.* chapitre 4).

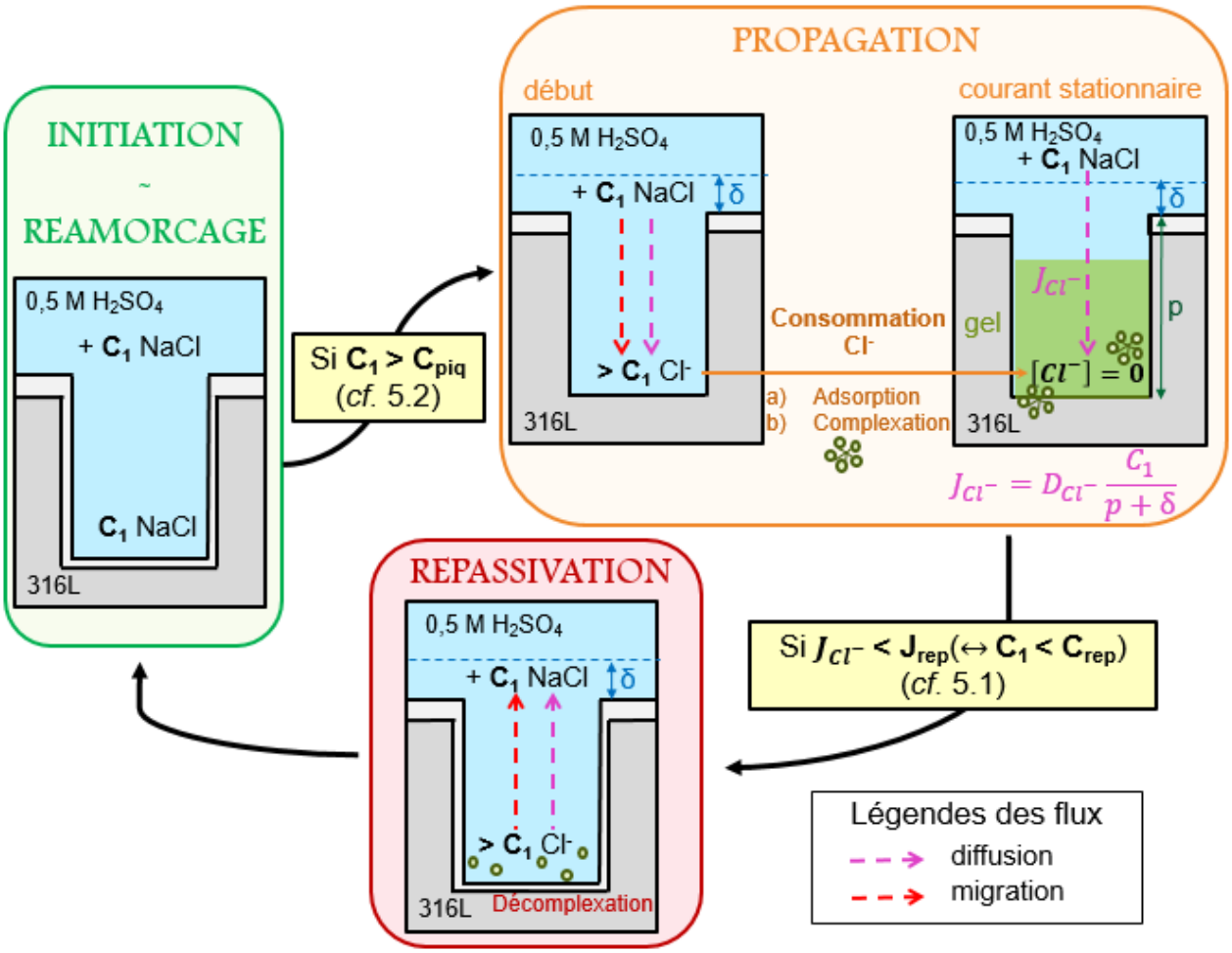

Figure 94 : schéma des trois étapes de la corrosion par piqûres abordées selon le rôle des ions Cl- avec la définition de la concentration de piqûration (C_{piq}) et de la densité de repassivation (J_{rep}) ou concentration de repassivation (C_{rep})

5.1 Caractérisation de la transition propagation – repassivation

Intéressons-nous tout d'abord à la transition entre la propagation et la repassivation de la piqûre. Pour cela, une série d'une centaine d'expériences a été réalisée dans différentes conditions expérimentales en vue de déterminer la concentration en chlorure qu'il est nécessaire de maintenir dans l'électrolyte pour conserver la propagation. Tout d'abord, les résultats de ces expériences seront présentés. Puis, à l'aide d'un travail théorique, nous conclurons sur le rôle de cet apport de chlorure.

5.1.1 Concentration de repassivation

La Figure 95 présente deux expériences différentes pour lesquelles une piqûre unique est propagée sur l'acier 316L pendant deux heures sous microcapillaire en utilisant 3 M NaCl dans la seringue et une solution H_2SO_4 à 0,5 M. La température de l'électrolyte est maintenue à 20 °C et un potentiel de 0 V/ESM est appliqué à l'électrode. En accord avec nos précédents résultats, les deux piqûres uniques réalisées lors d'expériences indépendantes sont identiques après deux heures de propagation sous microcapillaire (confirmé par un courant de propagation comparable durant ses deux premières heures). La piqûre unique a un rayon de 790 µm et une profondeur de 280 µm. Après deux heures de propagation (Figure 95 – ligne pointillée bleue), le microcapillaire est retiré. Vingt minutes avant ce retrait, la solution électrolytique dans la cellule (*i.e.* en dehors de la piqûre) est changée pour passer d'une solution de 0,5 M H_2SO_4 à une solution de 0,5 M H_2SO_4 + C_1 NaCl (c'est-à-dire que l'on a introduit une quantité contrôlée d'ions chlorure dans la solution). La concentration C_1 en chlorure du nouvel électrolyte en dehors de la piqûre est calculée avec la formule (2.1) et vérifiée expérimentalement en dosant les ions Cl^- par un dosage avec des ions Ag^+ (*cf*. chapitre 2). Pour l'une des 2 expériences réalisées (Figure 95 – courbe noire), la concentration C_1 est choisie à 190 mM. Le courant mesuré chute alors jusqu'à 5 µA, signifiant la repassivation de la piqûre unique. A la fin de cette expérience (soit après 4 heures), le rayon de la piqûre est mesuré à 800 µm et la profondeur à 300 µm, soit des valeurs sensiblement identiques à celles déterminées après 2 heures de propagation avant le retrait du microcapillaire, ce qui confirme bien la repassivation de la piqûre avec C_1 = 190 mM. Pour la seconde expérience (Figure 95 – courbe rouge), la concentration C_1 est choisie à 210 mM. Le courant de propagation augmente alors brusquement lors du retrait du microcapillaire du fait de l'inertie de la piqûre (*cf.* chapitre 3 - [95]), puis diminue jusqu'à se stabiliser à environ 1,6 mA avant trois heures de propagation. Ce courant non nul de propagation indique que la propagation de la piqûre est maintenue. Après deux heures de propagation après le retrait du microcapillaire (c'est-à-dire après quatre heures de propagation au total), la piqûre est caractérisée par microscopie optique. Un rayon de 1020 µm et une profondeur de 375 µm sont alors déterminés, ce qui est supérieur aux paramètres après deux heures sous microcapillaire et confirme bien que la propagation a continué après le retrait du microcapillaire. Le résultat important de la Figure 95 est que le maintien de la propagation de la piqûre après le retrait du microcapillaire dépend de la concentration d'ions Cl^- de la solution. On peut alors définir la **concentration de repassivation** (C_{rep}), comme la concentration en ions chlorure minimale qu'il faut dans l'électrolyte à l'extérieur de la piqûre pour maintenir la propagation de la piqûre unique et donc empêcher sa repassivation. D'après cette définition, après deux heures de propagation sous microcapillaire, la concentration de repassivation est donc comprise entre 190 mM et 210 mM d'après la Figure 95.

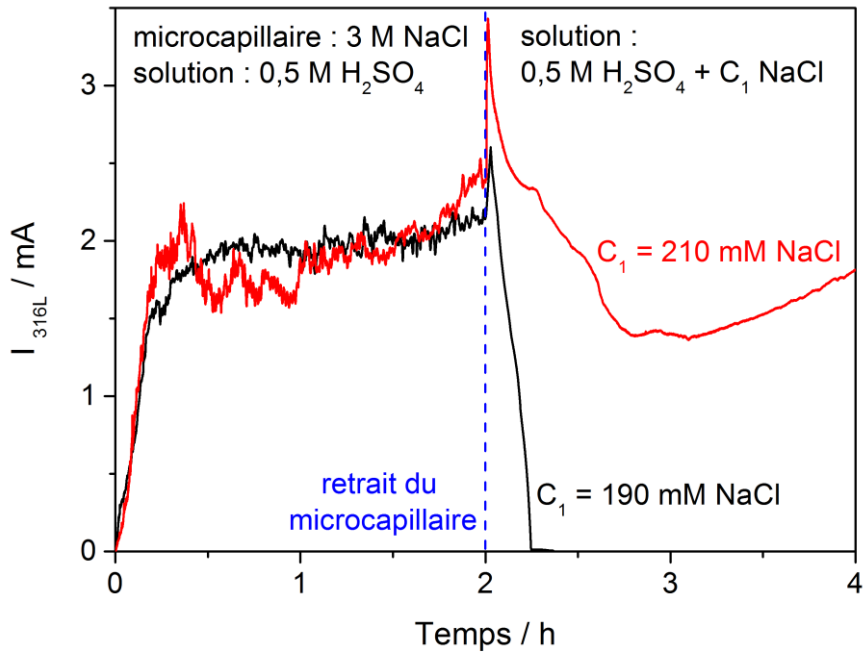

Figure 95 : propagation d'une piqûre unique pendant 2 heures sous microcapillaire avec 3 M NaCl (seringue) et 0,5 M H_2SO_4 (solution) puis retrait du microcapillaire à 2 heures et maintien de la propagation pour une expérience dans 0,5 M H_2SO_4 + 210 mM NaCl (courbe rouge) et arrêt de la propagation pour une expérience dans 0,5 M H_2SO_4 + 190 mM NaCl (courbe noire) ; paramètres expérimentaux : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C

La Figure 96 présente les évolutions des paramètres géométriques de la piqûre suite à une propagation en plein bain consécutive au retrait du microcapillaire après deux heures de propagation (ronds bleus) par rapport aux paramètres géométriques d'une piqûre propagée uniquement sous microcapillaire (carrés noirs). Nous observons que l'étape de propagation en plein bain dans 0,5 M H_2SO_4 + 210 mM NaCl a pour effet d'augmenter le rayon de la piqûre (Figure 96a) tandis que la profondeur de piqûre reste identique à ce qui est observée lors de la propagation d'une piqûre en utilisant 3 M NaCl dans le microcapillaire (Figure 96b). Cela confirme les résultats des chapitres précédents où nous avions observé que le rayon de la piqûre est très sensible à la composition de la solution alors que la présence d'une solution concentrée dans la piqûre rend la vitesse de propagation en profondeur de la piqûre moins dépendante de la concentration en chlorure de l'électrolyte.

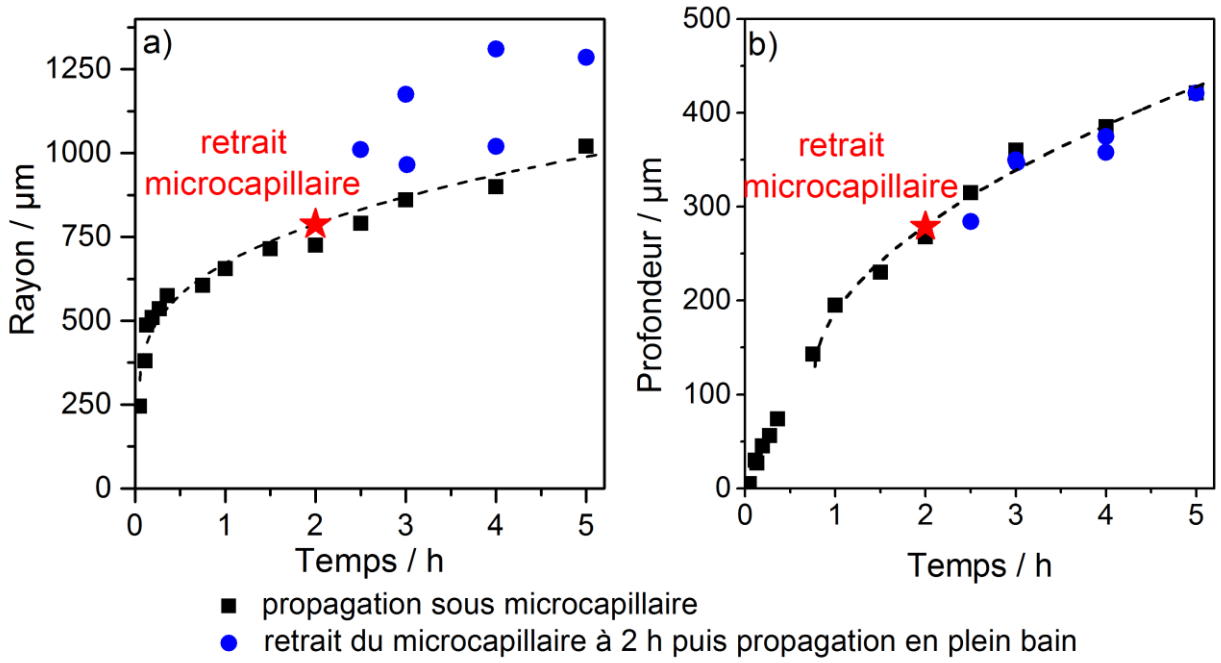

Figure 96 : effet du maintien de la propagation en plein bain sur le rayon (a) et la profondeur de piqûre (b) lorsque le microcapillaire est retiré à 2 heures de propagation ; paramètres expérimentaux : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) puis 210 mM NaCl (solution) – 0,5 M H_2SO_4

Dans ce qui suit, nous allons étudier la reproductibilité de la mesure de concentration de repassivation. Après deux heures de propagation sous microcapillaire, 24 expériences indépendantes sont réalisées pour six concentrations C_1 différentes de chlorure dans la solution (Tableau 6). Pour six expériences en dessous de C_1 = 190 mM NaCl, la piqûre s'est toujours repassivée après le retrait du microcapillaire. Pour quatre expériences avec C_1 = 250 mM NaCl, on remarque que la piqûre s'est toujours propagée après le retrait du microcapillaire. Entre 190 mM et 250 mM, deux concentrations ont été testées (200 mM et 210 mM) et le comportement est plus nuancé. Pour cinq expériences effectuées avec C_1 = 200 mM NaCl, 60 % des piqûres ont repassivées alors que pour 9 expériences à 210 mM NaCl, 22 % des piqûres ont repassivées. Ainsi, lorsque la concentration en Cl^- de l'électrolyte approche la concentration de repassivation, le pourcentage de piqûre repassivée diminue (parallèlement le pourcentage de piqûre qui se propage augmente). Après deux heures de propagation sous microcapillaire, on peut donc définir la concentration de repassivation à 210 mM avec une incertitude de 25 mM.

Une analyse statistique similaire est également effectuée après cinq heures de propagation sous microcapillaire en réalisant 18 expériences indépendantes (Tableau 7). En dessous de C_1 = 333 mM NaCl, la piqûre unique se repassive pour 13 expériences après le retrait du microcapillaire alors qu'au-dessus de C_1 = 375 mM NaCl, la piqûre unique se propage pour 5 expériences. Cela confirme l'existence d'une concentration de repassivation reproductible d'une expérience à l'autre. Après cinq heures de propagation (pour une profondeur de 428 µm et un rayon de 990 µm), la concentration de

repassivation vaut 355 ± 25 mM, ce qui indique une augmentation de la concentration critique avec la profondeur de piqûre.
Cette approche statistique réalisée après deux heures et cinq heures de propagation sous microcapillaire montrent donc que la détermination expérimentale de la concentration de repassivation est reproductible.

Tableau 6 : statistiques de l'effet de la concentration de Cl^- sur le pourcentage de repassivation / propagation avec entre parenthèses le nombre d'expériences indépendantes correspondantes (24 expériences effectuées au total) après 2 heures de propagation sous microcapillaire ; Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

[Cl^-] / mM	**Repassivation**	**Propagation**
170	100 % (1)	
180	100 % (1)	
190	100 % (4)	
200	60 % (3)	40 % (2)
210	22 % (2)	78 % (7)
250		100 % (4)

Tableau 7 : statistiques de l'effet de la concentration de Cl^- sur le pourcentage de repassivation / propagation avec entre parenthèses le nombre d'expériences indépendantes correspondantes (18 expériences effectuées au total) après 5 heures de propagation sous microcapillaire ; Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

[Cl^-] / mM	**Repassivation**	**Propagation**
170	100 % (1)	
190	100 % (1)	
210	100 % (6)	
250	100 % (2)	
333	100 % (3)	
375		100 % (4)
420		100 % (1)

*La **concentration de repassivation*** (C_{rep}) a été déterminée pour douze durées de propagation différentes de la piqûre unique entre 5 minutes et 6 heures. C_{rep}, ou quantité d'ions Cl^- à apporter dans l'électrolyte pour maintenir la propagation, évolue avec le temps de propagation de la piqûre unique, comme cela est visible sur la Figure 97. Au premier temps, après cinq minutes de propagation sous microcapillaire et une profondeur de 25 µm, la concentration de repassivation vaut environ 425 mM. Puis la concentration de repassivation diminue lors la première demi-heure de propagation sous le microcapillaire jusqu'à ce qu'une profondeur de piqûre d'environ 120 µm soit atteinte. C_{rep} est alors égale à environ 230 mM. Ensuite, la concentration de repassivation reste relativement constante jusqu'à ce que le temps de propagation de trois heures sous microcapillaire soit atteint. Ce temps correspond à une profondeur de piqûre de 340 µm. La concentration de repassivation C_{rep} augmente alors pour atteindre 355 mM après cinq heures de propagation sous microcapillaire où la profondeur de piqûre vaut 430 µm. Enfin, entre cinq et six heures de propagation sous microcapillaire, c'est-à-dire pour une profondeur de piqûre entre 428 µm et 465 µm, la concentration de repassivation est plutôt constante.

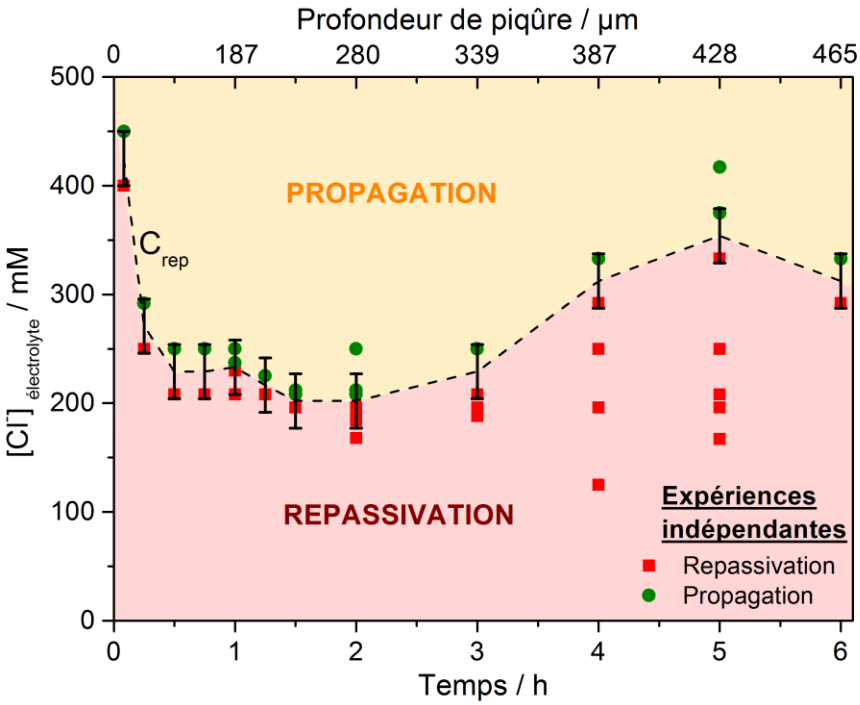

Figure 97 : évolution de la concentration de repassivation (C_{rep}) qui est délimitée par des concentrations de Cl^- où la piqûre se repassive lors du retrait du microcapillaire (carrés rouges) et d'autres où la propagation continue après le retrait (ronds verts) pour 12 temps de propagation. Conditions expérimentales pour les 65 expériences réalisées : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

5.1.2 Flux critique d'ions chlorure

Pour rappel, il a été déterminé que la concentration d'ions chlorure libre dans la solution de la piqûre est quasiment nulle en phase de propagation, ce qui indique que la solution à l'extérieur de la piqûre est plus concentrée en chlorure libre que l'intérieur de la piqûre. Nous pouvons alors considérer un flux d'apport d'ions chlorure de l'extérieur vers la solution dans la piqûre. Dans un premier temps, une valeur expérimentale de ce flux critique d'ions chlorure sera déduit des mesures de concentration de repassivation. Ensuite, nous analyserons différents scénarii possibles de consommation de chlorure dans la piqûre afin de déterminer quelle est la cause de la repassivation lorsque les ions chlorure sont manquants.

5.1.2.1 Détermination expérimentale du flux critique

Sachant qu'il y a une consommation de chlorure dans la piqûre avec une concentration nulle en fond de piqûre, nous proposons que la concentration de repassivation C_{rep} correspond au maintien d'un flux diffusif d'ions Cl^- de l'extérieur de la piqûre vers le fond de piqûre. Cette distance de diffusion est considérée comme la profondeur de la piqûre p à laquelle est ajoutée l'épaisseur de la couche de diffusion δ au-dessus de la surface de l'acier. La prise en compte d'une distance additionnelle δ s'explique par une concentration d'ions chlorure libre différente entre l'embouchure de la piqûre et la solution au-delà de la couche de diffusion (Figure 90). Dans ses travaux sur les échanges par diffusion dans la piqûre en présence d'une chimie critique sur acier inoxydable, Isaacs [198] a d'ailleurs conclu sur la nécessité de prendre en compte la couche de diffusion à l'extérieur de la piqûre. Par la suite, nous considérerons que l'épaisseur δ de la couche de diffusion est de 250 µm, comme cela a été déterminé sur un système modèle de $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ sur électrode de platine [290].

On peut alors exprimer le **flux critique d'ions chlorure** (J_{rep}) par l'expression :

$$J_{rep} = D_{Cl^-} \frac{C_{rep}}{p + \delta} \qquad (5.1)$$

Dans l'expression (5.1), D_{Cl^-} correspond au coefficient de diffusion des ions Cl^- dans la solution concentrée présente dans la piqûre. Nous n'avons pas réussi à trouver cette valeur dans la littérature. Toutefois, dans l'eau à 25 °C, la valeur $D_{Cl^-} = 1{,}25 * 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ a été relevée [345]. De plus, en présence d'une solution concentrée cette valeur diminue comme le montre les travaux d'Einstein au début du XX^{ième} siècle qui a déterminé que le coefficient de diffusion était inversement proportionnel à la viscosité [346, 347]. Dans les années 1920, Stiles [348] a montré que les travaux d'Einstein sur la viscosité ne peuvent pas être utilisés pour estimer le coefficient de diffusion des ions Cl^- dans des solutions concentrées (principalement de l'agar-agar). Stiles [349] est néanmoins d'accord avec la diminution du coefficient de diffusion des chlorures lorsque la concentration de la solution concentrée augmente. En utilisant une dépendance exponentielle du coefficient de diffusion par rapport à la concentration de la solution concentrée, Lohrengel *et al.* [350] ont déterminé un coefficient de diffusion de Na^+ de $1{,}3 * 10^{-6} cm^2.s^{-1}$ dans une solution concentrée de nitrate de fer à 2 M, ce qui

est 10 fois inférieur à la valeur de coefficient de Na^+ dans l'eau à 25°C de $1{,}3 * 10^{-5} cm^2.s^{-1}$ [351]. Dans notre cas, pour les ions Cl^- présent dans la solution concentrée de la piqûre, nous faisons l'hypothèse que le coefficient de diffusion est également 10 fois inférieur à celui relevé dans l'eau, soit $D_{Cl^-} = 1{,}25 * 10^{-6} cm^2.s^{-1}$.

La Figure 98 montre le calcul du flux critique d'ions chlorure J_{rep} en utilisant les données expérimentales de la concentration de repassivation C_{rep} (Figure 97). Le flux J_{rep} diminue pendant la première heure de propagation jusqu'à ce que la piqûre unique atteigne une profondeur de 190 µm où J_{rep} atteint une valeur sensiblement constante de 55 µmol.m^{-2}.s^{-1} dans les conditions expérimentales choisies (NaCl 3 M dans la seringue, 0 V/ESM imposé à l'électrode, solution H_2SO_4 à 0,5 M, température 20 °C). Ce qui est intéressant d'observer est que cette évolution du flux critique d'ions chlorure J_{rep} est comparable à l'évolution du potentiel de repassivation suivant le temps de propagation : de nombreux auteurs de la littérature [214, 246, 248, 250, 253] ont trouvé que le potentiel de repassivation diminuait pour les faibles temps de propagation avant de devenir constant (Figure 22).

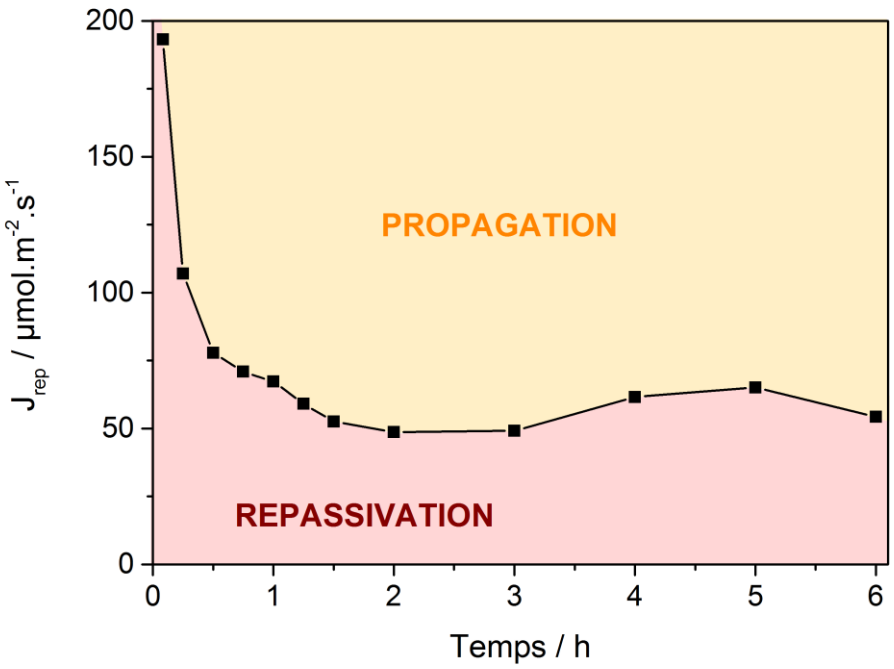

Figure 98 : détermination du flux critique d'ions chlorure (J_{rep}) délimitant les zones de repassivation (en rouge) et propagation (en orange) à partir de la concentration de repassivation (C_{rep}) déterminée sur les résultats expérimentaux présentés sur la Figure 97. Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

5.1.2.2 Modélisation du flux critique

Nous proposons que le flux critique J_{rep} correspond à un apport d'ions chlorure à maintenir dans la solution de la piqûre pour éviter la repassivation. Cet apport pourrait correspondre à deux sources de consommation d'ions chlorure qui ont été identifiées : l'adsorption de Cl^- sur la surface active [57, 295, 352] et la participation de Cl^- dans les complexes Fe – Cl et Cr – Cl entrant dans la composition de la solution concentrée dans la piqûre (*cf.* chapitre 4).

5.1.2.2.1 Adsorption des ions Cl^- sur la surface active

En électrochimie, l'adsorption d'anions sur une surface est très souvent abordée. Par exemple, c'est une étape intermédiaire de la réaction globale d'oxydation du métal de type $Fe = Fe^{2+} + 2e^-$ comme cela a été proposé par Heusler en 1958 [353], Bockris [354] et Kelly [355] entre 1962 – 1965, Lorenz, Yamaoka et Fischer en 1963 [356, 357] ou McCafferty et Hackerman en 1972 [358]. Dans le cadre de la propagation d'une piqûre, l'adsorption d'ions Cl^- sur la surface active est à prendre en considération. Nous allons l'étudier de deux manières : une approche géométrique en considérant les paramètres de Van der Waals de l'atome de chlore pour une adsorption monocouche puis une approche chimique avec le maintien d'une concentration critique de chlorure en fond de piqûre dans l'optique que la propagation soit en réalité un procédé de successive rupture et reformation d'un film passif en fond de piqûre (*cf.* chapitre 1).

Approche géométrique de l'adsorption

L'idée à l'origine de cette approche est une conclusion de la thèse de Li en 1989 portant sur l'étude des oscillations à la transition active – passive pour le fer en milieu chlorure concentré [359] : le système électrochimique n'est stable qu'en présence d'une monocouche d'espèces absorbés en surface (stable signifie ici qu'il n'y a pas d'oscillations). On peut donc supposer que dans notre cas nous avons besoin d'une monocouche d'ions Cl^- en surface pour maintenir la propagation. Nous pouvons calculer la croissance de la surface de la piqûre dS/dt à partir des lois d'évolution géométriques (3.1) pour le rayon et (3.4) pour la profondeur. Puis nous divisons cette surface par la surface $A_{VdW}(Cl)$ d'un atome de chlore de Van der Waals qui est un disque de rayon 175 pm et qui correspond au disque de base d'une sphère géométrique théorique fréquemment utilisée pour modéliser l'atome. Avec cette méthode, le flux critique J_{rep} peut être calculé par la relation (5.2) :

$$J_{rep} = \frac{d(\pi r^2 + 2\pi r p)}{dt} * \frac{1}{A_{VdW}(Cl)} * \frac{1}{N_a} * \frac{1}{\pi r^2} \qquad (5.2)$$

L'application numérique de la relation (5.2) donne après une heure de propagation un flux constant $J_{rep} = 3 * 10^{-3} \mu mol.m^{-2}.s^{-1}$, ce qui est 20 000 fois inférieur à la valeur expérimentale de 55 µmol.m^{-2}.s^{-1} (Figure 98). Par conséquent, la présence d'une monocouche d'ions Cl^- sur la surface active ne permet pas d'expliquer pourquoi nous avons besoin de maintenir l'apport d'ions Cl^- déterminé expérimentalement.

Approche chimique de l'adsorption

Cette approche est basée sur la vision de certains auteurs, et notamment Okada [239], de la propagation qui serait une perpétuelle compétition entre rupture et formation de couche passive en fond de piqûre (*cf.* théories d'initiation chapitre 1). La rupture de la couche passive s'effectuerait en présence d'ions chlorure dans celle-ci, comme ils ont été détectés par SIMS [150] et XPS [151, 152]. Pour la suite, nous allons avoir besoin de la concentration $[Cl^-]_{oxyde}$ d'ions Cl^- dans le film passif. Faisons l'hypothèse que cette concentration est de 10 mol/L, sachant qu'elle a peu de chance d'être plus élevée, et regardons la valeur surestimée du flux J_{rep}. L'épaisseur e_{oxyde} du film passif sera pris égale à 2 nm, comme il a été mesuré à 0,4 V/ESM par S. Haupt *et al.* [360] sur un alliage Fe-15Cr dans 0,5 M H_2SO_4. Calculons le flux d'ions chlorure à apporter au fond de la piqûre pour maintenir une concentration de 10 mol/L dans un éventuel film passif de 2 nm d'épaisseur par la relation (5.3) :

$$J_{rep} = \frac{d(\pi r^2)}{dt} * e_{oxyde} * [Cl^-]_{oxyde} * \frac{1}{\pi r^2} \qquad (5.3)$$

L'application numérique de la relation (5.3) donne après une heure de propagation une valeur surestimée et constante $J_{rep} = 1 * 10^{-3} \mu mol.m^{-2}.s^{-1}$, ce qui est encore nettement inférieur à la valeur expérimentale de 55 µmol.m^{-2}.s^{-1} (Figure 98). Au cas où la vision d'Okada serait valide, la consommation de Cl^- dans le film passif est trop faible pour expliquer les valeurs expérimentales que nous avons mesurées.

En conclusion, en travaillant sur deux différents scénarios d'adsorption, la quantité de chlorure nécessaire pour que l'adsorption maintienne l'état actif est largement inférieure à celle déterminée expérimentalement dans nos expériences pour maintenir la propagation de la piqûre. Ainsi, la repassivation n'est probablement pas liée à un phénomène d'adsorption en surface de l'acier.

5.1.2.2.2 Maintien de la concentration de Cl^- calculée dans la piqûre

La concentration totale d'ions chlorure dans une piqûre qui se propage a été calculée entre 0,8 M et 2,8 M au chapitre 4. Vu qu'il n'y a pas d'ions Cl^- sous forme libre dans la piqûre (Figure 90), nous en avions déduit que tous les chlorures étaient consommés dans la piqûre. Or nous venons de voir que l'adsorption peut être considéré comme négligeable. Par conséquent, la consommation de chlorure concerne surtout la complexation pour constituer la solution concentrée de la piqûre.

Déterminons si le flux critique d'ions chlorure J_{rep} correspond à l'apport d'ions Cl^- qu'il faut conserver pour maintenir une concentration moyenne d'ions Cl^- entre 0,8 M et 2,8 M dans la piqûre. Cet apport n'a pas pour rôle d'empêcher la diffusion des ions Cl^- de la piqûre vers l'extérieur puisqu'il n'y a pas d'ions Cl^- libres dans la piqûre. Cet apport aurait plutôt pour rôle de maintenir une concentration permettant la propagation de la piqûre à mesure que son volume croît. Le flux critique pour maintenir la concentration de Cl^- critique dans une piqûre qui se propage s'écrit :

$$J_{rep} = [Cl^-] * \frac{dV_p}{dt} * \frac{1}{\pi r^2} \quad (5.4)$$

L'application numérique de la relation (5.4), en calculant le volume $V_p = \pi r^2 p$ avec la loi expérimentale (3.1) pour le rayon *r* et (3.4) pour la profondeur *p*, est représentée sur la Figure 99. Nous constatons une bonne correspondance entre la valeur du flux déterminé expérimentalement (courbe noire) et le calcul pour une concentration de Cl^- de 0,8 M (courbe bleue) et une concentration de Cl^- de 2,8 M (courbe rouge), ce qui valide les calculs et le scénario proposé. Après trois heures de propagation, nous observons une légère augmentation de la courbe expérimentale par rapport aux courbes théoriques. Cela pourrait correspondre soit à un léger enrichissement en Cl^- dans la piqûre, ou plus vraisemblablement à des imprécisions expérimentales.

Suite à ce calcul, une conclusion majeure est que la repassivation de la piqûre a lieu lorsque la concentration totale en chlorure dans la solution devient inférieure à environ 1,4 M (courbe pointillée orange), c'est-à-dire inférieure à la concentration minimale permettant de constituer une solution concentrée dont les propriétés empêchent la repassivation.

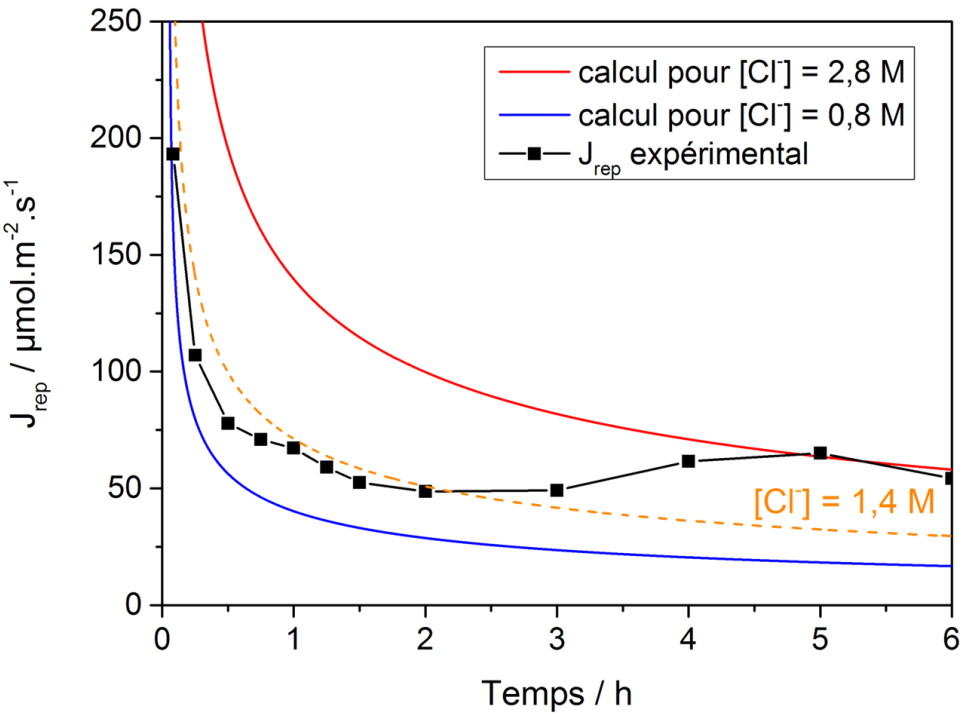

Figure 99 : comparaison du flux critique d'ions chlorure J_{rep} expérimental (tiré de la Figure 98 – courbe noire) avec le flux J_{rep} calculé avec l'expression (5.4) pour maintenir dans la solution de la piqûre une concentration d'ions Cl^- de 0,8 M (courbe bleue) ou 2,8 M (courbe rouge)

5.1.3 Influence des paramètres expérimentaux

Intéressons-nous maintenant aux effets de la concentration d'ions Cl^- utilisée dans le microcapillaire avant son retrait, du potentiel appliqué à l'électrode et de la température de l'électrolyte sur le flux critique J_{rep}.

Le flux critique de chlorures J_{rep} n'est pas modifié lorsque la concentration en NaCl apportée par le microcapillaire varie dans l'intervalle 1,2 M – 4 M (Figure 100). La concentration de 1,2 M NaCl correspond à la plus faible concentration pour laquelle il a été possible d'initier et propager une piqûre unique sur l'acier 316L avec le dispositif expérimental. Cette absence d'effet de la concentration en Cl^- qui a été utilisée pour initier et propager la piqûre unique pendant cinq heures peut paraître surprenante car on pourrait penser que le flux J_{rep} dépend de la quantité d'ions Cl^- précédemment introduite. Cependant le débit du flux de solution dans le microcapillaire est faible avec une valeur de 5,4 µL/h. Après cinq heures de propagation, il n'y a que 27 µL de solution introduite par le microcapillaire, ce qui est très faible par rapport aux 40 mL de l'électrolyte. Cela peut expliquer pourquoi la concentration de chlorure dans la seringue n'a pas d'influence sur le flux J_{rep}.

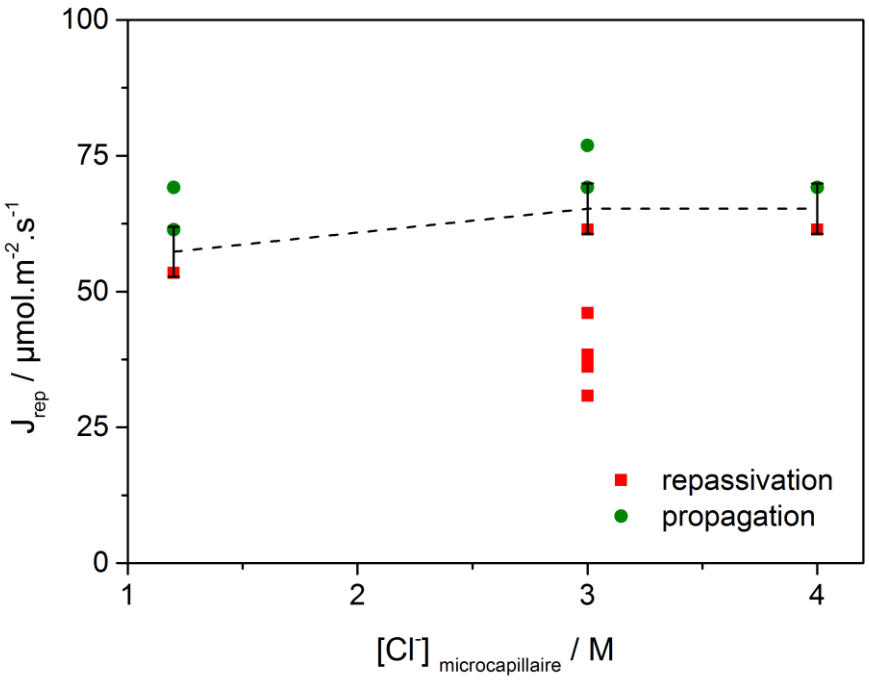

Figure 100 : effet de la concentration d'ions Cl^- utilisée dans le microcapillaire avant son retrait à 5 heures de propagation sur le flux critique d'ions chlorure J_{rep} ; conditions expérimentales pour 13 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 0,5 M H_2SO_4

Le potentiel appliqué à l'électrode dans le domaine passif a un effet sur le flux critique J_{rep}, comme cela est visible après deux heures de propagation d'une piqûre unique (Figure 101). Au début du domaine passif, à – 0,2 V/ESM, le flux a une valeur de 75 µmol.m^{-2}.s^{-1} alors qu'en milieu et fin de domaine passif, à 0 V/ESM et à 0,3 V/ESM, le flux J_{rep} vaut 55 µmol.m^{-2}.s^{-1}. Un flux plus important à faible potentiel s'explique par le besoin d'avoir une solution plus concentrée, et donc une plus forte concentration d'ions chlorure à faible potentiel. Effectivement, la propagation est plus délicate à faible potentiel comme cela a été observé avec la solution concentrée qui peut se dissoudre spontanément (Figure 83) mais aussi que la surface du fond de piqûre qui est plus rugueuse au début du domaine passif (Figure 82).

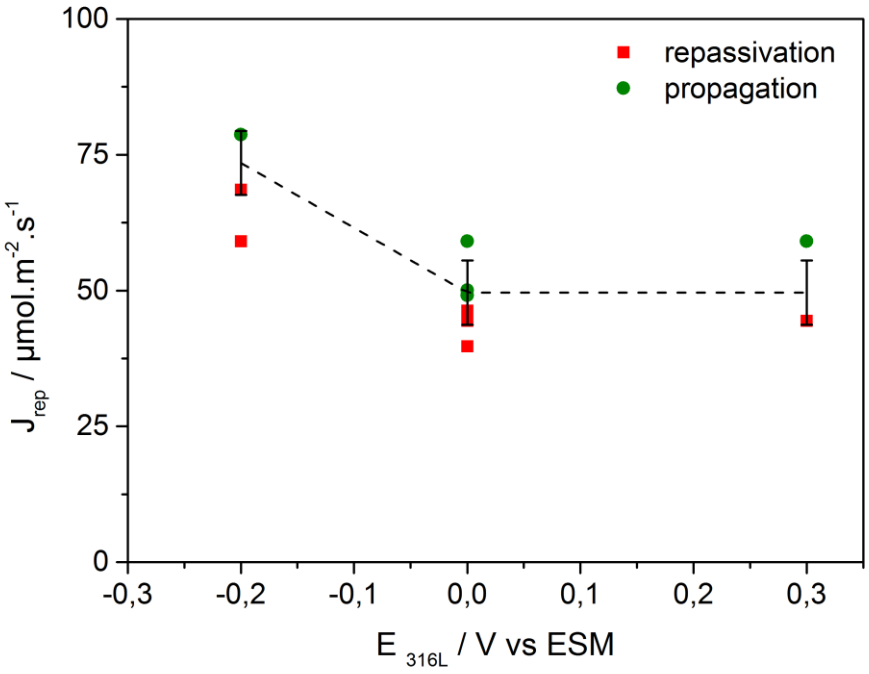

Figure 101 : effet du potentiel appliqué à l'électrode sur le flux critique d'ions chlorure J_{rep} après 2 h de propagation sous microcapillaire ; conditions expérimentales pour 10 expériences indépendantes : T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

Enfin, la Figure 102 présente l'influence de la température sur l'intervalle 15 °C – 25 °C sur le flux de repassivation J_{rep} après deux heures de propagation. Sur cet intervalle, aucune influence de la température n'est observée. Cela est cohérent avec l'indépendance de la profondeur de piqûre par rapport à la température (données non présentées). De plus, une telle conclusion a déjà été observée dans la littérature par Tsujikawa et Okayama [144] qui ont déterminé que la concentration critique en chlorures à apporter pour maintenir la propagation d'une piqûre est indépendante de la température pour un acier inoxydable austénitique dans une solution NaCl. De tels résultats pourraient s'expliquer par la faible évolution de la solubilité des produits de corrosion entre 15 °C et 25 °C.

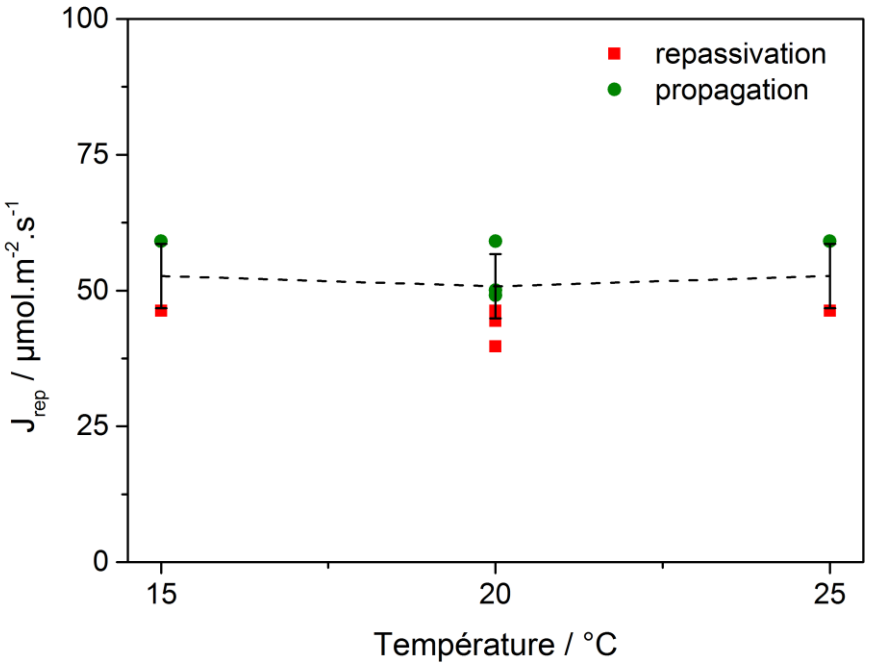

Figure 102 : effet de la température de l'électrolyte sur le flux critique d'ions chlorure J_{rep} après 2 h de propagation sous microcapillaire ; conditions expérimentales pour 9 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

Le passage de la propagation à la repassivation de la piqûre a été étudié en réalisant une centaine d'expériences. Ces expériences ont permis de déterminer l'apport d'ions chlorure qu'il est nécessaire de maintenir pour éviter la repassivation. Cet apport d'ions Cl^- permet le maintien dans la piqûre d'une concentration d'ions Cl^- d'environ 1,4 M. La stabilité de la propagation dépend donc du maintien d'une concentration en chlorures suffisante pour former une solution concentrée dont les propriétés (concentration, densité…) empêchent la repassivation. L'adsorption sur la surface de la piqûre apparait, quant à elle, négligeable.

5.2 Caractérisation de la transition repassivation – réamorçage

Lorsque la piqûre est repassivée, sa propagation peut reprendre si les conditions expérimentales sont de nouveau favorables. On parle alors de réamorçage de la piqûre. Un tel phénomène a été très peu étudié dans la littérature, sans doute à cause de la difficulté de travailler sur une piqûre unique et donc d'associer une variation transitoire d'un paramètre mesurable à une observation de propagation de la piqûre. On peut néanmoins souligner l'article de Greene et Fontana de 1959 [95] qui introduit la notion de « mémoire de la piqûre ». Il s'agit de la capacité d'une piqûre à se rappeler de son activité originelle et à retourner vers celle-ci. Ainsi dans ce chapitre, nous avons étudié la mémoire de la piqûre, avec d'abord la présentation du réamorçage de la piqûre unique puis une description quantitative de ce réamorçage avec la concentration d'ions Cl^- nécessaire.

5.2.1 Réamorçage de la piqûre unique

La Figure 103 présente une expérience où la piqûre unique est réamorcée. Tout d'abord, une piqûre est initiée et propagée pendant deux heures sous microcapillaire en utilisant 3 M NaCl dans la seringue et une solution H_2SO_4 à 0,5 M. Un potentiel de 0 V/ESM est appliqué à l'électrode tout au long de l'expérience et la température de l'électrolyte est fixée à 20 °C. Après deux heures de propagation de la piqûre, le microcapillaire est retiré et la solution à l'intérieur de la piqûre est « balayée » avec un flux de solution H_2SO_4 à 0,5 M réglé à l'aide d'une pompe péristaltique. Suite à ce retrait de la solution critique dans la piqûre, celle-ci s'est immédiatement repassivée, ce qui confirme bien que la chimie locale étudiée dans le chapitre 4 est une condition nécessaire à la propagation. Les pompes péristaltiques sont ensuite utilisées pendant 15 minutes pour renouveler la solution H_2SO_4 à 0,5 M (tout en conservant le volume initial de 40 mL de l'électrolyte). L'électrode est alors polarisée à 0 V/ESM pendant une heure dans cette nouvelle solution H_2SO_4 à 0,5 M. Puis la solution est de nouveau remplacée par H_2SO_4 0,5 M et NaCl 345 mM. Après une heure de polarisation dans cette nouvelle solution, le courant enregistré est resté à 5 µA, ce qui indique que la piqûre ne s'est pas réamorcée. La solution est alors de nouveau modifiée pour avoir H_2SO_4 0,5 M et NaCl 522 mM. Cette nouvelle concentration de NaCl a permis de réamorcer la piqûre unique. Sur la Figure 103, on observe ainsi une augmentation du courant enregistré un peu avant cinq heures.

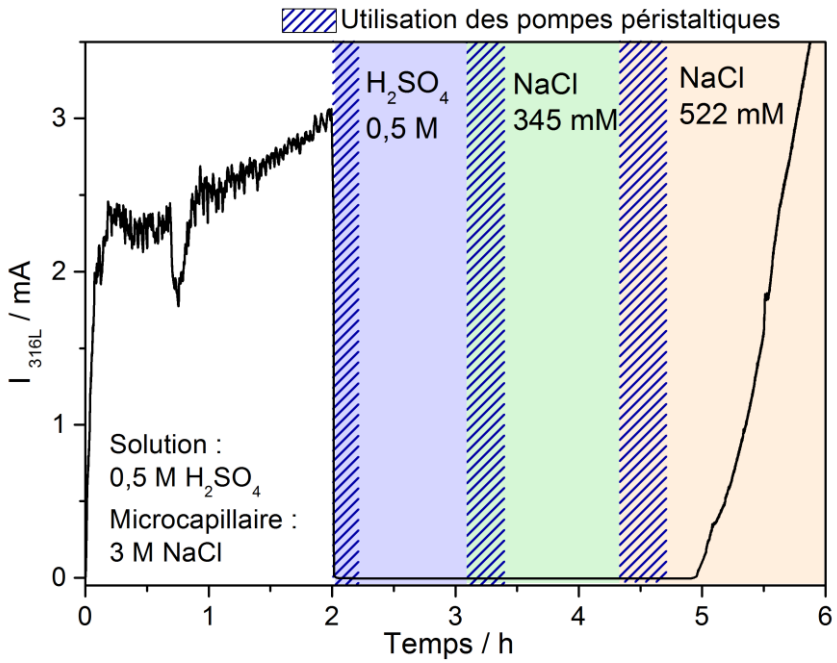

Figure 103 : propagation d'une piqûre unique pendant 2 heures sous microcapillaire (3M NaCl) puis repassivation en retirant le microcapillaire et en renouvelant l'électrolyte avec des pompes péristaltiques, et enfin réamorçage de la piqûre unique (522 mM NaCl + 500 mM H_2SO_4) ; conditions expérimentales: E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 0,5 M H_2SO_4

Une fois la piqûre réamorcée, sa géométrie reprend son évolution. Celle-ci est alors comparée à l'évolution de la géométrie d'une piqûre qui n'a pas connu d'arrêt et de reprise (Figure 104). Pour le rayon de la piqûre (Figure 104a), on constate que pour 7 expériences sur 11 il est quasiment identique entre la croissance d'une piqûre qui a connu une repassivation puis un réamorçage (ronds bleus) et la croissance d'une piqûre sans interruption (carrés noirs – ligne pointillée noire). L'augmentation du rayon sur quelques expériences s'explique par la dépendance de la croissance radiale avec la chimie de la solution, comme cela a été abordé au chapitre 3 sur les mécanismes de propagation. La profondeur de piqûre a légèrement augmenté pour les expériences avec repassivation et réamorçage (Figure 104b - ronds bleus) par rapport aux expériences sans interruption de propagation (Figure 104b – carrés et ligne noirs). Ce faible écart peut se justifier par le fait que la profondeur de piqûre en phase de propagation augmente en racine carrée du temps (équation (3.4)). Ainsi la vitesse de propagation est plus grande pour les premiers instants de propagation (Figure 63), ce qui explique qu'après un réamorçage de la piqûre unique, la profondeur est légèrement plus importante.

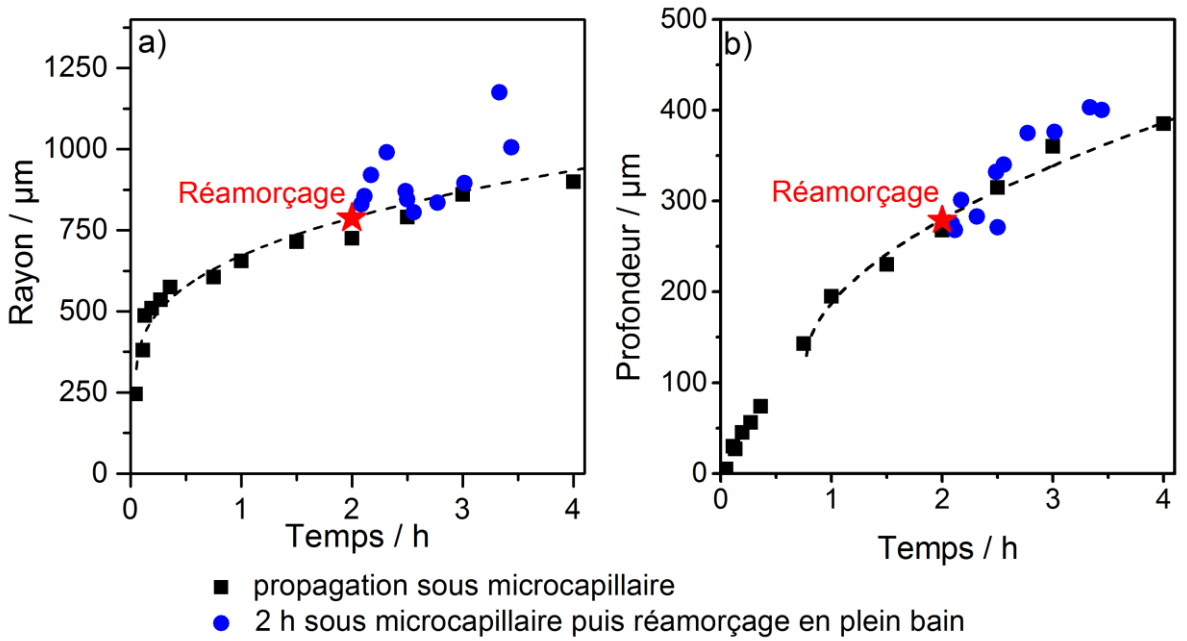

Figure 104 : effet du réamorçage en plein bain d'une piqûre unique s'étant propagé 2 heures sous microcapillaire sur le rayon (a) et la profondeur de piqûre (b) ; Paramètres expérimentaux pour les 11 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) puis 350 - 450 mM NaCl (solution) – 0,5 M H_2SO_4

La Figure 105 présente le réamorçage d'une piqûre unique sur acier 316L à l'aide d'images en microscopie électronique à balayage. Sur la Figure 105a, la piqûre unique préalablement propagée pendant cinq heures sous microcapillaire est visible sur l'électrode d'acier 316L. Sur la périphérie du fond de la piqûre unique, on observe la formation d'une nouvelle piqûre, comme cela est mieux visible sur la Figure 105b où la nouvelle piqûre s'est propagée pendant dix minutes. En augmentant le temps de propagation de la nouvelle piqûre unique, c'est l'ensemble de la piqûre unique existante qui redevient active, ce qui permet de dire que la piqûre est réamorcée. Cette réactivation de l'ensemble de l'ancienne piqûre est visible sur la Figure 105c après trois heures de propagation depuis le réamorçage, où la piqûre unique a même atteint le bord de l'électrode d'acier 316L. La Figure 106 montre un autre cas de réamorçage de la piqûre unique. La nouvelle piqûre qui se forme au fond de la piqûre unique existante est alors recouverte d'un capuchon (Figure 106b). En augmentant le temps de propagation de la nouvelle piqûre, le capuchon disparait et c'est toute l'ancienne piqûre qui redevient active. Les figuresFigure 105 etFigure 106 ont ainsi montré que le redémarrage de la piqûre unique est d'abord local, probablement à l'endroit d'une zone moins bien repassivée sur le fond de l'ancienne piqûre, avant de se généraliser à l'ensemble de l'ancienne surface corrodée. Ce comportement peut s'apparenter à ce qui est observé dans la littérature lors de la propagation des parois d'une crevasse avec l'initiation de piqûres en bas des parois qui par la suite se généralise sur toute la surface [342]. La Figure 107 présente les limites des expériences sur le réamorçage de la piqûre. En effet sur la Figure 107, le réamorçage de la piqûre unique ne s'est pas effectué à cause du trop faible volume de la piqûre unique dû à un temps de propagation insuffisant. Sur la Figure 107a, la piqûre unique visible au centre

de l'électrode est initiée et propagée pendant 1 h 30 sous microcapillaire. Son rayon est alors de 740 µm et sa profondeur de 240 µm. En utilisant un électrolyte NaCl à 460 mM et H_2SO_4 à 0,5 M, au lieu de réamorcer la piqûre unique, on crée une nouvelle piqûre sur la surface passive de l'acier (Figure 107b) ainsi qu'une crevasse à l'interface acier 316L – résine Epoxy (Figure 107c). La création de crevasse à l'interface matériau – résine a été un problème largement rencontré dans la littérature lors de l'étude expérimentale de la corrosion par piqûres en plein bain [96, 97]. Cela est d'autant plus vrai lorsque l'électrode a été fabriquée avec de la résine Epoxy à froid [361].

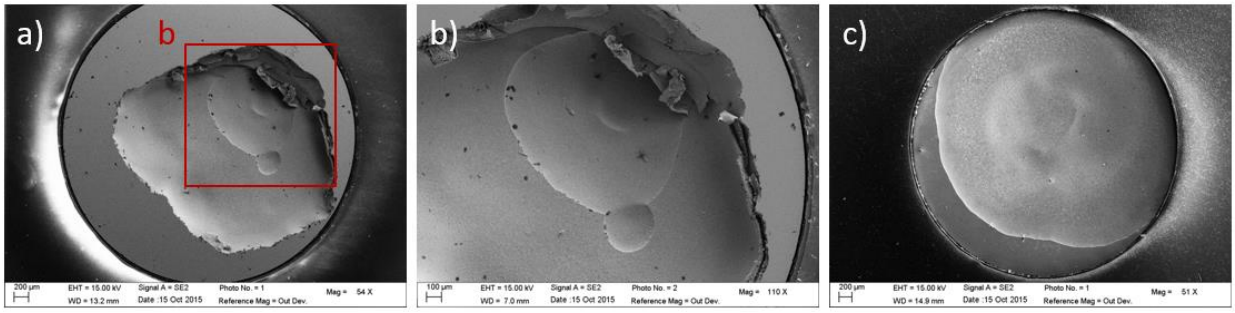

Figure 105 : images au microscope électronique du fond d'une piqûre réamorcée depuis 10 min dans une solution 415 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 après une première phase de propagation de 5 heures et 1h30 d'arrêt (a & b) et du fond d'une piqûre réamorcée depuis 3 heures dans 582 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (c) ; conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

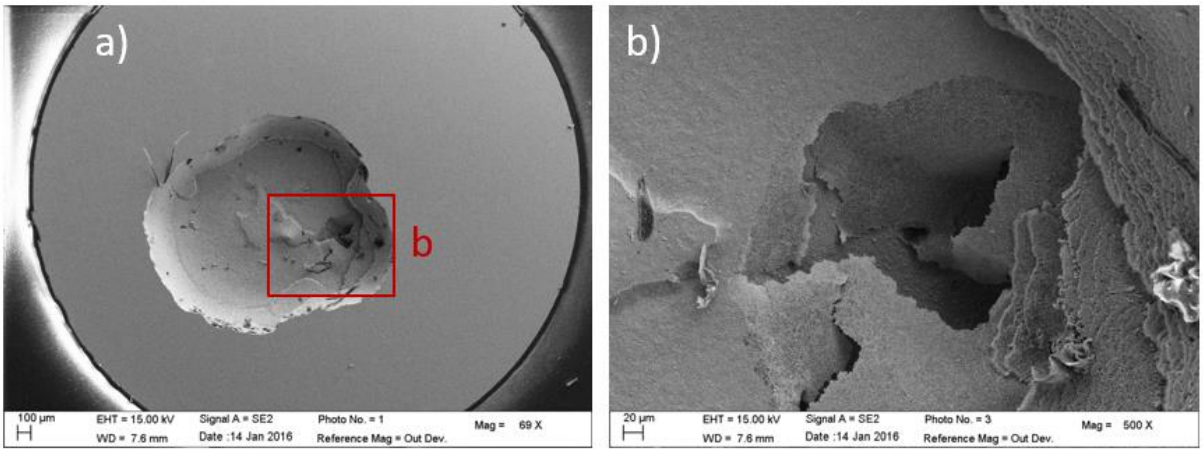

Figure 106 : images au microscope électronique du fond d'une piqûre unique propagée pendant 2 heures sous microcapillaire où après la repassivation une piqûre recouverte d'un capuchon s'est initiée et propagée pendant 30 minutes dans 430 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (a & b) ; conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

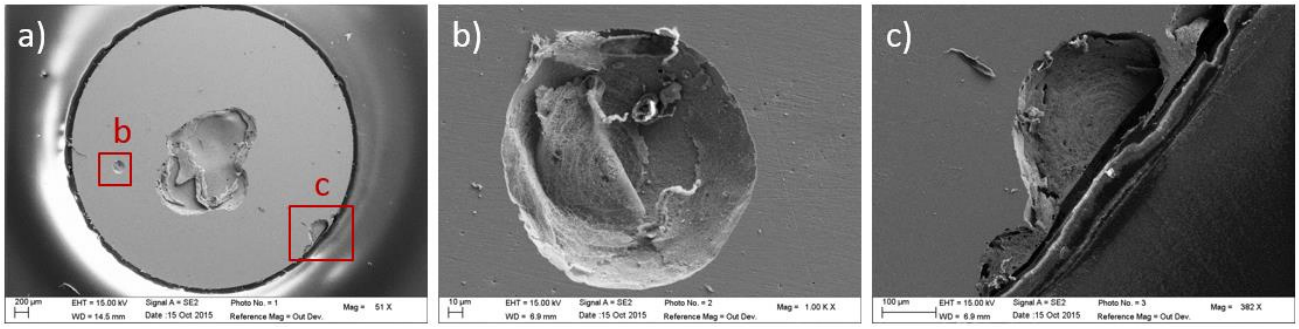

Figure 107 : images au microscope électronique de l'électrode d'acier 316L après 1 heure de propagation sous microcapillaire puis 1 h 30 d'arrêt et enfin l'initiation de nouvelles piqûres dans 460 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 sur la surface passive de l'acier (b) et sur le bord de l'électrode (c) ; conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

5.2.2 Concentration de piqûration

Le réamorçage de la piqûre peut maintenant être abordé de manière plus quantitative en s'intéressant à la concentration en ions Cl^- nécessaire dans l'électrolyte pour réamorcer la piqûre unique. Pour cela, 20 expériences ont été réalisées pour lesquelles une piqûre unique est initiée et propagée pendant deux heures sous microcapillaire en utilisant 3 M NaCl dans la seringue et une solution H_2SO_4 à 0,5 M. Le potentiel appliqué à l'électrode est de 0 V/ESM et la température de l'électrolyte est fixée à 20 °C. Après deux heures de propagation, la piqûre se repassive en retirant le microcapillaire et en changeant la solution (y compris celle dans la piqûre) à l'aide des pompes péristaltiques. La couche passive sur la surface de la piqûre se reforme en polarisant une heure dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M. Puis les pompes péristaltiques sont de nouveau utilisées pour introduire une concentration en NaCl dans la cellule. Une fois chaque concentration atteinte, on a ensuite mesuré le temps d'attente avant le réamorçage de la piqûre unique (Figure 108). L'utilisation du temps dans l'analyse du réamorçage de la piqûre est pertinente au vue des travaux effectués dans la littérature sur l'initiation des piqûres. Ainsi, pour l'initiation des piqûres, le critère le plus utilisé est le potentiel de piqûration (*cf.* chapitre 1). Or l'utilité de ce potentiel est remise en question avec l'existence des piqûres métastables qui sont formées en dessous du potentiel de piqûration [69, 70]. C'est pourquoi Evans [138], Hoar [58] et Pourbaix [139, 140] ont pensé que le concept de potentiel de piqûration devait être modifié pour inclure un facteur temporel. C'est ce qui a été fait en introduisant la notion de temps d'induction, temps d'attente avant la formation d'une piqûre dans un milieu donné [60]. Plus tard, Stolica [143, 146] a analysé le temps d'induction des piqûres pour des alliages Fe-Cr et Fe-Cr-Ni dans H_2SO_4 + HCl + NaCl. Dans la continuité de ses travaux, nous avons donc caractérisé le réamorçage de la piqûre en prenant en compte le temps de réamorçage. La Figure 108 nous indique que le temps de réamorçage augmente lorsque la concentration en Cl^- de l'électrolyte diminue. Le même résultat avait été obtenu pour le temps d'induction par Stolica [143, 146]. Nous avons défini la **concentration de piqûration** (C_{piq}), comme étant la plus faible concentration pour laquelle il est possible de réamorcer la piqûre

unique avec un temps de réamorçage inférieur à une heure. Ainsi, d'après la Figure 108 présentant les 20 expériences réalisées pour le réamorçage d'une piqûre unique propagée initialement pendant deux heures sous microcapillaire, la concentration de piqûration peut être déterminé à 390 mM +/- 50 mM. On constate qu'après 400 mM, on a 100 % de réamorçage avant une heure, entre 350 mM et 400 mM on a 28,5 % de réamorçage avant une heure et avant 350 mM de NaCl, il n'y a pas eu de réamorçage de la piqûre unique avant une heure. A titre de comparaison, dans la littérature une concentration minimum en chlorure pour l'initiation des piqûres a parfois été déterminée. Ainsi Vetter et Strehblow [126] ont déterminé qu'il était nécessaire d'avoir une concentration de Cl^- minimum de 0,5 mM à 0,4 V/ESM pour initier une piqûre sur du fer pur en milieu chlorure et acide. Cette concentration minimum augmente pour un alliage Fe-Cr en milieu acide, comme cela a été observé par Stolica [143, 146] qui a déterminé une concentration de 0,1 M à 0,4 V/ESM pour un acier avec 20 % de chrome et 1 M pour un acier avec 25 % de chrome.

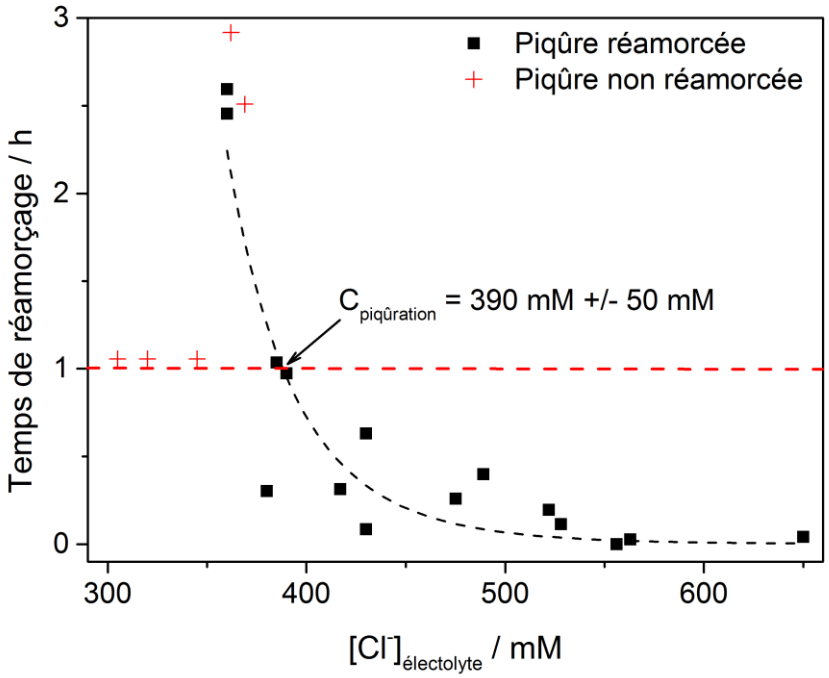

Figure 108 : temps de réamorçage de la piqûre unique pour différentes concentrations de Cl^- de la solution avec la définition de la concentration de piqûration (C_{piq}) comme la plus faible concentration où la piqûre se réamorce avant 1 heure. Conditions expérimentales pour les 20 expériences indépendantes : 2 h sous microcapillaire puis 1 h dans H_2SO_4 avant introduction de la solution chlorurée – E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

Le protocole utilisé pour déterminer la concentration de piqûration comporte une étape où les produits de corrosion sont évacués de la piqûre pour entraîner la repassivation, et une autre étape de passivation dans une solution H_2SO_4 à 0,5 M. Intéressons-nous maintenant à l'influence de ces deux étapes sur la concentration de piqûration (Figure 109). La concentration de piqûration est mesurée pour 11 expériences indépendantes après deux heures de propagation sous microcapillaire, puis après repassivation de la piqûre avec (symboles pleins) et sans (symboles vides) retraits des produits de corrosion, et enfin pour différentes durées de repassivation dans H_2SO_4 à 0,5 M. Pour chaque expérience, différentes concentrations ont été utilisées en augmentant progressivement la concentration si après une heure d'attente une concentration n'était pas suffisante pour réamorcer la piqûre (ronds rouges). Lorsque la piqûre est réamorcée avant une heure d'attente (temps de réamorçage inférieur à une heure), l'expérience est alors arrêtée à cette concentration (carrés verts). Tout d'abord, nous n'observons pas sur la Figure 109 de différences de concentration de piqûration pour les piqûres qui ont été repassivées en retirant les produits de corrosion et celles qui ont été repassivées en laissant les produits de corrosion mais en stoppant l'apport de Cl^-. Cela confirme les observations sur l'influence de la chimie locale qui avait été effectuées par spectroscopie Raman (*cf*. chapitre 4) où lors de la repassivation de la piqûre, la solution concentrée dans la piqûre s'éclaircissait d'elle-même jusqu'à rendre visible le fond de piqûre en quelques minutes. Dans nos conditions expérimentales, il n'y a donc pas besoin d'évacuer les produits de corrosion dans la piqûre pour entraîner la repassivation puisque celle-ci a lieu « naturellement » avec la dilution de la solution concentrée présente dans la piqûre lorsque l'apport d'ions Cl^- est insuffisant comme cela a été déterminé en partie 5.1.

De plus, la Figure 109 indique qu'il n'y a pas d'influence du temps de passivation dans la solution H_2SO_4 à 0,5 M entre 5 minutes et 2 heures sur la concentration de piqûration C_{piq}, ce qui élimine un paramètre expérimental dans la détermination de C_{piq}.

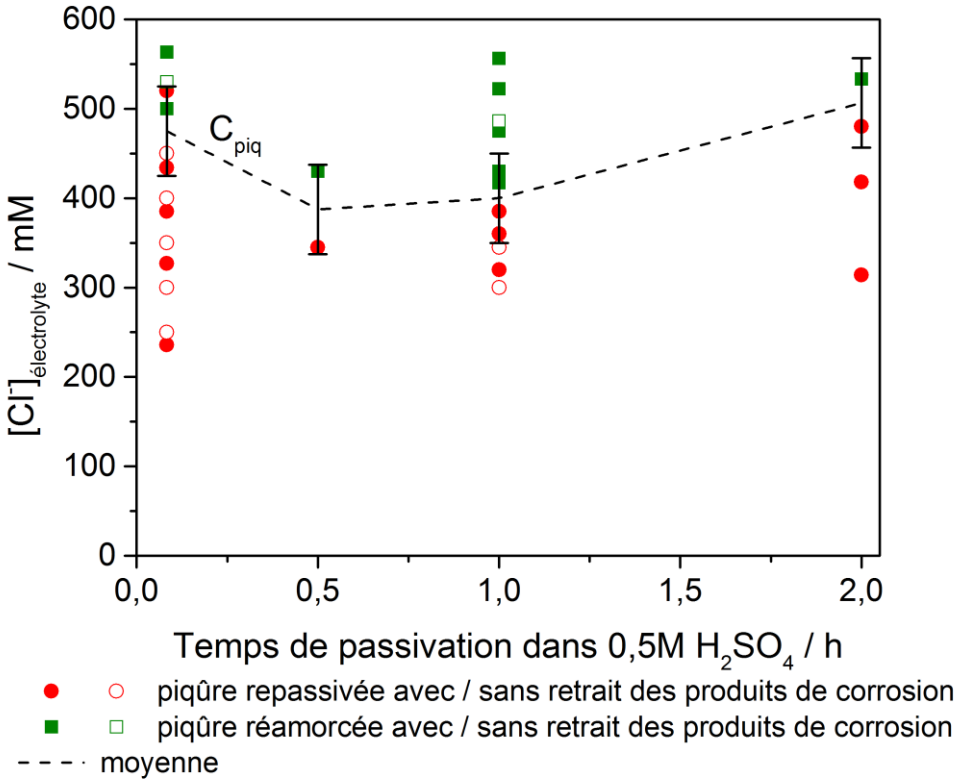

Figure 109 : concentration de piqûration (C_{piq}) après 2 heures de propagation sous microcapillaire (3 M NaCl) puis 2 manières de repassiver la piqûre : avec (symboles pleins) et sans (symboles vides) retraits des produits de corrosion dans la piqûre. Après la passivation, différents temps ont été attendus dans 0,5 M H_2SO_4 avant de réintroduire une solution chlorurée. Conditions expérimentales pour les 11 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C

L'influence du temps de propagation avant la repassivation de la piqûre, c'est-à-dire du volume de la piqûre à réamorcer, sur la concentration de piqûration (C_{piq}) est étudiée. Cela nous a permis de construire un diagramme avec trois zones représenté sur la Figure 110 :

1. Zone jaune appelée « propagation » : zone pour les concentrations de Cl^- de l'électrolyte inférieures à C_{piq} où la piqûre unique ne peut pas se réamorcer avant une heure d'attente.
2. Zone verte appelée « propagation + réamorçage » : zone après 1 h 30 de propagation où la concentration de Cl^- de l'électrolyte est supérieure à C_{piq}, ce qui est suffisant pour le réamorçage de la piqûre unique.
3. Zone bleue appelée « initiation nouvelle piqûre » : zone avant 1 h 30 de propagation de la piqûre repassivée où l'initiation de nouvelles piqûres sur la surface passive est préférentielle par rapport au réamorçage de la piqûre unique.

Nous constatons également que la valeur de la concentration de piqûration est supérieure à la concentration de repassivation. Autrement dit, il est nécessaire d'apporter plus d'ions Cl^- pour réamorcer la piqûre que pour maintenir sa propagation, ce qui peut s'expliquer par le fait que réamorcer la piqûre fait intervenir une étape supplémentaire qui est la dépassivation locale du matériau. Cette dépassivation nécessite une concentration en chlorures plus importante que l'étape de propagation.

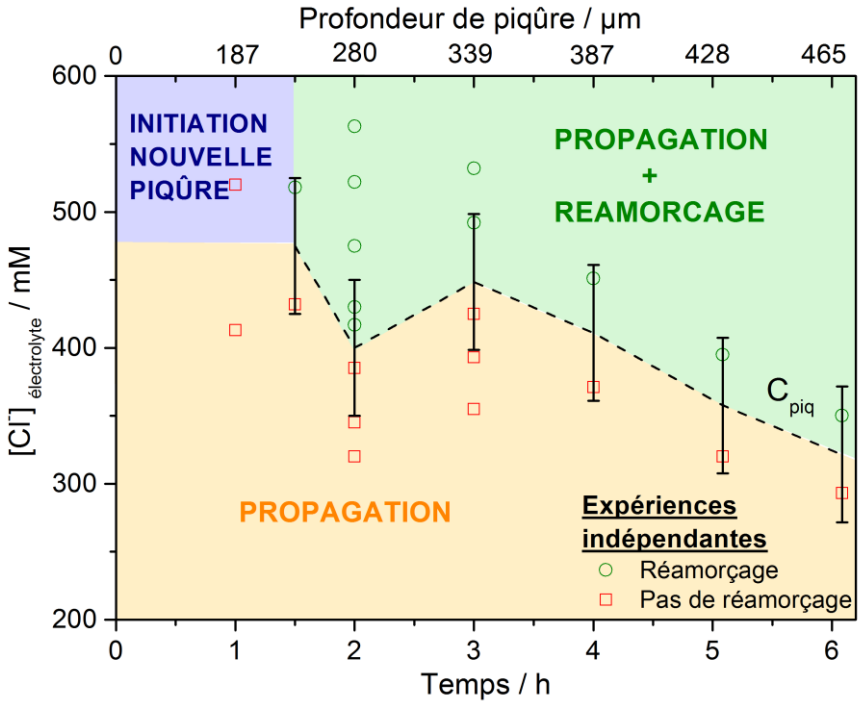

Figure 110 : évolution de la concentration de piqûration (C_{piq}) suivant le temps de propagation de la piqûre unique avec l'initiation préférentielle d'une nouvelle piqûre sur la surface passive avant 1 h 30 (zone bleue) ; conditions expérimentales pour les 25 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

De plus, nous observons que pour une piqûre de profondeur supérieure à 240 µm (1 h 30 de propagation) la concentration de piqûration est sensiblement constante jusqu'à ce qu'une profondeur de 340 µm soit atteinte (3 h de propagation). Ensuite la concentration de piqûration diminue presque linéairement. Dans un premier temps, on pourrait penser que C_{piq} diminue du fait de la présence de produits de corrosion difficiles à évacuer lorsque la profondeur augmente. Cependant, les piqûres obtenues sont assez ouvertes, et les produits de corrosion sont donc faciles à évacuer durant la repassivation, ce qui écarte ce scénario. Cette diminution de la concentration de piqûration pourrait plutôt s'expliquer par une augmentation de la surface de la piqûre à réamorcer puisqu'une augmentation de la surface augmente le nombre de sites où la repassivation est susceptible de s'être moins bien effectuée. Ainsi, sur la Figure 111 nous avons tracé le produit de la concentration de

piqûration (qui diminue) avec la surface de la piqûre (qui augmente). A partir de 3 heures de propagation pour la piqûre repassivée, lorsque la concentration de piqûration diminue, on observe que le produit C_{piq} * Surface est constant, ce qui montre bien que la diminution de la concentration de piqûration observée pourrait être liée à l'augmentation de la surface de la piqûre qui augmente la probabilité de créer une piqûre.

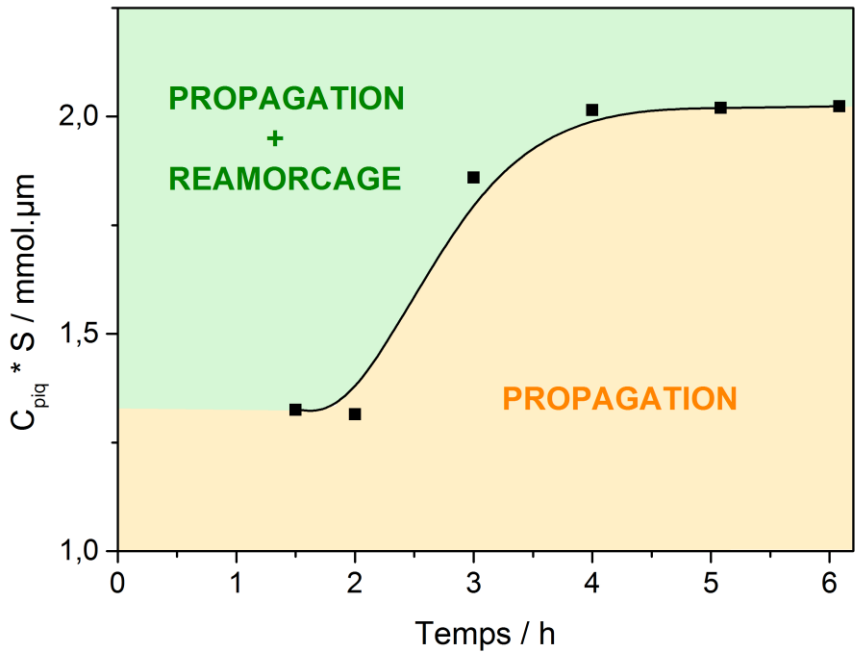

Figure 111 : produit concentration de piqûration (C_{piq}) * surface de la piqûre (S) calculée avec les lois empiriques du chapitre 4 à différents temps de propagation ; Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

Il est possible de reprendre la propagation d'une piqûre après une phase de repassivation. Le réamorçage de la piqûre est dans un premier temps local avant de se généraliser sur toute l'ancienne surface corrodée. De plus, pour les piqûres de profondeur inférieure à 240 µm l'initiation d'une autre piqûre sur la surface passive ou l'initiation de crevasse à l'interface métal – résine Epoxy semble préférentielle par rapport au réamorçage. Le temps de réamorçage a ensuite permis de quantifier le réamorçage de manière précise. La concentration de piqûration C_{piq} a donc été définie comme la plus faible concentration pour laquelle il est possible de réamorcer la piqûre unique avec un temps de réamorçage inférieur à une heure. C_{piq} diminue lorsque la surface de la piqûre à réamorcer augmente. Cette concentration finit par rejoindre aux fortes profondeurs la concentration critique nécessaire pour maintenir la propagation sans étape de repassivation, C_{rep}.

5.3 Conclusions : construction d'un diagramme d'état de la piqûre unique

L'obtention d'une piqûre unique sur l'acier 316L à l'aide de la cellule à jet a permis de caractériser les transitions entre les différentes étapes de la corrosion par piqûres à l'aide de la concentration en chlorure de l'électrolyte. Une telle quantification par les chlorures était impossible pour les montages expérimentaux où plusieurs piqûres se développaient sur le matériau puisque les différentes étapes de la vie d'une piqûre ne pouvaient être isolées.

Tout d'abord, le passage de la propagation à la repassivation de piqûre a été caractérisé. La réalisation d'une centaine d'expériences a permis de déterminer de manière reproductible la concentration d'ions Cl^- nécessaire dans la cellule (c'est-à-dire l'électrolyte extérieur à la piqûre) pour maintenir la propagation de la piqûre. Il s'agit de la concentration de repassivation C_{rep}. Cette concentration a été interprétée en terme de flux d'ions chlorure J_{rep} à amener au fond de piqûre sachant que la solution dans la piqûre est pauvre en Cl^- libre. Un flux J_{rep} d'au minimum 55 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$ pour 0 V/ESM appliqué à l'électrode a besoin d'être maintenu pour éviter la repassivation. Deux sources de consommation ont été étudiées. L'adsorption de Cl^- sur la surface s'est avérée nécessiter trop peu de chlorure pour justifier le maintien de C_{rep}. Par contre, la consommation de Cl^- pour former les complexes Fe - Cl et Cr – Cl constituant la solution concentrée dans la piqûre est probablement à l'origine de C_{rep}. Le maintien dans la solution de la piqûre d'une concentration de Cl^- suffisante pour constituer une solution suffisamment concentrée ou dense pour éviter la repassivation (concentration de Cl^- de 1,4 M) est la condition de stabilité de la propagation. En dessous de cette concentration, la piqûre se repassive. La solution concentrée composant l'intérieur de la piqûre pilote donc également la repassivation.

De plus, à la lumière de nos résultats, le maintien d'une concentration critique en chlorures dans la solution de la piqûre dépend de la vitesse de croissance du volume de la piqûre. Les possibilités d'évolution de la géométrie de la piqûre semblent donc primordiales pour toute étude de repassivation, ce qui pourrait remettre en question les études de repassivation utilisant une géométrie de piqûre imposée comme les techniques de piqûres artificielles (*cf.* chapitre 1).

Le réamorçage d'une piqûre, c'est-à-dire la transition entre la repassivation et la propagation, a également été analysée. Tout d'abord, les observations *ex situ* en microscopie électronique ont montré que le réamorçage est d'abord local avec la formation d'une piqûre sur le fond de la piqûre repassivée avant que cette nouvelle propagation ne s'étende à l'ensemble de l'ancienne surface de la piqûre. Pour une piqûre de faible dimension (profondeur inférieure à 230 µm pour un temps de propagation inférieure à 1 h 30), le réamorçage de la piqûre unique n'est pas préférentiel puisque l'on observe d'abord la formation de nouvelles piqûres sur la surface passive ou la formation de crevasses à l'interface acier – résine. Par contre, pour une piqûre unique de profondeur supérieure à 230 µm, la concentration de piqûration définit la concentration en chlorure de l'électrolyte à partir de laquelle le réamorçage s'effectue. La concentration de piqûration diminue lorsque le temps de propagation de la piqûre à réamorcer augmente.

Les concentrations de repassivation et de piqûration peuvent être utilisées pour construire un diagramme de zone de la piqûre unique comportant quatre états (Figure 112) :

1. Repassivation (rouge) : correspond aux concentrations en chlorures de l'électrolyte insuffisantes pour maintenir la propagation du fait d'une solution trop peu concentrée dans la piqûre.
2. Propagation (jaune) : concentrations en chlorures de l'électrolyte suffisantes pour former une solution concentrée évitant la repassivation et ainsi propager la piqûre, mais insuffisantes pour la réamorcer si une repassivation a lieu.
3. Propagation + Réamorçage (vert) : pour un temps de propagation supérieure à 1 h 30 où la concentration en chlorures est suffisante pour propager mais aussi réamorcer la piqûre et reformer une solution suffisamment concentrée si pour une quelconque raison la propagation s'arrêtait.
4. Initiation nouvelle piqûre (bleu) : avant 1 h 30 où la concentration en chlorures est suffisante pour initier une nouvelle piqûre sur la surface passive.

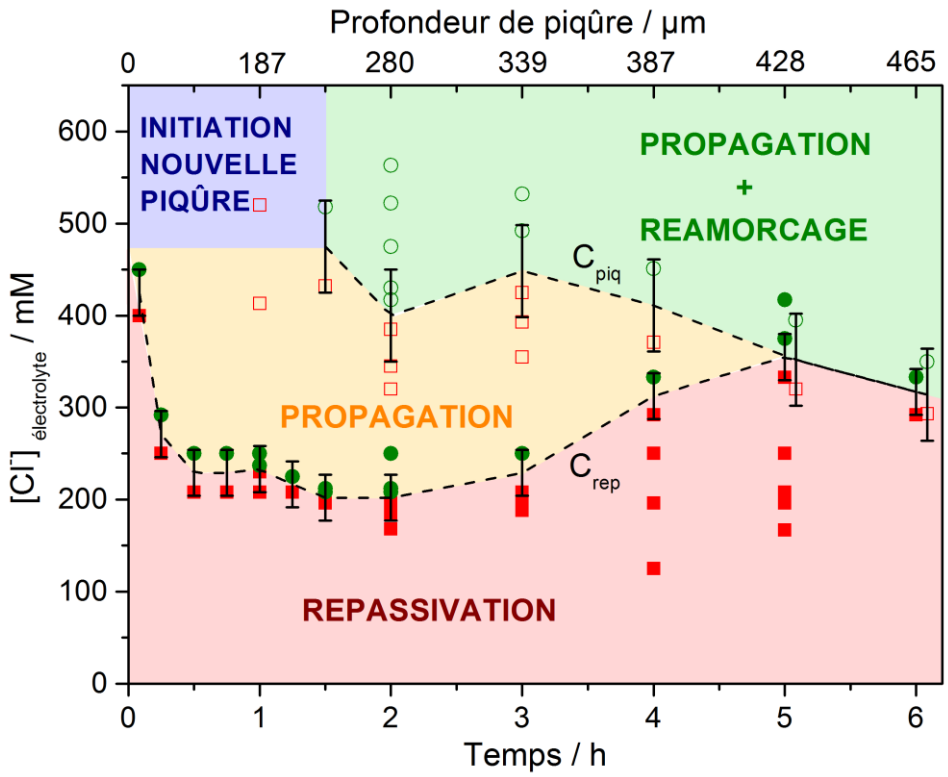

Figure 112 : diagramme définissant l'état de la piqûre unique sur l'acier 316L en prenant en compte la concentration d'ions Cl^- dans l'électrolyte à l'extérieur de la piqûre en fonction du temps de propagation de la piqûre. Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4

Conclusions et perspectives

Lors de ce travail de thèse, un montage électrochimique innovant, la cellule à jet, a été développé pour étudier la corrosion par piqûres. Il s'agit d'une amélioration significative par rapport aux techniques d'étude de piqûres artificielles puisqu'avec la cellule à jet, la piqûre unique créée est libre d'évoluer dans les trois dimensions. Par rapport aux premiers travaux utilisant un microcapillaire ou une sonde permettant de générer localement des ions chlorure, notre dispositif s'est également distingué puisqu'il a permis d'atteindre de longs temps de propagation, dépassant plusieurs heures.

Le mécanisme régissant la propagation des piqûres a été mis en évidence. Suite à l'initiation d'une piqûre, la solution dans la piqûre s'enrichit rapidement en produits de corrosion avec d'abord la formation des cations hydratés $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ et $[Ni(H_2O)_4]^{2+}$ qui, dans une seconde étape, forment des complexes Fe – sulfate et Ni – sulfate. Ensuite, lorsque le courant de propagation a atteint un état quasi-stationnaire, des complexes de Cr – Cl et Fe – Cl (probablement minoritaires) se forment dans la piqûre. En présence de cette solution très concentrée en complexes de sulfates et de chlorures, la vitesse de croissance du fond de la piqûre est apparue limitée par la diffusion des cations métalliques du fond de piqûre vers l'extérieur. Dans nos expériences, la stabilisation de la propagation des piqûres est donc due à l'accumulation des produits de corrosion dans la piqûre. Le mécanisme de chute de potentiel, qui est également proposé dans la littérature pour expliquer la propagation, a été rejeté puisque la chute ohmique qui a été mesurée par impédance locale n'est pas suffisante.
Par ailleurs, la croissance des parois de la piqûre augmente lorsque le potentiel appliqué augmente. De plus, la composition de la solution en ions chlorure et sulfate est importante pour la cinétique de croissance du rayon puisqu'elle détermine le rayon de piqûre créé initialement sous le microcapillaire et contribue à la présence, ou non, d'un capuchon recouvrant la piqûre et influençant la propagation latérale. Enfin, après 4 heures de propagation, la composition de la solution semble ne plus agir fortement sur la croissance du rayon avec probablement la formation de la solution concentrée sur les parois de la piqûre.

La repassivation de la piqûre se produit dès que la concentration de la solution présente dans la piqûre n'est plus suffisante pour éviter la reformation d'une couche passive sur la surface de la piqûre. Cette concentration critique de solution à maintenir dans la piqûre a été mise en évidence expérimentalement par la nécessité de maintenir une concentration critique d'ions Cl^- dans le bain pour maintenir la propagation de la piqûre. Cette concentration critique augmente avec la profondeur de la piqûre en accord avec un modèle de flux d'ions Cl^- à fournir au fond de piqûre pour sa propagation. L'apport d'ions Cl^- critique à maintenir a été quantifié en réalisant une centaine d'expériences. Un flux d'au minimum 55 $\mu mol.m^{-2}.s^{-1}$ a besoin d'être maintenu pour éviter la repassivation à 0 V/ESM. Une fois la piqûre repassivée, celle-ci peut être réamorcée si une concentration critique d'ions Cl^-, supérieure à celle nécessaire pour la propagation, est atteinte dans le bain. Toutefois, il a été observé à 0 V/ESM que pour une piqûre de profondeur inférieure à 230 µm, l'initiation d'une nouvelle piqûre sur la surface passive est préférentielle par rapport au réamorçage. De plus, plus la surface de la piqûre repassivée est importante, plus la concentration d'ions Cl^-

nécessaire pour le réamorçage est faible. Cela a été interprété par une augmentation de la probabilité de réamorçage lorsque la surface augmente. Enfin, pour une profondeur supérieure à 430 µm, la concentration nécessaire en Cl^- pour maintenir la propagation est égale à celle nécessaire pour réamorcer la piqûre. Ces résultats ont été présentés sur un diagramme de zone présentant les différents états d'une piqûre en fonction de son volume selon la concentration en ions chlorure de l'électrolyte.

D'un point de vue industriel, ce travail a permis de mettre en évidence la nécessité de connaitre la chimie de la solution afin d'évaluer le plus justement possible la cinétique de propagation des piqûres car cette chimie et notamment les anions présents est déterminante dans la nature des produits de corrosion formés en fond de piqûre. Enfin, la notion de flux minimale d'ions Cl^- nécessaire à la propagation d'une piqûre est importante car elle implique que des espèces chlorurées devront être apportées de façon permanente pour permettre à la piqûre initiée de continuer à se propager. Dans l'optique de déterminer les risques de corrosion par piqûres, il faudrait donc connaître de manière précise l'apport d'ions chlorure sur l'acier 316L.

Les perspectives de ce travail sont multiples.

Tout d'abord, étant donné l'importance des anions présents dans l'électrolyte sur les produits de corrosion formés puis sur la cinétique de propagation, il est d'intérêt de continuer à étudier l'influence de la chimie du milieu.
Il serait intéressant d'analyser les effets d'anions autres que les chlorures et les sulfates, par exemple les ions nitrate [288] et bicarbonate [132]. Des mesures en spectroscopie Raman pourraient être effectuées pour déterminer l'influence sur les produits de corrosion formés en fond de piqûre. Puis on pourrait regarder l'influence de ces ions sur la concentration critique d'ions Cl^- à maintenir pour permettre la propagation.
De plus, nos expériences n'ont pas permis d'observer l'acidification ayant lieu lors des instants initiaux de la propagation, puisque l'électrolyte H_2SO_4 à 0,5 M a un pH de 0,25. De nouvelles expériences pourraient être réalisées en utilisant un électrolyte moins acide, de pH supérieur à 5. Le choix pourrait être fait d'un électrolyte NaCl + HCl comme Pistorius [127]. Puis l'acidification pourrait être caractérisée au moyen d'une sonde sélective telle la bi-électrode utilisée par Park *et al.* [362] pour mesurer le pH local.
La compréhension de l'influence des ions sulfate sur la formation de la solution concentrée présente dans la piqûre pourrait être complétée en marquant le souffre dans le milieu d'étude au moyen de l'isotope ^{35}S, comme cela a été proposé par Evans [138].
Une autre approche pourrait consister à analyser les produits de corrosion en dehors de la piqûre. Ceux-ci pourraient être obtenus de la même manière que Hakkarainen par dissolution anodique de l'acier 316L dans HCl concentré [99]. Cela permettrait ensuite de déterminer les coefficients de diffusion des ions chlorure ou des cations métalliques qui nous ont manqués dans nos calculs. De plus, on pourrait étudier les capacités d'hydratation de la solution de produits de corrosion en reprenant les méthodes expérimentales de Lloyd en 1920 sur le gonflement d'un gel dans HCl [221].
Enfin, selon les conditions expérimentales, la chimie locale ne comporte pas obligatoirement que des espèces aqueuses en solution. Il faudrait s'intéresser à l'effet de la présence de gaz et de solides sur la cinétique de propagation, comme cela a été réalisé sur une crevasse par Vuillemin *et al.* [363].

La thèse avec la maîtrise expérimentale de l'amorçage et de la propagation d'une piqûre unique sur de longs temps de propagation permet d'ouvrir des opportunités pour la réalisation de nouvelles expériences comme des mesures d'impédance locale dans la piqûre unique.

La suite de ce travail pourrait également se focaliser sur les conditions réelles d'entreposage : condition atmosphérique et longue durée.
Dans un premier temps, on pourrait se rapprocher des conditions atmosphériques où la vitesse de réaction cathodique est susceptible de limiter la vitesse de propagation anodique que nous avons déterminée dans notre étude. Effectivement notre approche a permis de comprendre les mécanismes de propagation mais n'a pas permis d'évaluer de manière pertinente la vitesse de corrosion en conditions réelles. La prise en compte de la réaction cathodique pourrait s'effectuer par modélisation comme cela a été fait par Chen et Kelly en 2007 [364], ou par expérience en effectuant des mesures

électrochimiques dans une goutte au moyen d'un montage expérimental innovant qui a été développé au Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques.
Dans un second temps, l'objectif pourrait être de prendre en compte l'effet du long terme, puisqu'il a été observé par Pineau *et al.* [365] que les années pouvaient faire évoluer les produits de corrosion en conditions marines. Une démarche de travail consisterait à partir de résultats expérimentaux obtenus sur de courtes ou moyennes périodes, à réaliser des extrapolations pour de longues durées. De nombreuses simulations ont d'ailleurs été réalisées sur la corrosion par piqûres. Par exemple, Anderko *et al.* ont étudié la corrosion par piqûres pour l'entreposage des déchets nucléaires américains à Yucca Mountain [240, 366]. D'autres simulations ont été réalisées par Malki *et al.* [367] avec l'utilisation du logiciel d'éléments finis COMSOL sur le mécanisme d'acidification, par Laycock *et al.* [368] sur la propagation en potentiostat en présence d'un capuchon ou par Sharland [77] qui, à ce jour, a sans doute développé un des modèles les plus complets, en ce qu'elle prend en compte l'évolution géométrique de la piqûre mais également l'évolution de la chimie dans la piqûre grâce à l'utilisation d'un programme Fortran développé à l'origine pour la géologie [80].

Annexe – dosage des ions Cl^- par la méthode de Gran

L'objectif du dosage est de déterminer la concentration en ions chlorure dans la cellule électrochimique.

Schéma du dispositif

Le montage expérimental est schématisé sur la Figure 113.

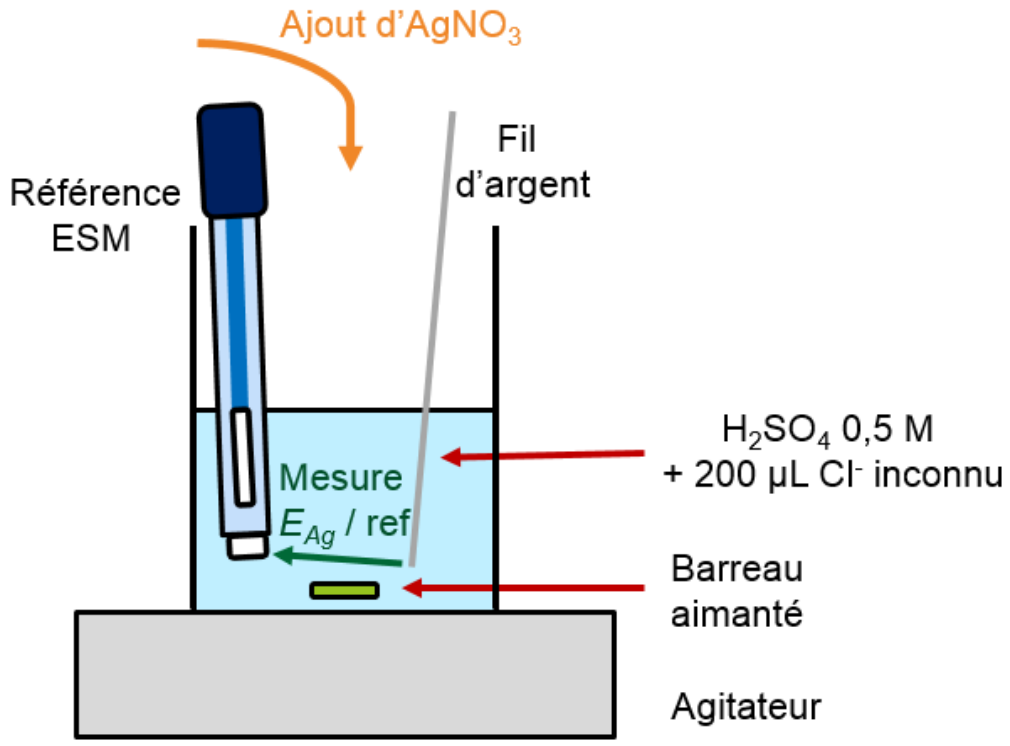

Figure 113 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dosage des ions Cl^- avec la mesure du potentiel E_{Ag} entre le fil d'argent et la référence de sulfate mercureux (ESM).

Principe du dosage

Les ions chlorure sont dosés en ajoutant des ions Ag^+ puis en mesurant le potentiel d'un fil d'argent immergé dans la solution par rapport à une électrode de référence au sulfate mercureux ($V_{/ESM} = V_{/ENH} - 0{,}655$). La réaction chimique suivante a lieu dans le système:

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl_{(s)} \qquad \text{(A.1)}$$

La concentration de Cl^- des 200 µL de solution inconnue contenue dans le bécher est déduite de la concentration $[Ag^+]_{mère}$ de la solution mère d'$AgNO_3$ utilisée et du volume V_e d'$AgNO_3$ injecté par l'expression :

$$[Cl^-] = \frac{[Ag^+]_{mère} * V_e}{200\ \mu L} \quad \text{(A.2)}$$

Le volume équivalent est trouvé en utilisant la méthode de Gran qui permet de l'obtenir rapidement et avec précision au moyen de l'équation :

$$\frac{V_T}{[Ag^+]_{mère} * [Ag^+]_{fille}} = \frac{V_e}{K_S} - \frac{V_{Ag}}{K_S} \quad \text{(A.3)}$$

Avec V_T : le volume total dans le bécher après ajout de $AgNO_3$.

$[Ag^+]_{fille}$: la concentration de Ag^+ dans le bécher après ajout de $AgNO_3$.

V_{Ag} : le volume de solution $AgNO_3$ ajoutée.

K_S : la constante d'équilibre de la réaction (A.1).

Un étalonnage est effectué en ajoutant une solution $AgNO_3$ dans la solution H_2SO_4 0,5 M. Ainsi, nous pouvons relier le potentiel mesuré E_{Ag} du fil d'argent par rapport à l'électrode de référence au sulfate mercureux avec la concentration $[Ag^+]_{fille}$ de la solution. La droite d'étalonnage suivante est déterminée:

$$E_{Ag} = 0{,}371 + 0.060 * log[Ag^+]_{fille} \quad \text{(A.4)}$$

Voilà le déroulé du dosage. Pour différents volumes V_{Ag} de solution $AgNO_3$ de concentration $[Ag^+]_{mère}$ injectés, nous relevons la valeur du potentiel E_{Ag}. Après l'obtention de plusieurs points expérimentaux, nous pouvons ensuite tracer la tracer la droite de la relation (A.3) $V_T / [Ag^+]_{mère} * [Ag^+]_{fille}$ en fonction de V_{Ag}. La pente de la droite nous donne K_S. L'ordonnée à l'origine vaut V_e / K_S, ce qui permet de déterminer le volume équivalent V_e et donc la concentration de chlorures en utilisant la relation (A.2).

Exemple de dosage

Plaçons 200 µl de NaCl de concentration 500 mM dans le bécher contenant 5 mL de H_2SO_4 à 0,5 M. Essayons de retrouver cette concentration en réalisant le dosage.

Le

Tableau 8 présente les mesures de potentiels effectuées au fil d'argent pour différents volumes de solution $AgNO_3$ à 0,1 M ajoutés. La droite d'étalonnage (A.4) est utilisée pour déduire la concentration $[Ag^+]_{fille}$ de Ag^+ dans le bécher suite à chaque ajout de $AgNO_3$.

Tableau 8 : mesures expérimentales du potentiel E_{Ag} pour différents ajouts de Ag^+ et calcul de la concentration de Ag^+ dans le bécher

V_{Ag} (mL)	E_{Ag} (mV)	$[Ag^+]_{fille}$ (mol/L)
0	- 82,6	$3{,}1.10^{-8}$
0,2	- 75,1	$4{,}1.10^{-8}$
0,4	- 66,5	$5{,}7.10^{-8}$
0,6	- 56,5	$8{,}4.10^{-8}$
0,7	- 49,6	$1{,}1.10^{-7}$
0,8	- 41,3	$1{,}5.10^{-7}$
0,9	- 28,8	$2{,}4.10^{-7}$
1	- 4,3	$6{,}1.10^{-7}$
1,1	168,2	$4{,}4.10^{-4}$
1,2	208,8	$2{,}1.10^{-3}$
1,3	224,2	$3{,}7.10^{-3}$

Ensuite, nous avons tracé $V_T / [Ag^+]_{mère} * [Ag^+]_{fille}$ en fonction de V_{Ag} sur la Figure 114. La pente de la droite obtenue (en ligne pointillée bleue) est de – $1{,}49.10^9$. L'ordonnée à l'origine est de $1{,}59.10^9$, ce qui donne une constante d'équilibre K_S de $6{,}7.10^{-10}$ qui est proche de la valeur théorique de $2{,}5.10^{-10}$ et un volume équivalent V_e de 1,07 mL.

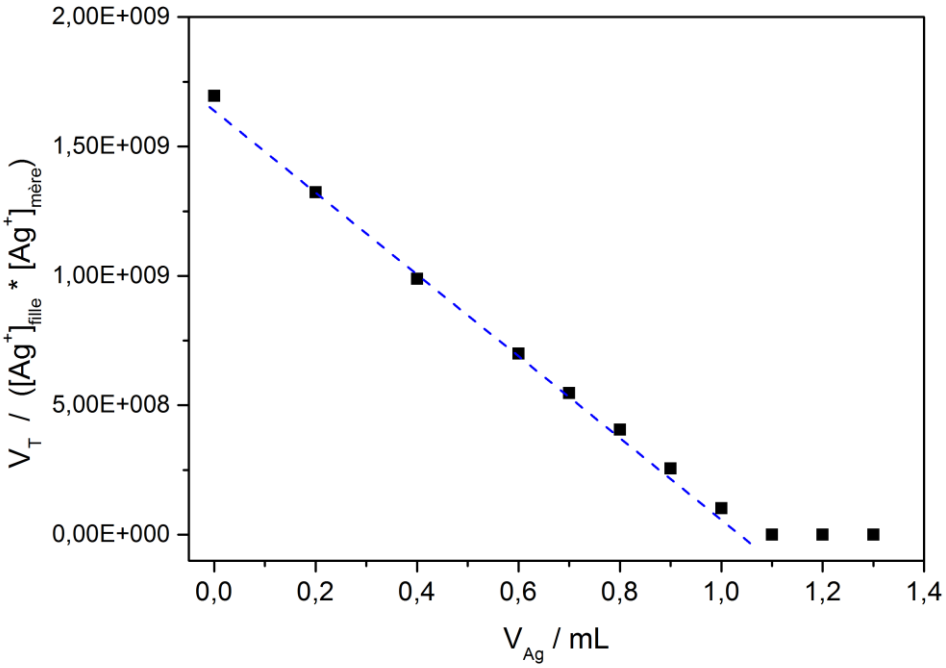

Figure 114 : Tracé de $V_T / [Ag^+]_{mère} * [Ag^+]_{fille}$ en fonction de V_{Ag} en vue de déterminer le volume équivalent.

Connaissant le volume équivalent, nous utilisons ensuite la relation (A.2) pour calculer la concentration de chlorures dans le bécher. Nous trouvons 528 mM, ce qui correspond à un écart de 5 % par rapport à la valeur de la solution de NaCl préparée à 500 mM.

Bibliographie

[1] S. Bouteleux, Spécification d'essai de corrosion sous atmosphère HCl, in: Note technique R&D Colis S5, CEA, Saclay, 2008.
[2] L.A. Farrow, T.E. Graedel, C. Leygraf, Gildes Model studies of aqueous chemistry. II. The corrosion of zinc in gaseaous exposure chambers, Corrosion Science, 38 (1996) 2181 - 2199.
[3] C. Leygraf, T.E. Graedel, Atmospheric Corrosion, Wiley, 2000.
[4] F. Haber, F. Goldschmidt, Zeitch Elektrochem., 12 (1906) 61.
[5] U.R. Evans, The passivity of metals. part I. the isolation of the protective film, J. Chem. Soc., (1927) 1020 - 1040.
[6] J.A.M. Kolotyrkin, Pitting Corrosion of Metals, Corrosion, 19 (1963) 261t.
[7] J.R. Galvele, Present State of Understanding of the Breakdown of Passivity and Repassivation, in: R.P. Frankenthal, J. Kruger (Eds.) Passivity of Metals, 1978, pp. 285 - 327.
[8] H. Bohni, Localized Corrosion, in: Mansfeld (Ed.) Corrosion mechanisms, 1987, pp. 285 - 327.
[9] G.S. Frankel, Localized Corrosion of metals; a review of the rate-controlling factors in initiation and growth, in: M.B. Ives, J.L. Luo, J.R. Rodda (Eds.) Passivity of metals and semiconductors, The Electrochemical Society, Pennington, 2001, pp. 445 - 477.
[10] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting and Crevice Corrosion, NACE International, 2005.
[11] H.H. Strehblow, P. Marcus, 7. Mechanisms of Pitting Corrosion, in: P. Marcus (Ed.) Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Third Edition, CRC Press, 2012, pp. 349 - 393.
[12] J. Keir, Experiments and Observations on the Dissolution of Metals in Acids, and Their Precipitations; with an Account of a New Compound Acid Menstruum, Useful in Some Technical Operations of Parting Metals, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 80 (1790) 359.
[13] C.F. Schoenbein, M. Faraday, The letters of Faraday and Schoenbein 1836 - 1862, with notes, comments and references to contemporary letters, Bale, 1899.
[14] J. Bhandari, F. Khan, R. Abbassi, R. Garaniya, Ojeda, Modelling of pitting corrosion in marine and offshore steel structures - A technical review, Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 37 (2015) 39.
[15] R.B. Rebak, Material Corrosion Issues for Nuclear Waste Disposition in Yucca Mountain, JOM, (2008) 40.
[16] B. Baroux, G. Beranger, C. Lemaitre, Les aciers inoxydables, Les Editions de Physique, Les Ulis, 1990.
[17] J. Horvath, H.H. Uhlig, Journal of the Electrochemical Society, 115 (1968) 791.
[18] M.A. Streicher, Pitting Corrosion of 18Cr-8Ni Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 103 (1956) 375.
[19] E.A. Lizlovs, A.P. Bond, Journal of the Electrochemical Society, 116 (1969) 574.
[20] K. Sugimoto, Y. Sawada, Corrosion, 32 (1976) 347.
[21] R.J. Brigham, Temperature as a Crevice Corrosion Criterion, Corrosion, 30 (1974) 396 - 398.
[22] R.J. Brigham, E.W. Tozer, Journal of the Electrochemical Society, 121 (1974) 1192.
[23] N.D. Tomashov, O.N. Markova, G.P. Chernova, Koroziya i Zashchita Metallov, (1970) 110.
[24] F. Flade, Z. Phys. Chem., 76 (1911) 513.
[25] N. Pessall, J.I. Nurminen, Corrosion, 30 (1974) 381.
[26] K. Hashimoto, K. Asami, K. Teramoto, An X-Ray Photo-Electron spectroscopy study on the role of molybdenum in increasing the corrosion resistance of ferritic stainless steels in HCl, Corrosion Science, 19 (1979) 3-14.
[27] R.C. Clayton, Y.C. Lu, Journal of the Electrochemical Society, 133 (1986) 2465.
[28] J.W. Tester, H.S. Isaacs, Diffusional Effects in Simulated Localized Corrosion, Journal of the Electrochemical Society, 122 (1975) 1438 - 1445.
[29] J.R. Galvele, J.B. Lumsden, R.W. Staehle, Effect of Molybdenum on the Pitting Potential of High Purity 18% Cr Ferritic Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 125 (1978) 1204 - 1208.

[30] R. Bandy, D.V. Rooyen, Corrosion, 41 (1985) 228.
[31] Y. Lu, R. Bandy, C.R. Clayton, R.C. Newman, Journal of the Electrochemical Society, 130 (1983) 1774.
[32] M. Janik-Czachor, E. Lunarska, Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion, 31 (1975) 349.
[33] H.G. Chun, Z. Eliezer, H.L. Marcus, in: Proc. Information Symposium. Alternate Alloying for Environmental Resistance, New Orleans, 1987, pp. 397.
[34] N. Sridhar, J. Kolts, Corrosion, 43 (1987) 646.
[35] K. Osozawa, N. Okato, in: R.W. Staehle, H. Okada (Eds.) Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Based Alloys, NACE, Houston, 1976, pp. 135.
[36] N. Bui, A. Irhso, F. Dabosi, Y. Limouzin-Maire, Corrosion, 39 (1983) 491.
[37] N.D. Tomashov, G.P. Chernova, O.N. Marcova, Effect of Supplementary Alloying Elements On Pitting Corrosion Susceptibility Of 18Cr-14Ni Stainless Steel, Corrosion, 20 (1964).
[38] M.K. Ahn, H.S. Kwon, H.M.H.M. Lee, Corrosion Science, 40 (1998) 307.
[39] G.T. Paul, R.R. Kircheiner, J.M. Grocki, U. Heubner, Nickel Alloys and High-alloy Special Stainless Steels, Verlag, 1987.
[40] J. Charles, J.P. Audouard, M. Verneau, Paper 480, in: NACE, Corrosion, Houston, 1998.
[41] P. Combrade, Dossier 2005 Référentiel des matériaux d'un stockage de déchets à haute activité et à vie longue
Tome 3 Corrosion des matériaux métalliques, in, ANDRA, 2005, pp. 363.
[42] P.J. Cunat, Aciers inoxydables - Critères de choix et structure, in: Techniques de l'ingénieur, Paris, 2000, pp. 17.
[43] P. Puel, Aciers inoxydables au nickel-chrome austénitiques 18-8, Centre d'information du nickel, 1951.
[44] G.S. Eklund, Initiation of Pitting at Sulfide Inclusions in Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 121 (1974) 467.
[45] J. Stewart, Pit Initiation on Austenitic Stainless Steel, in, University of Southampton, 1990.
[46] D.S. Dunn, O. Pensado, C.S. Brossia, G.A. Cragnolino, N. Sridhar, T.M. Ahn, Modelling Corrosion of Alloy 22 as High-Level Radioactive Waste Container Material, in: D.F.a.D.D. MacDonald (Ed.) Prediction of Long Term Corrosion Behaviour in Nuclear Waste Systems, Maney Publishing, Cadarache, France, 2002.
[47] P.E. Manning, D.J. Duquette, W.F. Savage, The Effect of Test Method and Surface Condition on Pitting Potential of Single and Duplex Phase 304L Stainless Steel, Corrosion, 35 (1979) 151 - 157.
[48] K. Asami, K. Hashimoto, An X-ray photo-electron spectroscopic study of surface treatments of stainless steels, Corrosion Science, 19 (1979) 1007 - 1017.
[49] K. Asami, K. Hashimoto, Effects of surface finishes on the degradation of passive films on stainless steels by atmospheric exposure, in: Passivity of metals and semiconductors, Electrochemical Society, Pennington, 2001, pp. 842 - 847.
[50] P.Y. Escheler, L. Reclaru, A. Blatter, Relargage du nickel et corrosion par piqûres des aciers inoxydables. Influence de la direction de laminage, in: Journée d'étude SSC, Société Suisse de chronométrie, Neuchatel, 2001, pp. 11 - 16.
[51] M.H. Moayed, N.J. Laycock, R.C. Newman, Dependence of the Critical Pitting Temperature on surface roughness, Corrosion Science, 45 (2003) 1203 - 1216.
[52] G.T. Burstein, P.C. Pistorius, Corrosion, (1995) 380.
[53] D.S. Dunn, G.A. Cragnolino, N. Sridhar, Long-term prediction of localized corrosion of alloy 825 in hgh-level nuclear waste repository environments, Corrosion, 52 (1996) 115-124.
[54] M. Ghahari, D. Krouse, N. Laycock, T. Rayment, C. Padovani, M. Stampanoni, F. Marone, R. Mokso, A.J. Davenport, Synchrotron X-ray radiography studies of pitting corrosion of stainless steel: Extraction of pit propagation parameters, Corrosion Science, 100 (2015) 23-35.
[55] G. Berthomé, B. Malki, B. Baroux, Pitting transients analysis of stainless steels at the open circuit potential, Corrosion Science, 48 (2006) 2432 - 2441.
[56] S. Brennert, Journal of Iron Steel Institut, 135 (1936) 101.

[57] H.P. Leckie, H.H. Uhlig, Environmental Factors Affecting the Critical Potential for Pitting in 18-8 Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 113 (1966) 1262 - 1267.
[58] T.P. Hoar, W.R. Jacob, Breakdown of Passivity of Stainless Steel by Halide Ions, Nature, 216 (1967) 1299 - 1301.
[59] J.R. Baylis, Chem & Met Eng, 32 (1925) 874.
[60] H.J. Engell, N.D. Stolica, Die Kinetik der Entstehung und des Wachstums von Lochfrasstellen auf passiven Eisenelektroden, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 20 (1959) 113 - 120.
[61] T. Shibata, T. Takeyama, Stochastic Theory of Pitting Corrosion, Corrosion, 33 (1977) 243 - 251.
[62] D.E. Williams, C. Westcott, M. Fleischmann, Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels. II. Measurement and Interpretation of Data at Constant Potential, Journal of the Electrochemical Society, 132 (1985) 1804 - 1811.
[63] D.E. Williams, C. Wescott, M. Fleischmann, Stochastic Models of Pitting Corrosion of Stainless Steels. I. Modeling of the Initiation and Growth of Pits at Constant Potential, Journal of the Electrochemical Society, 132 (1985) 1796 - 1804.
[64] N. Sato, Stochastic Process of Chloride Pit Generation in Passive Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 123 (1976) 1197 - 1199.
[65] G.S. Frankel, L. Stockert, F. Hunkeler, H. Boehni, Metastable Pitting of Stainless Steel, Corrosion, 43 (1987) 429 - 436.
[66] N. Sato, The stability of pitting dissolution of metals in aqueous solution, Journal of the Electrochemical Society, 129 (1982) 260 - 264.
[67] M. Keddam, M. Krarti, C. Pallotta, Some Aspects of the Fluctuations of the Passive Current on Stainless Steel in Presence of Chlorides - Their Relation to the Probalistic Approach of Pitting Corrosion, Corrosion, 43 (1987) 454 - 457.
[68] L. Stockert, H. Bohni, Susceptibility to crevice corrosion and metastable pitting of stainless steels, Materials Science Forum, 44 & 45 (1989) 313 - 328.
[69] L. Stockert, Metastabile Lochfrasskorrosion, in, ETH Zurich, Zurich, 1988, pp. 213.
[70] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Metastable Pitting Corrosion of Stainless Steel and the Transition to Stability, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 341 (1992) 531 - 559.
[71] U. Bertocci, M. Koike, S. Leigh, F. Qiu, G. Yang, A Statistical Analysis of the Fluctuations of the Passive Current, Journal of the Electrochemical Society, 133 (1986) 1782 - 1786.
[72] B. Baroux, The kinetics of pit generation on stainless steels, Corrosion Science, 28 (1988) 969 - 986.
[73] P. Bindra, M. Fleischmann, J.W. Oldfield, D. Singleton, Disc. Chem. Soc., 56 (1973) 180.
[74] S.M. Sharland, P.W. Tasker, A mathematical model of crevice and pitting corrosion : part 1 - the physical model, in, Theoretical Physics Division Harwell Laboratory, 1985, pp. 43.
[75] S.M. Sharland, A mathematical model of crevice and pitting corrosion : part II - The mathematical solution, in, Theoretical Physics Division Harwell Laboratory, 1985, pp. 30.
[76] A. Haworth, S.M. Sharland, P.W. Tasker, C.J. Tweed, A Guide to the Coupled Chemical Equilibria and Migration Code CHEQMATE, in, Theoretical Physics Division - Harwell Laboratory, 1988.
[77] S.M. Sharland, A mathematical model of the initiation of crevice corrosion in metals, Corrosion Science, 33 (1992) 183-201.
[78] W. Li, X. Wang, K. Nobe, Electrodissolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions, Journal of the Electrochemical Society, 137 (1990) 1184 - 1188.
[79] P. Russell, J. Newman, Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulfate Electrolytes. I. Formation and Growth of a Porous Salt Film, Journal of the Electrochemical Society, 133 (1986) 59 - 69.
[80] B.L. Parkhurst, D.C. Thorstenson, L.N. Plummer, PHREEQE - A computer program for geochemical calculations, in, US Geological Survey, 1990, pp. 213.
[81] J.W. Oldfield, W.H. Sutton, Crevice Corrosion of Stainless Steels. I. Mathematical Model, British Corrosion Journal, 13 (1978) 13 - 22.
[82] H.W. Pickering, R.P. Frankenthal, On the Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless Steel. I. Electrochemical Studies, Journal of the Electrochemical Society, 119 (1972) 1297 - 1304.

[83] H.W. Pickering, R.P. Frankenthal, On the Mechanism of Localized Corrosion of Iron and Stainless Steel. II. Morphological Studies, Journal of the Electrochemical Society, 129 (1972) 1304 - 1310.
[84] E.D. Parsons, H.H. Cudd, H.L. Lochte, Synthetic corrosion pits and the analysis of their contents, Journal of Physical Chemistry, 45 (1941) 1339 - 1345.
[85] N.J. Laycock, R.C. Newman, The use of pitting transients to test microscopic models of localized corrosion, Materials Science Forum, 192 - 194 (1995) 649 - 662.
[86] G.T. Gaudet, W.T. Mo, T.A. Hatton, J.W. Tester, J. Tilly, H.S. Isaacs, R.C. Newman, Mass Transfer and Electrochemical Kinetic Interactions in Localized Pitting Corrosion, AIChE Journal, 32 (1986) 949.
[87] W. Tian, S. Li, N. Du, S. Chen, Q. Wu, Effects of applied potential on stable pitting of 304 stainless steel, Corrosion Science, 93 (2015) 242 - 255.
[88] R.C. Alkire, K.P. Wong, The Corrosion of Single Pits On Stainless Steel in Acidic Chloride Solution, Corrosion Science, 28 (1988) 411.
[89] R.C. Newman, 2001 W.R. Whitney Award Lecture : Understanding the Corrosion of Stainless Steel, Corrosion, 57 (2001) 1030 - 1041.
[90] P. Ernst, R.C. Newman, Pit growth studies in stainless steel foils. I. Introduction and pit growth kinetics, Corrosion Science, 44 (2002) 927 - 941.
[91] P. Ernst, R.C. Newman, Pit growth studies in stainless steel foils. II. Effect of temperature, chloride concentration and sulphate addition, Corrosion Science, 44 (2002) 943.
[92] S.M. Ghahari, D.P. Krouse, N.J. Laycock, T. Rayment, C. Padovani, T. Suter, R. Mokso, F. Marone, M. Stampanoni, M. Monir, A.J. Davenport, Pitting corrosion of stainless steel: measuring and modelling pit propagation in support of damage prediction for radioactive waste containers, Corros. Eng. Sci. Technol., 56 (2011) 8589.
[93] F. Hunkeler, H. Bohni, Determination of Pit Growth Rates on Aluminum Using a Metal Foil Technique, Corrosion, 37 (1981) 645 - 650.
[94] G.S. Frankel, The growth of 2D pits in thin film aluminum, Corrosion Science, 30 (1990) 1203 - 1218.
[95] N.D. Greene, M.G. Fontana, An Electrochemical Study Of Pitting Corrosion in Stainless Steels Part 1 Pit Growth, Corrosion, 15 (1959) 32t - 38t.
[96] Y. Xu, M. Wang, H.W. Pickering, On Electric Field Induced Breakdown of Passive Films and the Mechanism of Pitting Corrosion, Journal of the Electrochemical Society, 140 (1993) 3448 - 3457.
[97] R. Qvarfort, New electrochemical cell for pitting corrosion testing, Corrosion Science, 28 (1988) 135 - 140.
[98] T. Hakkarainen, Factors determining the dissolution rate in pitting corrosion of stainless steels, Materials Science Forum, 8 (1986) 81 - 90.
[99] T. Hakkarainen, Anodic behaviour of stainless steels in simulated pit solutions, in: A. Turnbull (Ed.) Corrosion chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO, London, 1987, pp. 17 - 26.
[100] D. Sinigaglia, Werkstoffe und Korrosion, 31 (1980) 855.
[101] K. Cho, H.W. Pickering, The Role of Chloride Ions in the IR > IR* Criterion for Crevice Corrosion in Iron, Journal of the Electrochemical Society, 138 (1991) L56 - L58.
[102] H.W. Pickering, The significance of the local electrode potential within pits, crevices and cracks, Corrosion Science, 29 (1989) 325 - 341.
[103] H.W. Pickering, The role of electrode potential distribution in corrosion processes, Materials Science and Engineering, A198 (1995) 213 - 223.
[104] K. Fushimi, K. Azumi, M. Seo, Use of a Liquid-Phase Ion Gun for Local Breakdown of the Passive Film on Iron, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000) 552 - 557.
[105] C. Gabrielli, S. Joiret, M. Keddam, H. Perrot, N. Portail, P. Rousseau, V. Vivier, A SECM assisted EQCM study of iron pitting, Electrochimica Acta, 52 (2007) 7706.
[106] J.W. Still, D.O. Wipf, Breakdown of the iron passive layer by use of the scanning electrochemical microscope, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) 2657 - 2665.
[107] T. Suter, H. Bohni, A new microelectrochemical method to study pit initiation on stainless steels, Electrochimica Acta, 42 (1997) 3275.

[108] S.M. Ghahari, A.J. Davenport, T. Rayment, T. Suter, J.P. Tinnes, C. Padovani, J.A. Hammons, M. Stampanoni, F. Marone, R. Mokso, In situ synchrotron X-ray micro-tomography study of pitting corrosion in stainless steel, Corrosion Science, 53 (2011) 2684.
[109] V. Vignal, H. Krawiec, O. Heintz, R. Oltra, The use of local electrochemical probes and surface analysis methods to study the electrochemical behaviour and pitting corrosion of stainless steels, Electrochimica Acta, 52 (2007) 4994 - 5001.
[110] H. Krawiec, V. Vignal, J. Banas, Local electrochemical impedance measurements on inclusion-containing stainless steels using microcapillary-based techniques, Electrochimica Acta, 54 (2009) 6070 - 6074.
[111] B. Vuillemin, X. Philippe, V.V. R. Oltra, L. Coudreuse, L.C. Dufour, E. Finot, SVET, AFM and AES study of pitting corrosion initiated on MnS inclusions by microinjection, Corrosion Science, 45 (2003) 1143 - 1159.
[112] R. Oltra, B. Vuillemin, F. Thebault, F. Rechou, Effect of the surrounding aeration on microcapillary electrochemical cell experiments, Electrochemistry Communications, 10 (2008) 848 - 850.
[113] D.E. Williams, C. Wescott, M. Fleischmann, The effect of solution variables on pit initiation as measured by statistical methods, in: A. Turnbull (Ed.) Corrosion chemistry within pits, crevices and cracks, HMSO, London, 1987, pp. 61 - 87.
[114] N.J. Laycock, R.C. Newman, Localised dissolution kinetics, salt films and pitting potentials, Corrosion Science, 39 (1997) 1771 - 1790.
[115] K. Sasaki, G.T. Burstein, The generation of surface roughness during slurry erosion-corrosion and its effect on the pitting potential, Corrosion Science, 38 (1996) 2111 - 2120.
[116] R.B. Inturi, Z. Szklarska-Smialowska, The pitting corrosion of sputtered Fe base alloy films, Corrosion Science, 34 (1993) 1973 - 1989.
[117] Z. Szklarska-Smialowska, M. Janik-Czachor, The analysis of electrochemical methods for the determination of characteristic potentials of pitting corrosion, Corrosion Science, 11 (1971) 901 - 914.
[118] A.W. Thomas, M.E. Baldwin, Contrasting Effects of chlorides and sulfates on the hydrigen ions concentration of acid solutions, Journal of the American Chemical Society, 41 (1919) 1981 - 1990.
[119] B. Baroux, La corrosion des métaux : passivité et résistance à la corrosion localisée, Dunod, p 299, 2014.
[120] G. Okamoto, Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corrosion Science, 13 (1973) 471 - 489.
[121] J.R. Galvele, Transport Processes and the Mechanism of Pitting of Metals, Journal of the Electrochemical Society, 123 (1976) 464 - 474.
[122] R.C. Newman, M.A.A. Ajjawi, H. Ezuber, S. Turgoose, An experimental confirmation of the pitting potential model of Galvele, Corrosion Science, 28 (1988) 471 - 477.
[123] H.H. Strehblow, Présentation de sa vision de la corrosion par piqûres lors d'un séminaire au LISE (UMR 8235), in, Paris, 2014.
[124] W. Schwenk, Theory of Stainless Steel Pitting, Corrosion, 20 (1964).
[125] L.I. Freiman, Y.M. Kolotyrkin, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 171 (1966) 1138.
[126] K.J. Vetter, H.H. Strehblow, Lochfrasspotentiale und Lochfrassinhibitionspotentiale an reinem Eisen, Berichte der Bunsen-gesellschaft fur physikalische chemie, 74 (1970) 449 - 455.
[127] P.C. Pistorius, Stability and metastability of corrosion pits on stainless steel, in: St John's College, University of Cambridge, 1991.
[128] R.C. Newman, K.H. Liew, Repasivation Temperatures of Artificial Pit Electrodes, Corrosion, 43 (1987) 58 -60.
[129] G.O. Ilevbare, G.T. Burstein, The inhibition of pitting corrosion of stainless steels by chromate and molybdate ions, Corrosion Science, 45 (2003) 1545-1569.
[130] H.C. Kuo, K. Nobe, Electrodissolution Kinetics of Iron in Chloride Solutions VI. Concentrated Acidic Solutions, Journal of the Electrochemical Society, 125 (1978) 853 - 860.
[131] M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti, Mechanism of anodic dissolution of iron-chromium alloys investigated by electrode impedances. II. Elaboration of the reaction model, Electrochimica Acta, 31 (1986) 1159 - 1165.

[132] J.J. Park, S.I. Pyun, W.J. Lee, H.P. Kim, Effect of Bicarbonate Ion Additives on Pitting Corrosion of Type 316L Stainless Steel in Aqueous 0,5 M Sodium Chloride Solution, Corrosion, 55 (1999) 380 - 387.
[133] R.J. Brigham, E.W. Tozer, Temperature as a Pitting Criterion, Corrosion, 29 (1973) 33 - 36.
[134] M.H. Moayed, R.C. Newman, The Relationship Between Pit Chemistry and Pit Geometry Near the Critical Pitting Temperature, Journal of the Electrochemical Society, 153 (2006) B330 - B335.
[135] V.M. Salinas-Bravo, R.C. Newman, An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution, Corrosion Science, 36 (1994) 67 - 77.
[136] A.M. Riley, D.B. Wells, D.E. Williams, Initiation events for pitting corrosion of stainless steel, Corrosion Science, 32 (1991) 1307 - 1313.
[137] K.E. Heusler, L. Fischer, Kinetics of Pit Initiation at the Alloy Fe5Cr, Werkstoffe und Korrosion, 27 (1976) 788 - 791.
[138] U.R. Evans, The Corrosion and Oxidation of Metals - 2nd supplementary volume, Edward Arnold, 1976.
[139] M. Pourbaix, Recent Applications of Electrode Potential Measurements in the Thermodynamics and Kinetics of Corrosion of Metals, Corrosion, 25 (1969) 267 - 284.
[140] M. Pourbaix, Significance of Protection Potential in Pitting and Intergranular Corrosion, Corrosion, 26 (1970) 431 - 438.
[141] N. Sato, T. Nakagawa, K. Kudo, M. Sakashita, Chloride pitting dissolution of rotating stainless steel electrode in acid solution, in: R. Staehle (Ed.) Localized Corrosion, NACE, Houston, 1974, pp. 447 - 460.
[142] M.S. De Sa, C.M. Rangel, C.A.C. Sequeira, British Corrosion Journal, 23 (1988) 186.
[143] N. Stolica, Pitting corrosion on Fe-Cr alloys, Corrosion Science, 9 (1969) 205 - 216.
[144] S. Tsujikawa, S. Okayama, Repassivation method to determine critical conditions in terms of electrode potential, temperature and NaCl concentration to predict crevice corrosion resistance of stainless steels, Corrosion Science, 31 (1990) 441 - 446.
[145] Aa. Broli, H. Holtan, T.B. Andreassen, Kinetics for pitting corrosion of a 13 Cr steel in neutral chloride solutions, Werkstoffe und Korrosion, 27 (1976) 497 - 504.
[146] N. Stolica, Pitting Corrosion on Fe-Cr and Fe-Cr-Ni Alloys, Corrosion Science, 9 (1969) 455 - 470.
[147] T.P. Hoar, D.C. Mears, G.P. Rothwell, The relationships between anodic passivity, brightening and pitting, Corrosion Science, 5 (1965) 279 - 289.
[148] J. Soltis, Passivity breakdown, pit initiation and propagation of pits in metallic materials - Review, Corrosion Science, 90 (2015) 5 - 22.
[149] A.G. Revez, J. Kruger, in: Passivity of metals, The Electrochemical Society, Princeton, 1978, pp. 137.
[150] T.E. Pou, O.J. Murphy, V. Young, J. Bockris, L. Tongson, Passive films on iron : the mechanism of breakdown in chloride containing solutions, Journal of the Electrochemical Society, 131 (1984) 1243 - 1251.
[151] J. Augustynski, in: Passivity of metals, The Electrochemical Society, Princeton, 1978, pp. 285.
[152] S. Meitra, E.D. Verink, in: Passivity of metals, The Electrochemical Society, Princeton, 1978, pp. 309.
[153] J.A. Bardwell, B. MacDougall, G.I. Sproule, Journal of the Electrochemical Society, 136 (1989) 1331.
[154] Z. Szklarska-Smialowska, H. Viefhaus, M. Janik-Czachor, Electron spectroscopy analysis of in-depth profile of passive films formed on iron in Cl- containing solutions, Corrosion Science, 16 (1975) 649 - 652.
[155] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, A point defect model for anodic passive films: I. Film growth kinetics, Journal of the Electrochemical Society, 128 (1981) 1187-1194.
[156] C.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, A point defect model for anodic passive film: III. Impedance response, Journal of the Electrochemical Society, 129 (1982).
[157] D.D. Macdonald, The point defect model for the passive state, Journal of the Electrochemical Society, 139 (1992) 3434 - 3449.
[158] M. Urquidi, D.D. MacDonald, Journal of the Electrochemical Society, 132 (1985) 555.

[159] K.J. Vetter, H.H. Strehblow, Formation and shape of corrosion pits in localized corrosion on iron theoretical results pertaining to localized corrosion, Berichte der Bunsen-gesellschaft fur physikalische chemie, 74 (1970) 1024 - 1035.
[160] N. Sato, K. Kudo, T. Noda, The anodic oxide film on iron in neutral solution, Electrochimica Acta, 16 (1971) 1909 - 1921.
[161] N. Sato, A theory for breakdown of anodic oxide films on metals, Electrochimica Acta, 16 (1971) 1683 - 1692.
[162] S. Haupt, H.H. Strehblow, Corrosion, layer formation, and oxide reduction of passive iron in alkaline solution : a combined electrochemical and surface analytical study, Langmuir, 3 (1987) 873 - 885.
[163] C.B. Bargeron, R.B. Givens, Precursive blistering in the localized corrosion of aluminum, Corrosion, 36 (1980) 618 - 624.
[164] K. Videm, The Electrochemistry of Uniform Corrosion and Pitting of Aluminium, in: K.R. KR-140 (Ed.), Institut for Atomenergi, Kjeller, Norway, 1974, pp. 37 - 49.
[165] S.E. Traunbenberg, R.T. Foley, The influence of chloride and sulphate ions on the corrosion of iron in sulphuric acid, Journal of the Electrochemical Society, 118 (1971) 1066 - 1070.
[166] R.T. Foley, in: R. Staehle, H. Okada (Eds.) Passivity and its Breakdown on Iron and Iron-Base Alloys, NACE International, Houston, 1976, pp. 32 - 39.
[167] Z.A. Foroulis, M.J. Thubricar, On the kinetics of the breakdown of passivity of preanodized aluminum by chloride ions, Journal of the Electrochemical Society, 122 (1975) 1296 - 1301.
[168] K.E. Heusler, L. Fischer, Kinetics of pit initiation at passive iron, Werkstoffe und Korrosion, 27 (1976) 551 - 556.
[169] I.L. Rosenfeld, I.S. Danilov, Electrochemical aspects of pitting corrosion, Corrosion Science, 7 (1967) 129 - 142.
[170] S.E. Lott, R.C. Alkire, The Role of Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel I. Experimental Studies, Journal of the Electrochemical Society, 136 (1989) 973 - 979.
[171] P. Sury, Similarities in the corrosion behavior of iron, cobalt and nickel in acid solutions. A review with special reference to ths sulphide adsorption, Corrosion Science, 16 (1976) 879 - 901.
[172] B.F. Brown, Concept of the Occluded Corrosion Cell, Corrosion, 26 (1970) 349 - 350.
[173] H. Ezuber, R.C. Newman, Growth rate distribution of metastable pits, in: G.S. Frankel, R.C. Newman (Eds.) Critical Factors in Localized Corrosion II, The Electrochemical Society, Pennington, 1992, pp. 120 - 132.
[174] H.J.S. Sand, III. On the concentration at the electrodes in a solution, with special reference to the liberation of hydrogen by electrolysis of a mixture of copper sulphate and sulphuric acid, Philosophical Magazine, 1 (1901) 45 - 79.
[175] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Detailed Investigation of current transients from metastable pitting events on stainless steel - the transition to stability, Materials Science Forum, 111 - 112 (1992) 429 - 452.
[176] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel, Corrosion Science, 36 (1994) 525 - 538.
[177] H.S. Isaacs, The localized breakdown and repair of passive surfaces during pitting, Corrosion Science, 29 (1989) 313 - 323.
[178] H.H. Strehblow, J. Wenners, Investigation of the processes on iron and nickel electrodes at high corrosion current densities in solutions of high chloride content, Electrochimica Acta, 22 (1977) 421 - 427.
[179] V.M. Novokovsky, A.N. Sorokina, Electrochemistry of Pitting and Corrosion Cracking of Stainless Steel, in: Third International Congress Metallic Corrosion, MIR Publishers, Moscou, 1969, pp. 159 - 166.
[180] U.R. Evans, Stress Corrosion: Its Relation to Other Types of Corrosion, Corrosion, 7 (1951) 238 - 244.
[181] D.E. Williams, R.C. Newman, Q. Song, R.G. Kelly, Passivity breakdown and pitting corrosion of binary alloys, Nature, 350 (1991) 216 - 219.

[182] T.P. Hoar, Discussion of the Faraday Society, 42 (1947) 299.
[183] T. Suzuki, M. Yamabe, Y. Kitamura, Composition of Anolyte Within Pit Anode of Austenitic Stainless Steels in Chloride Solution, Corrosion, 29 (1973) 18 - 22.
[184] G. Butler, H.C.K. Ison, A.D. Mercer, British Corrosion Journal, 16 (1971) 31.
[185] J. Mankowski, Z. Szklarska-Smialowska, Studies on accumulation of chloride ions in pits growing during anodic polarization, Corrosion Science, 15 (1975) 493 - 501.
[186] Z. Marczenko, L. Choluj-Lenarczyk, Destylacyjne oddzielanie chlorkow w postaci chloru po utlenieniu nadjodanem i kolorymetryczne oznaczanie za pomoca czerwieni metylowej, Chemia Analityczna, 11 (1966) 1221 - 1228.
[187] A. Monnier, H. Coriou, G. Plante, Corrosion par piqûres des aciers austénitiques fer-chrome-nickel. Etude de quelques facteurs intervenant dans le développement de l'attaque, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 264 (1967) 1683.
[188] J.R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown. II. Full hydrolysis of the metal ions, Corrosion Science, 21 (1981) 551 - 579.
[189] S.M. Gravano, J.R. Galvele, Transport processes in passivity breakdown. III. Full hydrolysis plus ion migration plus buffer, Corrosion Science, 24 (1984) 517 - 534.
[190] M.G. Alvarez, J.R. Galvele, The mechanism of pitting of high purity iron in NaCl solutions, Corrosion Science, 24 (1984) 27 - 48.
[191] H.C. Kuo, D. Landolt, Galvanostatic Transient Study of Anodic Film Formationon Iron in Concentrated Chloride Media, Corrosion Science, 16 (1976) 915 - 922.
[192] H. Stephen, T. Stephen, Solubilities of inorganic and organic compounds, vol 1 Binary systems, Pergamon Press, London, 1963.
[193] P.C. Pistorius, G.T. Burstein, Growth of corrosion pits on stainless steel in chloride solution containing dilute sulphate, Corrosion Science, 33 (1992) 1885 - 1897.
[194] F. Hunkeler, H. Bohni, Mass-transport-controlled pit growth on stainless steels and nickel, in: A. Turnbull (Ed.) Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, HMSO books, 1987, pp. 27 - 44.
[195] D.A. Vermilyea, Chap. 4 : Anodic Films, in: Delahay, Tobias (Eds.) Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, Interscience Publishers, 1963, pp. 211 - 286.
[196] N. Sato, The stability of localized corrosion, Corrosion Science, 37 (1995) 1947 - 1967.
[197] T.P. Hoar, T.W. Farthing, Solid Films on Electropolishing Anodes, Nature, 169 (1952) 324 - 325.
[198] H.S. Isaacs, The Behavior of Resistive Layers in the Localized Corrosion of Stainless Steel, Journal of the Electrochemical Society, 120 (1973) 1456.
[199] H.J. Mueller, Die Bedeckungstheorie der Passivitat der Metalle, Verlag Chemie Berlin, 1933.
[200] O.L. Riggs, Sulfates in the Passive Iron Layer, Corrosion, 20 (1964) 275t - 281t.
[201] G. Gilli, F. Zucchi, Diffractometric analysis of the products of anodic oxidation of Fe in concentrated H_2SO_4, Corrosion Science, 8 (1968) 801 - 808.
[202] G. Gilli, P. Borea, F. Zucchi, G. Trabanelli, Passivation of Ni caused by layers of salts in concentrated H_2SO_4, Corrosion Science, 9 (1969) 673.
[203] H.S. Isaacs, J.H. Cho, M.L. Rivers, S.R. Sutton, In Situ X Ray Microprobe Study of Salt Layers during Anodic Dissolution of Stainless Steel in Chloride Solution, Journal of the Electrochemical Society, 142 (1995) 1111 - 1118.
[204] A.G. Christy, A. Lowe, V. Otieno-Alego, M. Stoll, R.D. Webster, Voltammetric and Raman microspectroscopic studies on artificial copper pits grown in simulated potable water, Journal of Applied Electrochemistry, 34 (2004) 225 - 233.
[205] C.S. Brossia, D. Dunn, N. Sridhar, The Role of Metal Salt Film Formation on Localized Corrosion Stabilization, in: L. Corrosion (Ed.), Pennington, New Jersey: Electrochemical Society, 1998, pp. 485 - 499.
[206] T. Rayment, A.J. Davenport, A.J. Dent, J.P. Tinnes, R.J.K. Wiltshire, C. Martin, G. Clark, P. Quinn, J.F.W. Mosselmans, Characterisation of salt films on dissolving metal surfaces in artificial corrosion pits via in situ synchrotron X-ray diffraction, Electrochemistry Communications, 10 (2008) 855 - 858.

[207] M. Froment, M. Keddam, P.Morel, Sur la polarisation d'une électrode de fer et son état de surface, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 253 (1961) 2529 - 2531.
[208] I. Epelboin, M. Keddam, Sur la dissolution anodique du nickel dans les solutions sulfuriques concentrées, Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences, 259 (1964) 137 - 140.
[209] N. Sridhar, The Role of Local Chemistry Changes in the Repassivation of Localized Corrosion - A Review, in: NACE, NACE, Vancouver, 2016, pp. 16.
[210] M. Keddam, Contribution à l'étude du mécanisme de la dissolution anodique par analyse de l'impédance faradique, in, Thèse de doctorat d'état, Faculté des Sciences de Paris, Paris, 1968.
[211] N.D. Tomashov, G.P. Chernova, O.N. Markova, Zashchita Metallov., 7 (1971) 104.
[212] Y.A. Popov, Theory of Pit Nucleation. II. Interaction between Pits at the Early Stage of Development. The Role of Solvent, Zashchita Metallov., 44 (2008) 138 - 145.
[213] S.M. Ghahari, In-Situ Synchrotron X-Ray Characterization and Modelling of Pitting Corrosion of Stainless Steel, in, PhD thesis, University of Birmingham, 2012.
[214] Y. Hisamatsu, Pitting corrosion of stainless steels in chloride solutions, in: R.W. Steahle, H. Okada (Eds.) Passivity and its breakdown on iron and iron base alloys, NACE, Houston, 1976, pp. 99 - 105.
[215] M.T. Woldemedhin, M.E. Shedd, R.G. Kelly, Evaluation of the Maximum Pit Size Model on Stainless Steels under Thin Film Electrolyte Conditions, Journal of the Electrochemical Society, 161 (2014) E3216 - E3224.
[216] N. Sridhar, D.S. Dunn, In Situ Study of Salt Film Stability in Simulated Pits of Nickel by Raman and Electrochemical Impedance Spectroscopies, Journal of the Electrochemical Society, 144 (1997) 4243 - 4253.
[217] M.M. Lohrengel, K.P. Rataj, T. Munninghoff, Electrochemical Machining - mechanisms of anodic dissolution, Electrochimica Acta, 201 (2016) 348 - 353.
[218] F.M. Abd El Wahab, A.M.S.E. Din, Effect of Gelatin on the Pitting Corrosion of Iron in Acid and Alkaline Solutions, British Corrosion Journal, 13 (1978) 39 - 44.
[219] H.S. Isaacs, G. Adzic, C.S. Jeffcoate, 2000 W.R. Whitney Award Lecture : Visualizing Corrosion, Corrosion, 56 (2000) 971 - 978.
[220] A.E. Alexander, P. Johnson, Colloid Science, Oxford at the Clarendon Press, London, 1949.
[221] D.J. Lloyd, XIX. On the swelling of gelatin in hydrochloric acid and caustic soda, Biochemical journal, 14 (1920) 147 - 170.
[222] Loeb, J. Gen. Physiol., 1 (1918) 41.
[223] Procter, Burton, J. Soc. Chem. Ind., 35 (1916) 404.
[224] Hofmeister, Arch. exp. Path. Pharm., 27 (1890) 395.
[225] Procter, Wilson, J. Chem. Soc., 109 (1916) 307.
[226] H.R. Procter, The equilibrium of dilute hydrochloric acid and gelatin, J. Chem. Soc., 105 (1914) 313 - 327.
[227] Masson, Proc. Roy. Soc., 74 (1905) 230.
[228] K. Almdal, J. Dyre, S. Hvidt, O. Kramer, Towards a Phenomenological Definition of the Term "Gel", Polymer Gels and Networks, 1 (1993) 5 - 17.
[229] K.J. Vetter, H.H. Strehblow, Pitting Corrosion in an Early Stage and Its Theoretical Implications, in: R.W. Staehle (Ed.) Localized Corrosion, NACE, Houston, 1974, pp. 240 - 251.
[230] H.W. Pickering, R.P. Frankenthal, Mechanism of pit and crevice propagation on iron and stainless steels, in: NACE (Ed.) Localized Corrosion, Houston, 1974, pp. 261.
[231] H.W. Pickering, Important Early Developments and Current Understanding of the IR Mechanism of Localized Corrosion, Journal of the Electrochemical Society, 150 (2003) K1 - K13.
[232] A. Sehgal, D. Lu, G.S. Frankel, Pitting in Aluminum Thin Films Supersaturation and Effects of Dichromate Ions, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 2831 - 2840.
[233] Y. Hisamatsu, T. Yoshii, Y. Matsumura, Electrochemical and microscopical study of pitting corrosion of austenitic stainless steel, in: NACE, R. Staehle et al, Houston, 1974, pp. 427 - 436.

[234] Z. Szklarska-Smialowska, J. Mankowski, Effect of Temperature on the Kinetics of Development of Pits in Stainless Steel in 0,5 N NaCl + 0,1 N H_2SO_4 solution, Corrosion Science, 12 (1972) 925 - 934.
[235] I.L. Rosenfeld, I.K. Marshakov, Mechanism of Crevice Corrosion, Corrosion, 20 (1964) 115t - 125t.
[236] W.D. France, N.D. Greene, Passivation of Crevices During Anodic Protection, Corrosion, 24 (1968) 247 - 251.
[237] H.H. Strehblow, M.B. Ives, On the electrochemical conditions within small pits, Corrosion Science, 16 (1976) 317 - 321.
[238] G.S. Frankel, Pitting Corrosion of Metals - A Review of the Critical Factors, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 2186 - 2198.
[239] T. Okada, Considerations of the stability of pit repassivation during pitting corrosion of passive metals, Journal of the Electrochemical Society, 131 (1984) 1026.
[240] A. Anderko, N. Sridhar, D.S. Dunn, A general model for the repassivation potential as a function of multiple aqueous solution species, Corrosion Science, 46 (2004) 1583-1612.
[241] H.H. Strehblow, Werkstoffe und Korrosion, 35 (1984) 437.
[242] M. Pourbaix, L. Klimzack-Mathieu, Ch. Mertens, J. Meunier, Cl. Vanleugenhague, L. De Munck, J. Laureys, L. Neelemans, M. Warzee, Potentiokinetic and corrosimetric investigations of the corrosion behaviour of alloy steels, Corrosion Science, 3 (1963) 239 - 259.
[243] N. Pessall, C. Liu, Determination of critical pitting potentials of stainless steels in aqueous chloride environments, Electrochimica Acta, 16 (1971) 1987.
[244] B.E. Wilde, On pitting and protection potentials : their use and possible misuses for predicting localized corrosion resistance of stainless alloys in halide media, in: B.F. Brown, J. Kruger, R.W. Staehle (Eds.) Localized Corrosion, NACE, Houston, 1974, pp. 342.
[245] T. Yoshii, Y. Hisamatsu, Journal of the Japan Institute of Metals, 36 (1972) 750.
[246] M.T. Woldemedhin, J. Srinivasan, R.G. Kelly, Effects of environmental factors on key kinetic parameters relevant to pitting corrosion, Journal of Solid State Electrochemistry, 19 (2015) 3449-3461.
[247] T. Hakkarainen, Repassivation potential of corrosion pits in stainless steel, in: M. Froment (Ed.) Passivity of Metals and Semiconductors, Elsevier Science 1983, pp. 367.
[248] B.E. Wilde, E. Williams, The use of current/voltage curves for the study of localized corrosion and passivity breakdown on stainless steels in chloride media, Electrochimica Acta, 16 (1971) 1971 - 1985.
[249] S. Tsujikawa, Y. Soné, Y. Hisamatsu, Analysis of mass transfer in a crevice region for a concept of the repassivation potential as a crevice-corrosion characteristic, in: A. Turnbull (Ed.) Corrosion Chemistry within Pits, Crevices and Cracks, 1987, pp. 171.
[250] K. Sugimoto, K. Asano, Analysis of localized corrosion on stainless steel by microcomplex pH-pCl electrode, in: H. Isaacs, V. Bertocci, J. Kruger, S. Smialowska (Eds.) Advances in Localized Corrosion, NACE, Houston, 1990, pp. 375.
[251] N. Shridar, G.A. Cragnolino, Applicability of Repassivation Potential for Long-Term Prediction of Localized Corrosion of Alloy 825 and Type 316L Stainless Steel, Corrosion, 49 (1993) 885 - 894.
[252] T. Nakayama, K. Sasa, Effect of Ultrasonic Waves on the Pitting Potentials of 18-8 Stainless Steel in Sodium Chloride Solution, Corrosion, 32 (1976) 283 - 285.
[253] N.G. Thompson, B.C. Syrett, Relationship between conventional pitting and protection potentials and a new, unique pitting potential, Corrosion, 48 (1992) 649 - 659.
[254] A. Anderko, N. Sridhar, M.A. Jakab, G. Tormoen, A general model for the repassivation potential as a function of multiple aqueous species. 2. Effect of oxyanions on localized corrosion of Fe–Ni–Cr–Mo–W–N alloys, Corrosion Science, 50 (2008) 3629-3647.
[255] I.L. Rosenfeld, I.S. Danilov, R.N. Oranskaya, Breakdown of the passive state and repassivation of stainless steels, Journal of the Electrochemical Society, 125 (1978) 1729 - 1735.
[256] R.C. Newman, E.M. Franz, Growth and repassivation of single corrosion pits in stainless steel, Corrosion, 40 (1984) 325 - 330.
[257] D.S. Dunn, G.A. Cragnolino, N. Shridar, An electrochemical approach to predicting long-term localized corrosion of corrosion-resistant high-level waste container materials, Corrosion, 56 (2000) 90 - 104.
[258] G.T. Burstein, J.J. Moloney, Electrochemistry Communications, 6 (2004) 1037.

[259] B. Deng, Y. Jiang, J. Gong, C. Zhong, J. Gao, J. Li, Critical pitting and repassivation temperatures for duplex stainless steel in chloride solutions, Electrochimica Acta, 53 (2008) 5220 - 5225.
[260] S. Tsujikawa, Y. Hisamatsu, Repassivation potential as crevice corrosion characteristics for austenitic and ferritic stainless steels, in: Y.M. Kolotyrkin (Ed.) Improvement of Corrosion Resistance of Structural Materials in Aggressive Media, Nauka, Moscow, 1984, pp. 119.
[261] G.S. Frankel, et al, Localised corrosion: general discussion, Faraday Discussions, 180 (2015) 381 - 414.
[262] C. Gabrielli, F. Huet, M. Keddam, P. Rousseau, V. Vivier, Scanning Electrochemical Microscopy Imaging by Means of High-Frequency Impedance Measurements in Feedback Mode, Journal of Physical Chemistry B, 108 (2004) 11620.
[263] H. Bouazaze, J. Fransaer, F. Huet, P. Rousseau, V. Vivier, Electrolyte-resistance change due to an insulating sphere in contact with a disk electrode, Electrochimica Acta, 55 (2010) 1645.
[264] H.F. Weber, Wied. Ann., 7 (1879) 536.
[265] H. Isaacs, Y. Ishikawa, Current and potential transients during localized corrosion of stainless steel, in: R.P. Frankenthal, J. Kruger (Eds.) Equilibrium diagrams, localized corrosion, Electrochemical Society, Pennington (NJ), 1984, pp. 440 - 451.
[266] F.L. LaQue, The problem of localized corrosion, in: B.F. Brown, J. Kruger, R.W. Staehle (Eds.) Localized Corrosion, NACE, Houston, 1974, pp. i47 - i53.
[267] M. Hashimoto, S. Miyajima, T. Murata, A stochastic analysis of potential fluctuations during passive film breakdown and repair of iron, Corrosion Science, 33 (1992) 885 - 904.
[268] H.S. Isaacs, Comments "A stochastic analysis of potential fluctuations during passive film breakdown and repair of iron" by M. Hashimoto, S. Miyajima and T. Murata (pp 885-904, Vol. 33, No. 6, 1992), Corrosion Science, 34 (1993) 525 - 528.
[269] S.I. Magaino, T. Osaka, A. Hirata, Evaluation of pit volume by measurement of corrosion potential fluctuations for type 304 stainless steel, Journal of Electroanalytical Chemistry, 241 (1988) 385 - 389.
[270] H. Gerischer, W. Vielstich, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 3 (1955) 16.
[271] A. Hickling, Studies in electrode polarisation. Part IV The automatic control of the potential of a working electrode, Transactions of the Faraday Society, 38 (1942) 27 - 33.
[272] A.L. Hodgkin, A.F. Huxley, B. Katz, Measurement of current-voltage relations in the membrane of the giant axon of loligo, The Journal of Physiology, 116 (1952) 424 - 448.
[273] ASTM G 46 - 94, Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, in, ASTM international, 2005, pp. 1 - 8.
[274] N. Aouina, F. Balbaud-Célérier, F. Huet, S. Joiret, H. Perrot, F. Rouillard, V. Vivier, Initiation and growth of a single pit on 316L stainless steel: Influence of SO_4^{2-} and ClO_4^- anions, Electrochimica Acta, 104 (2013) 274 - 281.
[275] G. Bianchi, A. Cerquetti, F. Mazza, S. Torchio, Chemical etching and pitting of stainless steel, Corrosion Science, 10 (1970) 19 - 27.
[276] J.M. Defranoux, R. Tricot, L'acier inoxydable dans le bâtiment : les phénomènes de corrosion exomorphique, Mémoires scientifiques Revues métallurgiques, 69 (1972) 317.
[277] G.T. Burstein, S.P. Mattin, Nucleation of corrosion pits on stainless steel, Philosophical Magazine Letters, 66 (1992) 127 - 131.
[278] N.J. Laycock, S.P. White, J.S. Noh, P.T. Wilson, R.C. Newman, Perforated Covers for Propagating Pits, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 1101 - 1108.
[279] N.J. Laycock, M.H. Moayed, R.C. Newman, Metastable Pitting and the Critical Pitting Temperature, Journal of the Electrochemical Society, 145 (1998) 2622 - 2628.
[280] I.L. Rozenfeld, I.S. Danilov, Zashchita Metallov., 6 (1970) 14.
[281] F. Hunkeler, H. Boehni, Pit growth measurements on stainless steels, in: M. Froment (Ed.) Passivity of Metals and Semiconductors, Elsevier Science Publishers, Amsterdam - Netherlands, 1983, pp. 655 - 660.
[282] G. Herbsleb, H.J. Engell, Untersuchungen uber das Verhalten von aktivem und passivem Eisen in Schwefelsaure und uber die Zerstorung der passivschicht auf Eisen durch Chlorionen, Zeitschrift fur Elektrochemie, 65 (1961) 881 - 887.

[283] M.H. Moayed, R.C. Newman, Evolution of current transients and morphology of metastable and stable pitting on stainless steel near the critical pitting temperature, Corrosion Science, 48 (2006) 1004 - 1018.
[284] Z. Szklarska-Smialowska, Kinetik der Lochfrasskorrosion bei Konstantem Potential, Werkstoffe und Korrosion, (1971) 780 - 783.
[285] M. Faraday, Experimental Researches in Electricity. Third Series, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 123 (1833) 23 - 54.
[286] S. Szklarska-Smialowska, The pitting of iron-chromium-nickel alloys, in: R. Staehle (Ed.) Localized Corrosion, NACE, Houston, 1974, pp. 312 - 341.
[287] S. Heurtault, R. Robin, F. Rouillard, V. Vivier, Initiation and propagation of a single pit on stainless steel using a local probe technique, Faraday Discussions, 180 (2015) 267 - 282.
[288] R.C. Newman, M.A.A. Ajjawi, A micro-electrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels, Corrosion Science, 26 (1986) 1057 - 1063.
[289] M. Zamin, M.B. Ives, Effect of Chloride Ion Concentration on the Anodic Dissolution Behavior of Nickel, Corrosion, 29 319 - 324.
[290] C. Amatore, S. Szunerits, L. Thouin, J.-S. Warkocz, The real meaning of Nernst's steady diffusion layer concept under non-forced hydrodynamic conditions. A simple model based on Levich's seminal view of convection, Journal of Electroanalytical Chemistry, 500 (2001) 62 - 70.
[291] T.P. Hoar, in: U.R. Evans (Ed.) Localized Corrosion, NACE, Williamsburg, 1971, pp. 112.
[292] R.A.H. Edwards, A Simple Mass-Transport Analysis of Localized Corrosion, in: H.S. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger, S. Szklarska-Smialowska (Eds.) Advances in localized corrosion, NACE, Houston TX, 1990, pp. 381 - 392.
[293] S. Heurtault, R. Robin, F. Rouillard, V. Vivier, On the propagation of open and covered pit in 316L stainless steel, Electrochimica Acta, 203 (2016) 316 - 325.
[294] H.P. Leckie, H.H. Uhlig, Journal of the Electrochemical Society, 113 (1966) 1262.
[295] Y. Tak, N. Sinha, K.R. Hebert, Metal Dissolution Kinetics in Aluminum Etch Tunnels, Journal of the Electrochemical Society, 147 (2000) 4103 - 4110.
[296] H.H. Strehblow, J. Wenners, Determination of the Growth of Corrosion Pits on Iron and Nickel in an Early Stage of Development and its Relation to the Metal Dissolution in Concentrated Chloride Media, Zeitschrift fur Physikalische Chemie, 98 (1975) 199 - 214.
[297] K. Schwabe, Aziditat konzentrierter elektrolytlosungen, Electrochimica Acta, 12 (1967) 67 - 93.
[298] K.J. Dean, G.R. Wilkinson, Precision Raman Investigation of the v1 Mode of Vibration of SO42-, WO42- and MoO42- in Aqueous Solutions of Different Concentrations, Journal of Raman Spectroscopy, 14 (1983) 130 - 134.
[299] W. Rudolph, M.H. Brooker, P.R. Tremaine, Raman Spectroscopic Investigation of Aqueous FeSO4 in Neutral and Acidic Solutions from 25°C to 303°C: Inner and Outer-Sphere Complexes, Journal of Solution Chemistry, 26 (1997) 757 - 777.
[300] C.H. Chio, S.K. Sharma, D.W. Muenow, Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfate and jaorsites, Spectrochimica Acta Part A, 61 (2005) 2428 - 2433.
[301] I. Nakagawa, T. Shimanouchi, Infrared absorption spectra of aquo complexes and the nature of co-ordination bonds, Spectrochimica Acta, 20 (1964) 429 - 439.
[302] M.P. Fontana, G. Maisano, P. Migliardo, F. Wanderlingh, Raman spectroscopy and local order in aqueous-solutions of strong II-I electrolytes, Journal of chemical physics, 69 (1978) 676 - 683.
[303] M.S. Sitze, E.R. Schreiter, E.V. Patterson, R.G. Freeman, Ionic liquids based on FeCl3 and FeCl2 Raman scattering and ab initio calculations, Inorganic chemistry, 40 (2001) 2298 - 2304.
[304] J.S. Avery, C.D. Burbridge, D.M.L. Goodgame, Raman spectra of tetrahalo-anions of Fe3, Mn2, Fe2, Cu2 and Zn2, Spectrochimica Acta, 24A (1968) 1721 - 1726.
[305] A.A. JArzecki, A.D. Anbar, T.G. Spiro, DFT Analysis of Fe(H2O)63+ and Fe(H2O)62+ Structure and Vibrations; Implications for Isotope Fractionation, J. Phys. Chem. A, 108 (2004) 2726 - 2732.
[306] H. Kanno, J. Hiraishi, A Raman study of aqueous solutions of ferric nitrate, ferrous chloride and ferric chloride in the glassy state, Journal of Raman Spectroscopy, 12 (1982) 224 - 227.

[307] J. Shamir, Raman and infrared spectra of the $FeCl_6^{3-}$ anion: Comparison of MCl_4 and MCl_6 vibrational frequencies, Journal of Raman Spectroscopy, 22 (1991) 97 - 99.
[308] P. Piszczek, A. Grodzicki, B. Engelen, Infrared and Raman studies of water molecule normal vibrations in crystalline hydrates which form the chain structures, Journal of Molecular Structure, 646 (2003) 45 - 54.
[309] S.K. Sharma, Raman study of ferric chloride hexahydrate and ferric chloride hexadeudrate in crystalline molten and glassy states, Journal of Non-Crystalline Solids, 15 (1974) 83 - 95.
[310] M.C. Smith, Y.M. Xiao, H.X. Wang, S.J. George, D. Coucouvanis, M. Koutmos, W. Sturhahn, E.E. Alp, J.Y. Zhao, S.P. Cramer, Normal-mode analysis of FeCl4- and Fe2S2Cl42- via vibrational Mossbauer, resonance Raman, and FT-IR spectroscopies, Inorganic chemistry, 44 (2005) 5562 - 5570.
[311] K. Murata, D.E. Irish, G.E. Toogood, Vibrational spectral studies of solutions at elevated-temperatures and pressures . 11. A Raman spectral study of aqueous iron(III) chloride solutions between 25 degrees C and 300 degrees C, Canadian Journal of chemistry, 67 (1989) 517 - 524.
[312] S. Bruni, F. Cariati, P. Fermo, G. Spinolo, M. Martini, Raman and infrared spectra of Mn and Fe halides tetrahydrated, J. Phys. Chem. Solids, 59 (1998) 845 - 857.
[313] S.P. Best, J.K. Beattie, R.S. Armstrong, Vibrational spectroscopic studies of trivalent hexa-aqua-cations: single-crystal Raman spectra between 275 and 1200 cm-1 of the caesium alums of titanium, vanadium, chromium, iron, gallium, and indium, J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1984) 2611 - 2624.
[314] J. Mink, Cs. Nemeth, L. Hajba, M. Sandstrom, P.L. Goggin, Infrared and Raman spectroscopic and theoretical studies of hexaaqua metal ions in aqueous solution, Journal of Molecular Structure, 661 - 662 (2003) 141 - 151.
[315] J.D. Black, J.T.R. Dunsmuir, I.W. Forrest, A.P. Lane, Polarized infrared and raman studies of some tri-mu-chloro-bis[trichlorochomate(III)] single-crystals and normal-coordinate analysis of Cr2Cl93-ion, Inorganic chemistry, 14 (1975) 1257 - 1262.
[316] A. Watenphul, C. Schmidt, S. Jahn, Cr(III) solubility in aqueous fluids at high pressures and temperatures, Geochimica et Cosmochimica Acta, 126 (2014) 212 - 227.
[317] M.H. Brooker, O.F. Nielsen, D. Christensen, Windowless cell for fourier transform Raman spectra of liquids and aqueous solutions, Journal of Raman Spectroscopy, 26 (1995) 331 - 334.
[318] B. Sopotrajanov, V. Stefov, M. Zugic, V.M. Petrusevski, Fourier transform infrared and Raman spectra of the green chromium(III) chloride hexahydrate, Journal of Molecular Structure, 482 - 483 (1999) 109 - 113.
[319] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, 1974.
[320] Ph. Refait, J.-B. Memet, C. Bon, R. Sabot, J.-M.R. Génin, Formation of the Fe(II)-Fe(III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel, Corrosion Science, 45 (2003) 833 - 845.
[321] D.A. Sverjensky, E.L. Shock, H.C. Helgeson, Prediction of the thermodynamic properties of aquaeous metal complexes to 1000 C and 5 kb, Geochim. Cosmochim. Acta, 61 (1997) 1359-1412.
[322] E. Shock, D.C. Sassani, M. Willis, D.A. Sverjensky, Inorganic species in geologic fluids : Correlations among standard molal properties of aqueous ions and hydroxide complexes, Geochim. Cosmochim. Acta, 61 (1997) 907 - 951.
[323] Landolt, Börnstein, Thermodynamic Properties of Inorganic Material, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1999.
[324] S.M. Bailey, K.L. Churney, R.L. Nuttall, The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties, Selected Values for Inorganic and C1 and C2 Organic Substances in SI Units, Journal of Physical and Chemistry, 11 (1982).
[325] M.W. Chase Jr., C.A. Davies, J.R. Downey Jr., D.J. Frurip, R.A. McDonald, A.N. Syverud, JANAF thermochemical tables third edition part II, Cr-Zr, J. of Phys. and Chem. Ref. Data, 14 (1985) 927 - 1856.
[326] S.L. Philips, F.V. Hale, L.F. Silvester, Thermodynamic Tables for Nuclear Waste Isolation, 1988.
[327] G. Heinz, Chemical Thermodynamics of Nickel, in: Chemical Thermodynamics, Elsevier B.V., Amsterdam, 2005, pp. 43 - 72.
[328] P. Patnaik, Handbook of Inorganic Chemicals, McGraw-Hill, New York, 2003.
[329] A.J. Bard, R. Parsons, J. Jordan, Standard potentials in aqueous solution, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.

[330] V.S. Yungman, V.P. Glushko, V.A. Medvedev, L.V. Gurvich, Thermal Constants of Substances, New York, 1999.
[331] I. Barin, Thermochemical Data of Pure Substances, Part I, VCH Verlags Gesellschaft, Weinheim, 1993.
[332] J.A.V. Butler, Studies in heterogeneous equilibria. Part III. A kinetic theory of reversible oxidation potentials at inert electrodes, Transactions of the Faraday Society, 19 (1924) 734 - 739.
[333] T. Erdey-Gruz, M. Volmer, Z. physik. Chem, 150 A (1930) 203.
[334] W. Feitknecht, Anodische Passivierung und Entpassivierung von Blei in Schwefelsaure, Z. Elektrochem., 62 (1958) 795.
[335] M.M. Lohrengel, C. Rosenkranz, Microelectrochemical surface and prouct investigations during electrochemical machining (ECM) in NaNo3, Corrosion Science, 47 (2005) 785 - 794.
[336] H.S. Isaacs, R.C. Newman, Dissolution Kinetics During Localized Corrosion, in: Frankenthal, Mansfeld (Eds.) Corrosion and Corrosion Protection, The Electochemical Society, 1981, pp. 120.
[337] M. Fleischmann, H.R. Thirsk, An Investigation of Electrochemical Kinetics at Constant Overvoltage. The Behaviour of the Lead Dioxide Electrode. Part 5. The formation of Lead Sulfate and The Change to Lead Dioxide, Transactions of the Faraday Society, 51 (1955) 71.
[338] H.C. Kuo, D. Landolt, Rotating disc electrode study of anodic dissolution of iron in concentrated chloride media, Electrochimica Acta, 20 (1975) 393.
[339] P. Russell, J. Newman, Anodic Dissolution of Iron in Acidic Sulfate Electrolytes. II. Mathematical Model of Current OScillations Observed under Potentiostatic Conditions, Journal of the Electrochemical Society, 134 (1987) 1051 - 1059.
[340] U. Ebersbach, K. Schwabe, K. Ritter, On the kinetcis of the anodic passivation of iron, cobalt and nickel, Electrochimica Acta, 12 (1967) 927 - 938.
[341] T.R. Beck, Formation of Salt Films during Passivation of Iron, Journal of the Electrochemical Society, 129 (1982) 2412 - 2418.
[342] H.K. Shu, F.M. Al-Faqeer, H.W. Pickering, Pitting on the crevice wall prior to crevice corrosion: Iron in sulfate/chromate solution, Electrochimica Acta, 56 (2011) 1719 - 1728.
[343] J. Srinivasan, C. Liu, R.G. Kelly, Geometric Evolution of Flux from a Corroding One-Dimensional Pit and Its Implications on the Evaluation of Kinetic Parameters for Pit Stability, Journal of the Electrochemical Society, 163 (2016) C694 - C703.
[344] H.L. Silcock, Solubilities of inorganic and organic compounds, vol. 3: Ternary and multicomponent systems of inorganic substances, Pergamon Press, London, 1979.
[345] E.L. Cussler, Diffusion : Mass transfer in fluid systems Second edition, Cambridge University, 1997.
[346] A. Einstein, Uber die von der molekularkinetischen Theorie der Warme geforderte Bewegung von in ruhenden Flussigkeiten suspendierten Teilchen, Annalen der physik, 322 (1905) 549 - 560.
[347] A. Einstein, Eine neue Bestimmung der Molekuldimensionen, Annalen der physik, (1906) 289 - 306.
[348] W. Stiles, G.S. Adair, The penetration of electrolytes into gels. III. The influence of the concentration of the gel on the coefficient of diffusion of sodium chloride, Biochemical journal, 15 (1921) 620 - 628.
[349] W. Stiles, The indicator method for the determination of coefficients of diffusion in gels, with special reference to the diffusion of chlorides, Proceedings of the royal society of london series A, 103 (1923) 260 - 275.
[350] M.M. Lohrengel, I. Klüppel, C. Rosenkranz, H. Bettermann, J.W. Schultze, Microscopic investigations of electrochemical machining of Fe in NaNO3, Electrochimica Acta, 48 (2003) 3203-3211.
[351] D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, 2003.
[352] B.J. Wiersma, Y. Tak, K.R. Hebert, Passivation of surfaces within aluminum etch tunnels, Journal of the Electrochemical Society, 138 (1991) 371 - 379.
[353] K.E. Heusler, Z. Elektrochem., 62 (1958) 582.
[354] J.O.M. Bockris, D. Drazic, A.R. Despic, Electrochimica Acta, 7 (1962) 293.

[355] E.J. Kelly, The Active Iron Electrode: I. Iron Dissolution and Hydrogen Evolution Reactions in Acidic Sulfate Solutions, Journal of the Electrochemical Society, 112 (1965) 117 - 124.
[356] W.J. Lorenz, Y. Yamaoka, H. Fischer, Ber. Bunsen Ges., 67 (1963) 932.
[357] F. Hilbert, Y. Miyoshi, G. Eichkorn, W.J. Lorenz, Correlations between the Kinetics of Electrolytic Dissolution and Deposition of Iron: I. The Anodic Dissolution of Iron, Journal of the Electrochemical Society, 118 (1971) 1919 - 1926.
[358] E. McCafferty, N. Hackerman, Kinetics of Iron Corrosion in Concentrated Acidic Chloride Solutions, Journal of the Electrochemical Society, 119 (1972) 999 - 1009.
[359] W. Li, Oscillatory Behavior of Iron Electrodissolution in Concentrated Chloride Media, in, University of California, Los Angeles, 1989.
[360] S. Haupt, H.H. Strehblow, A combined surface analytical and electrochemical study of the formation of passive layers on Fe-Cr alloys in 0,5 M H_2SO_4, Corrosion Science, 37 (1995) 43-54.
[361] N.D. Greene, W.D. France, B.E. Wilde, Technical Note : Electrode Mounting For Potentiostatic Anodic Polarization Studies, Corrosion, 21 (1965) 275 - 276.
[362] J.O. Park, C.H. Paik, R.C. Alkire, Scanning Microsensors for Measurement of Local pH Distributions at the Microscale, Journal of the Electrochemical Society, 143 (1996) L174 - L176.
[363] B. Vuillemin, R. Oltra, R. Cottis, D. Crusset, Consideration of the formation of solids and gases in steady state modelling of crevice corrosion propagation, Electrochimica Acta, 52 (2007) 7570 - 7576.
[364] Z.Y. Chen, R.G. Kelly, An analytical modeling method for calculating the maximum cathode current deliverable by a circular cathode under atmospheric exposure, WIT Transactions on Engineering Sciences, 54 (2007) 33 - 41.
[365] S. Pineau, R. Sabot, L. Quillet, M. Jeannin, Ch. Caplat, I. Dupont-Morral, P. Refait, Formation of the Fe(II-III) hydroxysulphate green rust during marine corrosion of steel associated to molecular detection of dissimilatory sulphite-reductase, Corrosion Science, 50 (2008) 1099 - 1111.
[366] A. Anderko, N. Sridhar, L.T. Yang, S.L. Grise, B.J. Saldanha, M.H. Dorsey, Validation of localised corrosion model using real time corrosion monitoring in a chemical plant, Corrosion Engineering, Science and Technology, 40 (2005) 33-42.
[367] B. Malki, T. Souier, B. Baroux, Influence of the Alloying Elements on Pitting Corrosion of Stainless Steels: A Modeling Approach, Journal of the Electrochemical Society, 155 (2008) C583.
[368] N.J. Laycock, S.P. White, Computer Simulation of Single Pit Propagation in Stainless Steel under Potentiostatic Control, Journal of the Electrochemical Society, 148 (2001) B264 - B275.

Table des illustrations

Figure 1 : schéma des étapes de la corrosion par piqûres prises en compte dans le modèle statistique de Williams *et al.* [62, 63] 17

Figure 2 : montage de piqûre artificielle avec l'électrode de travail (WE) qui simule la piqûre et la présence d'une contre électrode (CE) et d'une électrode de référence (SCE) [89] 18

Figure 3 : vues de dessus et en coupe d'une piqûre sur une lame verticale d'épaisseur 50 µm d'acier 304 dans 1 M NaCl après 4 min de propagation à 15 °C et 0,2 V/ESM [90] 19

Figure 4 : dispositif expérimental développé par Pickering pour simuler la corrosion par crevasses avec l'utilisation d'une sonde (probe) pour mesurer le potentiel local le long de la crevasse [101] 20

Figure 5 : image tomographique du montage utilisant un microcapillaire pour initier une piqûre unique [108] 21

Figure 6 : schéma des différentes étapes de la corrosion par piqûres sur acier inoxydable 22

Figure 7 : potentiel de piqûration de l'acier 316L utilisé dans cette thèse mesuré par la méthode potentiodynamique (balayage à 1 mV/s) dans des solutions à différentes concentrations de NaCl + 0,5 M H_2SO_4 24

Figure 8 : initiation de piqûres en dessous du potentiel de piqûration pour 450 mM à 600 mM de NaCl dans H_2SO_4 à 0,5 M en appliquant un potentiel de 0 V/ESM à une électrode d'acier 316L 25

Figure 9 : définition du potentiel d'inhibition E_i [7] 26

Figure 10 : transitoires de courant observés avant l'initiation d'une piqûre sur un acier inoxydable 18Cr-8Ni dans 0,03 M NaCl + 0,3 M $NaClO_4$ [136] 27

Figure 11 : expérience d'Heusler et Fischer [137] sur une électrode tournante de Fe-5Cr en milieu borate où NaCl a été ajouté entre les 2 flèches initiales avec représentations de la densité de courant (a), la vitesse de dissolution de Fe^{2+} (b), de Fe^{3+} (c) 27

Figure 12 : mécanisme de pénétration avec les phénomènes de transfert d'ions et d'électrons à travers le film passif [11] 29

Figure 13 : mécanisme de rupture de film où une compétition a lieu entre la passivation et l'initiation d'une piqûre suite à la rupture mécanique du film passif [11] 30

Figure 14 : mécanisme d'adsorption avec une augmentation locale du transfert des ions métalliques et de la densité de courant associée i_c causée par l'action des anions agressifs qui amincissent la couche passive et augmente le champ de forces et la densité de courant dans la piqûre $i_{c,h}$ [11] 31

Figure 15 : courant de propagation typique d'une piqûre métastable pour un acier inoxydable dans une solution chlorurée [65] 33

Figure 16 : « Mont métastable » reliant l'initiation et la stabilité d'une piqûre d'après Pistorius [127] 34

Figure 17 : schéma des réactions d'oxydation et d'hydrolyse dans une piqûre unidirectionnelle composant le modèle de Galvele [121] 36

Figure 18 : schéma du film salin présent en fond de piqûre en cours de propagation [178] 37

Figure 19 : (a) courbe de polarisation typique d'un métal passif ; (b) piqûre hémisphérique avec les potentiels E_a à l'intérieur et E_p à l'extérieur de la piqûre [229] 40

Figure 20 : courbes de polarisation anodique schématiques d'une surface avec piqûre et d'une surface sans piqûre pouvant expliquer les fortes densités de courant initiales [237] 41

Figure 21 : présentation des trois mécanismes pouvant stabiliser la propagation de la piqûre avec les liens de cause à effet. 42

Figure 22 : relevés des mesures de potentiel de repassivation de la littérature pour l'acier 304L (triangles) ou 316L (carrés) dans NaCl [214, 246-256] 44

Figure 23 : exemple de détermination expérimentale de la concentration de repassivation [144] 45

Figure 24 : courbe de polarisation de l'acier 316L dans H_2SO_4 0,5 M (vitesse de balayage 1 mV/s) 48

Figure 25 : cellule à jet utilisée pour initier et propager une piqûre unique sur l'acier 316L 49

Figure 26 : fabrication d'un microcapillaire à partir d'une pipette pasteur en utilisant une bobine résistive 50

Figure 27 : image au microscope optique d'un microcapillaire en verre de rayon interne r_{int} = 50 µm et externe r_{ext} = 500 µm 51

Figure 28 : positionnement du microcapillaire de rayon externe 500 µm dans le plan de l'électrode en mesurant les variations de résistance d'électrolyte suivant 2 axes perpendiculaires (distance substrat – microcapillaire : 50 µm) 52

Figure 29 : images optiques d'une piqûre unique lorsque le microcapillaire est positionné à 10 µm de l'acier 316L (a) ou de plusieurs piqûres lorsqu'il est positionné à 20 µm (b). Conditions expérimentales : 0,5 M H_2SO_4 ; 3 M NaCl ; E_{316L} = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 5,4 µL/h..... 52

Figure 30 : schéma du montage avec l'utilisation de 2 pompes péristaltiques pour changer la concentration en chlorures du bain en cours d'expérience..... 53

Figure 31 : validation de la prédiction de [Cl^-] dans la cellule (formule (2.1)) en effectuant des dosages 54

Figure 32 : évolution du courant de piqûration après retrait du microcapillaire en ajoutant des chlorures dans le bain (courbe rouge) ou repassivation de la piqûre sans ajout de chlorures (courbe noire) ; 0 V/ESM - 20°C - 3M NaCl injecté par le microcapillaire 55

Figure 33 : utilisation d'une bi-électrode constituée de deux fils d'argent où sont mesurés deux potentiels locaux E_1 et E_2 dans le cadre d'une mesure d'impédance locale pour l'analyse de la corrosion par piqûres. 56

Figure 34 : couplage électrochimie - spectroscopie Raman pour l'analyse de la chimie locale de la piqûre : génération de la piqûre sous microcapillaire puis retrait du microcapillaire pour effectuer les mesures Raman..... 57

Figure 35 : schéma de l'utilisation d'une sonde Ag/AgCl pour la caractérisation de la piqûration 58

Figure 36 : droites d'étalonnage de la sonde Ag/AgCl fabriquée avec et sans correction de force ionique dans H_2SO_4 0,5 M et NaCl variant de 3.10^{-5} M à 4 M. 60

Figure 37 : initiation et propagation d'une piqûre unique sur l'acier 316L en mode galvanostatique (1,5 mA appliqué en injectant 3M NaCl avec le microcapillaire dans 0,5 M H2SO4 à 20°C) 62

Figure 38 : observation au MEB de la piqûre unique initiée et propagée en mode galvanostatique sur la figure 37..... 62

Figure 39 : représentation schématique des fluctuations du potentiel durant la piqûration et la repassivation - (a) réaction cathodique lente et (b) réaction cathodique rapide [268] 63

Figure 40 : dépassivation locale de la surface passive sous le microcapillaire à l'OCP (28 premières minutes) puis propagation immédiate d'une piqûre unique à 0 V/ESM (3M NaCl injecté dans 0,5 M H_2SO_4 à 20°C)..... 64

Figure 41 : effet d'une étape en circuit ouvert sur la propagation d'une piqûre après 1 heure de propagation à 0 V/ESM et effet du maintien et arrêt de l'apport de Cl^- sur le potentiel de circuit ouvert 65

Figure 42 : reproductibilité de l'initiation et propagation d'une piqûre unique en mode potentiostatique (0V/ESM ; 20°C ; 3M NaCl ; 0,5 M H_2SO_4)..... 66

Figure 43 : détermination du rayon de piqûre comme moyenne de 2 rayons perpendiculaires sur une vue du dessus d'une piqûre unique propagée 1 heure à 0 V/ESM après injection de 3 M NaCl avec le microcapillaire dans 0,5 M H_2SO_4 à 20°C (cas a) et 23°C (cas b) 68

Figure 44 : mesure de la profondeur de piqûre sur une vue en microscopie électronique d'une coupe de l'électrode d'acier 316L (0 V/ESM - 1 heure de propagation - 20°C - 3M NaCl injecté dans 0,5 M H_2SO_4) 68

Figure 45 : évolution du rapport Profondeur / Rayon pour une piqûre unique initiée et propagée en utilisant une solution 3 M de NaCl dans le microcapillaire dans un bain à 0,5 M H_2SO_4 à 20°C et en appliquant 0 V/ESM..... 70

Figure 46 : images MEB d'une piqûre unique après 30 s de propagation (a), 1 h de propagation (b) et 6 h de propagation (c) – Paramètres expérimentaux : E = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 3 M NaCl ; 0,5 M H_2SO_4 70

Figure 47 : schémas de la configuration du dispositif expérimental pour les piqûres obtenues à différents temps de propagation sur la figure 46 avec l'existence sous le microcapillaire d'une zone où la concentration de NaCl correspond à la concentration injectée (zone verte), ce qui entraîne la dépassivation de l'acier uniquement dans cette zone..... 71

Figure 48 : images MEB après 1 heure de propagation montrant l'influence de la concentration en Cl^- sur la présence d'un capuchon recouvrant la piqûre : 1,2 M NaCl pour la photo a ; 2 M NaCl pour la photo b et 3 M NaCl pour la photo c (0 V/ESM ; 20°C ; 0,5 M H_2SO_4) 72

Figure 49 : comparaison du courant de piqûration d'une piqûre sans capuchon (3M NaCl) et d'une piqûre avec capuchon (1,2 M NaCl) dans un bain à 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM à l'électrode d'acier 316L 73

Figure 50 : images MEB montrant la dissolution du capuchon en augmentant le potentiel : 1 h à 0V/ESM + 15 min à 0,4 V/ESM pour la photo a et 1 h à 0V/ESM + 2 h à 0,4 V/ESM pour la photo b (20°C et 1,2 M NaCl + 0,5 M H_2SO_4) 73

Figure 51 : évolution du rayon de piqûre dans le plan de l'électrode à différents temps de propagation pour deux concentrations de NaCl et de H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM 76

Figure 52 : évolution de la profondeur de piqûre pour différents temps de propagation pour deux concentrations de NaCl et de H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM 77

Figure 53 : influence de la concentration en chlorures sur le courant de piqûration (5,4 µL/h - 0,5 M H_2SO_4 - 20°C - 0 V/ESM)..... 78

Figure 54 : influence de la concentration en ions sulfate sur le courant de piqûration (3M NaCl injecté - pH fixé à 0,2 - 20°C - 0 V/ESM)..... 79

Figure 55 : effet du potentiel appliqué dans le domaine passif sur le courant de piqûration (3M NaCl + 0,5 M H_2SO_4 ; 20°C)..... 79

Figure 56 : effet d'un changement de température de l'électrolyte sur le courant d'une piqûre unique en cours de propagation (3M NaCl ; 0,5 M H_2SO_4 ; 0 V/ESM)..... 80

Figure 57 : courant de propagation d'une piqûre unique calculé à partir des relations 3.12 et 3.13 (pointillés rouges) et expérimental (courbe noire) pour une propagation à E_{316L} = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 3 M NaCl (seringue) ; 0,5 M H_2SO_4..... 83

Figure 58 : courant de propagation d'une piqûre unique calculé (pointillés rouges) et expérimental (courbe noire) pour une propagation à E_{316L} = 0 V/ESM ; T = 20 °C ; 1,2 M NaCl (seringue) ; 0,5 M H_2SO_4 ; La ligne pointillée bleue est une valeur moyenne du courant expérimental utilisé pour déterminer ΔI..... 84

Figure 59 : schéma du capuchon d'épaisseur e et de rayon r contenant un unique trou central de 50 µm de rayon..... 85

Figure 60 : mesures de l'épaisseur du capuchon recouvrant la piqûre sur une image MEB après 7 heures de propagation à 0 V/ESM en utilisant 1,2 M NaCl dans une solution 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C..... 85

Figure 61 : représentation schématique de la localisation des densités de courant calculées..... 87

Figure 62 : profondeur de piqûre mesurée en fonction du temps de propagation de la piqûre pour différents potentiels appliqués dans le domaine passif en utilisant 3 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C.89

Figure 63 : densité de courant calculée au fond de piqûre à partir des mesures de profondeur présentées en figure 62..... 89

Figure 64 : mesures d'inertie de la piqûre lors du retrait du microcapillaire après 15 min de propagation (a) et après 6 h de propagation (b) Conditions expérimentales : 0,5 M H_2SO_4 ; 3 M NaCl (microcapillaire) puis 350 mM NaCl (bain) ; E = 0 V/ESM ; T = 20°C..... 91

Figure 65 : évolution de l'inertie de la piqûre avec le temps de propagation avant le retrait du microcapillaire (0,5 M H_2SO_4 ; 3 M NaCl ; E = 0 V/ESM ; T = 20°C)..... 91

Figure 66 : mesures de la résistance d'électrolyte (en $\Omega.cm^2$; carrés noirs) et calcul de la chute ohmique ΔE (triangles rouges) pour différentes hauteurs z de la bi-électrode à l'intérieur (z positifs) et à

l'extérieur (z négatifs) de la piqûre unique ; E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 (solution) 93

Figure 67 : rayon de piqûre mesuré en fonction du temps de propagation de la piqûre pour différents potentiels appliqués dans le domaine passif en utilisant 3 M NaCl et 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C..... 95

Figure 68 : images MEB d'une piqûre unique après 1 h de propagation à 0 V/ESM + 15 min à 0,4 V/ESM (a); et 1 h de propagation à 0 V/ESM + 2 h à 0,4 V/ESM (b). Mêmes conditions expérimentales que pour la figure 67 96

Figure 69 : densités de courant calculées à l'embouchure de la piqûre à partir des mesures du rayon de la piqûre présentées sur la figure 67 96

Figure 70 : reprise de la figure 51 montrant l'évolution du rayon de piqûre dans le plan de l'électrode à différents temps de propagation pour deux concentrations de NaCl et de H_2SO_4 à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM où 3 étapes ont été distinguées pour discuter de l'effet de la chimie sur l'évolution du rayon. 98

Figure 71 : récapitulatif des conclusions de l'analyse géométrique puis mécanistique d'une piqûre unique se propageant sur un acier 316L en milieu H_2SO_4 - NaCl 100

Figure 72 : spectres Raman enregistrés durant l'évolution d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl en appliquant un potentiel de 0 V/ESM ou - 0,4 V/ESM..... 102

Figure 73 : images optiques de la solution dans la piqûre avant le réamorçage (a) et après le réamorçage où une solution concentrée opaque s'est développée (b). Conditions expérimentales : E 316L = 0 V/ESM ; 0,5 M H2SO4 + 0,4 M NaCl 103

Figure 74 : comparaison des intensités des bandes Raman à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} enregistrées durant la propagation d'une piqûre unique sur acier 316L (a) ; pour différents pH de solutions 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (b) ; pour $FeSO_4.7H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (c) et pour le sel $FeSO_4.7H_2O$ (d)..... 106

Figure 75 : évolution des bandes Raman à 982 cm^{-1} et 1054 cm^{-1} pour 2 M $FeCl_2.4H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (a) ; pour 2 M $NiCl_2.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (b) et pour 2 M $CrCl_3.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (c) 108

Figure 76 : principales bandes Raman enregistrées pour 2 M $FeCl_2.4H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (a) ; pour 2 M $NiCl_2.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (b) et pour 2 M $CrCl_3.6H_2O$ + 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl (c) 110

Figure 77 : mesures d'absorbance réalisées par spectrométrie UV visible pour des solutions 0,05 M $CrCl_3.6H_2O$, 0,05 M $NiCl_2.6H_2O$ et 0,05 M $FeCl_2.4H_2O$ diluées dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl et comparaison avec la longueur d'onde du laser Raman 111

Figure 78 : évolutions de l'intensité des bandes Raman d'intérêt durant les différentes étapes de vie d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl à 20°C..... 114

Figure 79 : évolutions de l'intensité des bandes Raman pendant l'initiation d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM..... 115

Figure 80 : évolutions des bandes Raman pendant la repassivation d'une piqûre unique sur l'acier 316L dans 0,5 M H_2SO_4 + 0,4 M NaCl à 20 °C en appliquant un potentiel de 0 V/ESM avant 1 min 30 et -0,4 V/ESM après 1 min 30 116

Figure 81 : mesures de la profondeur de la piqûre unique pour différents potentiels appliqués dans le domaine passif en utilisant 3 M NaCl dans 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C pour deux temps de propagation. . 118

Figure 82 : images au microscope électronique à balayage du fond de piqûre pour une piqûre unique sur acier 316L après 1 h à – 0,4 V/ESM (a), 6 heures à – 0,4 V/ESM (b) et 1 h à 0 V/ESM (c) 119

Figure 83 : dissolution spontanée puis précipitation d'un film salin ou solution concentrée pendant la propagation d'une piqûre unique. Encart : courant de la piqûre unique pour l'acier 316L à – 0,4 V/ESM ; 20 °C ; 3 M NaCl (seringue) et 0,5 M H_2SO_4 où le film s'est spontanément dissous puis a reprécipité deux fois (en bleu et rouge) 120

Figure 84 : fluctuations du courant de propagation d'une piqûre unique à 0,4 V/ESM (courbe rouge) et absence de fluctuations à 0 V/ESM (courbe noire). Conditions expérimentales : rayon externe du microcapillaire = 170 µm ; T = 20 °C ; NaCl 3 M (seringue) ; H_2SO_4 0,5 M..... 121

Figure 85 : fluctuations observées à 0,4 V/ESM après ou avant une polarisation à 0 V/ESM. Conditions expérimentales : T = 20 °C ; 3 M NaCl (seringue) ; 0,5 M H_2SO_4 122

Figure 86 : vues de dessus au microscope électronique des piqûres uniques de la figure 84 : courbe noire (image a), courbe rouge (image b) avec en ligne pointillé rouge le périmètre de la surface au fond de piqûre. 122

Figure 87 : schéma de la piqûre où des fluctuations sont enregistrées avec la présence en fond de piqûre d'une zone toujours active (disque de rayon « minimum active radius ») et une zone qui oscille entre activité et passivation («oscillating surface »)..... 123

Figure 88 : évolution de la concentration en cations métalliques au fond de piqûre pour un coefficient de diffusion de $0{,}5.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ [198] (a - courbe rouge) et de $0{,}92.10^{-5}$ $cm^2.s^{-1}$ [246] (a - courbe bleue) et comparaison avec le courant de propagation d'une piqûre unique (b). Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM, T = 20 °C, H_2SO_4 0,5 M..... 126

Figure 89 : comparaison du courant de corrosion avec la mesure de la concentration de Cl^- à l'embouchure de la piqûre à l'aide d'une sonde Ag/AgCl durant les premiers instants de réamorçage

d'une piqûre unique après une première phase de propagation de 2 heures. Conditions expérimentales : H_2SO_4 0,5 M + NaCl 0,4 M ; T = 20 °C ; E_{316L} = 0 V/ESM. 128

Figure 90 : mesure de [Cl^-] à différentes distances z de l'embouchure d'une piqûre unique active de 1 mm de rayon et 510 µm de profondeur avec un électrolyte extérieur H_2SO_4 0,5 M + NaCl 400 mM à 20 °C et en imposant 0 V/ESM 129

Figure 91 : évolution de la concentration en chlorures dans la piqûre pour une concentration moyenne de cations métalliques de 0,4 M (a - courbe bleue) et de 2,4 M (a - courbe rouge) et comparaison avec le courant de propagation d'une piqûre unique (b). Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM, T = 20 °C, H_2SO_4 0,5 M + NaCl 0,4 M 132

Figure 92 : mesures de la profondeur de la piqûre unique pour différentes concentrations de sulfates après 3 heures de propagation à 0 V/ESM avec 3 M NaCl à 20 °C (a) et pour différentes concentrations de NaCl après 2 h de propagation à 0 V/ESM dans 0,5 M H_2SO_4 à 20 °C (b). 134

Figure 93 : récapitulatif des conclusions sur la chimie locale dans une piqûre unique qui se propage sur un acier 316L en milieu H_2SO_4 - NaCl..... 137

Figure 94 : schéma des trois étapes de la corrosion par piqûres abordées selon le rôle des ions Cl- avec la définition de la concentration de piqûration (C_{piq}) et de la densité de repassivation (J_{rep}) ou concentration de repassivation (C_{rep})..... 140

Figure 95 : propagation d'une piqûre unique pendant 2 heures sous microcapillaire avec 3 M NaCl (seringue) et 0,5 M H_2SO_4 (solution) puis retrait du microcapillaire à 2 heures et maintien de la propagation pour une expérience dans 0,5 M H_2SO_4 + 210 mM NaCl (courbe rouge) et arrêt de la propagation pour une expérience dans 0,5 M H_2SO_4 + 190 mM NaCl (courbe noire) ; paramètres expérimentaux : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C 142

Figure 96 : effet du maintien de la propagation en plein bain sur le rayon (a) et la profondeur de piqûre (b) lorsque le microcapillaire est retiré à 2 heures de propagation ; paramètres expérimentaux : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) puis 210 mM NaCl (solution) – 0,5 M H_2SO_4..... 143

Figure 97 : évolution de la concentration de repassivation (C_{rep}) qui est délimitée par des concentrations de Cl^- où la piqûre se repassive lors du retrait du microcapillaire (carrés rouges) et d'autres où la propagation continue après le retrait (ronds verts) pour 12 temps de propagation. Conditions expérimentales pour les 65 expériences réalisées : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 145

Figure 98 : détermination du flux critique d'ions chlorure (J_{rep}) délimitant les zones de repassivation (en rouge) et propagation (en orange) à partir de la concentration de repassivation (C_{rep}) déterminée sur les résultats expérimentaux présentés sur la figure 97. Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 147

Figure 99 : comparaison du flux critique d'ions chlorure J_{rep} expérimental (tiré de la figure 98 – courbe noire) avec le flux J_{rep} calculé avec l'expression (5.4) pour maintenir dans la solution de la piqûre une concentration d'ions Cl^- de 0,8 M (courbe bleue) ou 2,8 M (courbe rouge) 150

Figure 100 : effet de la concentration d'ions Cl^- utilisée dans le microcapillaire avant son retrait à 5 heures de propagation sur le flux critique d'ions chlorure J_{rep} ; conditions expérimentales pour 13 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 0,5 M H_2SO_4 151

Figure 101 : effet du potentiel appliqué à l'électrode sur le flux critique d'ions chlorure J_{rep} après 2 h de propagation sous microcapillaire ; conditions expérimentales pour 10 expériences indépendantes : T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 152

Figure 102 : effet de la température de l'électrolyte sur le flux critique d'ions chlorure J_{rep} après 2 h de propagation sous microcapillaire ; conditions expérimentales pour 9 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 153

Figure 103 : propagation d'une piqûre unique pendant 2 heures sous microcapillaire (3M NaCl) puis repassivation en retirant le microcapillaire et en renouvelant l'électrolyte avec des pompes péristaltiques, et enfin réamorçage de la piqûre unique (522 mM NaCl + 500 mM H_2SO_4) ; conditions expérimentales: E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 0,5 M H_2SO_4 155

Figure 104 : effet du réamorçage en plein bain d'une piqûre unique s'étant propagé 2 heures sous microcapillaire sur le rayon (a) et la profondeur de piqûre (b) ; Paramètres expérimentaux pour les 11 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) puis 350 - 450 mM NaCl (solution) – 0,5 M H_2SO_4 156

Figure 105 : images au microscope électronique du fond d'une piqûre réamorcée depuis 10 min dans une solution 415 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 après une première phase de propagation de 5 heures et 1h30 d'arrêt (a & b) et du fond d'une piqûre réamorcée depuis 3 heures dans 582 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (c) ; conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 157

Figure 106 : images au microscope électronique du fond d'une piqûre unique propagée pendant 2 heures sous microcapillaire où après la repassivation une piqûre recouverte d'un capuchon s'est initiée et propagée pendant 30 minutes dans 430 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 (a & b) ; conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 157

Figure 107 : images au microscope électronique de l'électrode d'acier 316L après 1 heure de propagation sous microcapillaire puis 1 h 30 d'arrêt et enfin l'initiation de nouvelles piqûres dans 460 mM NaCl + 0,5 M H_2SO_4 sur la surface passive de l'acier (b) et sur le bord de l'électrode (c) ; conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 158

Figure 108 : temps de réamorçage de la piqûre unique pour différentes concentrations de Cl^- de la solution avec la définition de la concentration de piqûration (C_{piq}) comme la plus faible concentration où la piqûre se réamorce avant 1 heure. Conditions expérimentales pour les 20 expériences indépendantes : 2 h sous microcapillaire puis 1 h dans H_2SO_4 avant introduction de la solution chlorurée – E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 159

Figure 109 : concentration de piqûration (C_{piq}) après 2 heures de propagation sous microcapillaire (3 M NaCl) puis 2 manières de repassiver la piqûre : avec (symboles pleins) et sans (symboles vides) retraits des produits de corrosion dans la piqûre. Après la passivation, différents temps ont été attendus dans 0,5 M H_2SO_4 avant de réintroduire une solution chlorurée. Conditions expérimentales pour les 11 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C 161

Figure 110 : évolution de la concentration de piqûration (C_{piq}) suivant le temps de propagation de la piqûre unique avec l'initiation préférentielle d'une nouvelle piqûre sur la surface passive avant 1 h 30 (zone bleue) ; conditions expérimentales pour les 25 expériences indépendantes : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 162

Figure 111 : produit concentration de piqûration (C_{piq}) * surface de la piqûre (S) calculée avec les lois empiriques du chapitre 4 à différents temps de propagation ; Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4..... 163

Figure 112 : diagramme définissant l'état de la piqûre unique sur l'acier 316L en prenant en compte la concentration d'ions Cl^- dans l'électrolyte à l'extérieur de la piqûre en fonction du temps de propagation de la piqûre. Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 165

Figure 113 : schéma du dispositif expérimental utilisé pour le dosage des ions Cl^- avec la mesure du potentiel E_{Ag} entre le fil d'argent et la référence de sulfate mercureux (ESM). 171

Figure 114 : Tracé de $VTAg + mère * Ag + fille$ en fonction de VAg en vue de déterminer le volume équivalent..... 174

Table des tableaux

Tableau 1 : caractéristiques mécaniques de l'acier 316L utilisé 47

Tableau 2 : composition nominale de l'acier 316L utilisé en pourcentage massique..... 47

Tableau 3 : principales bandes Raman (élongation) de complexes aquo/chloro ou mixtes des ions métalliques susceptibles d'exister dans la piqûre..... 104

Tableau 4 : constantes de stabilité à 20 °C pour différents complexes possibles dans la piqûre..... 113

Tableau 5 : coefficient de diffusion utilisé pour la diffusion du cation métallique dans la solution de la piqûre 125

Tableau 6 : statistiques de l'effet de la concentration de Cl^- sur le pourcentage de repassivation / propagation avec entre parenthèses le nombre d'expériences indépendantes correspondantes (24 expériences effectuées au total) après 2 heures de propagation sous microcapillaire ; Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 144

Tableau 7 : statistiques de l'effet de la concentration de Cl^- sur le pourcentage de repassivation / propagation avec entre parenthèses le nombre d'expériences indépendantes correspondantes (18 expériences effectuées au total) après 5 heures de propagation sous microcapillaire ; Conditions expérimentales : E_{316L} = 0 V/ESM – T = 20 °C – 3 M NaCl (seringue) – 0,5 M H_2SO_4 144

Tableau 8 : mesures expérimentales du potentiel E_{Ag} pour différents ajouts de Ag^+ et calcul de la concentration de Ag^+ dans le bécher 173

Résumé :

La caractérisation électrochimique de phénomènes métastables comme la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable en milieu chlorure est compliquée en raison de la multiplicité des processus individuels qui se déroulent simultanément sur la surface de l'alliage. Pour surmonter ces difficultés, un dispositif expérimental, la cellule à jet, a été utilisé afin d'initier une piqûre unique et la propager dans les trois dimensions spatiales. L'étude s'est focalisée sur la compréhension des processus impliqués dans la corrosion par piqûres de l'acier 316L dans une solution chlorée d'acide sulfurique.

Dans un premier temps, l'évolution temporelle de la géométrie de la piqûre (profondeur, rayon) complétée par des analyses *in situ* par spectroscopie Raman de l'évolution de la composition de la solution présente dans la piqûre ont permis de démontrer que la vitesse de corrosion du fond de piqûre était contrôlée par la formation d'une solution mixte de complexes de sulfates et chlorures métalliques et que celle-ci était pilotée par la diffusion des cations du fond de piqûre vers l'extérieur de la piqûre. La vitesse de propagation radiale de la piqûre dépend de la dépassivation initiale du matériau, de la présence d'un capuchon recouvrant la piqûre et du développement d'une solution concentrée à l'intérieur de la piqûre, phénomènes qui sont tous fonction du potentiel appliqué et des anions présents dans l'électrolyte.

Dans un second temps, il a été démontré qu'une concentration critique en chlorures était nécessaire pour maintenir la propagation de la piqûre et que cette concentration était légèrement croissante avec la profondeur de la piqûre. A partir d'analyses statistiques réalisées sur des expériences identiques, un diagramme de zone montrant la stabilité de la piqûre en fonction de la concentration en chlorures et de profondeur de la piqûre a été proposé.

Mots clés : piqûre unique – mécanismes de propagation – couplage électrochimie / Raman – ions chlorure – stabilité piqûre – diagramme de zone

Single pit propagation on austenitic stainless steel

Abstract :

The electrochemical characterization of metastable events such as pitting corrosion of stainless steel in chloride electrolyte remains complex because many individual processes may occur simultaneously on the alloy surface. To overcome these difficulties, an experimental setup, the flow micro-device, has been developed to achieve the initiation of a single pit and to propagate the single pit in three dimensions. In this work, we take advantage of such a device in order to revisit the pitting process on a 316L stainless steel in a chloride – sulphate bulk.

In a first step, the time evolution of the pit geometry (depth, radius) and the chemical evolution of the pit solution investigated using *in situ* Raman spectroscopy have shown that the pit depth propagation depends on the formation of a metal chloride and sulphate concentrated pit solution, and is controlled by the metallic cations diffusion from the pit bottom to the pit mouth. The pit radius growth is defined by the initial surface depassivation, by the presence of a pit cover and by the concentrated solution development. All of these phenomena are function of applied potential and chemical composition of the solution.

In a last step, it was demonstrated that a critical chloride concentration is needed in order to maintain the pit propagation. This critical concentration slightly increases with the pit depth. From statistical analysis performed on identical experiments, a zone diagram showing the pit stability as a function of the chloride concentration and the pit dimensions was built.

Keywords : single pit – propagation mechanisms – electrochemistry / Raman coupling – chloride ions – pit stability – zone diagram