



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude de la transpassivité des aciers inoxydables

André Désestret

► **To cite this version:**

André Désestret. Contribution à l'étude de la transpassivité des aciers inoxydables. Chimie. Faculté des Sciences de Paris, 1964. Français. NNT : . tel-04659508

**HAL Id: tel-04659508**

**<https://theses.hal.science/tel-04659508>**

Submitted on 23 Jul 2024

**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 - NoDerivatives 4.0  
International License

N° d'ordre  
900

# THÈSES

*présentées*

A LA FACULTÉ DES SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

*pour obtenir*

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

*par*

**André DÉSESTRET**

---

**1<sup>ère</sup> THÈSE**

"Contribution à l'étude de la transpassivité  
des aciers inoxydables."

**2<sup>ème</sup> THÈSE**

Propositions données par la Faculté

"Quelques données actuelles sur la corrosion  
sous contrainte des aciers."

*soutenues le 27 Novembre 1964 devant la Commission d'Examen.*

MM. LACOMBE *Président*

CURIEN }  
EPELBOIN } *Examineurs*

---

# FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

## PROFESSEURS

Doyen : M. ZAMANSKY.

MM. JULIA G.	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ	T	Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T	Chimie organique.
WYART	T	Minéralogie et Cristallographie .
TEISSIER	T	Zoologie.
MANGENOT	T	Biologie végétale (Orsay).
AUGER	T	Physique quantique et relativité.
MONNIER	T	Physiologie générale.
PIVETEAU	T	Paléontologie.
ROCARD	T	Physique (ENS).
CARTAN	T	Mathématiques (ENS).
LAFFITTE	T	Chimie générale.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.
COULOMB	T	Physique du globe.
M <sup>lle</sup> COUSIN	T	Biologie animale (SPCN).
MM. CHRETIEN	T	Chimie générale.
DRACH	T	Zoologie.
KASTLER	T	Physique (ENS).
EPHRUSSI	T	Génétique.
RIVIERE	T	Géologie (SPCN) et Sédimentologie (Orsay).
GAUTHERET	T	Biologie végétale (PCB).
LUCAS R.	T	Recherches physiques.
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire.
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement.
SOLEILLET	T	Physique (PCB).
FORTIER	T	Mécanique expérimentale des fluides.
PETIT	T	Biologie maritime.
QUENEY	T	Météorologie et Dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T	Embryologie.
EICHHORN	T	Botanique.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (SPCN).
M <sup>lle</sup> CAUCHOIS	T	Chimie physique.
MM. THELLIER	T	Physique du globe.
L'HERITIER	T	Biologie générale (Orsay).
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T	Mécanique générale.
DUBREIL	T	Arithmétique et Théorie des nombres.
QUELET	T	Chimie organique.
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T	Micropaléontologie.
JUNG	T	Géologie.
TRILLAT	T	Microscopie et Diffraction électronique.
WIEMANN	T	Chimie organique et structurale.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T	Théories physiques.
ANIEL	T	Chimie générale.
HOCART	T	Minéralogie et Cristallographie.
MATHIEU J.-P	T	Physique optique.
COUTEAUX	T	Cytologie.
MAY	T	Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay).
JOST	T	Physiologie comparée.

FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique.
SCHWARTZ	T	Calcul différentiel et intégral.
CHOUARD	T	Physiologie végétale.
MALAVARD	T	Aviation (technique aéronautique).
BRELOT	T	Calcul différentiel et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique.
BENARD	T	Chimie minérale.
BUVAT	T	Botanique (ENS).
DUGUE	T	Statistiques mathématiques.
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ULRICH	T	Physiologie végétale appliquée.
MARECHAL	T	Optique théorique et appliquée.
KIRRMANN	T	Théories chimiques.
CHADEFAUD	T	Botanique.
M <sup>lle</sup> LE BRETON	T	Physiologie de la nutrition.
MM. LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie comparées.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique.
FRANCON	T	Physique (SPCN).
GLANGEAUD	T	Géographie physique et géologique.
GODEMENT	T	Mathématiques (MGP).
PISOT	T	Technique mathématique de la physique
ROCH	T	Géologie.
SCHATZMANN	T	Astrophysique.
TERMIER	T	Géologie générale.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (MGP).
RIZET	T	Génétique (Orsay).
ROUTHIER	T	Géologie appliquée.
M <sup>me</sup> TONNELAT	T	Physique théorique.
MM. DIXMIER	T	Mathématiques (MPC).
SOUCHAY	T	Chimie générale.
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale.
BRUSSET	T	Chimie systématique.
LEVY M.	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
M <sup>me</sup> CHAIX	T	Chimie biologique.
HUREL-PY	T	Biologie végétale (PCB).
MM. PIAUX	T	Chimie (MPC).
BRUN	T	Mécanique théorique des fluides.
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay).
M <sup>me</sup> DUBREIL	T	Mathématiques (agrégation).
LELONG	T	Mathématiques II (ENS).
MM. BELLAIR	T	Géologie (SPCN).
COTTE	T	Physique électricité.
DUBOIS J.-E.	T	Chimie organique.
LAMOTTE	T	Zoologie (ENS).
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T	Energétique générale.
ROUAULT	T	Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.
BARCHEWITZ	T	Chimie physique.
BROSSEL	T	Physique atomique.
BUSER	T	Physiologie comparée.
CAMUS	T	Physiologie végétale (Orsay).
CASTAING	T	Physique II thermo. (Orsay).
CURIEN	T	Minéralogie et Cristallographie.
MOYSE	T	Physiologie végétale (Orsay).
NOIROT	T	Evolution des êtres organisés.
PANNETIER	T	Chimie générale.
POSSOMPES	T	Zoologie.
PULLMANN	T	Chimie quantique.
TEILLAC	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
TONNELAT	T	Biologie physico-chimique (Orsay).
VILLE	T	Econométrie.
WILLEMART	T	Chimie (PCB).
DODE	T	Chimie (Orsay).
FREYMANN	T	Recherches physiques.
GUINOCHET	T	Biologie végétale (SPCN) (Orsay).

	ROLLET	T	Chimie minérale.
M <sup>lle</sup>	JOSIEN	T	Chimie (SPCN).
MM.	CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et Théorie des groupes.
	ARNOULT	T	Electronique (Orsay).
	CHAPELLE	T	Physique I (Orsay).
	DELANGE	T	Mathématiques I (Orsay).
	DENY	T	Mathématiques générales (Orsay).
	GERMAIN	T	Mécanique théorique des fluides.
	LUCAS G.	T	Géologie.
	ALLARD	T	Chimie physique.
	BERTHELOT	T	Physique des particules fondamentales (Orsay).
	BRICARD	T	Météorologie et Physique de l'atmosphère.
M <sup>me</sup>	ALBE-FESSARD	T	Psycho-physiologie.
MM.	FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay).
	JULIA M.	T	Etudes des moléculaires complexes.
	LENDER	T	Biologie animale (SPCN) (Orsay).
	MAGAT	T	Physico-chimie des radioéléments.
M <sup>lle</sup>	QUINTIN	T	Electrochimie.
MM.	MONOD	T	Chimie du métabolisme.
	BENOIT	T	Physiologie animale (Orsay).
	DE POSSEL	T	Analyse numérique.
	CHARLOT	T	Chimie analytique.
	LEMÉE	T	Ecologie végétale (Orsay).
	GUERIN	T	Chimie (MPC) (Orsay).
	CHATELET M.	T	Chimie (PCB).
	JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay).
	MATTLER	T	Physique (SPCN).
	BERGERARD	T	Zoologie (Orsay).
	BERTEIN	T	Electronique (Orsay).
	BOUSSIÉRES	T	Radiochimie.
M <sup>me</sup>	COUTURE	T	Thermo et Mécanique physique.
MM.	ELLENBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe.
	FRANC	T	Biologie animale (PCB).
	SCHNELL		Botanique tropicale.
	STOLKOWSKI	T	Physiologie végétale.
	ACHER	T	Chimie biologique.
	BAUDOIN		Biologie animale (PCB).
	BEAUMONT		Biologie animale (SPCN).
	BLAMONT	T	Géophysique-ionosphère.
	BOURREAU	T	Botanique.
	CURIE D.		Physique (MGP).
	DURAND-DELGA	T	Géologie.
	FREON	T	Chimie organique (Orsay).
	HELLER	T	Physiologie végétale.
	TORTRAT	T	Calcul des probabilités.
	CAILLEUX	T	Géologie (SPCN).
	MAGNAN	T	Physique (SPCN).
	DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appliquée à la chimie théorique et à la physique nucléaire.
M <sup>lle</sup>	FOURCROY		Biologie végétale (SPCN).
M <sup>me</sup>	CHOQUET-BRUHAT	T	Mécanique analytique et Mécanique céleste.
M <sup>lle</sup>	VEIL	T	Physiologie générale.
MM.	LWOFF	T	Microbiologie.
	SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale.
	LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires (Orsay).
	BROCHARD	T	Physique (PCB) (Orsay).
	CABANNES	T	Mécanique générale.
	LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
	MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
	CAIRE		Géographie physique et Géologie dynamique.
	COMOLET	T	Mécanique des fluides.
	CORABŒUF	T	Physiologie animale (Orsay).
	DELLOUE		Physique de l'exosphère.
	GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
	HOUILLON.		Biologie animale (PCB)
	JULLIEN J.		Chimie (SPCN) (Orsay).
	MALGRANGE	T	Technique mathématique de la physique (Orsay).
	OLIVIER		Antropologie.

	NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
	BLANC-LAPIERRE	T	Physique (ENS) (Orsay).
	CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
	KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
	SAMUEL	T	Mathématiques (ENS féminines).
	KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
	THIRY	T	Mécanique céleste.
	ABELES		Physique (SPCN).
	AMAT	T	Physique (PCB).
	AUBOIN	T	Géologie.
M <sup>me</sup>	BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
MM.	BOUGIS		Biologie marine (Villefranche-sur-Mer).
	BRUHAT	T	Mathématiques (MPC).
	BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
	CHABBAL	T	Physique (MGP) (Orsay).
	DEHEUVELS	T	Mathématique propédeutique.
	D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay).
	FURON	T	Géologie (SPCN).
M <sup>me</sup>	GANS	T	Génétique.
MM.	GENEVES		Biologie végétale (PCB)
	GUILBERT		Physique (CUS Orléans).
	HUPE	T	Pétrographie.
	HOLLANDE	T	Biologie générale.
	LIONS	T	Analyse numérique.
	MAITTE	T	Chimie (PCB).
	MEYER		Physique propédeutique.
	NICOLAS		Géologie appliquée.
	PANIGEL		Biologie générale.
	RAVIER		Pétrographie.
	ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides.
	ROUBINE	T	Electronique.
	SILBER	T	Chimie (PCB).
	UEBERSFELD	T	Electronique.
	YVON	T	Théories physiques.
	HERVE	T	Mathématiques.
	NERON	T	Mathématiques (MPC) (Orsay).
M <sup>me</sup>	PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
MM.	BALKANSKY	T	Physique (MPC).
	LE CORRE	T	Electricité.
	DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
	GOURDIN		Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
	LEHMANN	T	Physique expérimentale des hautes énergies (Orsay).
	NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
	ECHALIER		Biologie animale (PCB).
	BARRAUD		Physiologie cellulaire.
	LIORET		Physiologie végétale (Orsay).
	DARS		Géologie structurale et Géologie appliquée.
	CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
	VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
	BLAQUIERE		Electronique (Orsay).
	ARNOUS	T	Physique théorique.
	TATIBOUET		Chimie (CUS Orléans).
	MALLIAVIN	T	Mathématique propédeutique (Orsay).
	GAUDEMAR		Chimie propédeutique.
	PEREZ Y JORBA		Physique expérimentale des hautes énergies (Orsay).
	DAVID	T	Chimie (agrégation, Orsay).
	BROUSSE	T	Mécanique théorique.

Le Secrétaire général : R. POUILLAIN.

---

**CONTRIBUTION A L'ÉTUDE  
DE LA TRANSPASSIVITÉ  
DES ACIERS INOXYDABLES**

---

*Je tiens à exprimer ma plus vive gratitude à M<sup>r</sup> I. EPELBOIN, Directeur scientifique au C.N.R.S., qui a bien voulu m'accueillir dans son Groupe de Recherche et assurer la direction de ce travail.*

*Je suis profondément reconnaissant à la Direction de la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, qui m'a permis de poursuivre une partie du travail expérimental dans les laboratoires du Département des Recherches. En particulier, il m'est très agréable de remercier M<sup>r</sup> P. PINGAULT, ainsi que M<sup>r</sup> L. COLOMBIER et M<sup>r</sup> J. HOCHMANN qui m'ont constamment encouragé et éclairé de leurs conseils.*

*M<sup>r</sup> M. FROMENT, Maître de Recherches au C.N.R.S., m'a toujours guidé avec beaucoup de bienveillance et je me permets de lui adresser mes plus vifs remerciements. Je remercie également les chercheurs du groupe de recherches de physique des liquides et d'électrochimie, et en particulier M<sup>r</sup> Ph. MOREL et M<sup>r</sup> M. KEDDAM, Attachés de Recherches au C.N.R.S.*

*Ma reconnaissance va également à tous mes collègues et à tout le personnel du Département des Recherches de la Compagnie des Ateliers et Forges de la Loire, qui m'ont entouré de leur sympathie et dont l'aide m'a été précieuse.*

# CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA TRANSPASSIVITÉ DES ACIERS INOXYDABLES

---

## INTRODUCTION.

### CHAPITRE I. — TRANSPASSIVITÉ ET PASSIVITÉ SECONDAIRE.

### CHAPITRE II. — CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

1. Montage potentiostatique.
2. Dispositif d'observation microscopique.
3. Préparation des échantillons.
4. Choix de la solution d'acide sulfurique. - Influence du pH.

### CHAPITRE III. — DISSOLUTION ANODIQUE DES ACIERS INOXYDABLES DANS LE DOMAINE TRANSPASSIF.

1. Dispositif expérimental.
2. Étude de la dissolution à tension contrôlée.
3. Valence de dissolution des éléments d'alliage.

### CHAPITRE IV. — INFLUENCE DE LA COMPOSITION DES ACIERS INOXYDABLES SUR LE COMPORTEMENT DANS LE DOMAINE TRANSPASSIF ET PARTICULIÈREMENT SUR LA PASSIVITÉ SECONDAIRE.

1. **Le chrome.**
2. **Le nickel.**
3. **Le bore.**
4. **Le carbone.**
  - A) Influence du carbone en solution solide sur la passivité secondaire des aciers inoxydables.
  - B) Influence de la durée de maintien à 700° sur la passivité secondaire des aciers inoxydables dépourvus de titane.
  - C) Influence de la température d'hypertrempe entre 950° et 1 350° sur la passivité secondaire des aciers inoxydables au titane.
  - D) Discussion des résultats de l'étude du carbone.
5. **Le silicium.**
  - A) Tracé des courbes courant-tension. Influence du silicium sur la passivité secondaire.
  - B) Observations microscopiques. Influence du silicium sur l'attaque anodique intergranulaire.
  - C) Action du silicium sur la corrosion des aciers inoxydables dans l'acide nitrique.
  - D) Discussion de l'action du silicium sur les propriétés électrochimiques des aciers inoxydables.

## CONCLUSIONS.

## INTRODUCTION

---

La lutte contre la corrosion prend de plus en plus d'importance dans notre civilisation, qui dépend pour une grande part des activités industrielles de l'homme.

L'étude fondamentale des phénomènes de corrosion suscite donc un intérêt toujours plus grand dans tous les pays et la fabrication des alliages résistant à la corrosion sous toutes ses formes constitue un secteur important de la métallurgie moderne. Parmi ces alliages, les plus importants sont les aciers inoxydables obtenus par addition au fer de métaux qui lui confèrent une meilleure résistance aux divers agents agressifs: le nickel et le chrome; ceux-ci, et le dernier surtout, possèdent en effet, beaucoup plus que le fer, la propriété de se passiver, c'est-à-dire de devenir, dans certaines conditions, presque insensibles à l'action d'un milieu fortement corrosif.

Les recherches sur la passivité et la corrosion des métaux empruntent fréquemment à l'électrochimie ses méthodes d'étude, car les processus électrochimiques jouent un rôle souvent fondamental dans les phénomènes de dissolution et de passivation; récemment, les études de cinétique ont ouvert des voies nouvelles vers une compréhension plus claire de la corrosion.

Parmi les techniques de recherches employées, une des plus fécondes paraît être le tracé des courbes courant-tension, réalisé en prenant comme variable indépendante la tension d'électrode, mesurée par rapport à une électrode de référence, du métal plongé dans une solution d'électrolyte et constituant une électrode polarisable.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier le comportement des aciers inoxydables plongés dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique et polarisés à des tensions supérieures à celles correspondant à la passivité. Dans ce domaine, dit " transpassif ", le courant augmente avec la tension; on a cependant signalé, il y a une dizaine d'années, l'existence, pour certains métaux, d'une nouvelle dimi-

nution du courant, appelée " passivité secondaire ", et qui précède le dégagement d'oxygène.

Le premier chapitre sera consacré à une analyse bibliographique des principaux résultats acquis et des hypothèses proposées pour expliquer les phénomènes qui apparaissent dans le domaine transpassif, et en particulier la passivité secondaire.

Nous décrirons ensuite, dans un deuxième chapitre, les méthodes expérimentales utilisées. Nous insisterons sur le montage qui nous a permis de relever les courbes courant-tension, ainsi que sur le dispositif d'observation microscopique de l'échantillon au cours de l'électrolyse. Enfin, nous justifierons le choix de la composition de l'électrolyte.

La validité des essais effectués au moyen du tracé des courbes courant-tension sera discutée dans le troisième chapitre. En suivant la corrosion du métal au cours d'électrolyses à tension fixe, nous montrerons que la passivité secondaire correspond bien à une diminution de la vitesse de dissolution.

Dans le quatrième chapitre, nous étudierons l'influence de la composition des aciers inoxydables sur leur comportement dans le domaine transpassif. Nous examinerons successivement l'action du chrome, du nickel, du bore, du carbone et du silicium.



## CHAPITRE I

# TRANSPASSIVITÉ ET PASSIVITÉ SECONDAIRE

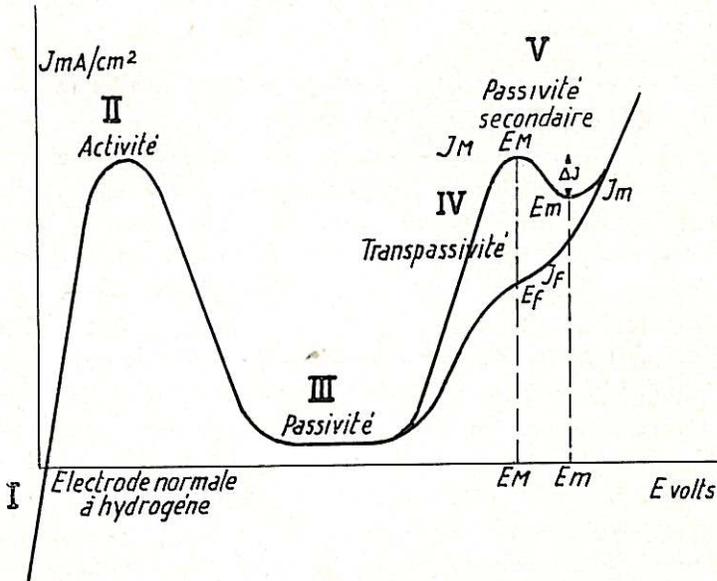
---

Les recherches sur la corrosion des métaux et des alliages ont, très tôt, mis en évidence le phénomène connu sous le nom général de “ **passivité** ”, bien que ce terme soit malaisé à définir avec exactitude. Le développement de l'étude électrochimique de la corrosion, au moyen des courbes courant-tension, a permis de définir la passivité comme l'état correspondant à une diminution du courant de dissolution. Dans le cas du fer, du nickel, des alliages fer-chrome et fer-nickel-chrome plongés dans des solutions diluées d'acide sulfurique, il apparaît une évolution caractéristique du courant anodique en fonction de la tension, ainsi que le montre le schéma de la figure 1 : après une première augmentation du courant, le pic d'activité, qui est suivi immédiatement de la passivité (régions I, II et III de la figure 1), le courant d'électrolyse croît à nouveau dans la région de la transpassivité (régions IV et V de la figure 1). Dans cette zone de tensions, il est parfois possible d'observer un maximum, puis un minimum du courant, ou, tout au moins, un palier plus ou moins incliné. Ce phénomène a reçu le nom de “ **passivité secondaire** ”, bien qu'il présente de nettes différences avec la passivité proprement dite : dans ce dernier cas, l'attaque du métal est faible, alors qu'elle est encore forte pour la passivité secondaire.

L. Colombier (1) avait déjà observé, dès 1936, au cours de son étude sur la passivité du nickel, un comportement anormal pour des courants et des potentiels anodiques élevés. Cet auteur avait été conduit à distinguer une “ **passivité électrochimique** ” causée par un fort courant anodique qui portait l'échantillon à un potentiel très positif. Cet état disparaissait dès coupure du courant qui lui avait donné naissance ; la “ **passivité chimique** ” obtenue par immersion préalable dans une solution passivante subsiste au contraire, même lorsque l'échantillon est plongé dans un milieu agressif.

Les anomalies de comportement à des potentiels élevés n'ont cependant été établies que plus récemment, à l'aide des courbes courant-tension, par G. Masing, Th. Heumann et K. Jesper (2) qui

les ont observées sur des alliages fer-chrome et fer-nickel-chrome. Mais ces auteurs utilisaient, pour le tracé de ces courbes, un simple montage potentiométrique, aussi ont-ils seulement pu déceler, dans le domaine transpassif, une instabilité de la tension.



### Position de la passivité secondaire sur les courbes courant-tension

Fig. 1

A une certaine intensité du courant, dite " critique ", la tension sautait brusquement à une valeur nettement supérieure si la variation de courant avait lieu dans le sens croissant, ou à une valeur inférieure dans le sens inverse. Ce phénomène a été observé dans diverses solutions, solutions d'acide sulfurique de 0,1 N à 1 N, d'acide phosphorique 1 N et solutions de sulfate de potassium normales, à des températures pouvant atteindre 70°C. La composition de l'alliage n'était pas indifférente: la teneur en chrome devait être comprise entre 10,5 % d'une part, et 22 % ou 29,5 % d'autre part, selon l'électrolyte. Malgré leur très grand intérêt, ces résultats restaient encore incomplets en raison de la technique expérimentale utilisée.

Par contre, V. Cihal et M. Prazak (3) et M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal (4) ont pu relever intégralement, à l'aide d'un potentiostat, les courbes courant-tension de divers alliages fer-chrome et fer-nickel-chrome, en particulier dans le domaine de la transpassivité et de la passivité secondaire. Ils ont alors mis clairement en évidence l'allure de ce dernier phénomène, avec le maximum puis le minimum du courant (fig. 1). Eux aussi ont décelé l'influence de la teneur en chrome: dans leurs essais, celle-ci devait être comprise entre 16 % et 30 % pour permettre l'apparition de la passivité secondaire.

A partir de ces chiffres, M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal ont tenté d'expliquer la passivité secondaire par la formation des couches d'oxydes mixtes du type spinelle et de composition  $\text{Fe}^{2+}(\text{Cr}, \text{Fe})_{2,3+} \text{O}_4$ ; ils ont de plus interprété les "teneurs-limites" en chrome de 15 % et 30 % en considérant les propriétés de cette couche d'oxyde: la proportion de 15,5 % est atteinte lorsque le quart des atomes trivalents sont des atomes de chrome  $\text{Cr}^{3+}$  et la limite de 30,7 % correspond à la proportion de un demi.

Mais ces théories ont été contestées par Th. Heumann et R. Schürmann (5) qui ont prouvé l'existence de la passivité secondaire pour des teneurs en chrome voisines de 40 %. Ceux-ci ont alors attribué le phénomène au fer, le chrome intervenant seulement pour la passivité primaire; cette interprétation ne peut cependant rendre compte de la passivité secondaire du nickel que de nombreux auteurs ont mise en évidence.

Tous ces auteurs, et en particulier M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal, négligeaient l'influence de la vitesse de variation de la tension qui, nous le verrons, est très importante; par exemple, les derniers cités opéraient en faisant varier la tension à une allure très rapide: 36 volts par heure (3, 4).

Le nickel a été étudié surtout par Y.-M. Kolotyrkin (6), G. Okamoto et N. Sato (7, 8), J. Osterwald et M.-G. Feller (9), puis J. Osterwald et H.-H. Uhlig (10) qui ont publié des courbes courant-tension où peut être observée la passivité secondaire. G. Okamoto et N. Sato semblent être les seuls à avoir essayé de rendre compte de cette particularité, en invoquant la formation d'une couche de  $\text{NiO}_2$  ou peut-être de  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ .

Mais les recherches approfondies sur la passivité secondaire du nickel sont dues à K.-J. Vetter et K. Arnold (11), qui ont montré l'existence de ce phénomène dans des conditions potentiostatiques.

Ces auteurs ont alors envisagé, comme G. Okamoto et N. Sato (7, 8), la formation d'une couche d'oxyde qui serait à relier à la réaction d'oxydo-réduction suivante :



Pour des tensions inférieures à celle du maximum du courant, le nickel serait recouvert d'une couche d'oxyde NiO, et, pour des tensions supérieures, d'une couche d'oxyde NiO<sub>2</sub>. La valeur de la tension E<sub>M</sub> pourrait alors être donnée, en fonction du pH, par la relation :

$$E_M = E_{M_0} - K \text{ pH}$$

Les valeurs théoriques calculées pour E<sub>M<sub>0</sub></sub> et K sont respectivement :

$$E_{M_0} = 1\ 240 \text{ mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène;}$$

$$K = 59 \text{ mV/pH.}$$

Cependant, les chiffres obtenus expérimentalement sont assez différents, puisqu'ils ont trouvé :

$$E_M = 1\ 665 - 84 \text{ pH}$$

en millivolts par rapport à l'électrode normale à hydrogène.

Reprenant leurs premières études, G. Okamoto et N. Sato (12) ont examiné, à propos de recherches ultérieures sur la passivité du nickel, les différentes réactions qui se produiraient dans la région transpassive et au maximum du courant: ils envisagent alors une couche de NiOH adsorbé.

Par contre, E. Kunze et K. Schwabe (13) proposent de rendre compte de la passivité secondaire du nickel, aussi bien que de sa passivité primaire, par la formation d'un film d'oxygène adsorbé chimiquement, reprenant ainsi la théorie de la "chimisorption" de l'oxygène déjà proposée par L. Colombier (1) en 1936 et qui a ensuite été retenue par de très nombreux auteurs.

Ces résultats pourraient conduire à envisager, pour les facteurs qui influent sur la passivité secondaire, une action sur la réactivité de la surface vis-à-vis de l'oxygène, sur la chimisorption de ce corps.

Parmi ces facteurs, nous nous sommes attachés, au laboratoire, à préciser plus particulièrement l'importance de divers éléments présents, même en très faible quantité, dans les métaux étudiés.

Par ailleurs, l'influence de la vitesse de tracé a également été étudiée: I. Epelboin, M. Froment et Ph. Morel (14, 15, 16, 17) ont mis en relief la très grande influence de la vitesse de variation de la tension  $\frac{\Delta E}{\Delta t}$ , la passivité secondaire n'existant que dans un domaine de vitesse bien délimité. Ces auteurs ont été ainsi conduits à distinguer les conditions "potentiostatiques" et "potentiocinétiques". Dans le premier cas, le courant d'électrolyse peut atteindre, à chaque tension, la valeur correspondant au régime stationnaire, ce qui n'est pas possible dans le deuxième cas, en raison de la vitesse trop élevée de la variation de la tension.

Les domaines de vitesse potentiocinétique et potentiostatique ne sont d'ailleurs pas toujours nettement séparés et varient selon les métaux et les alliages; ils dépendent également des autres conditions expérimentales, et de l'évolution de l'état de surface des échantillons en particulier.

Ces auteurs ont en outre montré l'intérêt que présente, pour caractériser la passivité secondaire, la différence  $\Delta J$  entre la densité de courant au maximum  $J_M$  et au minimum  $J_m$  :

$$\Delta J = J_M - J_m$$

L'importance de ces conditions de tracé étant bien mise en lumière, I. Epelboin, M. Froment et Ph. Morel ont alors pu montrer que le carbone, même en très petite quantité, exerce une forte influence sur la passivité secondaire.

Nous avons étudié, dans le cas des aciers inoxydables, l'action des éléments majeurs d'alliage, le chrome et le nickel; d'autre part, nous avons montré que le bore, l'aluminium et le silicium peuvent jouer un rôle analogue à celui du carbone (18, 19).

I. Epelboin, M. Froment et Ph. Morel (14, 17, 20) ont également suivi l'évolution de l'état de surface d'aciers inoxydables par des observations microscopiques effectuées au cours même de l'électrolyse, méthode utilisée tout d'abord par M. Froment (21) pour l'étude du polissage électrolytique. Ces examens leur ont révélé

la formation de couches biréfringentes sur certains aciers inoxydables dès que la tension est réglée au-delà du maximum du courant. Des mesures de pression partielle de vapeur d'eau, effectuées par M.-C. Petit et I. Epelboin (22, 23), ont montré la présence de couches pauvres en eau au voisinage de l'anode, qui pourraient donc être en relation avec la passivité secondaire.

Ce phénomène a également été étudié par M.-L. Boyer (24) au moyen de mesures d'impédance effectuées grâce à un potentiostat spécialement étudié pour fonctionner avec superposition au courant d'électrolyse d'un signal alternatif de faible amplitude et de fréquence variable. Lorsque la teneur en carbone est élevée et la passivité secondaire forte, un net maximum de l'impédance apparaît à la tension pour laquelle le courant est minimal. Pour une faible teneur en carbone, un maximum de l'impédance se manifeste toujours, mais assez peu accusé cette fois, à peu près à la tension du point d'inflexion de la courbe  $J = f(E)$ , auquel se réduit dans ce cas la passivité secondaire.

Une étude (19) nous a permis de déterminer l'influence sur la passivité secondaire du nickel, de la vitesse de variation de la tension, du pH et de la teneur en carbone, en suivant l'évolution de  $\Delta J = J_M - J_m$ , mais aussi celle de la tension du maximum,  $E_M$ , et du minimum,  $E_m$  (voir fig. 1). Nous avons ainsi mis en évidence la nette action de faibles variations de la teneur en carbone, non seulement sur  $\Delta J$ , mais surtout sur  $E_M$ , particulièrement dans le cas où la proportion de carbone est faible. Si bien que cette méthode a pu être utilisée pour évaluer de très petites quantités de carbone présentes dans le nickel, car  $E_M$  croît assez fortement lorsque la teneur augmente de quelques parties par million à quelques centaines de parties par million.

Ces variations de  $E_M$  ont alors conduit à admettre la participation du carbone aux processus d'oxydo-réduction qui interviennent sur la passivité secondaire. D'autre part, l'énergie d'activation, déduite de la loi de croissance du courant avec la température, semble augmenter lorsque la teneur du carbone diminue: ceci pourrait constituer une présomption de l'action catalytique de cet élément sur les réactions d'oxydo-réduction qui sont à la base de la passivité.

L'influence de l'état du carbone dans l'alliage a également fait l'objet de recherches approfondies dans d'autres laboratoires, à propos des phénomènes de précipitation de carbures de chrome et de titane.

Ainsi, J. Vœltzel, G. Henry, J. Plateau et C. Crussard (25) ont montré que seul le carbone en solution solide provoque la passivité secondaire, alors que précipité dans les carbures de chrome ou de titane, il n'aurait pas d'action. En effet, les courbes qu'ils ont publiées permettent de constater la disparition progressive de la passivité secondaire lorsque la proportion de carbone précipité augmente à la suite de traitements thermiques convenables.

Nous avons obtenu des résultats analogues (26) et nous avons en outre montré que la position du maximum,  $E_M$ , permet souvent de mieux caractériser la quantité de carbone en solution solide que la valeur de  $\Delta$ .

L'examen de la bibliographie permet donc de dégager les principaux faits suivants :

— la passivité secondaire a été observée pour le nickel, le fer et les alliages fer-chrome et fer-nickel-chrome; le chrome lui-même ne paraît pas la subir;

— la passivité secondaire n'est pas indépendante de la composition de l'alliage ou de certains corps dissous en faibles proportions dans le métal.

Quant aux différentes théories proposées pour expliquer la passivité secondaire, certaines font appel à des réactions d'oxydo-réduction dont l'effet serait de recouvrir la surface métallique d'un film d'oxyde bien défini, alors que d'autres font intervenir la "chimisorption" de l'oxygène. Nous retrouvons ici les mêmes divergences d'opinion qui ont cours depuis de longues années à propos de la passivité en général.

Il semble donc intéressant de rappeler succinctement les différentes conceptions proposées au sujet de la passivité.

Certains auteurs cherchent à déterminer les propriétés superficielles du métal passif pour les comparer à celles de composés connus par ailleurs, hydroxydes ou oxydes hydratés en général. En effet, depuis la célèbre expérience de U.-R. Evans (27) qui a réussi à isoler une couche d'oxyde sur du fer passif, de nombreux résultats se sont montrés favorables à cette conception. Nous aurons d'ailleurs l'occasion d'utiliser les données d'une des plus récentes études conduites dans ce sens par T.-N. Rhodin (28, 29, 30) et par N.-A. Nielsen et T.-N. Rhodin (31).

Des essais de réduction électrochimique du film superficiel ont en outre permis de mettre en évidence une composition assez mal définie, ainsi qu'il ressort des travaux de M. Cohen et de ses collaborateurs (32) et ceux de Ph. Berge (33). Pour rendre compte des propriétés très particulières de ces films d'oxyde, des structures complexes ont été imaginées par différents auteurs, dont les travaux font autorité, tels que K.-F. Bonhoeffer, U.-F. Franck, K.-G. Weil (34, 35, 36), G. Okamoto (7, 8, 12), Th. Heumann (37), K.-J. Vetter (38), M.-J. Pryor (39) et G.-H. Cartledge (40). L'étude de ces couches conduit souvent à souligner le caractère non stœchiométrique des composés qui les forment et à suggérer, à partir de ce fait, des propriétés semi-conductrices du type p-n, ainsi que le font Pryor et Cohen.

Une autre conception fait intervenir la " chimisorption " de l'oxygène, rendue possible par l'existence de forces à la surface du métal, selon les idées de H.-H. Uhlig (41, 42). Ce dernier relie la passivité à la configuration électronique des métaux et alliages qui présentent cette propriété: fer, nickel, chrome, alliages fer-chrome, fer-nickel, nickel-cuivre et nickel-molybdène. Cette configuration électronique serait en relation avec les possibilités de chimisorption de l'oxygène (10, 43, 44).

Des schémas quelque peu différents des deux précédents sont aussi proposés.

Ainsi, Y.-M. Kolotyркиn (6, 45) attribue un rôle fondamental aux phénomènes d'adsorption, ou « d'interaction analogue à une adsorption chimique », qui est le début d'un processus de formation d'un sel métallique, ou d'un oxyde, ou d'un hydroxyde de valence maximale. K. Schwabe (46) insiste également sur l'importance fondamentale des phénomènes d'adsorption. Comme M. Stern (47), Y.-M. Kolotyркиn décrit, pour les inhibiteurs oxydants, une action indirecte: ils ne participeraient pas directement aux réactions de passivation, mais interviendraient surtout par les propriétés du couple oxydant-réducteur, tension d'oxydo-réduction, courant d'échange et loi de variation de la vitesse de réduction de l'oxydant en fonction de la tension. Dans les cas favorables, le métal serait ainsi polarisé à des tensions correspondant à la passivité. Une hypothèse analogue a permis à N.-D. Tomashov (48, 49) de prévoir la passivation, dans l'acide sulfurique ou chlorhydrique, du titane et de l'acier inoxydable alliés à de très faibles quantités de platine ou d'autres métaux rares. Ces derniers interviennent en accélérant la réaction catho-

dique, par la diminution de la surtension de l'hydrogène, et il s'ensuit une passivation anodique car le métal est polarisé à des valeurs de la tension électrode correspondant à la passivité.

Si l'on admet que la passivité secondaire est due, comme la passivité primaire, à la formation d'un composé oxygéné du métal, on peut essayer d'en éclaircir le mécanisme en suivant les variations du phénomène avec le pH, selon la méthode employée par K.-J. Vetter et K. Arnold (11), G. Okamoto et N. Sato (7, 8).

Nous avons également essayé d'employer ce procédé d'étude (19), mais il n'est pas facile d'identifier avec certitude la réaction d'oxydo-réduction dont la tension d'équilibre suit la loi empirique et dont la tension standard, calculée à partir de la variation d'enthalpie libre, soit égale à la valeur empirique. Cela est encore plus complexe dans le cas des alliages qui peuvent donner lieu à de multiples composés oxygénés.

Une autre façon d'étudier les réactions peut être employée; en effet, la loi de variation des vitesses de réaction en fonction de la température, loi d'Arrhénius, permet d'accéder à l'énergie d'activation de ces réactions. Ceci s'applique en particulier aux réactions intervenant au cours de la corrosion et de la passivation, et l'étude de l'influence de la température sur ces processus a permis d'obtenir de très utiles renseignements (50, 51). M. Prazak et J. Spanily (52) ainsi que I.-G. Murgulescu et O. Radovici(53) ont montré que le courant d'électrolyse suit bien la loi d'Arrhénius,  $\log J = C - \frac{1000 K}{T}$

lorsque le mécanisme ne change pas dans le domaine de température étudié. A partir de la valeur calculée pour l'énergie d'activation ( $A = K/0,215$  en kcal/mole), ils ont tiré les conclusions suivantes sur le mécanisme de réaction: lorsque  $A$  est inférieur à 10 kcal/mole, le processus global est surtout contrôlé par la diffusion; au contraire, lorsque  $A$  atteint des valeurs supérieures à 20 kcal/mole, le processus est surtout sous la dépendance d'une réaction chimique.

Dans cet ordre d'idée, nous avons effectué, au laboratoire, des mesures pour déterminer l'énergie d'activation correspondant au maximum et au minimum de la passivité secondaire, dans des aciers inoxydables à teneur variable en carbone et en silicium, et pour divers échantillons de nickel contenant de 0,002 % à 0,12 % de carbone (19).

Nous avons constaté que l'augmentation de la teneur en carbone semble correspondre à une diminution de l'énergie d'activation calculée pour le courant maximum. Ceci renforcerait donc l'hypothèse de l'action catalytique du carbone sur les réactions d'oxydo-réduction intervenant dans le domaine de la passivité secondaire.

Enfin, une méthode plus correcte et plus sensible a été récemment proposée par I. Ishikawa et G. Okamoto (54) : elle consiste à faire varier la température, l'échantillon étant polarisé à une tension bien déterminée, et à suivre la variation du courant. Ce procédé permettrait d'effectuer la mesure plus rapidement, sur un échantillon moins attaqué qu'au cours d'un tracé complet de la courbe courant-tension. Les auteurs obtiennent ainsi des valeurs de l'énergie d'activation plus élevées que celles calculées à partir d'essais à température constante. La vitesse d'augmentation de la température pourrait donc exercer une influence sur les phénomènes de dissolution et de passivation, en raison des modifications des conditions à l'interface métal-solution qui dépendent de cette vitesse.

Nous nous sommes proposés d'appliquer certaines des méthodes exposées ci-dessus au cas des aciers inoxydables austénitiques, au chrome et au nickel, en nous attachant plus particulièrement à préciser l'influence de leur composition. Pour cela, nous avons étudié divers aciers dérivés du type 18-12, dont les teneurs en chrome, nickel, puis en carbone, silicium, étaient tour à tour modifiées.

L'étude a été basée sur le tracé des courbes courant-tension, à l'aide d'un potentiostat, d'échantillons plongés dans des solutions aqueuses d'acide sulfurique. Nous avons vu le rôle important parfois assigné, dans l'apparition de la passivité, à la formation de couches superficielles : aussi avons-nous associé au tracé des courbes courant-tension l'examen de l'échantillon au moyen d'un microscope dont l'objectif était immergé dans l'électrolyte (20, 21).

Cette méthode nous permettait en outre de suivre avec précision l'attaque qui peut revêtir des caractères très différents en raison des hétérogénéités de structure et de composition qui existent dans les alliages polycristallins aussi complexes que le sont les aciers inoxydables.



## CHAPITRE II

# CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

---

### 1. MONTAGE POTENTIOSTATIQUE.

Les méthodes potentiostatiques ont été souvent appliquées, depuis quelques années, à des problèmes relatifs à la corrosion ou à la passivité des métaux (33, 55, 56, 57, 58); elles commencent même à être utilisées à l'échelle industrielle, pour la protection anodique à courant imposé, une structure métallique entière étant maintenue à des tensions correspondant à la passivité (59, 60, 61, 62, 63). Au laboratoire, l'utilisation de ces techniques pose cependant un certain nombre de problèmes si l'on veut obtenir des tracés corrects de courbes courant-tension. Dans notre laboratoire, M. L. Boyer a récemment étudié en détail les propriétés électroniques de ces montages, en relation avec les caractéristiques électrochimiques des cellules d'électrolyse; nous ne reviendrons pas sur cet aspect de la question qui a fait l'objet d'un mémoire détaillé (24) et nous nous contenterons de décrire succinctement le dispositif employé.

Nous rappellerons simplement que le potentiostat est un générateur de courant continu qui a pour rôle de maintenir fixe la tension d'une électrode par rapport à une électrode de référence, grâce à un courant de polarisation automatiquement réglé; ce courant de polarisation circule entre l'électrode étudiée et une électrode auxiliaire. L'appareil que nous avons utilisé pouvait fournir un courant de 200 milliampères sous une tension de  $\pm 5$  volts. Nous avons souvent vérifié la stabilité de la tension imposée, l'erreur a toujours été inférieure à  $\pm 3$  mV.

La tension variait d'une manière continue grâce à un petit moteur synchrone de vitesse convenable qui actionnait un potentiomètre de réglage de la tension de commande du potentiostat. Les courbes s'inscrivaient sur un enregistreur X-Y. En Y, était relevée la valeur du courant mesurée par un galvanomètre de faible

période, soit directement, soit par l'intermédiaire d'un amplificateur à réponse logarithmique qui permettait l'inscription directe du logarithme de  $I$ . La deuxième méthode était utilisée pour les études préalables et la première pour les mesures précises. La tension était enregistrée en X avec un galvanomètre de forte résistance (4 mégohms par volt) et de faible consommation (0,2 microampère) qui pouvait donc être connecté directement à l'électrode de référence. Pour les déterminations précises de la tension, l'échelle X était étalonnée avant et après chaque courbe grâce à un élément Weston qui, inséré en opposition à travers un jeu de résistances de précision, rendait possible l'utilisation de la plus grande sensibilité du galvanomètre. Il était ainsi possible de mesurer les tensions à  $\pm 4$  millivolts près.

La vitesse de variation de la tension a été fixée à 3 volts par heure après les études effectuées au laboratoire et qui ont abouti à distinguer les conditions potentiocinétiques et potentiostatiques (14, 15, 16, 17, 19). Dans le premier cas, la tension d'électrode varie trop rapidement pour que le courant atteigne un régime stationnaire; dans le second cas, au contraire, on laisse le courant évoluer jusqu'à cette valeur stationnaire. Cette évolution est d'ailleurs complexe et dépend beaucoup de la tension à laquelle est porté l'échantillon, comme le montrent les travaux de F. Clerbois et J. Massart (64), ainsi que ceux de W. Schwenk (65). Mais, soulignons-le bien, dans le cas où l'état de surface se modifie trop vite en raison d'une forte attaque, la mesure de la densité de courant est tout à fait illusoire.

Dans le cas présent, solution deux fois normale d'acide sulfurique et aciers inoxydables hypere trempés, la vitesse de trois volts par heure détermine dans le domaine transpassif des conditions assez voisines des conditions potentiostatiques, comme nous le verrons lorsque nous comparerons les courbes ainsi obtenues à celles tracées point par point; il faut d'ailleurs bien remarquer que cette approximation n'est sans doute pas valable dans tous les domaines de tensions et pour tous les métaux, ni pour tous les traitements thermiques.

Les résultats obtenus ainsi se retrouvent d'ailleurs, d'une manière identique, dans un domaine assez large de vitesses, jusqu'à une allure de variation de deux volts par heure environ; ceci montre la validité des conditions que nous avons choisies, et qui nous permettraient d'obtenir des résultats très reproductibles au moyen d'un essai rapide.

Le montage est schématisé sur la figure 2 et la cellule est représentée sur la figure 3; les différentes parties, électrode étudiée, électrode auxiliaire en platine, sonde de potentiel du type Haber-Luggin, électrode de référence étaient disposées de la manière habituelle. Un fort barbotage d'air assurait une violente agitation; dans le domaine transpassif, nous n'avons observé aucune différence avec une agitation à l'azote qui désaère pourtant la solution. L'électrode de référence utilisée était l'électrode au sulfate mercureux, reliée à la solution sulfurique, à travers un disque en verre fritté, par une solution saturée de sulfate de potassium. Par rapport à l'électrode au calomel à solution saturée de chlorure de potassium, cette électrode se trouve à + 405 millivolts, ou encore à + 650 millivolts par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène.

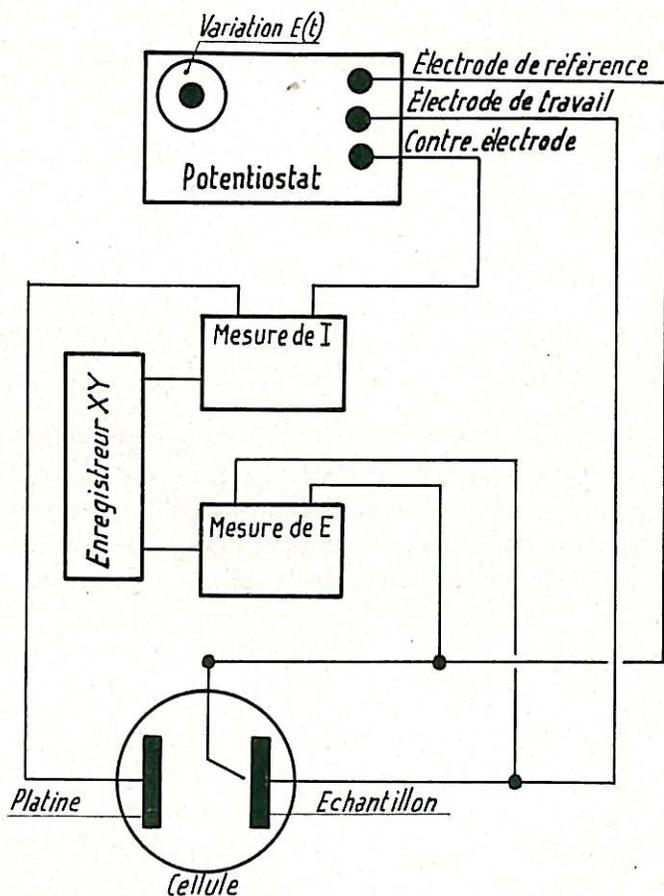


Fig. 2

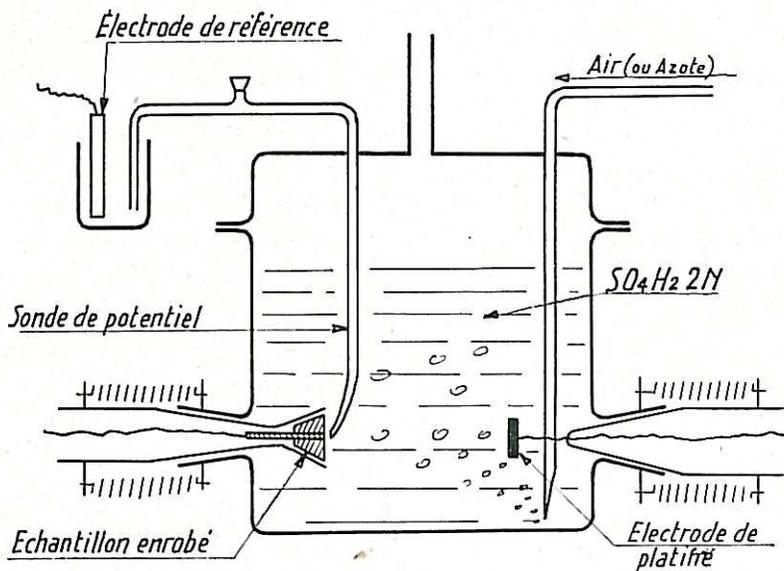


Fig. 3

Le tracé des courbes était effectué en faisant croître la tension à partir de 0 millivolt environ, dans la région de la passivité, jusqu'à une tension voisine de 1 300 millivolts, supérieure à celle qui correspond au minimum de la passivité secondaire.

La température était réglée à 20°C, l'écart maximal étant de  $\pm 0,5^\circ\text{C}$ . La loi de variation du courant d'électrolyse en fonction de la température, loi d'Arrhénius, montre en effet que pour maintenir la variation de courant, à tension fixe, inférieure en valeur relative à 5 % environ, la température doit être constante à 0,5°C près.

## 2. DISPOSITIF D'OBSERVATION MICROSCOPIQUE.

Les observations microscopiques ont été effectuées avec un dispositif identique à celui mis au point au laboratoire par M. Froment (20, 21), pour son étude du polissage électrolytique, et utilisé pour les différentes recherches sur la passivité du fer, du nickel et des aciers inoxydables. La cellule d'électrolyse, de forme spéciale,

est posée sur la platine d'un microscope métallographique non inversé dont l'objectif est immergé dans la solution, comme l'indique la figure 4. Trois objectifs peuvent être employés: un objectif Nacht à immersion dans l'eau, de grossissement 17, d'ouverture numérique 0,66 et dont la distance frontale est de 9 millimètres; un objectif Reichert, de grossissement 32 et d'ouverture numérique 0,75; un objectif Zeiss à immersion dans l'eau, de grossissement 40 et d'ouverture numérique 0,75; ces deux derniers objectifs ont une distance libre dans le liquide inférieure à 1 millimètre. En raison de faibles éclaircissements, surtout en lumière polarisée, nous avons souvent dû utiliser, pour obtenir des microphotographies correctes, une lampe à vapeur de mercure comme source lumineuse.

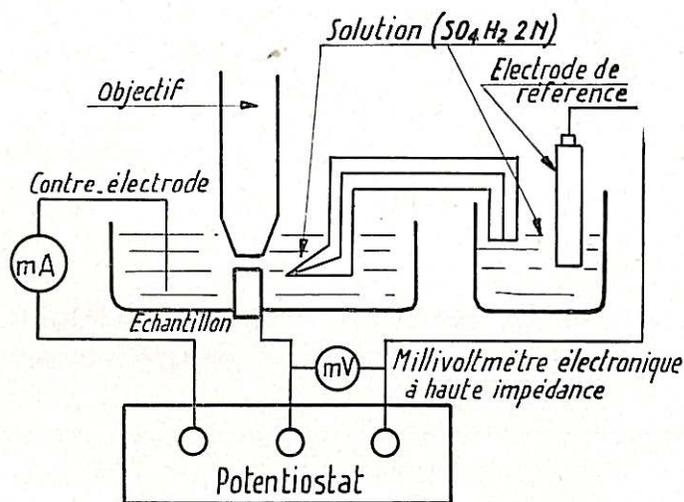


Fig 4

Au cours de ces examens, la tension de l'échantillon était maintenue fixe pendant trente minutes: les conditions étaient donc pratiquement potentiostatiques. Les courbes courant-tension ainsi relevées se rapprochaient beaucoup de celles tracées à 2 volts ou 3 volts par heure et, surtout, le classement des différents aciers restait inchangé. Les microphotographies étaient faites en utilisant, à chaque tension, un échantillon fraîchement poli.

### 3. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS.

Les échantillons se présentaient sous la forme de petits cylindres de 5 millimètres de diamètre, prélevés dans des barres laminées à chaud de 15 à 20 millimètres de diamètre qui avaient subi les traitements thermiques nécessaires: en premier lieu, dans tous les cas, un traitement d'hypertrempe à 1 150°C ou 1 200°C pendant trente minutes environ, avec refroidissement à l'eau, puis, dans certains cas, les traitements qui seront indiqués.

Les petits cylindres étaient enrobés dans de la résine thermodurcissable avant les opérations de polissage. Celles-ci, effectuées sur la section terminale du cylindre, consistaient d'abord en une préparation au papier fin sous eau et se terminaient par un polissage électrolytique dans le mélange anhydride acétique-acide perchlorique (800 cm<sup>3</sup>-200 cm<sup>3</sup>). Dans certains cas, aciers inoxydables à forte teneur en carbone sensibilisés par chauffage à 500°-900°C, nous avons dû éviter ce polissage électrolytique qui gravait les joints de grains et nous avons terminé par une finition à la pâte de diamant d'un quart de micron ou à l'alumine " 24 heures ".

### 4. CHOIX DE LA SOLUTION D'ACIDE SULFURIQUE. INFLUENCE DU pH SUR LA PASSIVITÉ SECONDAIRE.

Nous avons vu que certains auteurs cités ci-dessus ont montré l'influence du pH de la solution sur la passivité secondaire, aussi bien en ce qui concerne la position du maximum et du minimum dans l'échelle des tensions, que la valeur des courants correspondant: le choix de cette solution était donc fondamental.

Les nombreuses recherches consacrées à l'étude du comportement électrochimique des aciers inoxydables dans l'acide sulfurique ont été effectuées au moyen de solutions très diverses, décimales à dix fois normales. Il s'agissait donc pour nous de choisir un milieu qui nous permette des mesures correctes et reproductibles.

En effet, le début de la transpassivité coïncide avec une assez forte attaque du métal, en général intergranulaire (14, 18, 66, 67, 68); aussi, lorsqu'on atteint le domaine des tensions correspondant

à la passivité secondaire, l'état de surface est-il très mal défini. Ceci est plus particulièrement le cas des aciers inoxydables qui ont subi un traitement dit "de sensibilisation" par chauffage entre 500°C et 900°C. Ajoutons à cela l'inconvénient que constitue pour l'observation microscopique une surface qui évolue trop rapidement et où se produisent des phénomènes trop fugitifs.

Pour toutes ces raisons, il nous a paru nécessaire d'effectuer une étude préliminaire, de manière à pouvoir choisir une concentration de la solution aqueuse d'acide sulfurique adaptée au cas présent. Ces essais ont consisté à tracer les courbes courant-tension de certains aciers caractéristiques.

En premier lieu, nous avons choisi un acier contenant 18 % de chrome, 12 % de nickel, avec 0,009 % de carbone et 0,47 % de silicium. Les courbes courant-tension obtenues, lorsque la concentration en acide sulfurique croît de 1 N à 10 N, sont données dans la figure 5.

Aux faibles concentrations, la passivité secondaire n'existe pas et on observe un simple palier; le maximum et le minimum du courant apparaissent seulement pour les solutions sept fois normales. Constatons cependant le déplacement régulier du palier, accompagné d'une forte augmentation du courant: le courant du point d'inflexion,  $J_p$ , passe de 3 à 100 mA/cm<sup>2</sup> et la tension  $E_p$  devient plus positive, puisqu'elle varie de 870 mV à environ 1 000 mV.

Les mêmes variations sont observées dans le cas d'un acier à 18 % de chrome, 12 % de nickel, 0,48 % de silicium, mais contenant 0,165 % de carbone (fig. 6). Dans ce cas, la passivité secondaire, déjà très nette pour la solution normale, ne fait que s'accroître:  $\Delta J = J_M - J_m$  croît de 17,5 mA/cm<sup>2</sup> à 212 mA/cm<sup>2</sup>,  $E_M$  se déplace de 910 mV à 1 050 mV et  $E_m$  de 1 130 mV à 1 260 mV.

La passivité secondaire causée par le silicium est modifiée de la même manière, comme le montre la figure 7 où sont rassemblées les courbes d'un acier à 16 % de chrome, 14 % de nickel, 0,020 % de carbone et 4 % de silicium:  $\Delta J$  s'accroît près de dix fois (15,5 mA/cm<sup>2</sup> à 100 mA/cm<sup>2</sup>), tandis que  $E_M$  est repoussé de 880 mV à 1 050 mV et  $E_m$  de 1 130 mV à 1 260 mV.

Ainsi l'évolution de la passivité secondaire est la même dans tous les cas: si elle est nettement apparente, le maximum et le

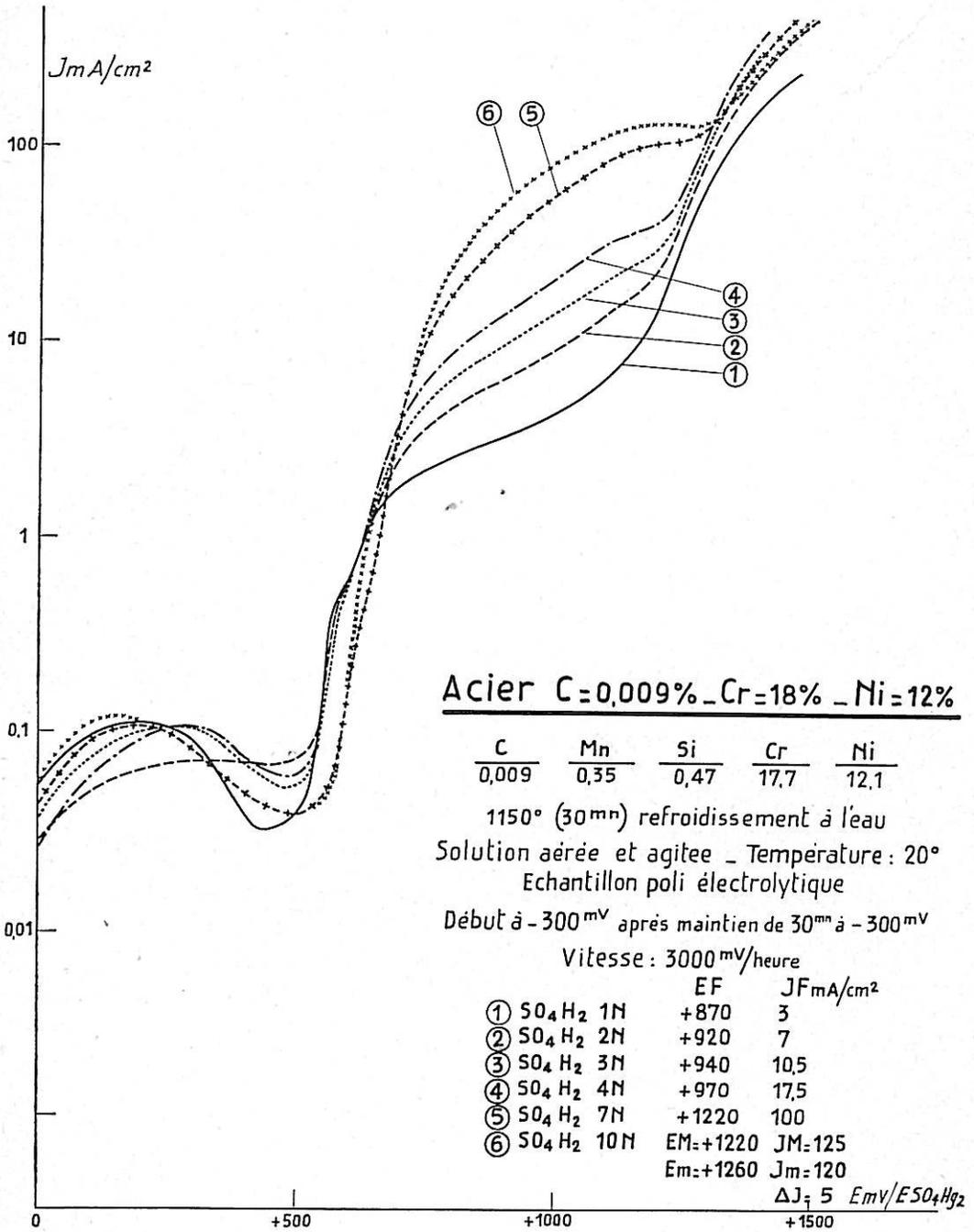


Fig. 5

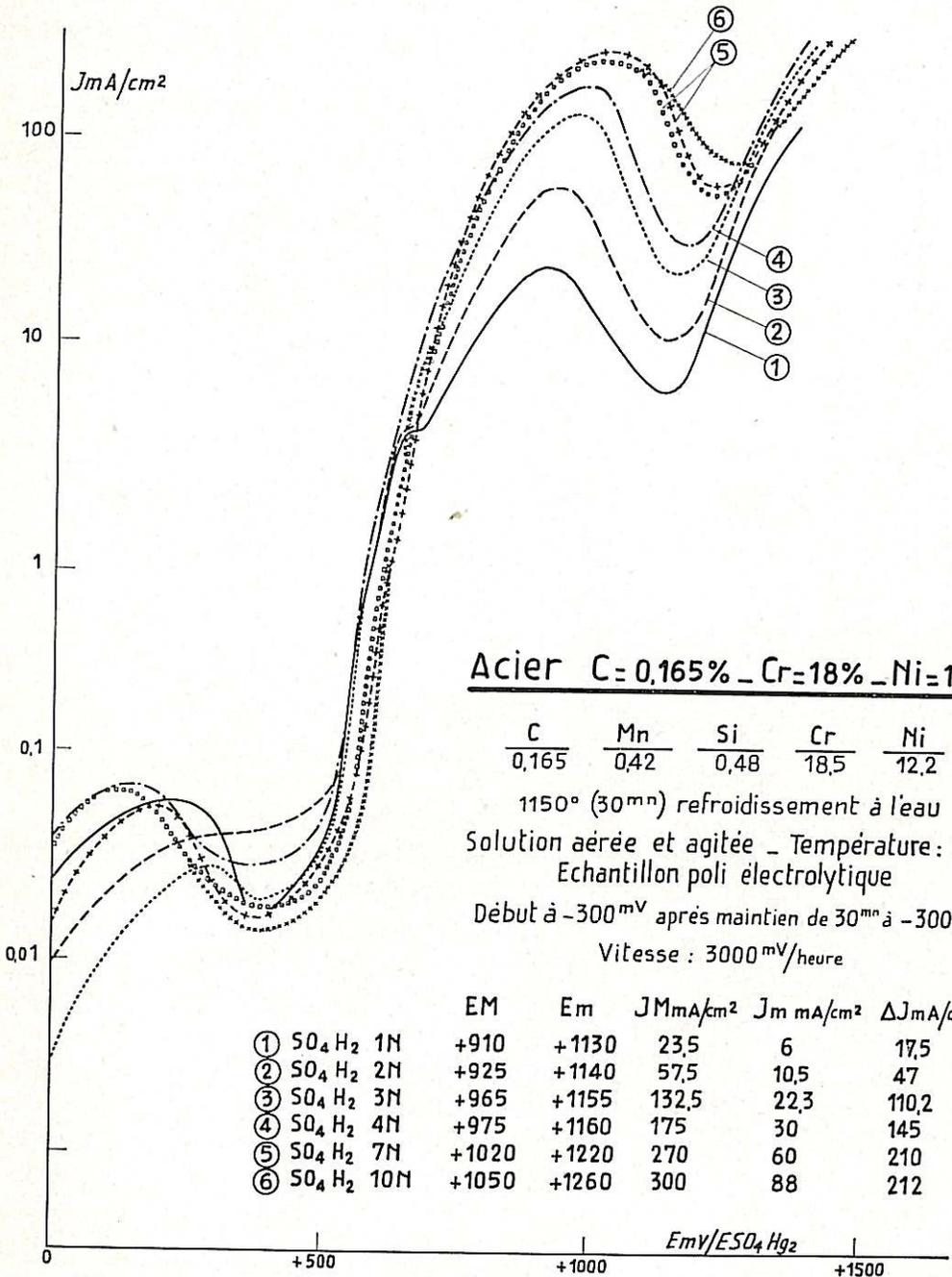


Fig. 6

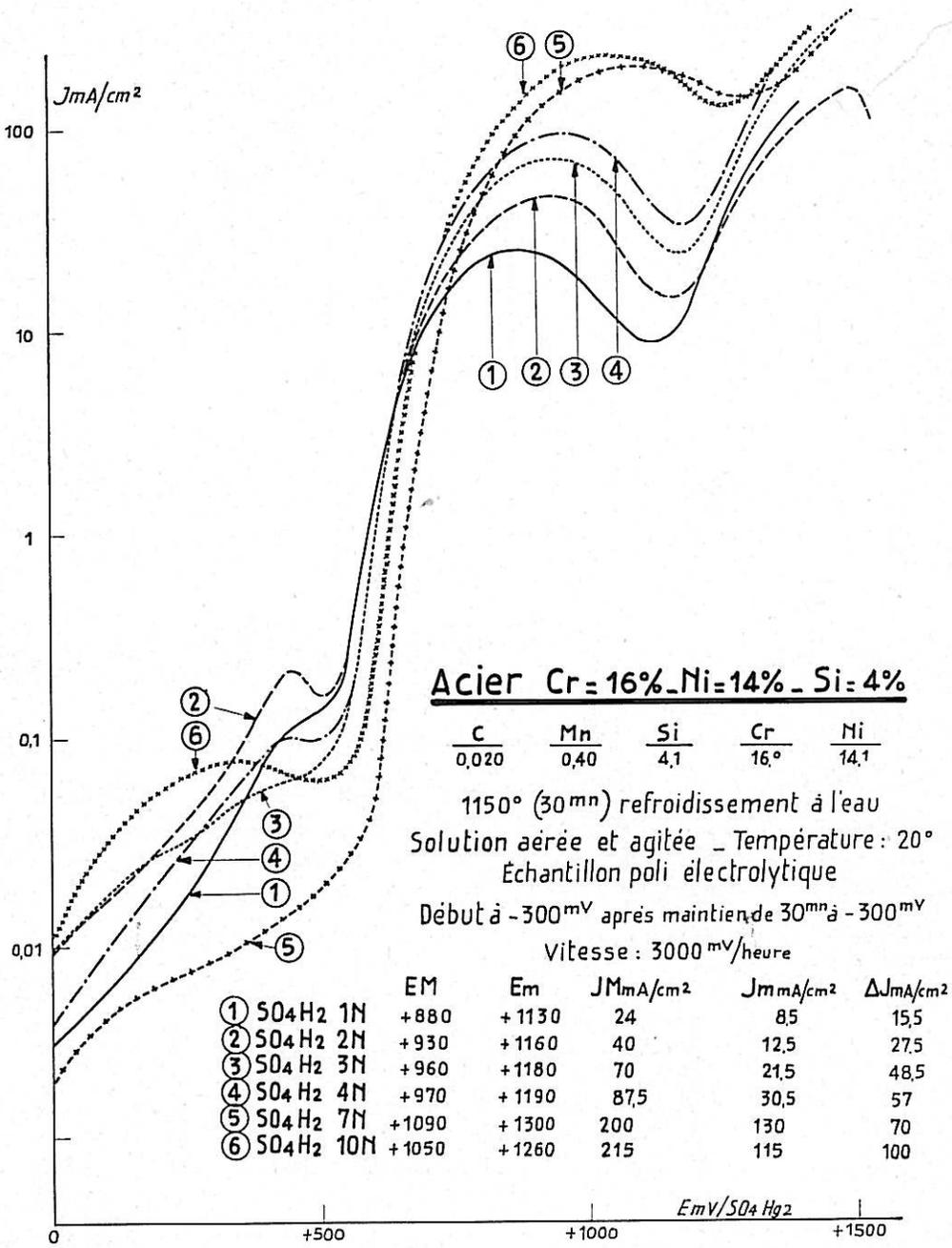


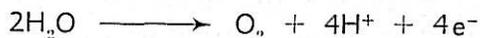
Fig. 7

minimum suivent la même évolution et se déplacent vers les tensions les plus positives lorsque croît la concentration de l'acide sulfurique; si elle se réduit à un simple palier, l'augmentation de la concentration a un effet analogue sur ce palier. En outre, les courants correspondant s'accroissent simultanément.

Cette étude préliminaire nous a permis de choisir la solution d'acide sulfurique la plus convenable. Nous avons rejeté les concentrations les plus élevées, 7 N et 10 N, pour lesquelles l'attaque est très forte. Au-dessous de 4 N, la détérioration de la surface du métal diminue et pour 2 N et 1 N, elle est acceptable, comme le montrent les observations microscopiques au cours de l'électrolyse. Mais, d'autre part, il est souhaitable d'observer une passivité secondaire la plus prononcée possible pour améliorer la sensibilité. Aussi avons-nous choisi les solutions deux fois normales d'acide sulfurique, qui semblent constituer le meilleur compromis. Cette concentration permet en outre de limiter à des valeurs inférieures à 100 millivolts la tension d'origine ohmique qui croît rapidement avec le courant d'électrolyse et dont l'importance devient rapidement prépondérante, comme l'ont montré, au laboratoire, M. Boyer, M. Keddam et Ph. Morel (69).

### **Influence du pH.**

Les résultats de cette étude préliminaire montrent l'influence de la concentration de la solution sulfurique sur la position du maximum et du minimum; ceci laisse alors supposer que des réactions auxquelles participe l'oxygène ne sont pas étrangères au phénomène observé. En effet, les conditions d'équilibre de la réaction de décharge de l'oxygène,



sont explicitées, à 25°C, d'après M. Pourbaix et N. de Zoubov (70) par :

$$E_{\text{voit}_2} = 1,228 - 0,0591 \text{ pH} + 0,0147 \log p \text{ O}_2$$

(E mesuré en volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

Cette équation montre que, toutes choses égales par ailleurs, E augmente lorsque le pH diminue; ce raisonnement ne saurait cependant être que qualitatif car la décharge de l'oxygène sur une électrode métallique soluble ne se produit sans doute pas dans des

conditions d'équilibre; il faudrait en particulier tenir compte de la surtension introduite par l'adsorption de l'oxygène.

L'intervention de l'oxygène sur la passivité secondaire a d'ailleurs été admise par les premiers chercheurs qui ont essayé de rendre compte de ce phénomène, comme M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal (4), dans les cas des aciers, ou de K.-J. Vetter et K. Arnold (11) pour le nickel.

Enfin, l'observation microscopique de l'échantillon maintenu à des tensions voisines du minimum montre que les premières bulles d'oxygène commencent à se dégager lorsque le courant vient juste de dépasser sa valeur minimale, si un minimum existe, où à la fin du palier, au changement brusque de pente, pour les aciers qui ne manifestent pas la passivité secondaire.

Il semble donc que l'augmentation du courant, à partir de ce point, soit rendue encore plus rapide par la décharge de l'oxygène, ainsi que l'ont observé K.-J. Vetter et K. Arnold (11) dans le cas du nickel.

Pour essayer de préciser l'influence du pH, nous avons suivi l'évolution de la passivité secondaire de divers aciers dans des solutions de pH 0,3 à 1,9; la composition de ces solutions est indiquée sur la figure 8: solutions d'acide sulfurique et de sulfate de potassium en proportions différentes, de telle sorte que la concentration totale en ion  $\text{SO}_4^{2-}$  soit constante et égale à 1 N.

Nous avons étudié des aciers dont la passivité secondaire, très prononcée, persiste pour des valeurs assez élevées du pH; leur composition est donnée sur la figure 8. Les résultats obtenus permettent de constater une sensible diminution de  $E_M$  et de  $E_m$  lorsque le pH croît. Cette variation est linéaire entre pH 0 et pH 1,28; au-delà, la diminution est plus rapide, mais cela est peut-être dû aussi à nos conditions expérimentales qui risquent de ne plus être potentiostatiques pour les valeurs élevées du pH. Ces résultats, remarquons-le, ne constituent qu'une première approximation; pour les préciser, il faudrait connaître, comme l'ont montré M.-L. Boyer, M. Keddam et Ph. Morel (69), l'évolution de la tension d'origine chimique,  $E_\Omega = RI$ , qui vient s'ajouter à la tension anodique vraie  $E_a$ :  $E = E_a + E_\Omega$ . La variation de  $E_\Omega$  peut être complexe car cette grandeur dépend de la conductibilité de la solution et, surtout, de la valeur du courant d'électrolyse au point considéré. Dans le cas actuel, la correction peut être de l'ordre de 50 à 80 millivolts pour

VARIATION DE  $E_M$  ET DE  $E_m$  AVEC LE pH A 25°C

	C	Si	Cr	Ni	$E_M$	$E_m$
1	0,165	0,5	18,5	12,2	950-95 pH	1150-70 pH
2	0,020	4,0	17,9	14,0	995-135 pH	1190-60 pH
3	0,020	0,2	21,8	14,0	1075-80 pH	1225-100 pH
4	0,035	0,7	18,5	20,1	1010-75 pH	1140-70 pH

$$C_{SO_4H_2} + C_{SO_4K_2} = 1N$$

$C_{SO_4H_2}$	$C_{SO_4K_2}$	pH
1N	0	0,32
0,7N	0,3N	0,62
0,5N	0,5N	0,93
0,3N	0,7N	1,28
0,1N	0,9N	1,85

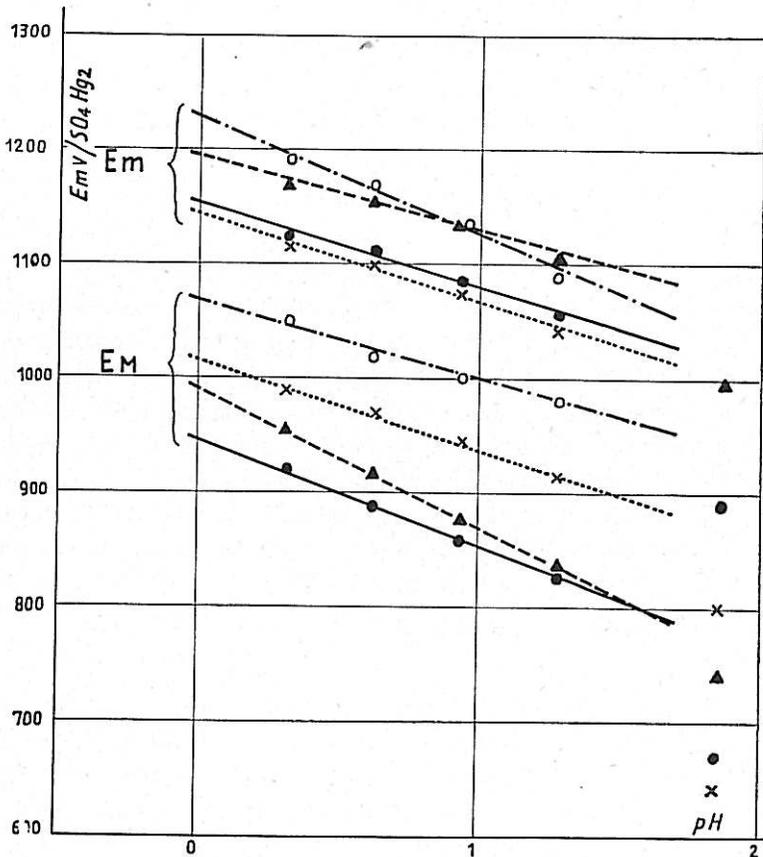


Fig. 8

les courants des plus élevés; cette correction semble malgré tout varier assez peu, sauf si les courants diminuent fortement lorsque le pH augmente d'une manière notable.

Nous pouvons alors tracer des droites qui conduisent à des formules empiriques qualitatives de la forme  $E = E_0 - KpH$  pour représenter les variations de  $E_x$  et  $E_m$  avec le pH à 25°C.

Ces formules sont rassemblées dans le tableau I :

TABLEAU I

	$E_x$ mV	$E_m$ mV
1. Acier Cr 18-Ni 12-C 0,165..	950-95 pH	1 150-70 pH
2. Acier Cr 18-Ni 14-Si 4.....	995-135 pH	1 190-60 pH
3. Acier Cr 22-Ni 14-C 0,020..	1 075-80 pH	1 225-100 pH
4. Acier Cr 18-Ni 20-C 0,035..	1 010-75 pH	1 140-70 pH

L'évolution de  $E_m$  présente, pour les aciers 1, 2 et 4, d'assez grandes analogies: les valeurs de  $E_0$  sont voisines (1 150, 1 190 et 1 140 mV) ainsi que celles du coefficient  $\Delta E/\Delta pH$  (70, 60 et 70 mV/pH). Seul, l'acier 3 se classe à part. Pour  $E_x$ , les écarts sont un peu plus importants.  $E_x$  semble donc dépendre de la composition dans une plus large mesure que  $E_m$ ; cette dernière grandeur serait au contraire surtout influencée par le pH et pourrait donc être liée à la surtension de l'oxygène, suivant une relation analogue à celle donnée par M. Pourbaix et N. de Zoubov (70). Ceci concorderait avec le fait que la décharge de l'oxygène sous forme gazeuse se produit immédiatement après le minimum du courant. Soulignons bien, à nouveau, qu'une expression rigoureuse de  $E$  devrait tenir compte de deux termes correctifs: l'un faisant intervenir la tension d'origine ohmique et l'autre la surtension liée à l'adsorption de l'oxygène.

Il faut en effet considérer que la décharge de l'oxygène peut se produire sans qu'il y ait dégagement: on peut envisager une adsorption ou une combinaison chimique, ou tout autre forme intermédiaire de fixation, que nous pourrions appeler "chimisorption", selon le terme généralement utilisé.



### CHAPITRE III

## DISSOLUTION ANODIQUE DES ACIERS INOXYDABLES DANS LE DOMAINE TRANSPASSIF

---

Dans quelle mesure la passivité secondaire est-elle due à des réactions auxquelles participe le métal ?

S'agit-il réellement d'une diminution de l'attaque anodique, c'est-à-dire d'une véritable passivité ? En effet, la seule mesure du courant ne permet pas toujours de tirer des conclusions sûres en ce qui concerne la réaction anodique qui nous intéresse particulièrement : la dissolution de l'acier. Par exemple, dans le domaine de tension considérée, une autre réaction anodique peut avoir lieu, la décharge de l'oxygène, ainsi que nous venons de le voir. Il semble donc nécessaire de suivre plus particulièrement le comportement du métal, au moyen d'essais de corrosion potentiostatiques.

On trouve, dans la littérature, de tels résultats dans le cas du nickel, mais il existe des désaccords importants entre les chiffres publiés. Ainsi, K.-J. Vetter et K. Arnold (11) indiquent que, dans l'acide sulfurique 1 N, la dissolution du nickel, qui se produirait à la valence 2, devient nulle au-dessus de 1,85 volt (par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène) : le courant utilisé pour la dissolution du métal est égal au courant total jusqu'à 1,6 volt, mais n'en est plus que la moitié vers 1,75 volt, et s'annule à partir de 1,85 volt, alors que le courant de décharge de l'oxygène devient simultanément prépondérant.

Par contre, G. Okamoto et N. Sato (8) ont trouvé que, à 1,9 volt (par rapport à l'électrode normale à l'hydrogène), le courant de corrosion représente environ 30 % du courant global. De même, E. Kunze et K. Schwabe (13), d'après leurs essais dans une solution  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5 N, affirment que, « dans aucun domaine de ten-

sion, le courant n'est dû exclusivement à la décharge de l'oxygène ». Ils admettent, pour la valence de dissolution, les chiffres de deux ou de trois.

Ces contradictions peuvent être attribuées, en partie, à des conditions expérimentales assez différentes: les uns ont utilisé une solution  $\text{SO}_4\text{H}_2$  5 N, les autres une solution  $\text{SO}_4\text{H}_2$  1 N.

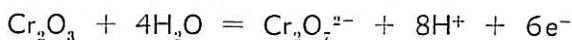
G. Masing, Th. Heumann et K. Jesper (2) ont tenté, sur des alliages fer-chrome présentant une passivité secondaire, de séparer la réaction de dissolution du métal de la réaction de décharge de l'oxygène, dans des solutions de sulfate de potassium. Mais, nous l'avons vu, ils opéraient avec un montage potentiométrique et ne pouvaient fixer que le courant. Ils ont cependant pu observer une diminution de la part de la dissolution de l'alliage dans le courant total. De plus, les proportions dans lesquelles le fer et le chrome se dissolvent seraient identiques à leurs proportions respectives dans l'alliage. Enfin, la dissolution, faible pour le fer pur, serait d'autant plus forte que la teneur en chrome est plus élevée. Ces auteurs ont constaté que le fer passe en solution à l'état trivalent et le chrome à la valence six.

E.-I. Antonovskaia et A.-M. Souskhotine (71) ont, par la suite, également étudié, dans le domaine transpassif, les mécanismes de dissolution de deux alliages fer-chrome, à 13 % et 25 % de chrome, dans des solutions tampons d'acide perchlorique et de biphthalate de potassium, à divers pH. Ils attribuent aussi au chrome un rôle prépondérant dans la dissolution et pensent, comme G. Masing, Th. Heumann et K. Jesper (2), que la résistance de l'alliage, à ces tensions, est surtout due au fer. Ils ont observé une différence fondamentale entre le mécanisme de dissolution du chrome pur et des alliages fer-chrome; la tension du début de dissolution du premier, dite " tension d'activation anodique " par les auteurs, dépend du pH selon la réaction empirique :

$$E_{\text{volts}} = 1,33 - 0,0784 \text{ pH}$$

(en volts par rapport à l'électrode normale à hydrogène).

Au contraire, pour les aciers, cette tension ne dépend plus du pH. Alors que, dans le premier cas, on peut admettre le mécanisme de réaction suivant :



auquel correspond la tension d'équilibre :

$$E_{\text{volts}} = E_0 + 0,01 \log (\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 0,0786 \text{ pH}$$

en raison de l'identité des deux coefficients dont sont respectivement affectées les valeurs du pH, cela n'est plus possible dans le cas des aciers.

L'oxygène ne pouvant, dans ce dernier cas, provenir des molécules d'eau, il serait alors fourni, selon les auteurs, par le film passivant de l'acier, formé de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Le processus de dissolution serait alors :



Les ions  $\text{H}^+$  ne participent pas, en effet, à cette réaction.

Mais ces raisonnements paraissent négliger la tension d'origine ohmique qui, dans le cas du chrome, a une grande importance, comme l'ont montré M.-L. Boyer, M. Keddani et Ph. Morel (69).

L'étude du rapport Cr/Fe dans les produits de dissolution révèle, d'après ces deux auteurs, des particularités bien marquées selon l'alliage. Dans le cas de l'acier à 13 % de chrome, ce rapport diminue de 1,0 à 0,3 entre 1,4 et 2,0 volts, alors qu'avec 25 % de chrome, il augmente de 0,6 à plus de 2,0 pour les mêmes tensions. Ceci est expliqué par la dissolution du fer directement de l'état métallique ou indirectement à partir du film passivant, lorsque la teneur en chrome est de 13 %. Par contre, avec 25 % de chrome, cet élément prendrait une part prépondérante à la dissolution selon la première réaction indiquée, dont le déroulement dépend du pH; ceci permettrait alors d'expliquer la plus grande influence du pH sur le processus de dissolution du dernier acier.

Ainsi, ces auteurs admettent également la dissolution du chrome à la valence 6 et celle du fer à la valence 3, l'influence prépondérante du premier étant reconnue à nouveau. Remarquons, sur les courbes de leur publication, où sont notés les courants de dissolution, le palier qui apparaît entre 1,4 et 1,7 volt par rapport à l'électrode normale à hydrogène et qui correspond nettement à la passivité secondaire, bien que cela ne soit pas mis clairement en évidence.

Par ailleurs, E. Kunze et K. Schwabe (13) ont réalisé les mêmes essais sur des aciers inoxydables au chrome et au nickel, du type 18-10. Une diminution du courant partiel de corrosion se manifeste à partir de 1,8 volt (rapporté à l'électrode normale à hydrogène, soit 1,15 volt par rapport à l'électrode au sulfate mercurieux), accompagnée d'une augmentation simultanée du courant partiel de décharge d'oxygène. Cependant, lorsque la tension devient encore plus positive, le courant partiel d'attaque recommence à augmenter.

Il semble que, dans ces publications, ne soit pas tenu compte suffisamment d'un fait important: dans la transpassivité, l'attaque de l'acier inoxydable se produit, dans un assez large domaine de tensions, d'une manière préférentielle aux joints de grains (14, 18, 66, 67, 68).

E. Kunze et K. Schwabe (13) ont d'ailleurs également constaté ce type d'attaque sur le nickel dans le domaine de la transpassivité, entre 1 450 mV et 1 650 mV par rapport à l'électrode normale à hydrogène, c'est-à-dire, avec notre électrode au sulfate mercurieux, 800 mV et 1 000 mV.

On peut alors se demander si les résultats obtenus lorsqu'il existe une corrosion intergranulaire ne risquent pas d'être faussés par ce type d'attaque qui tend à déchausser les grains du métal, même si ceux-ci ne sont pas complètement dissous. Ce facteur prend encore plus d'importance, si l'attaque doit être suivie, comme il paraît logique de le faire, par la mesure de la perte en poids d'une éprouvette. En effet, l'analyse de produits de corrosion, possible dans le cas d'un métal non allié, n'est pas toujours un repère sûr dans le cas d'un alliage complexe, tel que l'acier inoxydable, et doit être contrôlée par la mesure, d'ailleurs assez aisée, de la perte en poids.

Pour éliminer l'incertitude due à l'attaque intergranulaire, nous avons utilisé une famille d'aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel qui ne subissent pas ce genre de détérioration: les aciers contenant plus de 2 % de silicium. En effet, ces alliages ont la propriété assez exceptionnelle de subir une dissolution anodique bien régulière dans le domaine de la transpassivité, comme nous le verrons par la suite.

Ces alliages constituent, pour ces essais, un cas très favorable, car, en plus de cette propriété, ils manifestent, d'une manière très nette, la passivité secondaire, ainsi que nous avons pu le constater (18, 19, 68).

## 1. CONDITIONS EXPÉRIMENTALES.

Nous avons donc choisi, pour cette étude, une série d'aciers à 16 % de chrome, 14 % de nickel, avec une faible teneur en carbone, et dont la proportion de silicium varie de 0,05 % environ à 4 %, ainsi qu'un acier à forte teneur en carbone (0,069 %). La composition est indiquée dans le tableau ci-dessous.

TABLEAU II

C	Mn	Si	Cr	Ni
0,015	≤ 0,05	≤ 0,05	16,3	14,8
0,017	0,24	0,10	15,2	14,3
0,013	0,30	1,01	15,9	13,8
0,020	0,40	4,06	16,0	14,1
0,069	0,41	0,42	18,4	12,3

Les trois premiers aciers et le dernier, qui sont sujets à l'attaque intergranulaire, nous ont permis d'évaluer l'importance de ce phénomène dans la dissolution anodique aux tensions correspondant à la passivité secondaire, par comparaison avec le comportement du troisième alliage, à 4 % de silicium, insensible à ce genre d'attaque.

Les essais de corrosion potentiostatiques ont été réalisés en mesurant la perte en poids de plaquettes de 1 à 5 cm<sup>2</sup> de surface, maintenues pendant des durées variables à tension fixée, dans une solution sulfurique deux fois normale, au moyen du dispositif schématisé sur la figure 9. Celui-ci consistait en un récipient en verre séparé en deux compartiments concentriques par un diaphragme en porcelaine poreuse.

### DISPOSITIF POUR ESSAIS DE CORROSION A POTENTIELS FIXES

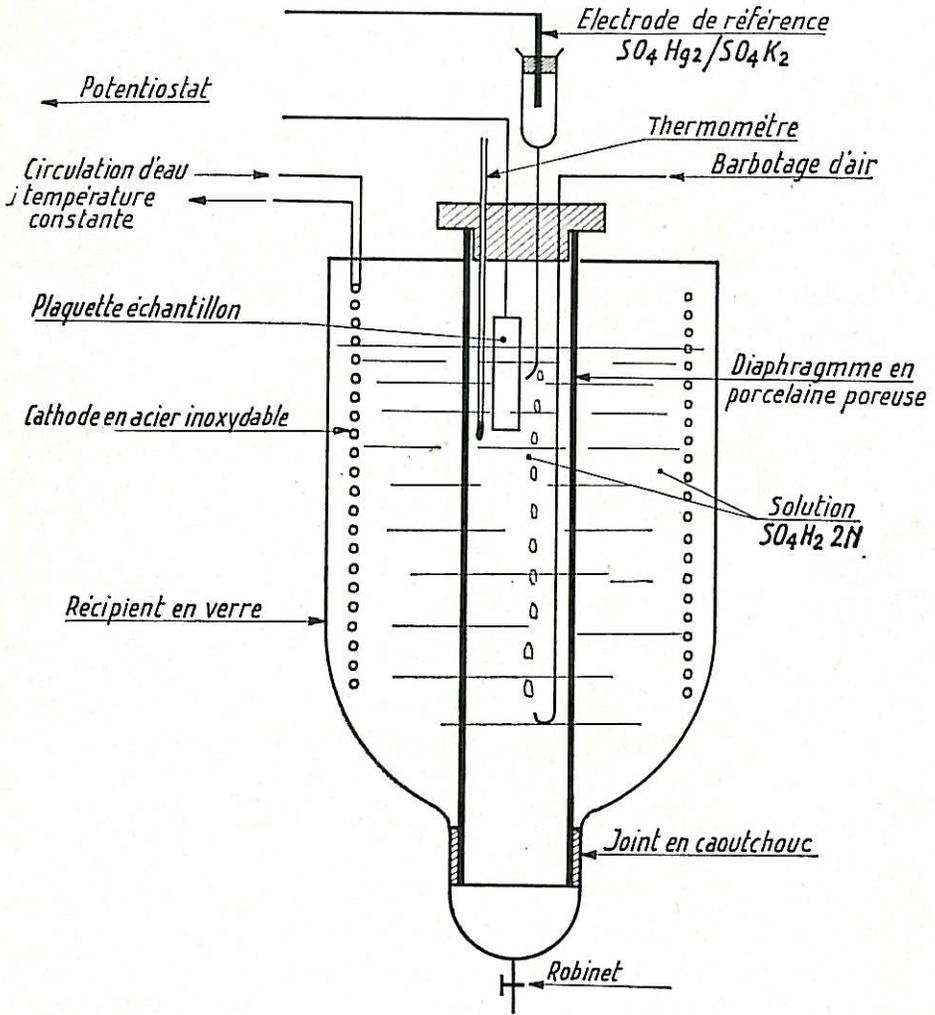


Fig. 9

Dans le compartiment anodique étaient disposés l'éprouvette, la sonde de prise de tension et un thermomètre; un barbotage d'air assurait l'agitation de la solution anodique. Le compartiment cathodique contenait une cathode constituée d'un serpentin en acier inoxydable dans lequel circulait de l'eau à température constante.

Le volume de solution anodique était de 300 cm<sup>3</sup> environ et celui de la solution cathodique à peu près le double.

Les essais duraient de vingt minutes à une quarantaine d'heures, selon la vitesse de dissolution. Pendant tout ce temps, la valeur du courant d'électrolyse était enregistrée, ainsi que la tension.

L'enregistrement montre que cette dernière était fixée à  $\pm 5$  mV près, alors que la température restait comprise entre 19°C et 21°C.

La quantité d'électricité était ensuite déterminée graphiquement au moyen du diagramme  $I(t)$  enregistré.

La solution anodique, de volume connu, était analysée afin de déterminer les principaux éléments mis en solution par l'attaque électrolytique : fer, chrome, nickel et, éventuellement, silicium.

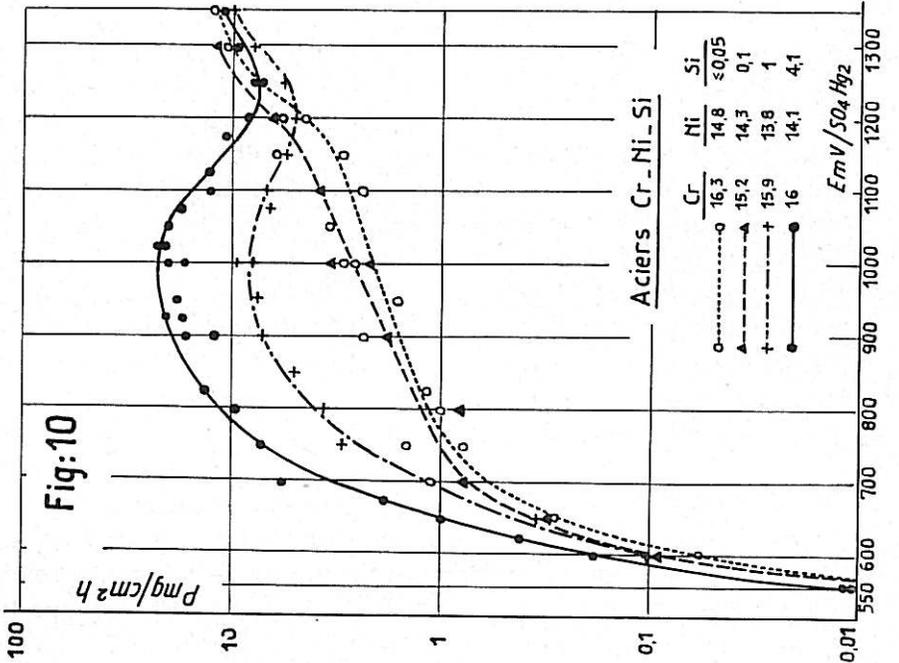
## 2. ÉTUDE DE LA DISSOLUTION A TENSION CONTROLÉE.

Nous avons mesuré, dans des conditions potentiostatiques, la perte en poids de plaquettes maintenues à différentes tensions. Les chiffres obtenus se répartissent sur une courbe qui représente la variation des pertes en poids,  $P$ , exprimée en milligrammes par centimètre carré et par heure, en fonction de la tension  $E$ . Ces variations sont tout à fait analogues à celles observées si nous reportons, au lieu de la perte en poids, la valeur moyenne du courant d'électrolyse correspondant,  $J$ . L'analogie des deux évolutions est remarquable : les aciers dont la courbe  $J = f(E)$  présente seulement un palier donnent également un palier sur la courbe  $P = f(E)$  ou, si un maximum et un minimum existent dans le premier cas, ils se manifestent encore sur la seconde figure.

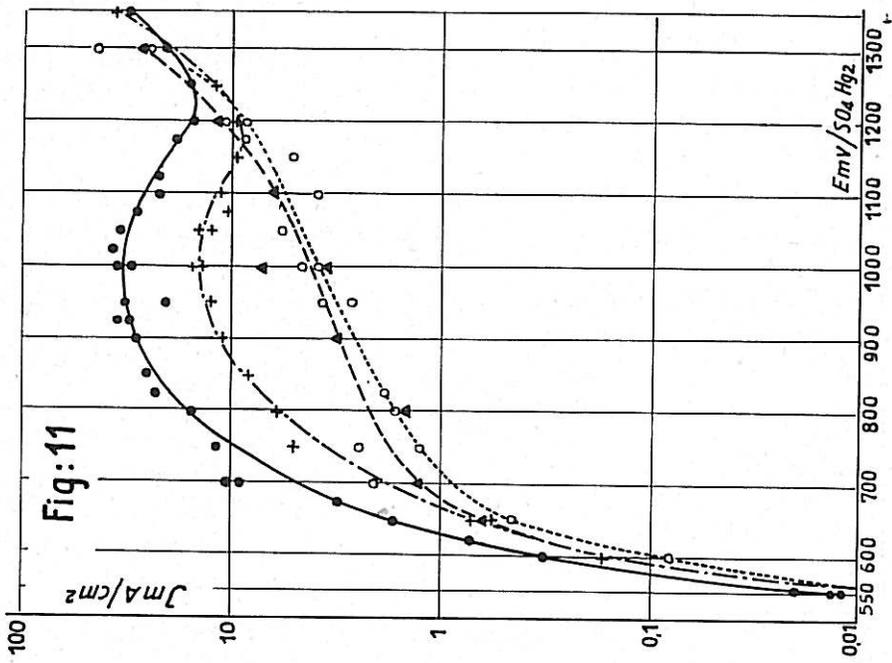
En outre, de sensibles différences de comportement apparaissent entre les aciers. Ainsi, les aciers contenant 16 % de chrome, 14 % de nickel, se comportent de manière très différente selon que la teneur en silicium est de 0,1 %, 1 % ou 4 %, comme le mettent en évidence les figures 10 et 11 : la vitesse de dissolution et le courant d'électrolyse sont d'autant plus importants que la teneur en silicium est plus élevée. A 1 000 millivolts, tension du

DISSOLUTION A TENSION CONTROLÉE

PERTE EN POIDS

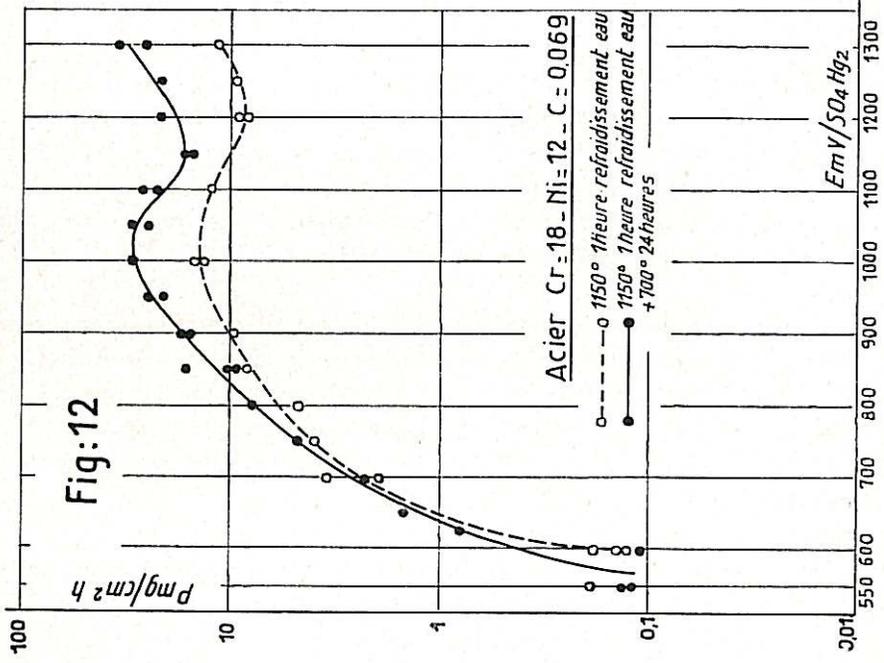


DENSITÉ DE COURANT

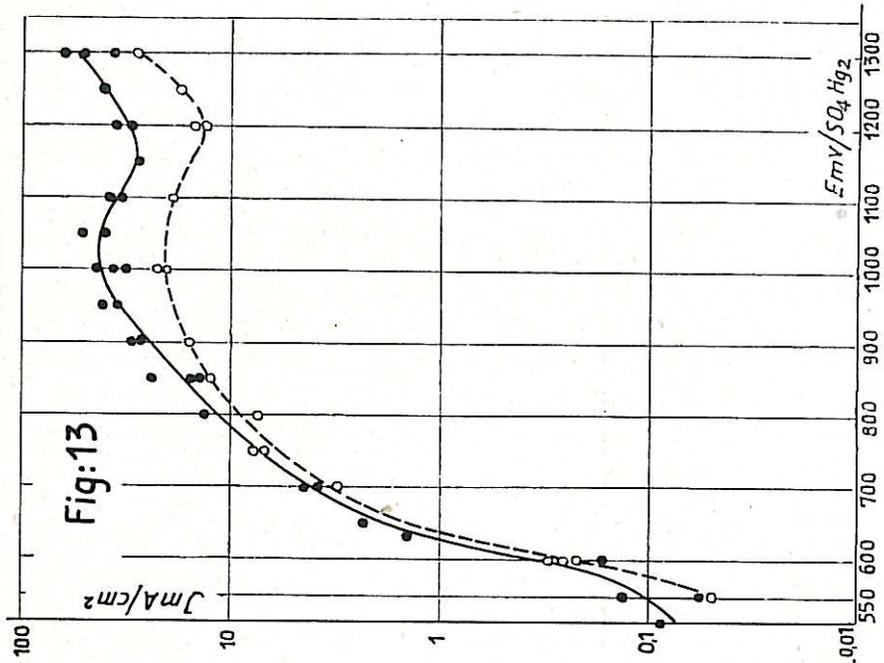


DISSOLUTION A TENSION CONTROLÉE

PERTE EN POIDS



DENSITÉ DE COURANT



maximum, la perte en poids est de 22 mg/cm<sup>2</sup>.h pour la plus forte teneur, 4 %, et n'est plus que de 8 mg/cm<sup>2</sup>.h à 1 %. Lorsque la proportion de silicium est inférieure à cette valeur, nous trouvons des chiffres de 2 à 3 mg/cm<sup>2</sup>.h. A 1 200 millivolts, par contre, le classement est quelque peu différent; si, pour 1 %, la corrosion est moindre qu'à 4 %, 5 mg/cm<sup>2</sup>.h au lieu de 7 mg/cm<sup>2</sup>.h, elle ne diminue plus ensuite avec 0,1 %. Aux tensions plus élevées, tous les alliages se comportent sensiblement de la même manière. Cette dernière région des courbes correspond au dégagement de l'oxygène.

Le carbone paraît avoir une influence analogue à celle du silicium, comme on peut le constater sur les figures 12 et 13 où sont reportées les courbes  $P = f(E)$  et  $J = f(E)$  de l'acier à 18 % de chrome, 12 % de nickel et 0,069 % de carbone: un maximum et un minimum sont apparents dans les deux cas.

Sur ce dernier acier, nous avons également étudié l'influence d'un maintien de 24 heures à 700°C, effectué après l'hypertrempe à 1 150°C. Au cours de ce chauffage, des quantités importantes de carbures de chrome ont précipité, rendant l'acier particulièrement sensible à l'attaque intergranulaire qui survient dans le domaine transpassif (14). Aussi, pour éviter la chute des grains consécutive à leur déchaussement rapide, nous avons dû limiter à quinze minutes la durée de l'attaque. Cependant, si nous avons ainsi pu réduire l'erreur commise sur la perte en poids, l'accroissement de la surface réelle soumise à l'électrolyse rend très aléatoire le calcul de la densité de courant et explique les augmentations importantes du courant au cours des essais potentiostatiques (64, 65, 72).

Ce facteur est beaucoup moins important pour les aciers non sensibilisés par précipitation des carbures de chrome, car ils subissent une attaque intergranulaire beaucoup plus faible qui apparaît seulement, nous le verrons, au début du domaine transpassif. Au contraire, sur un acier sensibilisé, les joints de grains sont fortement attaqués tout au long de ce domaine.

Le résultat essentiel qui ressort de ces essais est l'existence d'un minimum de la vitesse de dissolution correspondant au minimum du courant d'électrolyse. Le classement des aciers est donc le même lorsque le critère choisi est la perte en poids ou le courant d'électrolyse. Dans ce dernier cas, ce classement est maintenu même

lorsque la courbe  $J = f(E)$  est tracée dans des conditions non potentiostatiques, à une vitesse de 3 volts par heure, ainsi que nous le verrons plus loin.

Il est alors permis de supposer que le courant d'électrolyse est, dans cette région, consommé presque totalement par l'attaque de l'acier. En effet, dans la solution utilisée,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  2 N, la seule réaction possible en dehors de cette dissolution est la décharge de l'oxygène. Or, celui-ci se dégage seulement au voisinage du minimum, ainsi qu'il nous a été possible de l'observer grâce aux examens microscopiques.

### 3. VALENCE DE DISSOLUTION DES ÉLÉMENTS D'ALLIAGE.

Dans la plus grande partie du domaine transpassif, la dissolution de l'acier est donc la seule réaction qui intervient. Nous pouvons alors essayer de dresser un bilan de l'attaque, en déterminant les proportions relatives dans lesquelles chacun des éléments d'alliage entre en solution; de plus, nous tenterons d'évaluer la valence de dissolution de ces éléments.

Dans le cas d'alliages fer-chrome, G. Masing, Th. Heumann et K. Jesper (2) indiquent que la dissolution a lieu selon la composition de l'alliage et que les valences de dissolution sont de trois pour le fer et six pour le chrome. E.-I. Antonovskaia et A.-M. Soukhotine (71), en désaccord avec eux sur le premier point, admettent les mêmes valences de dissolution, ainsi que Y.-M. Kolotyркиn (6). D'autre part, nous avons vu que le nickel semble passer en solution à l'état divalent, ou peut-être trivalent (6, 7, 8, 11, 13).

Pour tenter de suivre le mécanisme de dissolution, nous avons procédé à l'analyse des produits de corrosion contenus dans la solution, à la fin de l'attaque potentiostatique.

Les résultats obtenus peuvent être résumés ainsi :

1. La proportion de chaque élément d'alliage en solution est à peu près constante dans tout le domaine de tension considéré, 600 mV à 1 400 mV.

2. La teneur des produits de corrosion en chacun des éléments est très voisine de celle qui correspond à la composition de l'acier. A titre d'exemple, nous donnerons les résultats obtenus avec l'acier contenant 16 % de chrome, 14,1 % de nickel et 4,1 % de silicium, la teneur en fer, calculée par différence, étant de 65,3 %.

En solution, dans tout le domaine de tensions considéré, nous avons trouvé les proportions suivantes d'éléments d'alliage, rapportées à la perte en poids de l'électrode :

			Composition de l'acier
Fer	.....	67,6 % $\pm$ 2,6 %	65,3 % (par différence)
Chrome	....	14,5 % $\pm$ 1,5 %	16,0 %
Nickel	.....	14,0 % $\pm$ 1,0 %	14,1 %
Silicium	....	4,0 % $\pm$ 0,8 %	4,06 %

Nous avons indiqué également l'écart maximal constaté autour de la valeur moyenne obtenue en tenant compte de tous les résultats entre 600 mV et 1 300 mV.

Les teneurs déterminées pour le nickel et le silicium concordent assez bien avec celles que la composition de l'acier pouvait laisser prévoir. Pour le fer et le chrome, l'accord est moins bon.

Les analyses effectuées sur ce dernier élément semblent de plus mettre en évidence certaines variations dans les proportions relatives de chrome à la valence trois et à la valence six: au-dessous d'une tension voisine de 600 mV, la valence trois existe uniquement, la valence six n'apparaissant que pour des tensions plus élevées. Cette tension de 600 mV pourrait correspondre à la tension d'équilibre de la réaction d'oxydation de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , selon divers auteurs qui indiquent des valeurs de 450 mV à 550 mV (70, 71), soit, par rapport à l'électrode normale à hydrogène, 1 100 mV et 1 200 mV.

Mais, pour que cette concordance soit significative, il faut admettre que la tension d'origine ohmique est peu élevée, le courant d'électrolyse étant de l'ordre de 0,1 mA/cm<sup>2</sup>; or, dans ces conditions, d'après les résultats de M.-L. Boyer, M. Keddou et Ph. Morel, cette tension ohmique serait en effet faible, de l'ordre de 10 mV (69).

Remarquons également que nous retrouvons, en solution, une quantité de silicium correspondant à peu près à celle du métal dissous. On peut d'ailleurs penser que ce silicium, plutôt qu'en solution réelle à l'état d'ion, se trouve à l'état colloïdal sous forme d'acide ou de polyacide silicique dont T.-N. Rhodin a postulé l'existence dans la couche passive (28, 29, 30, 31).

Dans le cas de l'acier contenant 18 % de chrome, 12 % de nickel et 0,069 % de carbone, à l'état hypertrempé, l'analyse des produits de dissolution semble aussi montrer que les éléments d'alliage entrent en solution à peu près selon leurs proportions dans l'acier, et d'une manière approximativement constante dans tout le domaine transpassif. Comme avec les alliages précédents, l'accord est moins bon pour le fer et le chrome que pour le nickel. Un traitement de sensibilisation par chauffage à 700°C paraît avoir une assez grande influence sur la dissolution du chrome. Lorsque la tension est supérieure à 800 mV environ, nous trouvons en solution une quantité de chrome légèrement plus grande avec l'échantillon sensibilisé. En outre, la proportion de chrome hexavalent paraît plus forte: 10 % à 13 % de la perte anodique, au lieu de 5 % à 8 %. Cette différence de comportement entre les deux états de traitements thermiques est peut-être à relier à la présence de carbures de chrome dans l'acier sensibilisé, comme, d'ailleurs, l'accélération de l'attaque intergranulaire.

En première approximation, nous pouvons donc admettre que les composants de l'alliage se dissolvent d'une manière uniforme. Ceci n'est cependant peut-être pas vrai à l'échelle du film passivant, mais les variations de la concentration de chacun de ces composants dans la solution sont trop faibles pour pouvoir être décelées. En effet, certains auteurs ont mis en évidence des différences importantes de composition entre ce film et le métal sous-jacent: par exemple, dans les milieux oxydants, l'auteur cité ci-dessus (30, 31) a constaté un excès de silicium et de molybdène et un défaut de fer et de chrome.

W.-A. Mueller (73), après une discussion sur le mécanisme de dissolution anodique des alliages, conclut que les densités de courant à l'état actif ou passif doivent être voisines de celles correspondant à la dissolution de l'élément le moins soluble à chacun de ces états: ceci est lié à l'appauvrissement du film passivant en l'élément le plus soluble qui laisse un excès de l'élément le moins soluble.

R.-F. Steingerwald et N.-D. Greene (74) ont, par la suite, essayé de cerner de plus près le processus de dissolution en tenant compte des interactions entre les éléments de l'alliage. Pour cela, ils proposent de considérer, plutôt que la tension d'électrode  $E$ , la sur-tension  $\eta = E - E_c$ , écart entre  $E$  et la tension de corrosion  $E_c$  dans le milieu considéré. Dans ces conditions, les courbes de polarisation d'un alliage pourraient se déduire de celles des constituants, à condition de déplacer ces dernières le long d'un axe de tensions, de manière à faire coïncider les tensions de corrosion.

En première approximation, nous supposons donc que l'alliage se dissout d'une manière uniforme, tous les éléments passant en solution selon leur proportion dans l'alliage. Nous pouvons alors essayer d'appliquer ici la loi de Faraday à la dissolution anodique afin de déterminer l'ordre de grandeur de la valence apparente de dissolution de chacun des éléments de l'alliage, selon la méthode utilisée par M. Froment (21). Soit donc un alliage dont la composition est déterminée dans le tableau III.

TABLEAU III

ÉLÉMENT	POIDS ATOMIQUE	TENEUR EN %	VALENCE DE DISSOLUTION
Fer	$A_1$	$a_1$	$n_1$
Chrome	$A_2$	$a_2$	$n_2$
Nickel	$A_3$	$a_3$	$n_3$
Silicium	$A_4$	$a_4$	$n_4$

Pour chacun des éléments, le poids dissous après le passage d'une quantité d'électricité de 1 Faraday est  $A_i/N_i$ ; le passage de  $Q_i$  coulombs entraîne la dissolution d'un poids égal à  $P_i = Q_i \frac{A_i}{n_i F}$ .

La quantité d'électricité  $Q$  utilisée pour la dissolution d'un poids  $P$  d'alliage se compose de toutes les quantités d'électricité  $Q_i$  correspondant à chaque constituant; de même, le poids  $P$  est la somme de tous les poids  $P_i$  :

$$P = \sum P_i$$

$$Q = \sum Q_i$$

Puisque nous avons supposé que chaque constituant entre en solution proportionnellement à son importance dans l'alliage :

$$P_i = a_i P$$

La quantité d'électricité  $Q$  correspondante peut s'expliquer ainsi :

$$Q = \sum \frac{P_i n_i}{A_i}$$

Ou encore :

$$Q = PF \sum \frac{a_i n_i}{A_i}$$

$$\frac{P}{Q} = \frac{1}{F} \frac{A_1 \times A_2 \times A_3 \times A_4}{n_1 a_1 A_2 A_3 A_4 + n_2 a_2 A_1 A_3 A_4 + n_3 a_3 A_1 A_2 A_4 + n_4 a_4 A_1 A_2 A_3}$$

La valeur de  $\frac{P}{Q}$  est accessible à l'expérience, puisque  $P$  est la perte en poids de l'éprouvette, et  $Q$  se déduit facilement de l'enregistrement du courant d'électrolyse.

Le calcul a été effectué dans le cas des trois premiers aciers du tableau II, à 16 % de chrome, 14 % de nickel et respectivement 0,1 %, 1 % et 4 % de silicium.

Pour déterminer ce rapport  $P/Q$ , nous avons retenu les hypothèses suivantes en ce qui concerne les valences de dissolution d'après diverses données bibliographiques.

**Fer** : Dissolution à la valence 3.

**Chrome** : Dissolution à la valence 6. Les résultats dont nous avons fait état ci-dessus semblent confirmer cette valeur.

**Nickel** : Le choix est plus difficile pour le nickel. En effet, au voisinage de la passivité secondaire, on peut envisager les valences 2, 3 et même 4, ainsi que nous l'avons déjà vu.

**Silicium** : Nous avons attribué au silicium la valence de dissolution 4, quelque peu arbitrairement, par analogie avec les résultats de T.-N. Rhodin (28, 29, 30) qui fait état de la présence d'acides siliciques dans la couche passive. Mais, en raison de la faible quantité présente dans l'acier, les résultats ne seraient guère modifiés si le silicium passait en solution à d'autres valences.

Les résultats du calcul sont rassemblés dans le tableau IV.

TABLEAU IV

Valeurs calculées pour P/Q en attribuant aux constituants de l'alliage les valences de dissolution :

Fe<sup>3+</sup> Cr<sup>6+</sup> Si<sup>4+</sup> et Ni<sup>2+</sup> ou Ni<sup>3+</sup> ou Ni<sup>4+</sup>

	Ni <sup>2+</sup>	Ni <sup>3+</sup>	Ni <sup>4+</sup>
Acier Cr 15,2-Ni 14,3-Si 0,1...	0,625	0,601	0,564
Acier Cr 15,9-Ni 13,8-Si 1,0...	0,610	0,587	0,566
Acier Cr 16,0-Ni 14,1-Si 4,1...	0,584	0,563	0,544

Nous comparerons maintenant les chiffres du tableau V aux résultats des mesures, rassemblés dans la figure 14. Le poids P caractérisant l'attaque des plaquettes est exprimé en milligrammes par centimètre carré de surface d'échantillon et par heure d'essai. La quantité de courant Q, en milliampères-heure, consommée pour cette attaque, est exprimée par le chiffre, en milliampères par centimètre carré de surface d'échantillon, qui donne la densité de courant moyenne de l'essai.

L'examen des graphiques de la figure 14 permet d'observer que les points sont assez bien groupés dans la zone de tension comprise entre 600 mV et 1 200 mV, et les valeurs mesurées pour P/Q restent assez voisines de celles calculées en envisageant les

DISSOLUTION A TENSION CONTROLÉE  
ACIERS Cr-Ni-Si

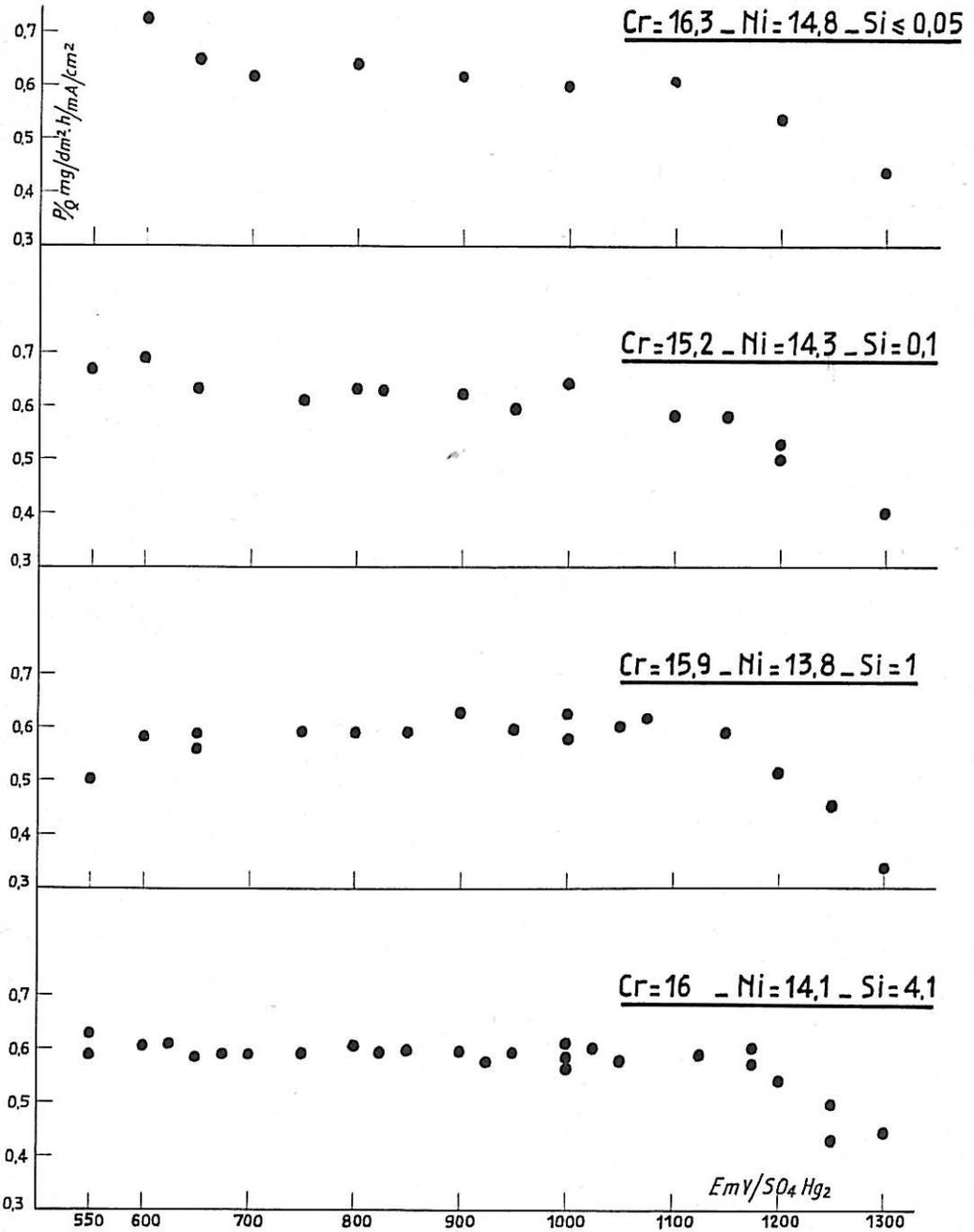


Fig. 14

valeurs 2 ou peut-être 3, pour le nickel: mais la valence 4 ne semble pas devoir être retenue. La valence 2 paraît plus probable.

Cependant, les écarts entre les aciers ne sont pas assez nets pour que l'on puisse tirer des conclusions certaines.

Les chiffres obtenus se répartissent en effet comme il est indiqué dans le tableau V.

TABLEAU V

ACIER	LIMITE supérieure	LIMITE inférieure	MOYENNE
Cr 15-Ni 14-Si 0,1 . . . .	0,64	0,58	0,62
Cr 16-Ni 14-Si 1 . . . .	0,63	0,56	0,60
Cr 16-Ni 14-Si 4 . . . .	0,61	0,57	0,58

La diminution de P/Q au-delà de 1 150 mV peut s'interpréter en tenant compte de la décharge de l'oxygène: celle-ci a pour effet d'accroître le courant, alors que la corrosion diminue, jusque vers 1 200 mV, comme le montrent les courbes de la figure 10. Au-delà de cette tension, P recommence à augmenter, mais moins vite que J.

Ainsi la décharge de l'oxygène joue un rôle négligeable jusqu'à 1 200 mV: c'est bien seulement au voisinage de cette tension, au minimum du courant, que l'observation microscopique permet de déceler le début du dégagement gazeux, après l'apparition de couches superficielles biréfringentes (14, 15, 16, 17).

Si donc ces couches sont formées de composés oxygénés, la formation de ceux-ci est très graduelle et n'est notable que vers 1 150 mV à 1 200 mV.

Les résultats que nous venons de décrire permettent d'affirmer que la passivité secondaire correspond effectivement à une diminution de la vitesse de dissolution du métal. De plus, ils autorisent l'étude de l'influence des différents facteurs par le seul tracé des courbes courant-tension à la vitesse de 3 volts par heure. Nous avons en effet constaté l'étroite analogie entre les courbes  $J = f(E)$  tracées à cette vitesse et les courbes  $P = f(E)$  qui donnent la perte en poids de l'alliage en fonction de la tension.

## CHAPITRE IV

# INFLUENCE DE LA COMPOSITION DE L'ACIER INOXYDABLE SUR LE COMPORTEMENT DANS LA TRANSPASSIVITÉ ET PARTICULIÈREMENT SUR LA PASSIVITÉ SECONDAIRE.

---

Notre étude a consisté à déterminer l'influence de divers éléments d'alliage entrant dans la constitution d'aciers inoxydables au chrome et au nickel dérivés du type 18-10: d'abord des éléments majeurs, le chrome et le nickel, puis de certains constituants mineurs, en particulier du carbone et du silicium; nous avons également considéré le cas du bore.

### 1. LE CHROME.

Pour préciser l'action du chrome dans le domaine de la transpassivité, nous avons d'abord tracé les courbes courant-tension de divers aciers inoxydables qui ne différaient que par leur teneur en chrome: celle-ci variait de 8 % à 25 %, alors que les proportions des autres éléments restaient à peu près constantes. Le tableau VI indique la composition des aciers étudiés.

Tous ces alliages ont été traités par un chauffage à 1 150°C suivi d'un refroidissement à l'eau. Ils sont entièrement austénitiques, sauf le premier à 7,8 % de chrome qui est martensitique; pour certains, la proportion de nickel a été augmentée, de manière à conserver la structure austénitique même avec les plus fortes quantités de chrome. Les teneurs en carbone et en silicium sont en général trop faibles pour avoir une influence notable sur la passivité secondaire; celle-ci doit alors dépendre surtout du chrome contenu dans l'acier.

TABLEAU VI

C	Mn	Si	Cr	Ni
0,018	0,03	0,06	7,8	14,1
0,017	0,03	0,17	10,3	14,4
0,018	0,80	0,55	12,1	14,1
0,017	0,78	0,76	14,3	14,0
0,017	0,24	0,1	15,2	14,3
0,015	≤ 0,05	≤ 0,05	16,3	14,8
0,023	0,1	0,09	18,5	14,0
0,020	0,03	0,4	19,8	14,3
0,020	0,04	0,17	21,8	14,0
0,020	0,44	0,48	19,9	18,4
0,021	0,08	0,78	21,1	20,0
0,021	0,07	0,89	25,2	19,9

La figure 15 donne un certain nombre de courbes choisies comme exemples des allures caractéristiques rencontrées.

Sur toutes ces courbes, trois régions peuvent être distinguées :

1° De 500 mV à 700 mV, début de la transpassivité. Dans tous les cas, le courant croît très rapidement.

2° De 700 mV à 1 200 mV s'étend le domaine où peut apparaître la passivité secondaire.

Celle-ci se réduit à un palier plus ou moins incliné lorsque l'acier contient moins de 18 % de chrome. Jusqu'à 14 %, ce palier est à peu près horizontal, pour prendre une pente de plus en plus accusée à mesure que la teneur en chrome augmente.

Au-dessus de 18 %, l'extrémité du palier se déforme pour laisser apparaître, à 20 % environ, un maximum et un minimum qui deviennent plus marqués pour 22 %; ils disparaissent ensuite, comme on peut le voir sur la courbe de

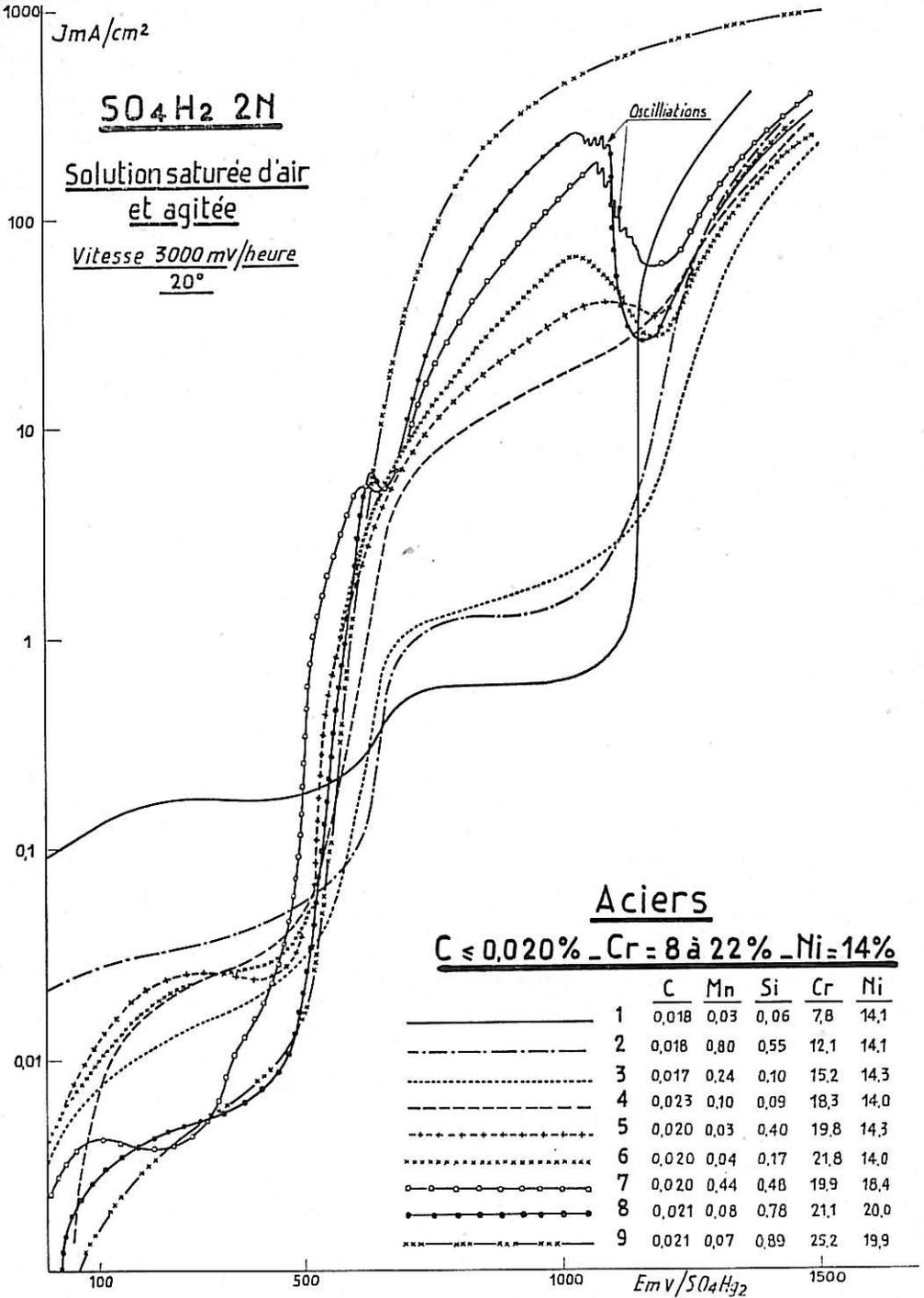


Fig. 15

l'acier à 25 % de chrome: le courant croît très rapidement d'une manière uniforme. Dans ce cas, on peut penser que la tension d'origine ohmique croît également très vite, d'une manière analogue à ce que M.-L. Boyer, M. Keddam et Ph. Morel (69) ont observé sur le chrome.

3° Au-delà de 1 200 mV, toutes les courbes ont une très forte pente positive. Dans cette région, la décharge de l'oxygène devient prépondérante, et toutes les nuances se comportent de façon semblable, sauf la plus riche en chrome (25 %) pour laquelle nous n'avons pu atteindre le dégagement de l'oxygène.

Ces trois régions correspondent sans doute à des processus bien définis, car les portions de courbes se rapprochent de droites en ordonnées logarithmiques.

Nous pouvons remarquer les dispositions respectives des courbes dans la première zone de passivité: d'une manière générale, le courant est relativement important pour les plus faibles teneurs en chrome et diminue lorsque la proportion de chrome s'élève. Ceci peut seulement constituer une indication qualitative, car les conditions de tracé actuelles ne sont pas parfaitement adaptées à un relevé correct dans le domaine de la passivité.

Néanmoins, la différence est nette avec la transpassivité: dans cette dernière région, au contraire, le courant augmente lorsque la proportion de chrome croît. Ceci est tout à fait en accord avec les résultats de R. Olivier (75), C. Edeleanu (76), V. Cihal et M. Prazak (4): si, dans la passivité, la dissolution de l'acier est faible lorsque la teneur en chrome est forte, le contraire a lieu dans le domaine transpassif.

G. Masing, Th. Heumann et K. Jesper (2), ainsi que E.-I. Antonovskaia et A.-M. Souskhotine(71), attribuaient également au chrome un rôle prépondérant dans la dissolution, dans cette région, des alliages fer-chrome.

Nous avons constaté, à la suite de ce qu'indique C. Edeleanu (76), que ces différences de comportement sont analogues à celles rencontrées lors d'essais de corrosion, sans courant extérieur imposé. Dans les solutions peu ou moyennement oxydantes, constituées par

exemple d'acide nitrique à ces concentrations pouvant atteindre environ 14 N, la résistance est d'autant meilleure que la teneur en chrome est plus élevée. Le contraire se produit si la solution nitrique est rendue très oxydante par des additions d'ions  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ : l'acier est alors d'autant plus susceptible à la corrosion qu'il est plus riche en chrome.

Par exemple, des essais effectués à l'ébullition avec une concentration cinq fois normale en  $\text{NO}_3\text{H}$  et de deux grammes par litre en anhydride chromique, nous ont permis d'observer un accroissement du taux d'attaque de 8 à 14  $\text{mg}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$  entre l'acier contenant 10 % de chrome et celui en contenant 22 %.

Les observations microscopiques au cours même de l'électrolyse nous ont permis de suivre l'évolution de l'attaque qui se manifeste à des tensions supérieures à 500 mV et de compléter ainsi les renseignements fournis par les courbes. Ici encore, la teneur en chrome joue un rôle important et les aciers se répartissent en groupes bien distincts.

Au-dessous de 10 % de chrome, les joints de grains ne sont mis en évidence à aucune tension: l'attaque générale est assez faible et la décharge de l'oxygène survient sans altération importante du métal. Sur l'acier contenant 7,8 % de chrome, la structure martensitique est clairement visible. De 10 % à 14 %, les joints commencent à être gravés à 600-700 mV, et à partir de 800 mV une dissolution générale, mais encore peu prononcée, apparaît qui ne s'aggrave pas, même au dégagement de l'oxygène.

Entre 14 % et 18 %, les aspects observés sont analogues mais d'autant plus marqués que la teneur en chrome est plus forte. En particulier, au-delà de 800 mV, la surface se détériore sensiblement plus vite que pour les aciers précédents.

Au-dessus de 18 %, l'attaque intergranulaire est plus vive vers 600 mV et la dissolution générale s'accélère à partir de 800 mV.

Enfin, pour plus de 22 %, les joints de grains sont rapidement creusés à 600 mV, puis, au-delà de 800 mV, l'échantillon passe en solution à une vitesse bien plus grande que dans les cas précédents, comme l'évolution extrêmement rapide de la surface permet de le penser.

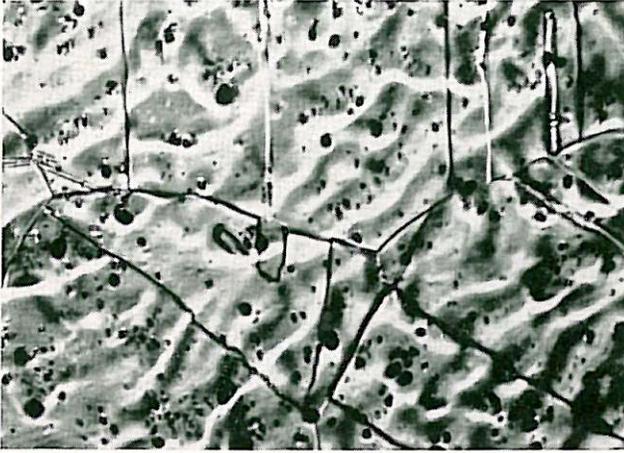
Ainsi, la micrographie de la figure 16 [planche I (1)] met en évidence l'aspect de l'échantillon contenant 12 % de chrome et 14 % de nickel après un maintien d'une heure environ à 1 140 mV. Malgré ce long séjour dans le domaine transpassif, la détérioration de la surface est peu importante, les joints de grains sont assez peu gravés et une attaque générale peu profonde est révélée par quelques piqûres et, surtout, par un léger "vallonement" de la surface, aspect caractéristique rencontré, à ces tensions, sur tous les aciers contenant plus de 10 % de chrome.

La différence est très nette avec l'acier à 21,8 % de chrome et 14 % de nickel, sur lequel les joints de grains apparaissent dès 600 mV. La figure 17 [planche I (1)] permet de distinguer, après un maintien de quarante-cinq minutes à 600 mV, le pourtour des grains déjà bien souligné et souvent lumineux en lumière polarisée. A 700 mV, l'attaque intergranulaire est plus prononcée, comme le montre la figure 18 [planche I (1)], micrographie prise après quinze minutes de maintien; cet aspect est comparable à celui observé sur l'acier à 12 % de chrome après quarante-cinq minutes à 1 140 mV [fig. 16 de la planche I (1)]. Au-dessus de 700 mV, une forte dissolution générale se superpose à l'attaque intergranulaire précédente : la figure 19 [planche I (2)] met en évidence l'importance de la détérioration de la surface de l'échantillon après un séjour de cinq minutes seulement à 1 000 mV.

De grosses piqûres apparaissent, qui résultent de l'approfondissement rapide des légères ondulations déjà signalées sur la figure 16 [planche I (1)] et qui étaient également visibles dans le cas présent, tout au début de l'essai.

Ces observations permettent donc de conclure à une accélération de l'attaque lorsque la teneur en chrome croît, ce que l'examen des courbes de la figure 15 laissait déjà prévoir. L'analogie avec les essais de corrosion dans l'acide nitrique contenant de l'anhydride chromique, déjà noté, existe encore en ce qui concerne les pénétrations intergranulaires: dans ce dernier milieu, celles-ci sont d'autant plus marquées que l'acier est plus riche en chrome, constatation analogue à celle faite pour l'attaque électrolytique aux environs de 600 mV.

Si l'on continue les examens microscopiques dans la région des tensions où commence le dégagement de l'oxygène, il est possible



**PLANCHE I (1)**

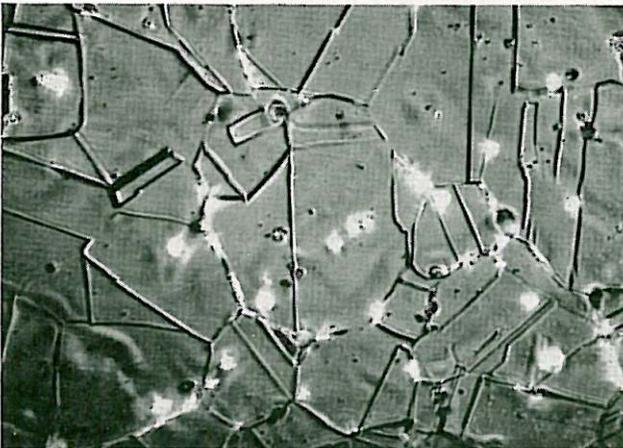
Acier Cr 12 %, Ni 14 %,  
45 minutes à 1 140 mV.

**Fig. 16.**



Acier  
Cr 21,8 %, Ni 14 %,  
45 minutes à 600 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 17.**



Acier  
Cr 21,8 %, Ni 14 %,  
15 minutes à 700 mV.

**Fig. 18.**

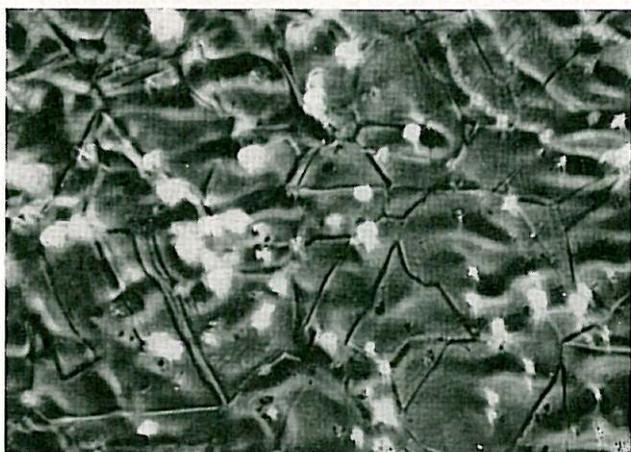
× 200.  
Agrandi 2 fois.

PLANCHE I (2)



Acier  
Cr 21,8 %, Ni 14 %, 5 minutes à 1 000 mV.  
(X 320. Agrandi 2 fois.)

Fig. 19.



Acier Cr 16 %, Ni 14 %, 15 minutes à 1 140 mV.  
Lumière polarisée.

Fig. 20.



Acier Cr 18 %, Ni 14 %, 5 minutes à 1 180 mV.  
Lumière polarisée.

Fig. 21.

X 200.  
Agrandi 2 fois.

d'observer des phénomènes bien particuliers. Jusqu'à une teneur en chrome de 16 % environ, aucune formation superficielle n'est visible, même à 1 200 mV, en présence d'un assez fort dégagement d'oxygène. Cela apparaît sur la figure 20 [planche I (2)], micrographie obtenue avec un éclairage en lumière polarisée de l'acier à 16 % de chrome, à la tension de 1 140 mV; après quelques minutes de maintien, l'attaque se distingue sur les joints de grains et de macles ainsi que par de nombreuses piqûres qui apparaissent comme des points brillants. Au-dessus de 1 140 mV, l'aspect est identique, mais le dégagement d'oxygène gêne l'observation.

Lorsque l'alliage contient au moins 18 % de chrome, une couche superficielle devient visible, en lumière polarisée, à la tension où commence le dégagement de l'oxygène, soit environ 1 180 mV [fig. 21, planche I (2)].

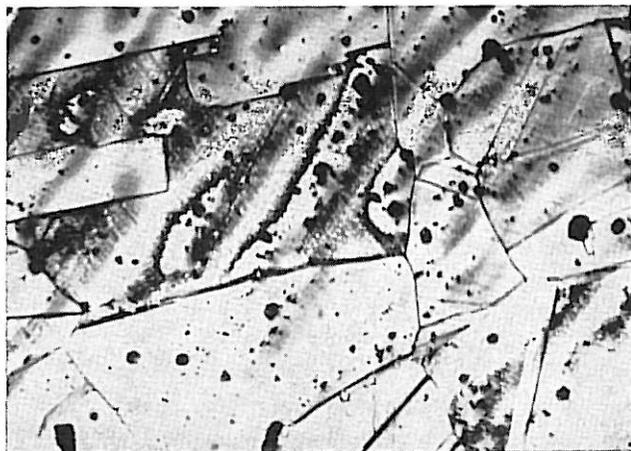
La figure 22 de la planche I (3) met en évidence l'attaque de la surface, plus nette en lumière ordinaire: une formation superficielle apparaît bien sur certains grains.

Si la tension est à nouveau réglée à une valeur inférieure, cette couche disparaît: elle est donc bien en équilibre, ainsi que cela a déjà été souligné (14).

Le même aspect se retrouve nettement plus prononcé, aux mêmes tensions, pour des teneurs en chrome de 20 % à 22 %, ainsi que le montre les micrographies de la figure 23 et de la figure 24 qui concernent l'acier à 21,8 % de chrome maintenu quelques minutes à 1 180 mV [planche I (3)].

Ainsi, l'ensemble des résultats précédents, courbes courant-tension et examens microscopiques, concordent pour mettre en relief le rôle joué par le chrome sur le comportement des aciers dans le domaine de la transpassivité. Dans les deux cas, l'augmentation de la teneur en chrome est liée à l'accélération de l'attaque décelée par une valeur plus élevée du courant ou par la détérioration rapide de la surface. Ces deux constatations sont d'ailleurs équivalentes puisque les essais de dissolution à tension fixe nous ont montré que la totalité du courant d'électrolyse est consommée par la mise en solution du métal.

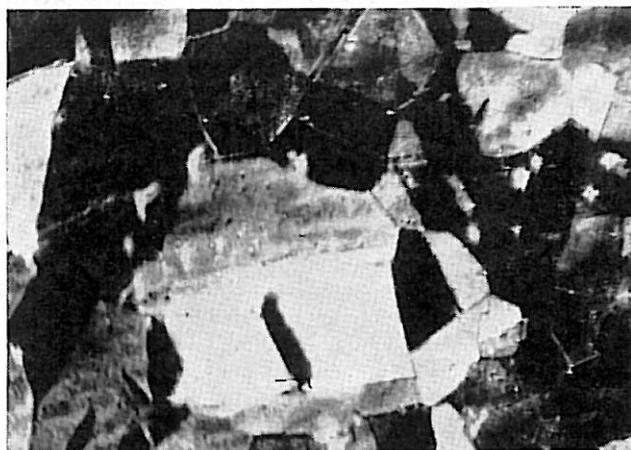
Enfin, nous avons observé, sur les courbes  $J = f(E)$  tracées dans des conditions potentiostatiques, la persistance de la passivité secondaire des aciers à 20 % ou 22 % de chrome.



**PLANCHE I (3)**

Acier  
Cr 18 %, Ni 14 %,  
5 minutes à 1 180 mV.

**Fig. 22.**



Acier  
Cr 21,8 %, Ni 14 %,  
5 minutes à 1 180 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 23.**



Acier  
Cr 21,8 %, Ni 14 %,  
5 minutes à 1 180 mV.

**Fig. 24.**

× 200.  
Agrandi 2 fois.

Ces étroites limites de composition ne correspondent pas à celles indiquées par M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal (4) selon lesquels la teneur en chrome doit être comprise entre 16 % et 30 %. Mais cette divergence peut être attribuée aux différences de conditions, car ces auteurs utilisaient une vitesse de tracé de 36 volts par heure, c'est-à-dire en régime tout à fait potentiocinétique.

Or, nous le savons, la passivité secondaire peut ne pas exister dans des conditions potentiostatiques et apparaître lorsque la vitesse de tracé des courbes courant-tension est suffisamment élevée et que le régime stationnaire n'est plus atteint pour le courant (14, 15, 16, 17, 19).

Les observations microscopiques nous permettent de relier, dans le cas actuel, la passivité secondaire à la formation de couches superficielles bien caractéristiques au voisinage de la tension du dégagement de l'oxygène, ainsi qu'à l'augmentation du courant de dissolution, lorsque la proportion de chrome augmente.

Ces faits pourraient permettre de relier la passivité secondaire à la décharge de l'oxygène, avec peut-être formation de composés oxygénés, comme l'ont suggéré M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal (4). D'après ces derniers, la passivité secondaire serait essentiellement due aux atomes d'oxygène qui viendraient "bloquer" les canaux ouverts dans le réseau cristallin par la dissolution du chrome. Pour cette raison, la proportion des atomes de chrome présents dans l'alliage aurait, selon ces auteurs, une grande importance en ce qui concerne la passivité secondaire.

L'influence de cet élément pourrait aussi être en relation avec l'accélération de l'attaque que nous avons observée lorsque sa teneur augmente dans l'acier. Le domaine de composition pour lequel existe la passivité secondaire correspondrait à une vitesse de dissolution telle que la diffusion ne puisse empêcher un enrichissement notable en ions métalliques au voisinage de l'électrode; aux tensions correspondant à la décharge de l'oxygène, la formation de composés oxygénés deviendrait alors possible. Mais, si la teneur en chrome est trop forte, 25 % par exemple, la dissolution devient vite prépondérante et la décharge de l'oxygène est inexistante aux tensions considérées. Dans ces conditions, la passivité secondaire pourrait disparaître ou se trouver décalée à des tensions beaucoup plus posi-

tives, pour lesquelles le dégagement de l'oxygène devient notable. Plus la proportion de chrome est élevée, plus l'alliage a un comportement qui se rapproche de celui du chrome pur, ainsi que l'ont remarqué de nombreux chercheurs.

Enfin, nous ne saurions négliger le fait que la dissolution est, pour une part assez importante, intergranulaire: en raison des hétérogénéités de composition et de structure des cristaux, les joints de grains doivent jouer un rôle particulier. En effet, L. Colombier, J. Hochmann et J. Bourrat (77) ont mis en évidence, par autoradiographie, la ségrégation du carbone en solution solide à la périphérie des grains, dans des aciers inoxydables austénitiques analogues à ceux que nous avons étudiés. Or, le carbone joue précisément un rôle très important dans les processus qui causent la passivité secondaire, ainsi que cela a été montré au laboratoire (14, 19).

## 2. LE NICKEL.

L'étude plus systématique de l'action du nickel sur la passivité secondaire a été effectuée selon une méthode analogue à celle utilisée pour le chrome; nous avons préparé une série d'aciers qui différaient seulement par la proportion du nickel. Le tableau VII donne la composition de ces alliages.

Les teneurs en carbone, en manganèse, en silicium et en chrome sont très voisines. Tous ces échantillons ont été étudiés après un traitement à 1 150°C suivi d'un refroidissement rapide à l'eau. La structure était entièrement austénitique à partir de 10 % de nickel, avec un peu de ferrite pour 6 % et 8 %.

TABLEAU VII

C	Mn	Si	Cr	Ni
0,032	0,66	0,66	18,4	6,1
0,038	0,56	0,65	18,1	8,1
0,032	0,66	0,73	18,1	10,0
0,034	0,66	0,69	18,2	11,9
0,020	0,71	0,73	18,5	15,0
0,035	0,69	0,72	18,5	20,1

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2N

Solution saturée d'air

et agitée

Vitesse 3000 mV/heure  
20°

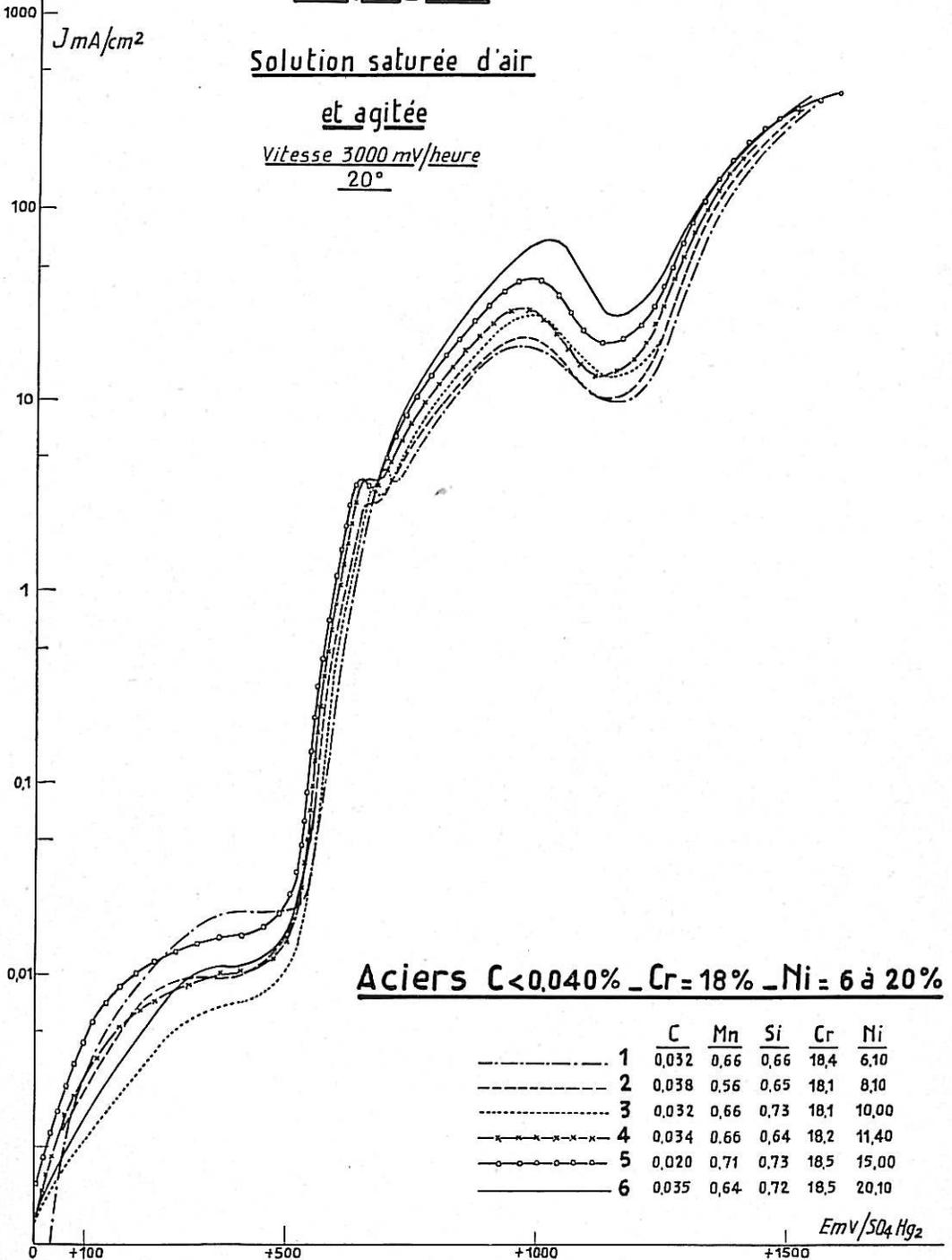


Fig. 25

Les proportions de carbone, de silicium et de chrome sont suffisantes pour que tous ces aciers présentent une passivité secondaire, ainsi que cela est mis en évidence par les courbes rassemblées sur la figure 25. La comparaison de ces différentes courbes permet de constater une nette action du nickel dont la présence en plus grande proportion cause une augmentation sensible du courant dans la région de la passivité secondaire. Le tableau VIII indique l'évolution des grandeurs caractéristiques de ce phénomène en fonction de la teneur en nickel.

TABLEAU VIII

% Ni	$E_M$	$E_m$	$E = E_M - E_m$ mV	$J_M$	$J_m$	$\Delta J = J_M - J_m$ mA/cm <sup>2</sup>
	EmV/SO <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub>			mA/cm <sup>2</sup>		
6,1	925 ± 5	1 117 ± 5	192 ± 10	15	7	8
8,1	945 ± 5	1 120 ± 5	175 ± 10	15	7	8
10,0	945 ± 5	1 105 ± 5	160 ± 10	19	8	11
11,9	950 ± 5	1 105 ± 5	155 ± 10	24	10	14
15,0	970 ± 5	1 110 ± 5	140 ± 10	34	15	19
20,1	1 000 ± 5	1 130 ± 5	130 ± 10	56	20	36

$E_M$ , qui ne varie guère entre 6 % et 12 %, se déplace ensuite assez nettement vers les tensions positives; les variations de  $E_m$  sont moins marquées.

Par contre, les différences notées sur  $J_M$ ,  $J_m$  et  $\Delta J$  semblent plus sensibles, comme cela apparaissait d'ailleurs déjà sur la figure 25. Les grandeurs caractéristiques groupées dans le tableau précédent augmentent régulièrement et assez nettement à partir de 8 % de nickel. L'effet du nickel, assez peu important sur la position du minimum, est par contre net sur la valeur du courant de dissolution et la position du maximum.

De même, lorsque la teneur en chrome est supérieure à 18 %, l'augmentation de la teneur en nickel rend la passivité secondaire beaucoup plus prononcée, comme nous avons pu le voir sur les courbes qui concernent, dans la figure 15, les aciers à 20 % de chrome

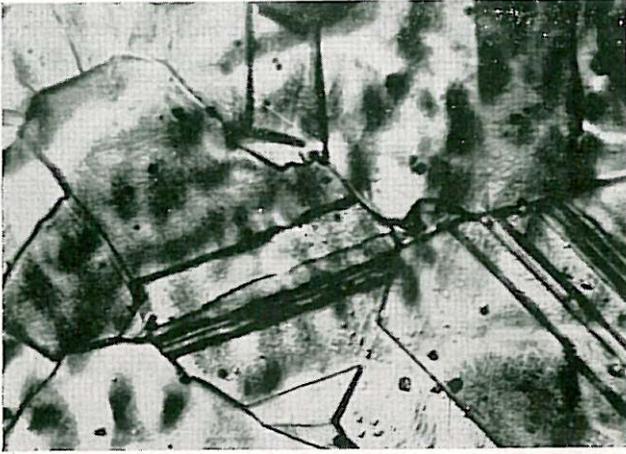
mais contenant 18 % puis 20 % de nickel; le phénomène devient également plus brutal et le relevé correct des courbes nécessitait un potentiostat de forte puissance, pour éviter les oscillations du courant.

L'action du nickel se manifeste également sur la formation de la couche superficielle qui apparaît au minimum de la passivité secondaire: le phénomène devient plus net lorsque augmente, à teneur égale en chrome, la proportion de nickel. Par exemple, l'acier contenant 19,9 % de chrome et 18,4 % de nickel permet d'observer facilement l'aspect caractéristique déjà mentionné.

La micrographie de la figure 26 [planche II (1)] met en évidence l'aspect de la surface de l'échantillon porté directement à 1 150 mV, à partir de la passivité, quelques dizaines de millivolts avant l'apparition des premières bulles d'oxygène qui prennent naissance à 1 180 mV environ. Au bout de trois minutes, les joints de grains sont très visibles et on peut distinguer une légère ondulation de la surface, causée par l'attaque générale. La figure suivante, figure 27 [planche II (4)], permet d'observer la couche biréfringente visible en lumière polarisée sur certains grains d'orientation favorable, après sept minutes de maintien à la même tension.

D'une manière générale, l'examen microscopique des aciers à teneur variable en nickel semble montrer certaines différences dans l'attaque intergranulaire qui se produit vers 600 et 700 millivolts. Si, pour toutes les teneurs en nickel, les joints de grains se creusent et apparaissent éclairés en lumière polarisée, cet aspect est moins prononcé avec 6 % qu'avec 10 %. Par contre, entre 10 % et 20 %, nous n'avons pu observer de différences nettes.

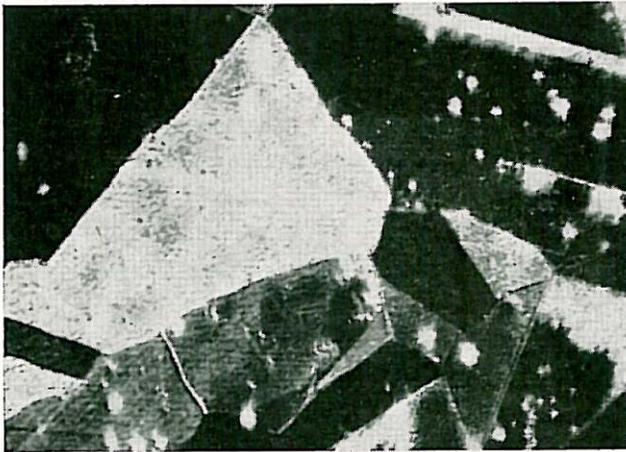
Lorsque les échantillons sont portés au minimum de la passivité secondaire, à 1 180 millivolts environ, toutes ces nuances, quelle que soit la proportion de nickel, se recouvrent d'une couche biréfringente en lumière polarisée. Les aspects caractéristiques observés sur les aciers à 6 %, 10 % et 20 % de nickel sont visibles sur les micrographies des figures 28, 29 et 30 des planches II (1) et II (2). Signalons que, sur cette série d'échantillons, le dégagement de l'oxygène ne commence que vers 1 220 millivolts, soit assez loin de la tension où apparaît la couche biréfringente.



**PLANCHE II (1)**

Acier Cr 20 %, Ni 18 %,  
3 minutes à 1180 mV.

**Fig. 26.**



Acier Cr 20 %, Ni 18 %,  
7 minutes à 1180 mV.  
Lumière polarisée.

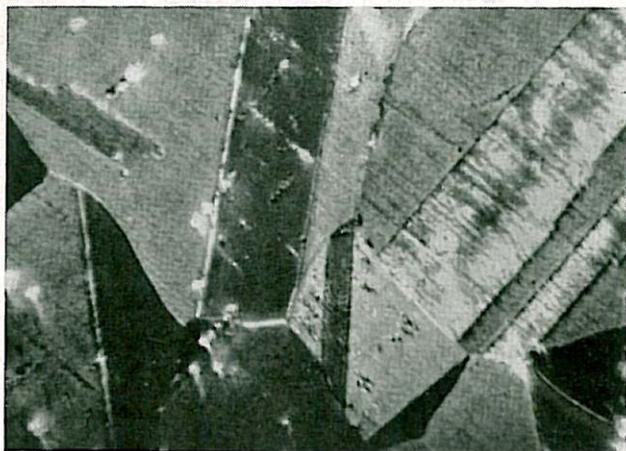
**Fig. 27.**



Acier Cr 18 %, Ni 6 %,  
5 minutes à 1175 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 28.**

× 200.  
Agrandi 2 fois.



**PLANCHE II (2)**

Acier Cr 18 %, Ni 10 %,  
5 minutes à 1 175 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 29.**



Acier Cr 18 %, Ni 20 %,  
5 minutes à 1 175 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 30.**



Acier  
Cr 16 %, Ni 17,5 %,  
5 minutes à 1 175 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 31.**

× 200.  
Agrandi 2 fois.

Enfin, nous avons constaté que la présence de cette formation superficielle dépend beaucoup plus de la teneur en chrome que de la teneur en nickel, puisque nous n'avons pu la déceler sur un acier contenant 17,5 % de nickel, mais avec seulement 16 % de chrome, comme le montre la figure 31 [planche II (2)], micrographie en lumière polarisée prise à la tension de 1 175 millivolts. Ceci concorde avec les résultats précédents: dans la série d'aciers à teneur variable en chrome, les couches biréfringentes n'étaient visibles qu'à partir de 18 %.

L'action du nickel se différencie donc nettement de celle du chrome, car, au contraire de ce dernier, il ne peut causer la passivité secondaire même s'il est présent en assez forte proportion. Ceci peut paraître surprenant en raison des propriétés des métaux purs qui laisseraient plutôt prévoir l'effet inverse, puisque la passivité secondaire n'a jamais été mise en évidence pour le chrome, alors qu'elle a été souvent étudiée sur le nickel.

Néanmoins, ces deux éléments semblent jouer des rôles assez analogues en ce qui concerne l'accélération de la dissolution, quoique l'effet du chrome soit bien plus sensible que celui du nickel. En particulier, pour l'attaque intergranulaire, l'action du premier est plus nette que celle du second. Remarquons, à ce propos, en ce qui concerne les métaux purs, que le nickel subit la dissolution intercrystalline dans le domaine transpassif, alors que ce phénomène n'apparaît pas avec le chrome; celui-ci subit seulement une forte dissolution générale qui devient d'ailleurs très rapide pour de faibles augmentations de la tension.

Le même effet d'aggravation des pénétrations intergranulaires a été constaté sur les aciers inoxydables à forte teneur en nickel soumis à l'action corrosive de solutions bouillantes d'acide nitrique additionnées d'anhydride chromique, par H. Coriou et L. Grall, qui ont observé une augmentation continue de cette détérioration lorsque la proportion de nickel croît entre 10 % et 40 %; au-dessus de 40 %, la corrosion devient violente (78).

### 3. LE BORE.

Au cours de l'étude systématique de la passivité secondaire, nous avons constaté que le bore peut aussi exercer une influence non négligeable sur ce phénomène (19).

Nous avons alors essayé d'évaluer l'importance de cette action en examinant le comportement d'aciers contenant des proportions de bore variant de 0,5 % à 1,5 %, avec 17 % de chrome et 15 % de nickel. Le tableau IX donne la composition de ces aciers.

TABLEAU IX

C	Mn	Si	Cr	Ni	B
0,034	0,90	0,49	17,1	15,1	0,51
0,033	1,01	0,56	16,8	15,4	0,73
0,039	1,05	0,62	17,4	15,2	0,81
0,028	1,10	0,62	16,9	14,9	1,40
0,035	1,40	1,00	16,8	15,2	1,50

Outre le bore, ces aciers contiennent du carbone et du silicium en proportion suffisante pour que la passivité secondaire en soit affectée. Mais, comme seule la teneur en bore est modifiée, on peut penser que l'évolution de la passivité secondaire dépend surtout de cette variation.

En effet, nous avons noté de nettes différences sur la tension du maximum et du minimum,  $E_M$  et  $E_m$ , ainsi que sur la valeur des courants correspondants,  $J_M$  et  $J_m$ , ou encore sur  $\Delta J = J_M - J_m$ .

D'une manière générale,  $E_M$  et  $E_m$  deviennent plus positifs et les courants  $J_M$  et  $J_m$  s'accroissent en même temps que  $\Delta J$ . Le tableau X permet de suivre cette évolution.

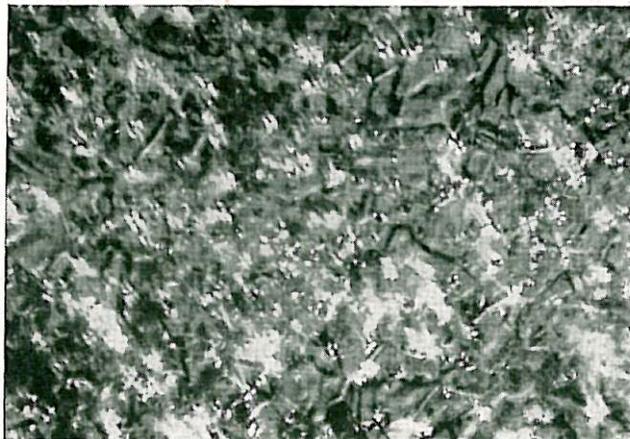
TABLEAU X

Bore %	C %	Si %	$E_M$	$E_m$	$\Delta E$ mV	$J_M$	$J_m$	$\Delta J$
			mV/SO <sub>4</sub> Hg <sub>2</sub>			mA/cm <sup>2</sup>		
0,51	0,034	0,49	870 ± 10	1000 ± 20	130 ± 20	27 ± 2	11 ± 2	17 ± 2
0,73	0,033	0,56	880 ± 10	1020 ± 20	140 ± 20	40 ± 4	12 ± 2	28 ± 4
0,81	0,039	0,62	860 ± 20	1000 ± 40	130 ± 25	31 ± 9	10 ± 2,5	22 ± 6
0,40	0,028	0,60	900 ± 10	1070 ± 20	160 ± 20	53 ± 8	14 ± 3	39 ± 6
1,50	0,035	1,0	970 ± 20	1150 ± 20	180 ± 10	85 ± 15	40 ± 8	45 ± 20

Notons cependant que les essais donnent des résultats assez peu reproductibles; ce fait peut être attribué à la forte attaque due à l'existence des borures, présents, même dans le premier acier, en grande quantité. Ces borures paraissent diminuer sensiblement la résistance du métal à la dissolution; l'électrolyte, au voisinage de l'électrode, contient alors des produits de corrosion en quantité telle qu'ils peuvent modifier les conditions en se redéposant sur l'acier.

La figure 32 de la planche III montre d'ailleurs l'aspect observé sur le premier alliage, à 0,51 % de bore, après un maintien de vingt minutes à 900 millivolts. Les borures apparaissent, en lumière polarisée, comme de nombreuses taches brillantes. Après l'essai, tous ces aciers s'étaient recouverts d'une pellicule brunâtre non adhérente, constituée sans doute par des produits de corrosion. Il semble donc que l'action du bore présente des particularités assez marquées; par exemple, nous avons observé que le relevé des courbes courant-tension dans des conditions potentiostatiques, point par point, avec arrêt de trente minutes à chaque tension, fait apparaître la passivité secondaire seulement dans le cas des aciers les plus riches en bore (1 % et 1,5 %), mais ne met en évidence qu'un palier pour ceux dont la teneur est voisine de 0,5 %.

### PLANCHE III



Acier Cr 17 %, Ni 15 %,  
B 0,51 %,   
20 minutes à 900 mV.  
Lumière polarisée.

× 200.  
Agrandi 2 fois.

Fig. 32.

Pour des proportions de bore inférieures à 0,1 %, dans des aciers à 18 % de chrome et 10 % de nickel et contenant moins de 0,001 % de carbone, J. Vœltzel et G. Henry (79) n'ont pas trouvé de passivité secondaire. En outre, celle-ci s'atténue avec des quantités plus élevées de carbone (0,06 %), lorsque la proportion de bore augmente. Ce résultat est expliqué par la diminution de la solubilité du carbone, même à l'état hypereffimé, lorsque croît la proportion de bore.

Le cas du bore paraît très complexe en raison de la faible solubilité de cet élément, très inférieure à celle du carbone ou du silicium, et qui donne lieu, même dans les aciers hypereffimés, à des précipitations pour des teneurs inférieures à 0,1 % (80, 81). En outre, nous ne disposons pas, comme dans le cas du carbone, de renseignements précis sur l'état du bore dans les aciers, en solution solide ou précipité.

#### 4. LE CARBONE.

Le rôle important joué par le carbone dans les aciers inoxydables austénitiques est bien connu. Lorsque la température du métal s'élève au-dessus de 500°C, ce corps peut diffuser d'une manière notable et s'allier au principal élément d'addition, le chrome, en modifiant fortement la structure physique et chimique de l'alliage, surtout le long des joints de grains.

La grande importance pratique des aciers inoxydables explique le nombre et l'importance des publications consacrées à l'étude de ces phénomènes. L. Colombier et J. Hochmann (82) ont publié une revue critique des principaux résultats actuellement acquis, aussi bien à la suite de leurs propres travaux (77) qu'à partir des études des nombreux chercheurs qui se sont intéressés à ce problème.

Selon l'hypothèse la plus couramment admise, la sensibilité à la corrosion intergranulaire serait due à une diminution locale de la teneur en chrome, le long des joints de grains, par suite de la précipitation de carbures riches en chrome, du type  $M_{23}C_6$ . Pour éviter l'apparition de ces phases, il est nécessaire de maintenir le carbone en solution solide à des valeurs très faibles (moins de 0,020 %), ou encore à fixer le carbone au moyen de corps qui

forment des carbures très stables, comme le titane ou le niobium. Mais, dans certaines conditions de chauffage, ces carbures de titane ou de niobium peuvent se redissoudre dans la matrice métallique; ils peuvent aussi, dans certaines solutions agressives, subir une forte attaque préférentielle. G. Henry, J. Voëltzel, J. Plateau et C. Crussard (83) ont suivi, par examen au microscope électronique de ruptures intergranulaires, les processus de précipitation des carbures de chrome dans les aciers non stabilisés. Des analyses ponctuelles au microanalyseur à sonde électronique leur ont permis de déceler, au voisinage des limites de grains, un appauvrissement en chrome, ce qui confirme les hypothèses admises jusqu'à présent, mais aussi un certain enrichissement en nickel.

Les phénomènes analogues qui se produisent dans les aciers stabilisés ont également attiré l'attention, en raison du phénomène de corrosion " en lame de couteau " ou " incisive " auquel sont sujets, dans l'acide nitrique concentré bouillant, ces alliages lorsqu'ils ont été chauffés à des températures dépassant 1 100°C; à ce sujet, nous citerons les travaux de J. Bourrat et J. Hochmann (84), de R. Castro, P. Devore et R. Devin (85) et de J. Voëltzel, G. Henry, J. Plateau et C. Crussard (25).

Ces auteurs ont montré que des quantités notables de carbures de titane peuvent se redissoudre à des températures supérieures à 900°C-1 000°C, laissant ainsi du carbone en solution solide, sans qu'un refroidissement rapide permette la recombinaison de ce carbure de titane. Dans certaines conditions de refroidissement, ou au cours de maintiens ultérieurs entre 500°C et 900°C, des carbures de chrome apparaissent, rendant l'acier sensible à la corrosion intergranulaire.

Dans notre étude, les aciers au titane se sont révélés intéressants, car la précipitation du carbure de titane modifie beaucoup moins la composition de la matrice, au voisinage du précipité et surtout le long des joints de grains, qui jouent, on l'a vu, un rôle particulier à partir d'une tension voisine de 600 mV. En effet, les auteurs cités plus haut ont montré que les carbures de titane contenaient au maximum quelques pour cent de carbures de chrome (85, 25).

Les phénomènes d'attaque intergranulaire ont également fait l'objet d'une étude récente de R. Stickler et A. Vinckier (86) qui ont étudié par microscopie électronique les faciès microfractogra-

phiques obtenus après des essais de corrosion d'aciers sensibilisés, dans la solution de "Strauss", solution d'acide sulfurique et de sulfate de cuivre, et dans la solution de "Huey", solution d'acide nitrique, à l'ébullition. Ils ont constaté, dans le premier milieu, réducteur, la dissolution d'une région étroite au voisinage des particules de carbures de chrome qui sont elles-mêmes peu attaquées, et, dans le second milieu, oxydant, la disparition de ces mêmes carbures et la dissolution d'une assez profonde région avoisinante. Ces auteurs ont ensuite effectué des mesures de tension électrochimique de corrosion qui semblent montrer que, dans le premier milieu, les carbures de chrome sont plus "nobles" que la matrice, et moins "nobles" dans le deuxième. Ils en déduisent, pour le mécanisme de corrosion un processus galvanique entre des régions anodiques et des régions cathodiques, qui, selon la solution, sont les carbures et la matrice, ou vice-versa.

Les techniques électrochimiques, en particulier potentiostatiques, ont été très tôt utilisées pour l'étude des phénomènes de "déchromisation" à la suite des travaux de R. Olivier (75): celui-ci avait en effet mis en évidence, rappelons-le, l'évolution du "potentiel de Flade" avec la teneur en chrome, ainsi que des variations du courant dans le domaine transpassif.

Dans la région de tensions de  $-300$  mV à  $-500$  mV, nous avons pu constater (18, 68), à la suite de nombreux auteurs (58, 76, 87, 88, 89, 90), l'augmentation du courant d'électrolyse causée par la sensibilisation, et nous avons en outre suivi, grâce à des observations microscopiques effectuées au cours de cette électrolyse, l'attaque intergranulaire du métal sensibilisé.

H.-J. Schüller, P. Schwaab, W. Schwenk (91), puis W. Schwenk et H.-E. Buhler (92), ont étudié en détail le comportement potentiostatiques des aciers inoxydables sensibilisés; avec la collaboration de A. Bäuml, H. Ternes, H. Zitter (93), ils ont ensuite publié une synthèse de leurs résultats en les confrontant avec ceux d'autres auteurs, ainsi qu'une discussion des interprétations proposées. Eux-mêmes attribuent la mise en évidence des joints de grains, aux tensions voisines du "potentiel de Flade", à la différence des vitesses de dissolution entre les zones déchromées, actives, et l'austénite non modifiée qui est encore passive (comportement actif-passif). Cette différence subsiste même si les deux régions sont passives (comportement passif-passif), et permet encore d'observer l'attaque

intergranulaire pourvu que les conditions expérimentales soient assez sévères (température élevée, par exemple, et solution concentrée en acide sulfurique). Contrairement à R. Stickler et A. Vinckier (86), ils ne pensent pas que les couples galvaniques aient une grande importance, ce qui peut paraître quelque peu surprenant en raison de la grande influence de la teneur en chrome sur les caractéristiques de polarisation des alliages fer-chrome-nickel.

Enfin, ils ont observé, dans le domaine transpassif, des comportements difficiles à expliquer, qui leur paraissent dus à la convergence de plusieurs phénomènes différents. Nous essaierons, dans ce qui suit, d'examiner ces phénomènes.

Nous avons vu que les études conduites au laboratoire ont permis d'observer une forte influence du carbone sur la passivité secondaire et sur l'attaque intergranulaire qui se manifeste dans le domaine transpassif et qui est nettement accélérée dans le cas d'un acier sensibilisé par chauffage à 500°C-900°C (14, 15, 16, 17, 18, 19).

L'action du carbone sur le comportement des aciers inoxydables dans le domaine transpassif a été précisée en examinant une série d'aciers à 18 % de chrome et 12 % de nickel dont la teneur en carbone varie de 0,003 % à 0,102 %.

Le tableau XI en indique la composition.

TABLEAU XI

C	Mn	Si	Cr	Ni	Ti
0,003	0,35	0,36	17,7	12,0	
0,025	0,40	0,37	18,5	12,4	
0,030	0,42	0,47	18,5	12,3	
0,069	0,41	0,42	18,4	12,3	
0,100	0,42	0,47	18,4	12,2	
0,165	0,42	0,48	18,5	12,2	
0,072	0,46	0,34	18,3	12,2	0,69
0,102	0,51	0,34	18,3	12,3	0,87

Les six premiers alliages sont des aciers inoxydables austénitiques de type classique, à 18 % de chrome et 12 % de nickel, dont la teneur en carbone varie de 0,03 % à 0,165 %, les teneurs en manganèse et en silicium restant à peu près constantes. Les deux derniers, à 0,072 % et 0,102 % de carbone, contiennent en plus du titane: il s'agit d'aciers dit " stabilisés ".

Les échantillons, découpés dans une barre laminée de 18 mm de diamètre, ont d'abord subi, pour les six premières compositions, un traitement de mise en solution à 1 150°C-1 200°C pendant 30 minutes à 1 heure avec un refroidissement rapide à l'eau, suivi, pour certains échantillons, de maintien à 700°C pendant des durées comprises entre 30 minutes et 72 heures. Les traitements des aciers stabilisés ont été différents: ils ont consisté en des maintiens de 1 heure à des températures variant entre 950°C et 1 350°C. Ces traitements avaient pour but de faire varier, dans une même nuance, les quantités de carbone en solution solide, en mettant à profit une précipitation plus ou moins complète à l'état de carbure de chrome ou de titane, suivant les phénomènes que nous avons succinctement rappelés.

Nous avons examiné l'effet de la teneur en carbone et de ces traitements thermiques en déterminant avec précision les grandeurs caractéristiques de la passivité secondaire: la tension  $E_M$  du maximum, la tension  $E_m$  du minimum, la densité de courant du maximum  $J_M$  et du minimum  $J_m$ , ainsi que  $\Delta J = J_M - J_m$ .

Nous avons effectué plusieurs mesures sur différents échantillons qui avaient subi le même traitement thermique, au moins trois, et en général cinq à sept. Nous avons indiqué, dans les résultats, les moyennes calculées ainsi que l'écart maximal constaté surtout autour de cette moyenne.

Avant d'étudier les répercussions sur la passivité secondaire des phénomènes complexes de précipitation ou de redissolution des carbures, nous avons déterminé l'effet du carbone en solution solide.

#### **A) Influence du carbone en solution solide sur la passivité secondaire des aciers inoxydables.**

La passivité secondaire varie d'une manière très sensible avec la teneur en carbone, comme cela apparaît sur les courbes courant-tension de la figure 33 : elle se réduit à un simple palier pour

SO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> 2N

Solution saturée d'air  
et agitée

Vitesse 3000 mV/heure  
20°

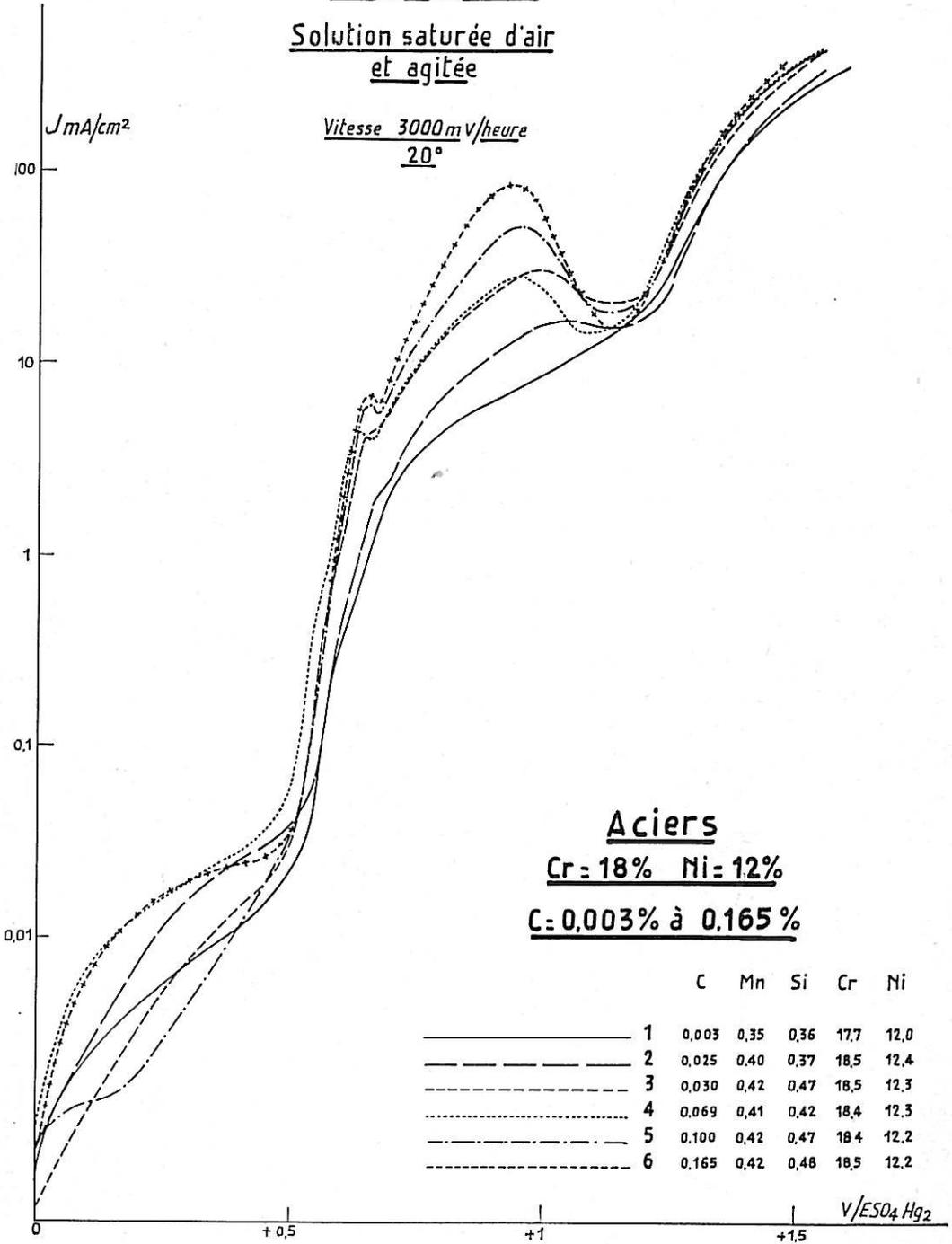


Fig. 33

0,003 % et n'est décelable qu'à partir de 0,025 %. Les essais potentiostatiques nous avaient déjà permis d'observer une évolution analogue de la dissolution du métal (chapitre III).

A partir des courbes courant-tension, nous avons mesuré les valeurs moyennes de  $E_M$ ,  $E_m$ ,  $J_M$  et  $J_m$  et  $\Delta J = J_M - J_m$ , qui sont rassemblées dans le tableau XII.

On remarque immédiatement le déplacement important de  $E_M$ , qui diminue de 1 013 mV pour 0,025 % de carbone à 935 mV pour 0,165 %. Ce sens de variation est inverse de celui observé, au laboratoire, dans le cas du nickel, où  $E_M$  croît lorsque la proportion de carbone augmente (19).

$E_m$  évolue en sens contraire de  $E_M$  et d'une manière moins prononcée: 1 105 mV pour 0,025 % de carbone et 1 138 mV pour 0,165 %. De plus, les variations de  $E_m$  sont d'autant plus fortes que les teneurs en carbone sont importantes; le contraire se produit pour  $E_M$  qui varie bien plus nettement entre 0,025 % et 0,030 % qu'entre 0,100 % et 0,165 %. Ce fait est identique à ce qui a été observé dans le cas du nickel (19). Il s'ensuit donc que  $\Delta E = E_m - E_M$  augmente d'une manière continue.

TABLEAU XII

Teneur en carbone	$E_M$	$E_m$	$\Delta E = E_m - E_M$ mV	$J_M$ $\mu A/cm^2$	$J_m$ $\mu A/cm^2$	$\Delta J$ $\mu A/cm^2$
	$E_{mV}/SO_4H_2$					
0,025 %	1013 ± 3	1105 ± 3	92 ± 6	18480 ± 1280	16030 ± 1070	2450 ± 250
0,030 %	986 ± 3	1104 ± 3	118 ± 6	21480 ± 2860	14370 ± 1590	7320 ± 1080
0,069 %	968 ± 2	1109 ± 1	141 ± 3	25780 ± 330	13080 ± 480	12700 ± 400
0,100 %	951 ± 6	1114 ± 4	163 ± 10	35460 ± 2360	12060 ± 1850	23450 ± 2250
0,165 %	935 ± 6	1138 ± 10	203 ± 16	50060 ± 3960	9580 ± 670	40480 ± 4440

Enfin,  $J_M$  croît uniformément avec la proportion de carbone, et, comme  $J_m$  décroît,  $\Delta J = -J_M - J_m$  augmente.

La mesure exacte de  $E_M$  et de  $E_m$  nécessiterait, nous l'avons vu (69), la connaissance de la tension d'origine ohmique,  $E_\Omega$ , qui dépend du courant et croît avec celui-ci. Dans le cas de  $E_M$ , cette correction augmente donc quand  $E_M$  diminue et rend moins sensible cette diminution: d'autre part, la valeur de  $E_\Omega$  ne doit pas varier beaucoup et reste vraisemblablement inférieure à 40 mV. Quant à  $E_m$ , les courants du minimum sont trop faibles pour que  $E_\Omega$  puisse être supérieur à 10 mV environ, et, en outre, cette correction décroît lorsque  $E_m$  augmente. Si les lois précises de variation de  $E_M$  et  $E_m$  ne sont pas connues exactement, les résultats ci-dessus constituent cependant des approximations suffisantes qui indiquent bien l'allure du phénomène. De plus, la reproductibilité des résultats est correcte et il semble donc, à partir de ces résultats, que la mesure de  $E_M$  et  $\Delta J$  puisse être utilisée pour évaluer la quantité de carbone en solution solide. La précision serait d'autant meilleure que les teneurs seraient plus faibles, comme le montre le calcul des coefficients  $\frac{\Delta E_M}{\Delta C \%}$  et  $\frac{\Delta (\Delta J)}{\Delta C \%}$  qui caractérisent la sensibilité: les valeurs sont rassemblées dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

C %	$\Delta C$ %	$\Delta E_M$ mV	$\frac{\Delta E_M}{\Delta C \%}$	$\Delta (\Delta J)$ $\mu A/cm^2$	$\frac{\Delta (\Delta J)}{\Delta C \%}$
0,025 } 0,030 }	0,005	27	5 400	4 870	$964 \times 10^3$
0,030 } 0,069 }	0,039	18	461	5 380	$138 \times 10^3$
0,069 } 0,100 }	0,031	17	548	10 750	$347 \times 10^3$
0,100 } 0,165 }	0,065	16	246	17 030	$262 \times 10^3$

$E_M$  pourrait néanmoins être un critère plus sûr que  $\Delta J$ : il dépend en effet beaucoup moins de l'état de surface que la différence  $J_M - J_m$  qui s'exprime en densité de courant et qui nécessite donc, pour être calculée correctement, l'évaluation de la surface réelle avec une précision suffisante.

L'évolution de la passivité secondaire avec la quantité de carbone en solution solide est maintenant assez bien précisée pour que l'on envisage d'utiliser ce phénomène à l'étude de l'influence des traitements thermiques.

**B) Etude de l'influence de la durée de maintien à 700°C sur la passivité secondaire des aciers inoxydables non stabilisés au titane.**

Pour suivre l'effet de la précipitation des carbures de chrome, nous avons tracé les courbes  $J = f(E)$  de divers échantillons à teneurs variables en carbone, qui, après hypertrempe à 1 150°C ou 1 200°C et refroidissement brusque à l'eau, avaient été maintenus à 700°C, pendant un temps allant de 30 minutes à 72 heures.

Dans tous les cas, nous avons observé la diminution de  $\Delta J$ , conformément aux résultats déjà cités (25). Mais, en outre, nous avons observé le déplacement de  $E_M$  vers des valeurs plus positives; par contre, l'évolution de  $E_m$  est peu marquée (26). Notons que, dans ce cas, la correction de tension ohmique n'intervient guère, car les courants restent, dans tous les cas, du même ordre de grandeur (69).

Toutes ces variations sont bien analogues à celles observées dans le cas d'une diminution de la quantité de carbone en solution solide.

Comme exemple, nous donnons, dans le tableau XIV, les chiffres relevés avec l'acier contenant 0,069 % de carbone. Dans cette série d'essais, la température de l'hypertrempe préalable a été fixée à 1 200°C, de manière à être assuré de mettre en solution la totalité du carbone. D'ailleurs d'autres échantillons, traités à 1 150°C, nous ont donnés des résultats très voisins, comme on peut le constater sur l'éprouvette simplement hypertrempée (tableaux XI et XII).

L'influence du traitement à 700°C est nette, surtout à partir d'un maintien de 8 heures. Jusqu'à 2 heures environ, les valeurs de  $E_M$ ,  $E_m$ ,  $J_M$  et  $J_m$  ne varient guère, mais au-dessus de 8 heures, elles se modifient fortement.

TABLEAU XIV

Influence de la durée de maintien à 700°C sur la passivité secondaire de l'acier Cr 18 %, Ni 12 %, C 0,069 % après un chauffage à 1 200°C pendant 1 heure suivi d'un refroidissement à l'eau.

Durée maintien 700°C	$E_M$	$E_m$	$\Delta E =$ $E_m - E_M$ mV	$J_M$ $\mu A/cm^2$	$J_m$ $\mu A/cm^2$	$\Delta J$ $\mu A/cm^2$
	$E_{mV}/SO_4Hg_2$					
Echantil. hypertr.	970 ± 3	1107 ± 4	137 ± 7	24030 ± 1030	11940 ± 1030	12080 ± 380
2 h	974 ± 2	1107 ± 6	133 ± 8	23770 ± 1320	12160 ± 840	11610 ± 570
8 h	979 ± 3	1105 ± 4	126 ± 7	22380 ± 1920	12970 ± 1890	9540 ± 640
24 h	986 ± 1	1100 ± 1	114 ± 2	23640 ± 1020	16180 ± 1020	7460 ± 80
72 h	1066 ± 9	1091 ± 8	75 ± 17	24170 ± 5460	21010 ± 3790	3160 ± 840

Des résultats très analogues ont été notés avec les autres aciers. En général, il semble que la mesure de  $E_M$  fournisse des chiffres plus reproductibles que celle de  $\Delta J$ , et permette ainsi d'améliorer la sensibilité. Ceci pourrait être attribué, nous l'avons vu, à la détérioration de la surface, surtout dans le cas d'un acier sensibilisé.

En utilisant la relation trouvée entre la teneur en carbone et la passivité secondaire d'échantillons hypereffortés où la totalité du carbone est en solution solide, on pourrait admettre que le maintien de 24 heures laisse en solution seulement 0,030 % de carbone, et moins de 0,025 % si la durée est de 72 heures. De telles conclusions devraient cependant être vérifiées, car nous avons vu que les précipitations de carbures de chrome s'accompagnent de phénomènes complexes qui peuvent avoir une action notable sur la passivité secondaire, en particulier des variations locales de teneurs en chrome et en nickel le long des joints de grains (83).

Avec l'acier contenant 0,025 % de carbone, la passivité secondaire évolue, pour les mêmes traitements de sensibilisation, d'une manière un peu plus prononcée, puisque  $E_M$  passe de 1 013 mV pour l'échantillon hyperefforté, à 1 040 mV pour le maintien de 24 heures, soit une différence de 27 millivolts alors que l'acier à 0,069 % laisse apparaître une différence de 16 millivolts seulement entre les mêmes traitements thermiques.

Ceci s'accorde bien avec nos premières constatations: la variation de  $E_{st}$  est d'autant plus forte que les teneurs en carbone sont plus faibles.

Par contre,  $\Delta J$  varie moins pour l'acier à 0,025 % de carbone que pour l'acier à 0,069 %. Dans le premier cas,  $\Delta J$  diminue de 2 450 à 600 microampères par centimètre carré, soit un écart de 1 850 microampères par centimètre carré; dans le second cas,  $\Delta J$  passe de 12 080 à 7 460 microampères par centimètre carré, c'est-à-dire une différence de 4 620 microampères par centimètre carré. Cette constatation rejoint aussi l'observation faite sur des aciers hypere trempés: les variations de  $\Delta J$  sont d'autant plus fortes que les teneurs en carbone sont plus élevées.

A la suite de l'étude des courbes  $J = f(E)$ , nous avons examiné au microscope l'évolution des échantillons au cours même de l'électrolyse, afin de préciser, dans la mesure du possible, le mécanisme de l'attaque.

Pour cela, nous avons suivi l'évolution d'échantillons hypere trempés et sensibilisés, portés à des tensions s'échelonnant entre 600 mV et 1 200 mV. Une attaque intergranulaire apparaît dans les deux cas, surtout au-dessous de 800 mV, ainsi que nous l'avons déjà observé pour d'autres aciers: vers 600 mV, les joints de grains sont mis en évidence de la même manière, à peu près, et sont toujours lumineux en lumière polarisée.

Par contre, au-dessus de 800 mV à 900 mV, une différence nette peut être observée: si les joints de grains continuent à être visibles, ils sont lumineux en lumière polarisée dans le cas d'un métal maintenu à 700°C, alors qu'avec une simple hypere trempée ils ne présentent pas cet aspect. Dans ce dernier cas, seules sont éclairées les piqûres dues à l'attaque anodique, qui sont d'ailleurs distribuées au hasard.

Les micrographies de la planche IV (1) donnent un exemple de ce que nous avons observé. La première (fig. 34) concerne l'acier à 18 % de chrome, 12 % de nickel et 0,069 % de carbone, chauffé à 1 200°C puis refroidi à l'eau. Pour la deuxième (fig. 35), un revenu de 5 minutes à 700°C avait suivi cette hypere trempée. Portés à 900 mV, les deux échantillons subissent une très forte attaque, mais, observés en lumière polarisée, ils laissent apercevoir de nettes

différences d'aspect: les limites de grains sont en général beaucoup moins éclairées dans le premier cas que dans le second, où elles apparaissent très lumineuses. Cette différence subsiste même au minimum de la passivité secondaire lorsque l'oxygène commence à se dégager, vers 1 140 mV. A ces tensions apparaît, dans les deux cas, la couche biréfringente déjà signalée.

L'aspect ne paraît pas varier beaucoup si le maintien à 700°C est prolongé jusqu'à 8 heures; notons seulement que les joints de macles commencent à être lumineux [fig. 36 de la planche IV (1)]. Par contre, pour une durée de 72 heures, il semble que les limites de grains, toujours éclairées, prennent un aspect un peu plus poinçonné, comme le montre la figure 37 de la planche IV (2).

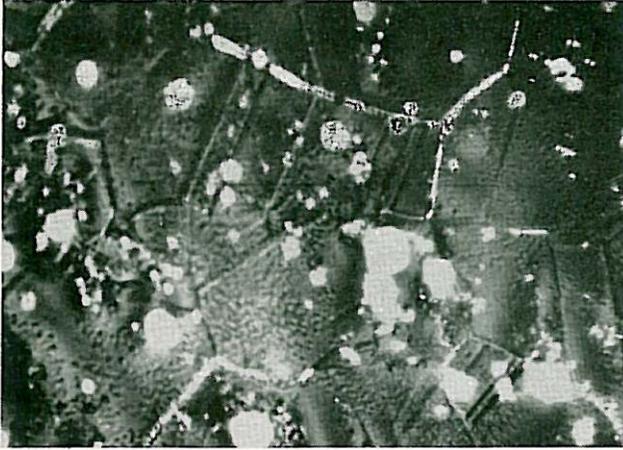
Ces observations concordent bien avec celles faites, au laboratoire, par I. Epelboin, M. Froment et Ph. Morel (14).

L'aspect particulier, dû à l'attaque anodique au-dessus de 800 mV à 900 mV, paraît donc bien spécifique de la sensibilité des joints de grains.

A partir des résultats de R. Stickler et A. Vinckier (86), on peut penser que, dans des conditions convenables d'oxydo-réduction, les particules de carbures de chrome, ou les zones adjacentes, sont attaquées sélectivement. L'aspect particulier observé avec les revenus de longue durée serait peut-être alors à relier à la coalescence des précipités de carbures de chrome, mise en évidence par G. Henry, J. Voeltzel, J. Plateau et G. Crussard (83). La difficulté qui se présente, si l'on admet ces hypothèses, est alors d'expliquer l'attaque intergranulaire constatée, dans tous les cas, vers 500 mV-600 mV, sans qu'il soit possible de bien distinguer les échantillons sensibilisés ou non.

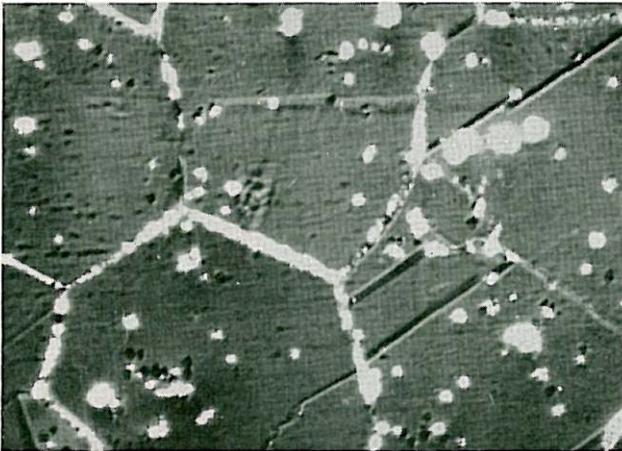
A ce sujet, l'étude de l'influence du silicium, que nous aborderons en détail plus loin, peut nous donner quelques renseignements. En effet, nous le verrons, ce dernier élément semble jouer un rôle important dans l'attaque intergranulaire que subissent normalement les aciers hypereutectés et qui s'atténue beaucoup pour les teneurs en silicium très faibles ou suffisamment fortes, inférieures à 0,1 % ou supérieures à 2 %. Nous avons alors complété notre étude en utilisant un acier contenant 17,5 % de chrome, 12,5 % de nickel, 0,200 % de carbone avec seulement 0,09 % de silicium, d'abord à l'état hypereutecté puis sensibilisé par un chauffage de deux heures à 700°C.

**PLANCHE IV (1)**



Acier Cr 18 %, Ni 12 %, C 0,069 %, 1 200°C 1 heure.  
Refroidissement eau, 5 minutes à 900 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 34.**



Acier Cr 18 %, Ni 12 %, C 0,069 %, 1 200°C 1 heure.  
Refroidissement eau, + 700°C 5 minutes, 5 minutes à 900 mV.  
Lumière polarisée.

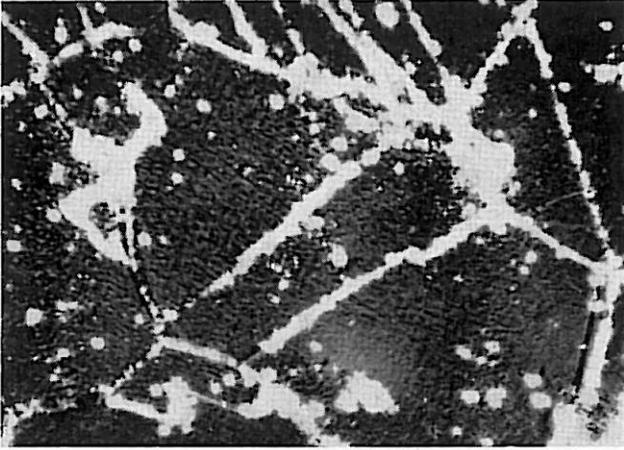
**Fig. 35.**



Acier Cr 18 %, Ni 12 %, C 0,069 %, 1 200°C 1 heure.  
Refroidissement eau, + 700°C 8 heures, 5 minutes à 900 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 36.**

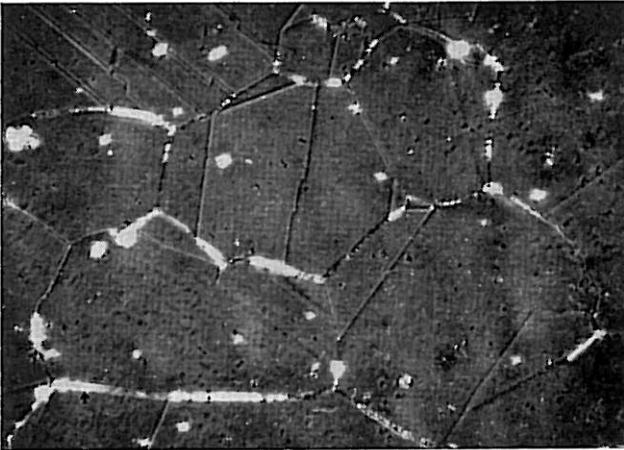
× 200.  
Agrandi 2 fois



**PLANCHE IV (2)**

Acier Cr 18 %, Ni 12 %,  
C 0,069 %.  
1 200°C 1 heure.  
Refroidissement eau,  
+ 700°C 72 heures,  
5 minutes à 900 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 37.**



Acier Cr 17 %, Ni 12 %,  
C 0,2 %, Si 0,09 %.  
1 150°C 1 heure.  
Refroidissement eau,  
10 minutes à 650 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 38.**



Acier Cr 17 %, Ni 12 %,  
C 0,2 %, Si 0,09 %.  
1 150°C 1 heure.  
Refroidissement eau,  
+ 700°C 2 heures,  
10 minutes à 650 mV.  
Lumière polarisée.

**Fig. 39.**

× 200.  
Agrandi 2 fois.

Sur les deux échantillons examinés en lumière polarisée pendant un maintien à 650 mV, de nettes différences apparaissent, cette fois, comme on peut le voir sur les figures 38 et 39 de la planche IV (2). Les joints de grains, peu lumineux sur l'acier hypertrempé, le deviennent fortement dans le cas du métal sensibilisé (fig. 39).

D'autre part, un alliage à 16,6 % de chrome, 14,7 % de nickel, 0,038 % de carbone et 5,35 % de silicium ne subit pas d'attaque intergranulaire à l'état hypertrempé. Par contre, après un traitement de 30 minutes à 1 heure à 700°C, les joints de grains sont nettement lumineux en lumière polarisée à partir de 600 mV environ.

Ces deux aciers, l'un à faible teneur en silicium, l'autre à forte teneur, nous permettent donc de séparer l'attaque intergranulaire liée aux précipitations de carbures de chrome de celle qui se manifeste normalement dans le domaine transpassif sur le métal correctement hypertrempé. La présence de carbures de chrome vient accélérer le processus de dissolution, comme le montraient déjà les courbes des figures 12 et 13 (chapitre III). Mais, alors que la dissolution intergranulaire des aciers hypertrempés perd beaucoup de son importance au-dessus de 800 mV environ, l'effet d'accélération de l'attaque dû aux carbures persiste dans toute l'étendue du domaine transpassif. Ainsi, au laboratoire, il a pu être observé (72) que la dissolution d'un acier sensibilisé laisse déceler, dans la région de la transpassivité et de la passivité secondaire, l'attaque d'une phase riche en chrome qui se comporte à peu près comme du chrome pur. En effet, la superposition des courbes de deux échantillons, l'un sensibilisé et l'autre hypertrempé, permet d'obtenir une courbe courant-tension très semblable à celle du chrome, en reportant à chaque tension la différence entre les deux courants. [Voir la figure 2 de la publication de I. Epelboin citée (72).]

En outre, l'analyse de l'électrolyte semble montrer que celui-ci contient plus de chrome, et en particulier plus de chrome hexavalent, dans le cas de l'échantillon sensibilisé. La dissolution anodique des carbures se produirait donc, semble-t-il, à une vitesse plus grande que pour le métal, à partir d'une tension voisine de 800 mV à 850 mV; ceci concorderait assez bien avec les observations faites sur l'éclairement des joints de grains. Par ailleurs, cela s'accorde également avec les conclusions tirées de l'étude de l'influence du chrome: nous avons vu que la vitesse de dissolution d'un acier est d'autant plus grande que sa teneur en chrome est plus élevée. Mais,

pour que cette comparaison soit entièrement valable, il faudrait admettre l'analogie du comportement électrochimique des alliages fer-chrome ou fer-nickel-chrome et celui d'une phase constituée de carbures de chrome  $Cr_{23}C_6$ .

**C) Etude de l'influence de la température de chauffage entre 950°C et 1 350°C sur la passivité secondaire des aciers stabilisés au titane.**

Nous avons vu plus haut que la fixation du carbone par le titane nous permettait de supprimer, ou au moins de réduire, les effets de modifications locales de structure causées par la précipitation des carbures de chrome.

Nous avons alors étudié l'influence de la température d'hyper-trempe sur les valeurs caractéristiques de la passivité secondaire lorsque cette température varie entre 950°C et 1 350°C. Les valeurs trouvées pour  $E_M$ ,  $E_m$ ,  $J_M$ ,  $J_m$  et  $\Delta J$ , pour l'acier à 0,072 % de carbone et 0,69 % de titane, sont indiquées dans le tableau XV.

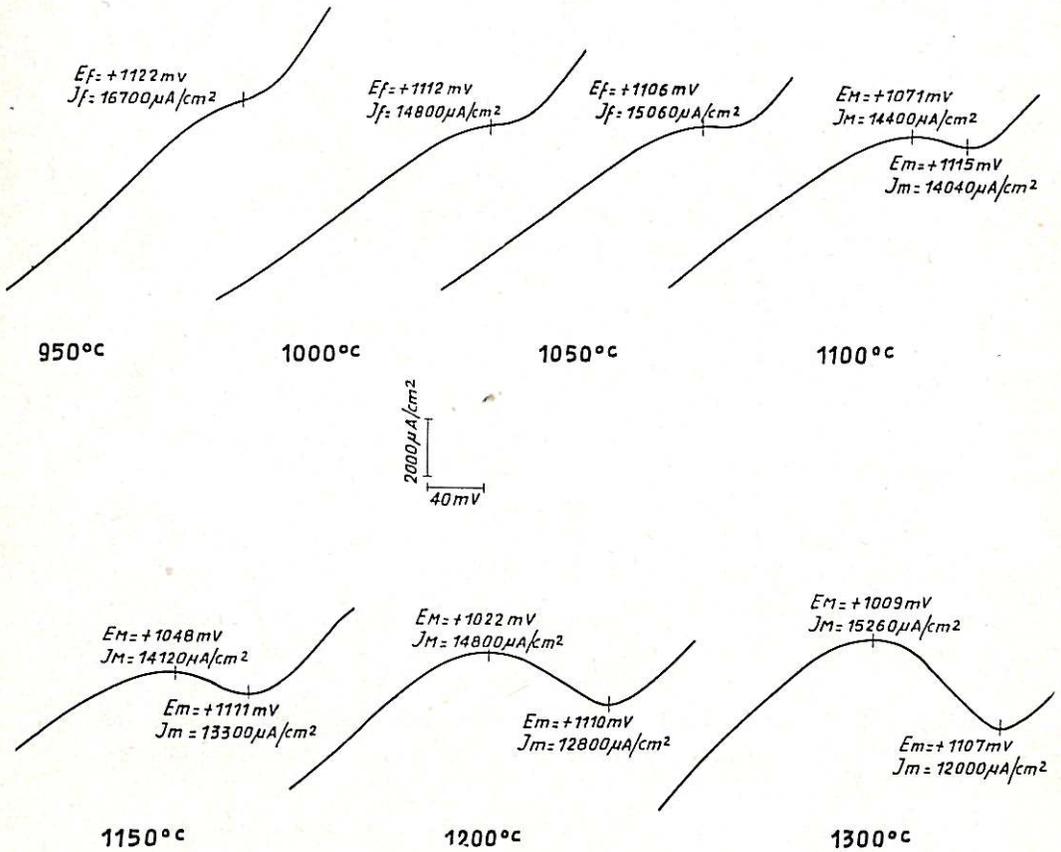
La figure 40 illustre, d'autre part, l'évolution de la passivité secondaire.

TABLEAU XV

Influence de la température de chauffage entre 950°C et 1 350°C sur la passivité secondaire de l'acier Cr 18 %, Ni 12 %, C 0,072 %, Ti 0,69 %. Les échantillons étaient maintenus 1 heure à la température étudiée, puis étaient refroidis à l'eau.

Tempér. d'hyper- trempe	$E_M$	$E_m$	$\Delta E =$ $E_m - E_M$ mV	$J_M$ $\mu A/cm^2$	$J_m$ $\mu A/cm^2$	$\Delta J$ $\mu A/cm^2$
	$E_{M,V}/SO_2/H_2$					
950°C	$E_F = 1123 \pm 5$			$J_F = 15\ 850 \pm 860$		
1 000°C	$E_F = 1114 \pm 2$			$J_F = 14\ 950 \pm 530$		
1 050°C	$E_F = 1103 \pm 9$			$J_F = 15\ 010 \pm 750$		
1 100°C	$1071 \pm 1$	$1116 \pm 2$	$45 \pm 3$	$14\ 310 \pm 570$	$13\ 950 \pm 560$	$370 \pm 70$
1 150°C	$1047 \pm 3$	$1108 \pm 4$	$61 \pm 7$	$14\ 510 \pm 930$	$13\ 610 \pm 830$	$910 \pm 130$
1 200°C	$1022 \pm 0$	$1108 \pm 2$	$76 \pm 2$	$14\ 570 \pm 230$	$12\ 510 \pm 290$	$2\ 060 \pm 120$
1 300°C	$1009 \pm 3$	$1107 \pm 1$	$98 \pm 4$	$15\ 300 \pm 70$	$12\ 040 \pm 260$	$3\ 260 \pm 260$
1 350°C	$1009 \pm 3$	$1107 \pm 2$	$98 \pm 5$	$15\ 620 \pm 820$	$12\ 190 \pm 690$	$3\ 430 \pm 350$

**INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE DE MISE EN SOLUTION, ENTRE 950°C ET 1 350°C, SUR LA FORME DES COURBES DE POLARISATION, DANS LE DOMAINE DE PASSIVITÉ SECONDAIRE, DE L'ACIER Cr 18-NI 12-C 0,072-Ti 0,69.**



Après maintien de 1 heure à la température indiquée, les échantillons ont été refroidis à l'eau.

Fig 40

Le fait saillant qui se dégage est l'absence de passivité secondaire pour les températures d'hypertrempe inférieures à 1 050°C. Dans nos conditions expérimentales, cela signifierait que la quantité de carbone dissous est inférieure à 0,020 %. Une différence apparaît pourtant entre les échantillons traités à 950°C, 1 000°C et 1 050°C: le palier occupant la place de la passivité secondaire devient de plus en plus horizontal à mesure que la température d'hypertrempe s'élève. De plus, le milieu de ce palier correspond à peu près à un

point d'inflexion dont la position  $E_F$  se déplace vers les tensions moins positives, alors que l'ordonnée de ce point (la densité de courant  $J_F$ ) ne change guère.

Enfin, pour un chauffage à 1 100°C, la passivité secondaire proprement dite apparaît et s'affirme de plus en plus nettement pour 1 150°C, 1 200°C, 1 300°C:  $E_{st}$  devient de moins en moins positif et  $\Delta J$  augmente. A 1 350°C, les chiffres sont identiques à ceux trouvés à 1 300°C. Nous pouvons négliger l'influence du terme ohmique de la tension, car les courants restent, pour tous les échantillons, du même ordre de grandeur.

Enfin, les observations microscopiques permettent de relier l'apparition de la passivité secondaire à la formation, au voisinage du minimum, d'une couche superficielle de plus en plus épaisse.

Si l'on admet que le carbone a une influence sur la passivité secondaire seulement lorsqu'il est en solution solide, les faits observés s'ordonnent facilement: dès 1 000°C, une petite quantité de carbone entre en solution; une teneur de 0,020 % environ en carbone dissous ne serait atteinte qu'à partir de la température d'hypertrempe de 1 100°C. Ceci s'accorde assez bien avec les résultats déjà publiés par J. Bourrat et J. Hochmann et obtenus au moyen d'essais de corrosion dans l'acide nitrique (84).

Un fait mérite d'être souligné: dans le cas présent, dissolution du carbure de titane dans la matrice métallique, les écarts mesurés pour  $E_{st}$ , surtout, mais aussi pour  $\Delta E$  et  $\Delta J$ , sont beaucoup plus nets que dans le cas précédent où se produisaient des précipitations de carbures de chrome, bien que la teneur en carbone soit très analogue (0,069 % et 0,072 %).

Cela peut être dû à l'absence, ou à la moindre importance, des phénomènes complexes rencontrés dans le cas de la précipitation des carbures de chrome; dans ce dernier cas, en effet, cette précipitation peut fortement modifier les régions voisines des joints de grains.

Enfin, des essais parallèles nous ont montré que si, à la suite des hypertrempe précédemment décrites, le métal est maintenu pendant deux heures à 700°C, la passivité secondaire est assez fortement atténuée. Ce fait peut s'interpréter simplement pour la précipitation de carbure de chrome qui entraîne le carbone mis en solution par la décomposition du carbure de titane (83).

Les résultats obtenus avec l'autre nuance stabilisée (C = 0,102 % et Ti = 0,87 %) ont été en tous points analogues: la

passivité secondaire apparaît également lorsque les échantillons sont hypertrempés à partir de 1 100°C. Par contre, les chiffres obtenus avec l'hypertrempe à 1 300°C et 1 350°C sont assez différents, comme le montre le tableau XVI.

TABLEAU XVI

Tempér. d'hyper- trempe	$E_M$	$E_m$	$\Delta E$	$J_M$	$J_m$	$\Delta J$
	mV			$\mu. A/cm^2$		
1 300°C	$990 \pm 1$	$1 101 \pm 2$	$111 \pm 3$	$18 200 \pm 700$	$12 700 \pm 400$	$5 400 \pm 500$
1 350°C	$985 \pm 2$	$1 105 \pm 2$	$120 \pm 4$	$19 000 \pm 300$	$12 500 \pm 600$	$6 500 \pm 700$

A partir de la loi de variation de la passivité secondaire avec la teneur en carbone, tous ces faits peuvent être expliqués par la plus grande quantité de carbone présente dans cet acier, en solution solide, ce qui aurait bien pour effet de déplacer  $E_M$  et de modifier  $\Delta J$  dans le sens observé. A 1 300°C, la totalité du carbone ne serait pas dissoute, et ne le serait qu'à partir de 1 350°C.

**D) Discussion des résultats obtenus au cours de l'étude du carbone.**

Le rôle important joué par le carbone en solution solide dans les réactions d'oxydo-réduction qui sont à l'origine de la passivité secondaire a donc pu être mis en lumière. Au laboratoire, l'hypothèse a été émise, à la suite des mesures d'énergie d'activation effectuées dans le cas du nickel, d'un effet catalytique du carbone; les mêmes résultats ont d'ailleurs été obtenus avec les aciers inoxydables (19). Cette action catalytique a été reliée, par I. Epelboin (72), aux propriétés du carbone cationique dont l'existence est généralement envisagée dans les solutions solides primaires interstitielles (94, 95). En raison des tensions anodiques élevées, ce cation pourrait pénétrer dans la double couche électrochimique et venir favoriser les réactions d'oxydation auxquelles participe l'oxygène, c'est-à-dire venir modifier la réactivité de la surface vis-à-vis de l'oxygène.

Lorsque le carbone se trouve inclus dans un carbure, phase dans laquelle il se trouve aussi, vraisemblablement, à l'état cationique selon les auteurs déjà cités, l'intensité des liaisons métal-carbone serait beaucoup plus forte que dans la solution solide primaire et pourrait en diminuer fortement l'activité. Cependant, même les car-

bures métalliques interviennent dans les réactions d'oxydo-réduction, comme l'ont montré les résultats obtenus au laboratoire (72) et comme le mettent en évidence les examens microscopiques que nous avons décrits. Ces carbures, qui contiennent beaucoup de chrome, ont un comportement très voisin de celui du chrome en ce qui concerne l'allure de la courbe courant-tension et la variation de l'énergie d'activation en fonction de la tension. Si donc la présence des carbures de chrome ne modifie pas fondamentalement les réactions d'oxydo-réduction, ils les perturbent cependant en intervenant sur l'activité du carbone et sur sa répartition, de telle manière que diminue le nombre de sites actifs où est catalysée l'action de l'oxygène.

## 5. LE SILICIUM.

En raison des similitudes existant entre les propriétés du carbone et du silicium, il a paru intéressant d'étudier ce dernier corps; nous en analyserons l'action, en suivant la méthode déjà utilisée pour les autres éléments d'alliage: l'étude d'une série d'aciers inoxydables dont les teneurs en silicium vont en croissant d'une valeur très faible à plus de 5 %. Les compositions en sont données dans le tableau XVII.

TABLEAU XVII

C	Mn	Si	Cr	Ni
0,015	≤ 0,05	≤ 0,05	16,3	14,8
0,013	0,19	0,06	15,9	13,9
0,017	0,24	0,10	15,2	14,3
0,014	0,22	0,12	15,9	14,0
0,009	0,23	0,41	16,0	14,1
0,008	0,23	0,94	16,4	13,8
0,013	0,30	1,01	15,9	13,8
0,010	0,20	1,32	16,4	13,8
0,012	0,24	1,99	16,5	13,9
0,015	0,30	2,24	15,6	14,0
0,018	0,42	2,65	16,2	14,2
0,014	0,44	3,05	16,0	14,2
0,017	0,45	3,12	15,8	13,4
0,026	0,44	3,24	15,7	13,7
0,013	0,30	3,30	16,0	14,1
0,020	0,40	4,06	16,0	14,1
0,038	0,14	5,35	16,6	14,7

Les proportions des éléments autres que le silicium sont à peu près constantes pour tous ces alliages. En particulier, une teneur en nickel de 14 % permet, en présence de 16 % de chrome, la persistance d'une structure entièrement austénitique, à l'état hyper-trempé, même avec 5 % de silicium. Le traitement thermique d'hypertrempe a consisté en un chauffage à 1 150°C suivi d'un refroidissement à l'eau.

#### A) Courbes courant-tension. — Influence du silicium sur la passivité secondaire.

Une étude préliminaire nous a d'abord permis de constater une forte augmentation de courant, dans le domaine transpassif, lorsque croît la proportion de silicium; un maximum et un minimum du courant apparaissent à partir de la teneur de 0,9 % (19). La figure 41 illustre ces résultats.

Si l'accroissement de la passivité secondaire est, dans l'ensemble, régulier, certaines anomalies se manifestent pour les aciers contenant environ 2 % de silicium. Des mesures sensibles nous ont permis de mettre en relief ces irrégularités, par la détermination des valeurs de  $E_M$ ,  $E_m$ ,  $\Delta E = E_m - E_M$ ,  $J_M$ ,  $J_m$ ,  $\Delta J = J_M - J_m$ . Les chiffres ainsi relevés sont indiqués dans le tableau XVIII.

L'examen de ce tableau confirme que l'apparition de la passivité secondaire se produit bien pour une teneur en silicium située entre 0,4 % et 0,9 %. Ensuite, une évolution assez complexe peut être observée pour  $E_M$ ,  $E_m$ ,  $J_M$  et  $J_m$ . Cette évolution est bien mise en lumière par les courbes de la figure 42 et de la figure 43, où sont reportées, en fonction de la teneur en silicium, les valeurs de  $J_M$ ,  $J_m$  et de  $\Delta J = J_M - J_m$  (fig. 42), ainsi que de  $E_M$ ,  $E_m$  et de  $\Delta E = E_m - E_M$  (fig. 43).

Nous pouvons remarquer d'importantes variations de la tension  $E_m$ , bien supérieures à celles enregistrées dans le cas du nickel ou du carbone: la surtension de l'oxygène paraît donc fortement influencée par le silicium. Pour déterminer avec précision les évolutions de  $E_M$  et  $E_m$  avec la teneur en silicium, il faudrait connaître la valeur de la tension d'origine ohmique qui peut varier notablement, en raison des différences assez importantes observées pour  $J_M$  et  $J_m$  (69).

**SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub> 2N**

Solution saturée d'air  
et agitée

Vitesse: 3000 mV/heure  
20°

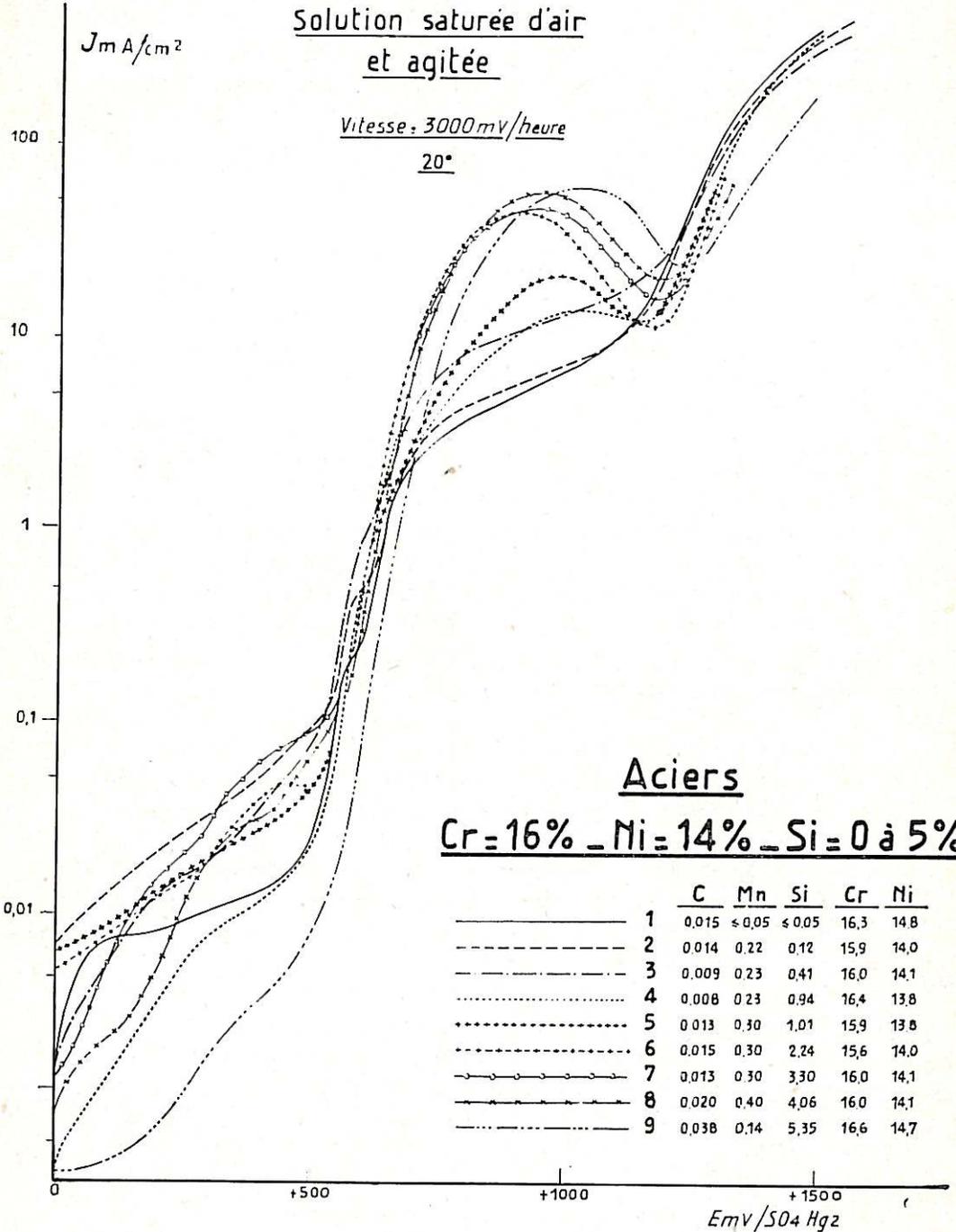


Fig. 41

Ces mesures font néanmoins ressortir l'existence de deux teneurs remarquables pour lesquelles les processus anodiques sont sensiblement modifiés: 1 % et 2 %. Ces deux valeurs sont également des valeurs limites en ce qui concerne le comportement du métal au cours de l'attaque anodique, ainsi que les observations microscopiques permettent de le constater.

TABLEAU XVIII

Teneur en carbone %	Teneur en silicium %	$E_M$	$E_m$	$\Delta E = E_m - E_M$ mV	$J_M$	$J_m$	$\Delta J = J_M - J_m$
		$E_{mV}/SO_4Hg_2$			mA/cm <sup>2</sup>		
0,015	≤ 0,05	$E_F = 820 \pm 10$			$J_F = 3,4 \pm 0,6$		
0,013	0,06	$E_F = 830 \pm 20$			$J_F = 3,4 \pm 1$		
0,017	0,10	$E_F = 840 \pm 15$			$J_F = 2,3 \pm 0,5$		
0,014	0,12	$E_F = 800 \pm 10$			$J_F = 2,8 \pm 0,1$		
0,009	0,41	$E_F = 840 \pm 13$			$J_F = 4,3 \pm 0,5$		
0,008	0,94	$968 \pm 4$	$1122 \pm 3$	$154 \pm 7$	$16,7 \pm 0,9$	$10,4 \pm 0,7$	$6,3 \pm 1,6$
0,013	1,01	$958 \pm 8$	$1127 \pm 3$	$169 \pm 11$	$14,8 \pm 4$	$8,1 \pm 3,4$	$6,7 \pm 2,5$
0,010	1,32	$903 \pm 5$	$1147 \pm 5$	$244 \pm 10$	$33,5 \pm 1,9$	$8,1 \pm 0,9$	$25,5 \pm 2,8$
0,012	1,99	$900 \pm 5$	$1157 \pm 4$	$257 \pm 9$	$45,3 \pm 2,8$	$9,4 \pm 0,6$	$36 \pm 2,3$
0,015	2,24	$890 \pm 5$	$1151 \pm 6$	$265 \pm 11$	$33,7 \pm 3$	$8,7 \pm 0,7$	$23 \pm 1$
0,018	2,65	$896 \pm 5$	$1157 \pm 5$	$261 \pm 10$	$36,2 \pm 3$	$9,5 \pm 0,5$	$26,7 \pm 2$
0,014	3,05	$912 \pm 5$	$1161 \pm 5$	$249 \pm 10$	$34,9 \pm 3$	$10,0 \pm 0,5$	$24,8 \pm 2$
0,017	3,12	$907 \pm 5$	$1157 \pm 5$	$250 \pm 10$	$37,5 \pm 3$	$10,5 \pm 0,5$	$27,0 \pm 2$
0,026	3,24	$909 \pm 5$	$1159 \pm 5$	$250 \pm 10$	$32,6 \pm 3$	$10,1 \pm 0,5$	$22,5 \pm 2$
0,013	3,30	$917 \pm 3$	$1161 \pm 3$	$244 \pm 6$	$35,6 \pm 0,9$	$11,1 \pm 0,4$	$24,5 \pm 0,6$
0,020	4,06	$940 \pm 20$	$1175 \pm 2$	$235 \pm 22$	$41 \pm 2$	$14 \pm 1,0$	$25,6 \pm 2,3$
0,038	5,35	$992 \pm 10$	$1201 \pm 5$	$209 \pm 15$	$53,4 \pm 4,5$	$19,4 \pm 1,5$	$33,9 \pm 3$

**B) Observations microscopiques. — Influence du silicium sur l'attaque intergranulaire.**

Nous avons vu les caractères assez particuliers présentés par la dissolution anodique dans le domaine transpassif: attaque intergranulaire à laquelle se superpose, à partir de 800 mV environ, une attaque générale. Le chrome et, dans une moindre mesure, le nickel accélèrent les processus; la présence de carbures de chrome a un effet très important. L'étude effectuée dans le cas des aciers à teneur variable en silicium nous a montré que ce dernier élément exerce également une action très forte, ainsi que l'avaient déjà mis en évidence les essais de dissolution à tension fixe (chapitre III, figures 10 et 11).

ACIERS Cr = 16 %, Ni = 14 %, Si = 0 à 5 %  
INFLUENCE DE LA TENEUR EN SILICIUM  
SUR LA PASSIVITÉ SECONDAIRE

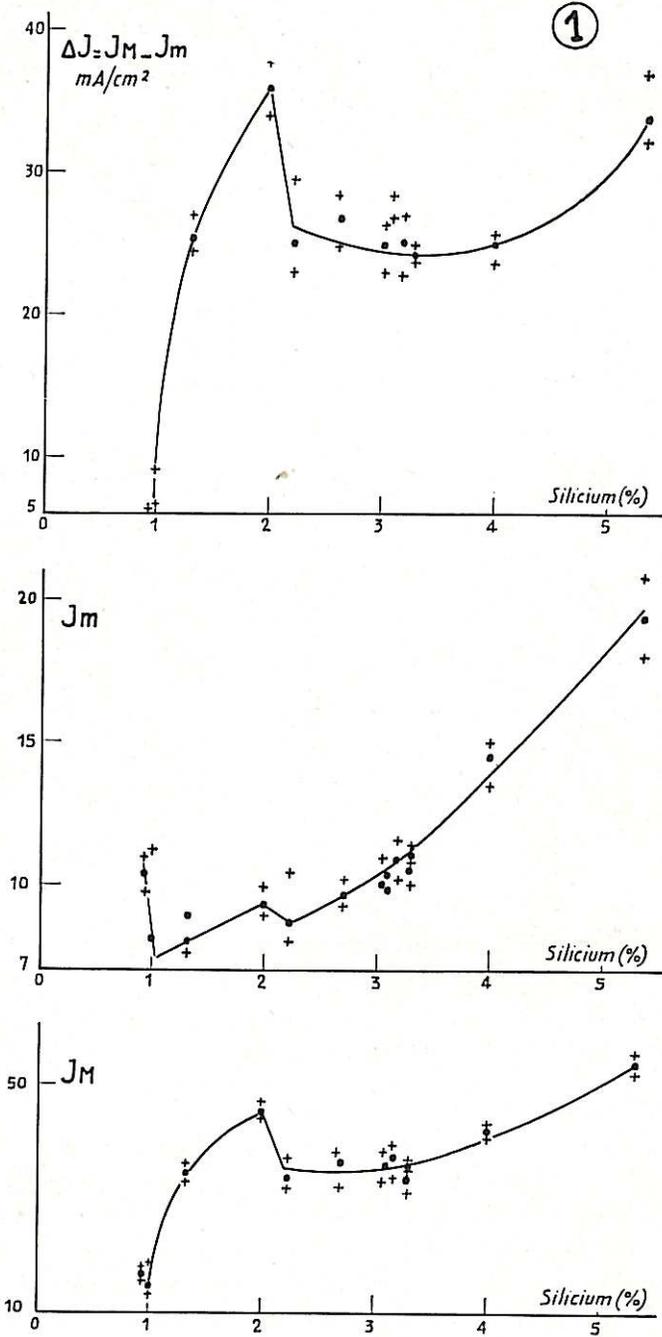


Fig. 42

ACIERS Cr = 16 %, Ni = 14 %, Si = 0 à 5 %  
INFLUENCE DE LA TENEUR EN SILICIUM  
SUR LA PASSIVITÉ SECONDAIRE

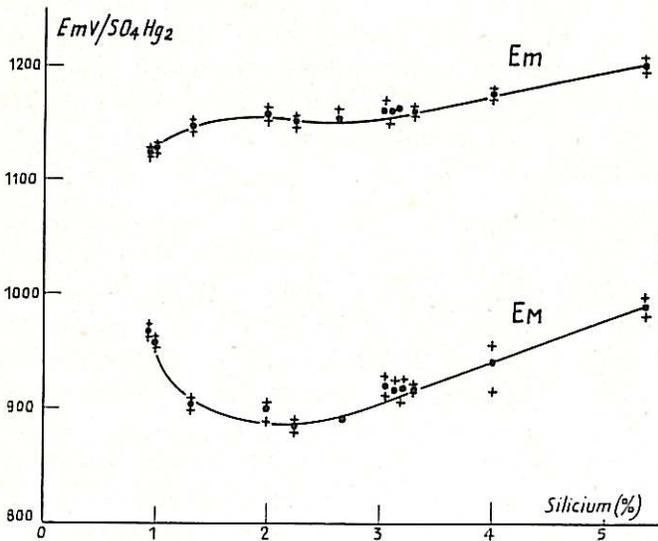
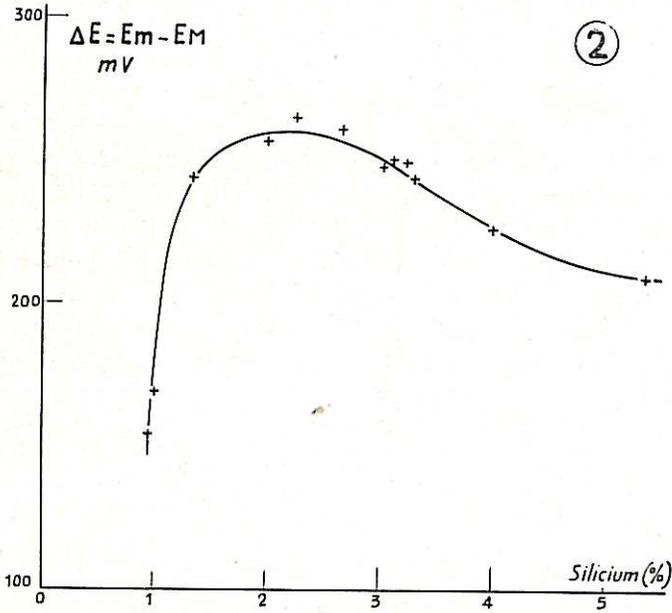


Fig. 43

En outre, l'influence de cet élément se caractérise par l'existence d'un maximum de la vitesse d'attaque intergranulaire pour des teneurs voisines de 1 %, lorsque la tension est maintenue entre 600 mV et 800 mV. Au-dessous de 1 %, les joints de grains sont beaucoup moins gravés; d'autre part, lorsque la proportion atteint et dépasse 2 %, l'attaque intergranulaire disparaît, et la dissolution devient uniforme.

L'influence du silicium sur l'attaque intergranulaire dans le domaine transpassif peut être rapprochée des modifications apportées par cet élément dans le comportement des aciers inoxydables immergés dans des solutions bouillantes d'acide nitrique contenant l'anion oxydant  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Dans ces conditions, ces alliages subissent, à l'état hypereutectique, de fortes pénétrations intercrystallines dont la cause ne peut pas être une sensibilisation par précipitation de carbures de chrome (96, 97, 98, 99). L'addition à l'acier de 3 % à 4 % de silicium permet de supprimer cet effet des solutions nitriques très oxydantes (100, 101), tout comme elle fait disparaître l'attaque électrochimique intergranulaire dans le domaine transpassif.

La similitude entre l'influence du silicium dans les deux cas est particulièrement bien mise en évidence par les examens microscopiques: une étude nous a permis d'observer les mêmes importantes différences d'aspect, selon la teneur en silicium, lorsque les échantillons subissent une dissolution anodique dans les solutions diluées d'acide sulfurique ou quand ils ont été soumis à l'action agressive de solutions bouillantes d'acide nitrique contenant de l'anhydride chromique (68).

Ainsi, les figures 44 et 45 de la planche V (1) permettent de comparer les deux types d'attaque dans le cas de l'acier contenant 0,1 % de silicium: pour l'une et l'autre, les joints de grains ne sont que faiblement gravés et la dissolution générale n'a pas trop perturbé la surface. L'observation microscopique, effectuée en lumière polarisée au cours de l'électrolyse, ne laisse pas apercevoir de joints de grains lumineux (fig. 44). En outre, l'aspect de la surface varie à peine, même lorsque l'on atteint la tension de dégagement de l'oxygène. Ces constatations confirment celles que nous avons déjà pu faire sur l'acier ne contenant que des traces de silicium [fig. 20, planche I (2)].

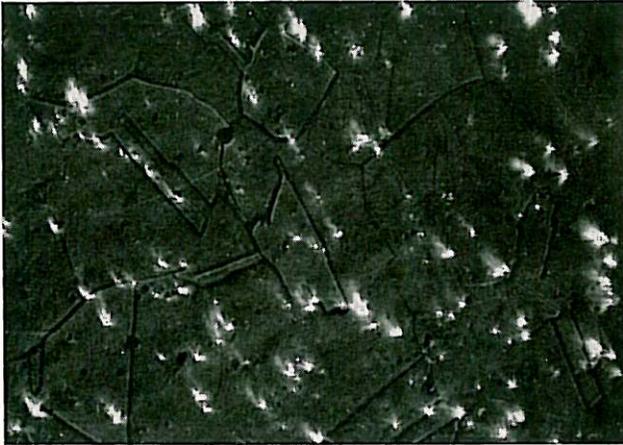
Lorsque la proportion de silicium atteint 1 %, une forte attaque intergranulaire détériore l'échantillon, aussi bien au cours d'une électrolyse à des tensions supérieures à 600 millivolts [fig. 46, planche V (2)], que pendant une immersion dans l'acide nitrique [fig. 48, planche V (2)]. Notons cependant que tous les joints ne sont pas lumineux et que l'orientation des grains paraît avoir une influence sur la vitesse de dissolution des joints qui les séparent. Si la tension est réglée aux environs de 900 millivolts, une dissolution générale se superpose à la précédente et la surface se creuse rapidement, comme cela est visible sur la figure 47 de la planche V (2). L'examen en lumière polarisée permet d'observer les joints de cristaux, cette fois très lumineux; mais, comme pour l'échantillon à 0,1 % de silicium, aucune couche biréfringente ne peut être décelée, même lorsque prennent naissance les premières bulles d'oxygène.

La sensibilité particulière des limites de grains diminue nettement pour des teneurs en silicium supérieure à 2 %, quelle que soit la méthode d'attaque employée. Cependant, aux tensions supérieures à 800 millivolts, la surface apparaît toujours creusée d'ondulations qui s'approfondissent en s'élargissant, donnant un aspect " en nid d'abeille " déjà remarquée en d'autres occasions.

Lorsque la teneur s'élève au-dessus de 3 %, la surface n'évolue que peu dans le domaine transpassif et il faut atteindre 1 000 millivolts environ pour pouvoir distinguer, faiblement d'ailleurs, les joints de grains. A ces tensions se forment également des piqûres, mais beaucoup plus lentement que dans le cas précédent, comme le montre la figure 49 de la planche V (3). De façon parallèle, l'essai de corrosion dans l'acide nitrique additionné d'anhydride chromique laisse une surface à peine gravée, même après une immersion de très longue durée [figure 50 de la planche V (3)]. Il faut néanmoins souligner la différence qui existe, dans ce dernier exemple, entre les deux types d'attaque: l'électrolyse produit une dissolution beaucoup plus rapide que la corrosion par l'acide nitrique contenant de l'anhydride chromique. Dans ce milieu, en effet, la perte en poids mesurée est de l'ordre de 0,02 milligramme par centimètre carré et par heure, alors que la vitesse de dissolution à tension contrôlée dépasse 0,1 milligramme par centimètre carré et par heure à 600 millivolts et 10 milligrammes par centimètre carré et par heure à partir de 800 millivolts (fig. 10). Une attaque de 0,01 milligramme par centimètre carré et par heure indiquerait que la solution nitrique

PLANCHE V (1)

Acier Cr 15,2-Ni 14-Si 0,1



1° Attaque potentiostatique  
 $\text{SO}_4\text{H}_2$  2 N à 20°C.

25 minutes à 700 mV.  
 $j = 1\,600 \mu\text{A}/\text{cm}^2$   
Lumière polarisée.

G : 200. Agrandi 2 fois.

Fig. 44.



2° Essai de corrosion.  
Solution  $\text{NO}_3\text{H}$  5 N +  $\text{Cr}^{6+}$

1 g/l à l'ébullition, 144 h.  
Micrographie en coupe.

G : 227.

Fig. 45.



**PLANCHE V (2)**  
**Acier**  
**Cr 16-Ni 14-Si 1,0**

1° Attaque potentiostatique  
 $\text{SO}_3\text{H}_2$  2 N à 20°C.

25 minutes à 700 mV.  
Lumière polarisée.

G : 200. Agrandi 2 fois.

**Fig. 46.**



10 minutes à 1 000 mV.  
 $j = 11\,000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

G : 200. Agrandi 2 fois.

**Fig. 47.**



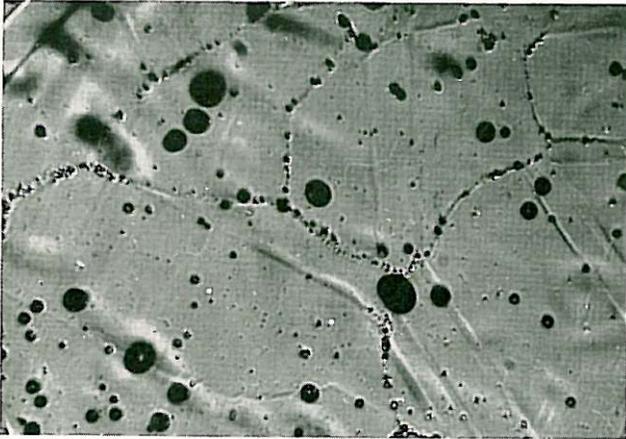
2° Essai de corrosion.  
Solution  $\text{NO}_3\text{H}$  5 N + Cr  
(VI), 1 g/l à l'ébullition,  
144 heures.

Micrographie en coupe  
G. 227

**Fig. 48.**

**PLANCHE V (3)**

**Acier Cr 16-Ni 14-Si 4**



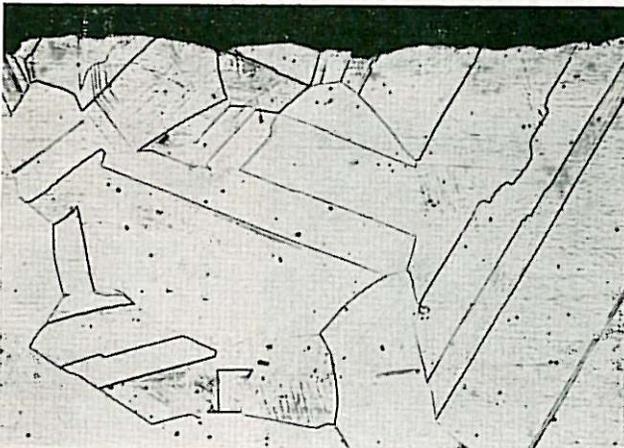
**1° Attaque potentiostatique**

$\text{SO}_3\text{H}_2$  2 N à 20°C.

10 minutes à 1 000 mV.  
 $J = 40\,000 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

G : 200. Agrandi 2 fois.

**Fig. 49.**



**2° Essai de corrosion.**

Solution  $\text{NO}_3\text{H}$  5 N +  $\text{Cr}^{6+}$   
1 g/l à l'ébullition,

80 jours.

Micrographie en coupe.  
G : 227.

**Fig. 50.**

contenant l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  impose des conditions analogues à celles déterminées par un maintien à une tension voisine de 500 millivolts.

Les observations microscopiques nous ont également permis de constater que l'introduction du silicium en teneurs supérieures à 2 % empêche la formation de couches biréfringentes au voisinage du minimum de la passivité secondaire (1 150 mV à 1 200 mV), même si la teneur en chrome augmente jusqu'à 20 %.

Une autre différence importante, vraisemblablement liée à cette absence de couches biréfringentes et au fort accroissement de  $E_m$ , se manifeste en ce qui concerne le dégagement d'oxygène entre les aciers contenant plus de 2 % de silicium et les autres: pour de faibles teneurs en silicium, il se produit un abondant dégagement d'oxygène dès que la tension dépasse de quelques millivolts celle où apparaissent les premières bulles; au contraire, avec 3 % ou 4 %, les bulles, qui prennent naissance sur les piqûres, grossissent lentement même si la tension est de quelques dizaines de millivolts supérieures à celle où débute le dégagement.

### **C) Action du silicium sur la corrosion des aciers inoxydables dans l'acide nitrique.**

Le comportement des aciers au silicium dans le domaine transpassif et leur corrosion dans les solutions très oxydantes d'acide nitrique présentent donc de grandes analogies. Cependant, la comparaison ne saurait être poussée trop loin, car la vitesse de dissolution anodique augmente d'une manière continue avec la proportion de silicium, alors que la vitesse de corrosion dans les solutions nitriques additionnées de chrome hexavalent passe par un maximum pour les teneurs voisines de 1 %, comme le montre le graphique de la figure 51 (101).

Ces variations rappellent plutôt les différences observées dans la sensibilité à l'attaque intergranulaire, et nous retrouvons les deux teneurs en silicium de 1 % et 2 %, rencontrées également à propos de l'évolution des grandeurs caractéristiques de la passivité secondaire.

Pour noter une variation de la vitesse de corrosion en fonction de la teneur en silicium semblable à celle de l'attaque anodique, il faut employer des solutions d'acide nitrique dépourvues de chrome

Influence de la teneur en silicium sur le comportement à la corrosion dans les solutions bouillantes d'acide nitrique.

**ACIERS Cr = 16 %, Ni = 14 %, Si = 0,1 à 4 %**

Moyenne sur 6 jours d'essai  
(Solutions fréquemment renouvelées)

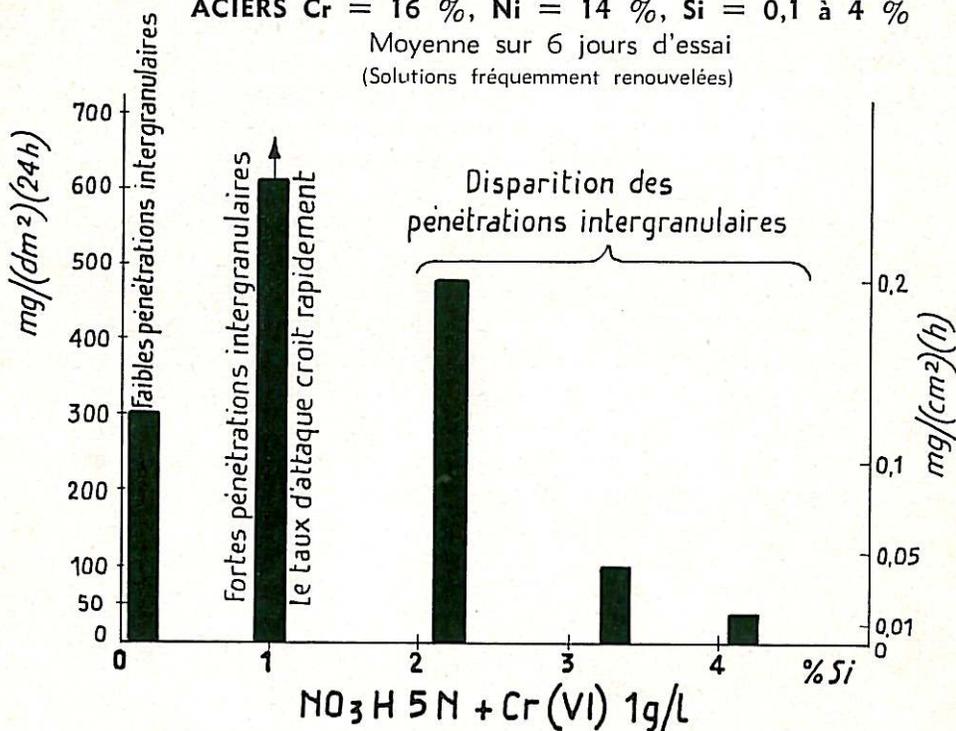


Fig. 51

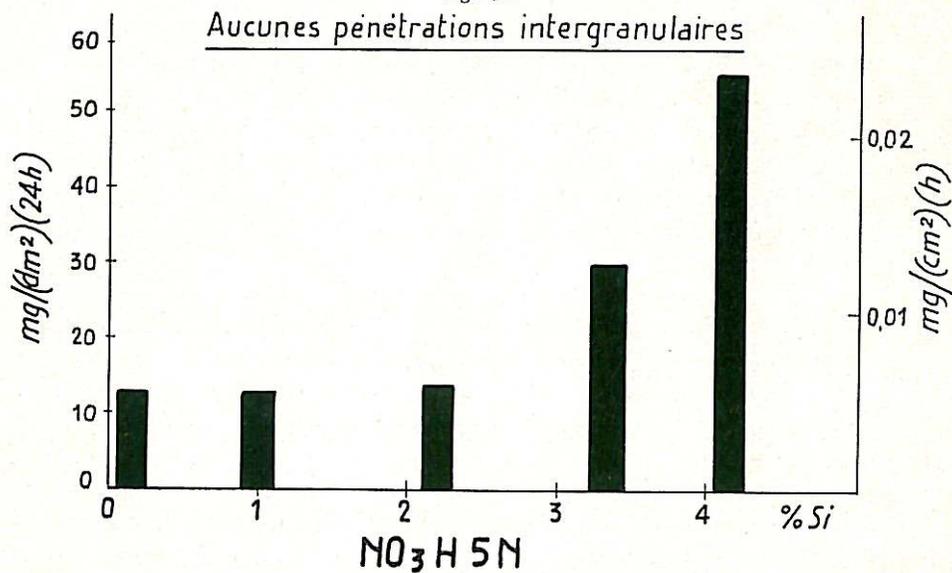
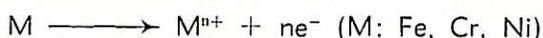


Fig. 52

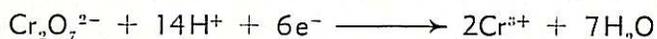
à la valence six (fig. 52). Dans ce milieu, l'attaque n'est pas intergranulaire. La présence du maximum sur le diagramme de la figure 51 est donc bien liée à la pénétration intergranulaire elle-même causée par le chrome hexavalent. Celui-ci intervient probablement surtout en accélérant la réaction partielle cathodique.

En effet si, au cours de l'électrolyse, les charges élémentaires nécessaires à l'oxydation du métal à l'état d'ion sont fournies par le courant d'électrolyse lui-même, dans le cas de la dissolution sans courant extérieur imposé, elles proviennent de réactions de réduction dites "réactions cathodiques". En première approximation, on peut négliger la réduction de l'acide nitrique, devant celle de l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , beaucoup plus rapide. Le processus global de corrosion est donc la somme des deux processus partiels (96):

1° Réaction anodique d'oxydation des atomes à l'état d'ion :



2° Réaction cathodique de réduction de l'ion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  :



La première réaction est accélérée lorsque augmente la teneur de l'acier en chrome, nickel et silicium, ainsi que l'étude électrochimique de la transpassivité nous l'a montrée.

Il semble alors naturel d'envisager une influence du silicium sur la réaction cathodique, afin d'expliquer l'inhibition de la corrosion lorsque croît la proportion de cet élément.

Pour vérifier cette hypothèse en étudiant les réactions anodique et cathodique, nous avons tracé des courbes potentiostatiques dans les solutions bouillantes d'acide nitrique cinq fois normales, en présence et en l'absence de chrome hexavalent. Pour nous rapprocher des conditions stationnaires, nous avons opéré à une vitesse lente: 0,4 volt par heure. Notons d'ailleurs que les courbes obtenues avec un montage galvanostatique sont analogues.

Nous avons alors observé, dans les deux cas, une diminution sensible des courants correspondant à la branche cathodique lorsque la proportion de silicium s'élève (fig. 53 et 54).

La figure 53 permet en effet de constater un net déplacement vers les tensions moins positives de la branche cathodique, alors que la branche anodique est peu modifiée. Ceci semblerait donc montrer une action inhibitrice sélective, due au silicium, sur la réaction cathodique. Le déplacement de la partie cathodique des courbes  $J = f(E)$  pourrait aussi être attribué à l'accélération de la réaction anodique causée par la présence du silicium dans le métal: mais cette hypothèse est à rejeter, puisque le phénomène global de corrosion, donc la dissolution anodique, est ralentie lorsque la teneur en silicium croît (fig. 51). En outre, les expériences montrent que l'anhydride chromique, rapidement réduit si la solution nitrique est au contact d'un acier à 1 % de silicium, subit seulement une très lente réduction avec un acier qui contient 4 % de cet élément.

Au contraire, dans l'acide nitrique ne contenant pas de chrome hexavalent, nous pouvons penser que le déplacement de la branche cathodique doit être surtout attribué à l'accélération de la dissolution anodique, car la figure 52 met en relief l'accroissement de la vitesse de corrosion lorsque la teneur en silicium s'élève.

Remarquons alors que la partie cathodique de la courbe de l'acier à 1 % de silicium coupe la branche anodique qui correspond à l'acier à 4 % de silicium; à la tension du point d'intersection, l'alliage à 4 % est alors le siège de la seule réaction anodique. Dans ces conditions, si l'on met en contact deux éprouvettes de ces deux alliages (1 % et 4 % de silicium), plongées dans une solution bouillante d'acide nitrique cinq fois normale contenant 2 grammes par litre d'anhydride chromique, il y a tout lieu de penser que le premier (1 %) sera protégé cathodiquement par le second (4 %).

Cette hypothèse est bien confirmée par l'expérience: avec deux plaquettes de surface égale, le taux d'attaque de l'acier à 1 % de silicium devient faible, alors que celui de l'acier à 4 % décuple presque. Ce phénomène peut être utilisé, dans la pratique, pour la protection cathodique, en milieu nitrique très oxydant, d'un acier à faible teneur en silicium, dont la mise en œuvre est parfois plus facile, dans le cas du soudage par exemple (102).

Les constatations précédentes pourraient peut-être nous aider à envisager certaines hypothèses concernant le comportement des aciers inoxydables dans les solutions d'acide nitrique contenant de l'anhydride chromique.

# NO<sub>3</sub>H 5N

à l'ébullition (105°C)

Vitesse 400 mv/h

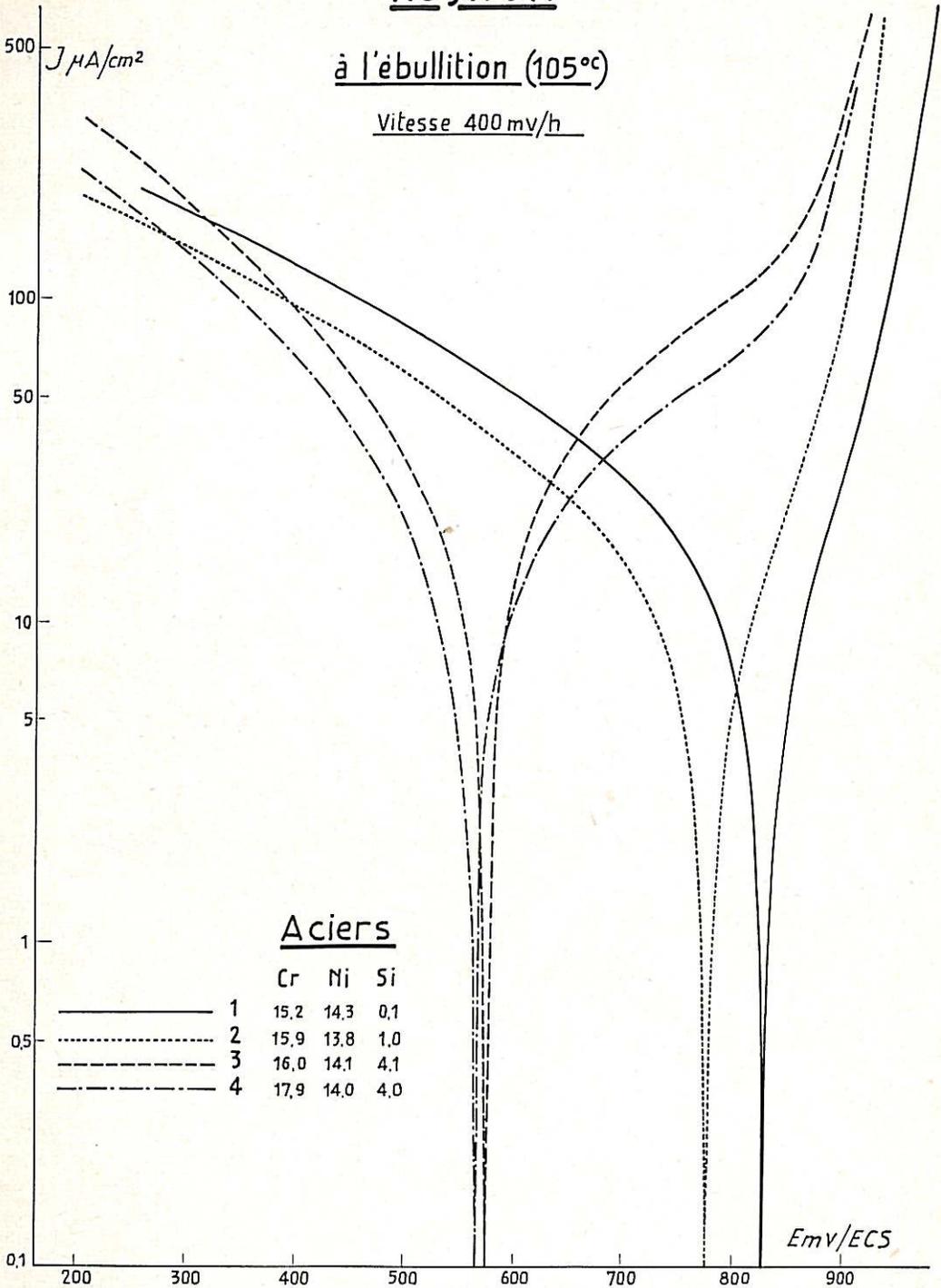


Fig. 53

NO<sub>3</sub>H 5N + Cr(VI) 1g/L

à l'ébullition (105°C)

Vitesse 400 mv/h

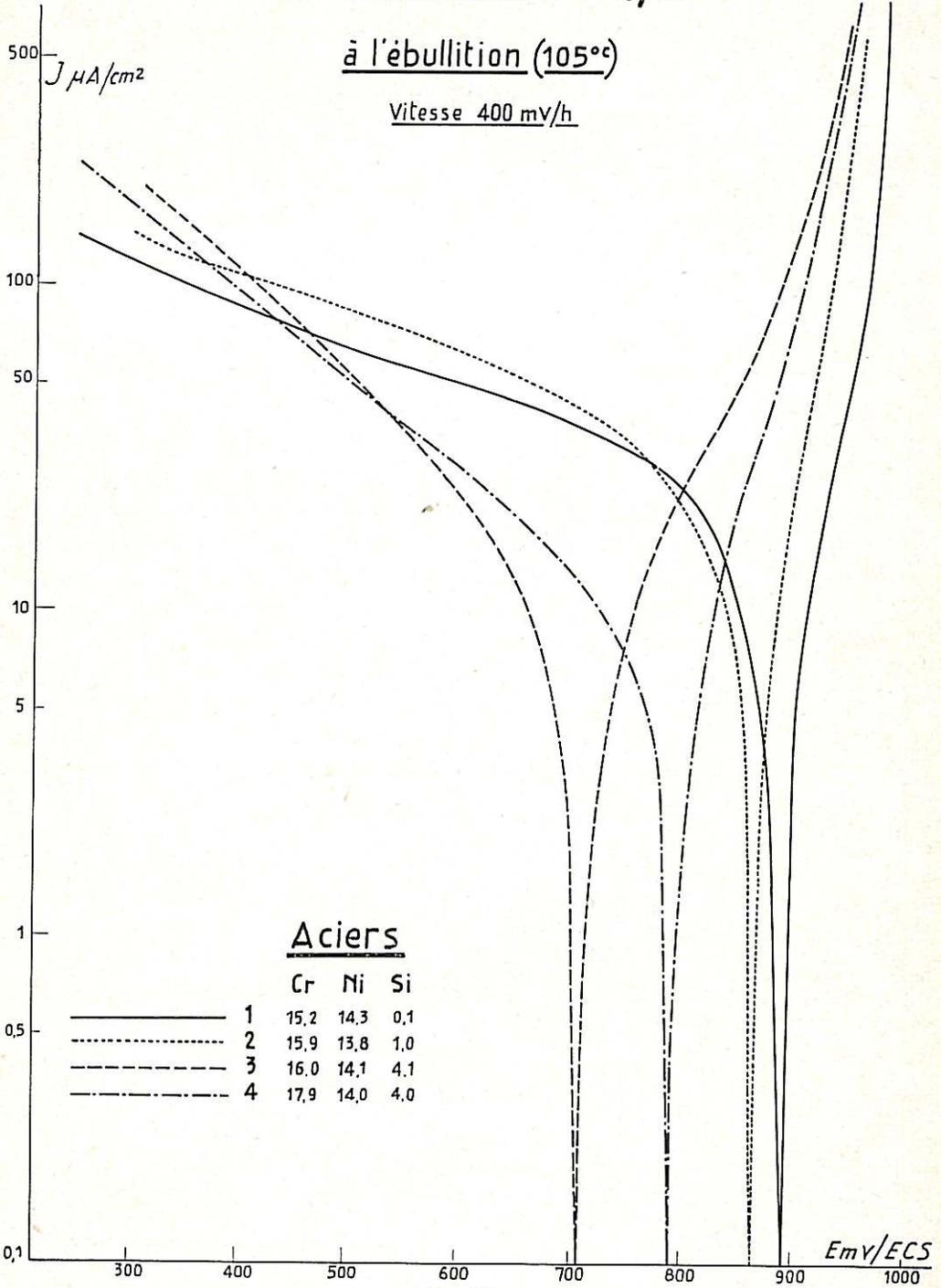


Fig. 54

En premier lieu, l'existence d'un maximum d'attaque pour 1 % de silicium pourrait être attribuée aux deux actions contraires de cet élément: lorsque la teneur de celui-ci augmente, nous avons en effet observé l'accélération de la réaction anodique de dissolution et l'inhibition de la réaction cathodique de réduction de l'anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Le premier effet serait prépondérant aux faibles teneurs, tandis que le second ne jouerait un rôle notable qu'à partir de 2 % de silicium.

Ensuite, le fait que la corrosion soit surtout intergranulaire avec 1 % de silicium, pourrait être dû à des couples électrochimiques intervenant à l'échelle du grain (96, 99, 103), sur lesquels le silicium pourrait avoir une action.

Ainsi, si l'on admet que les perturbations du réseau cristallin au voisinage du joint de grain facilitent les réactions anodiques, la présence de silicium en quantités croissantes pourrait d'abord contribuer à y accélérer la dissolution; le ralentissement de la réaction cathodique serait ensuite sensible seulement avec une proportion suffisante de silicium, voisine de 2 %.

Si l'on pouvait en outre envisager des hétérogénéités de composition, comme l'a suggéré L. Colombier (104), la ségrégation aux joints de cristaux de certains éléments d'alliage pourrait également avoir une influence accélératrice sur la réaction anodique.

#### **D) Discussion de l'action du silicium sur les propriétés électrochimiques des aciers inoxydables.**

S'il paraît actuellement prématuré de vouloir proposer une explication définitive de l'action du silicium sur le comportement dans le domaine transpassif, on peut cependant essayer de relier son influence aux modifications de la couche passive que T.-N. Rhodin a mises en évidence au cours d'études auxquelles il a déjà été fait allusion (28, 29, 30, 31).

Cet auteur a étudié, en effet, la structure physico-chimique des films superficiels isolés sur des aciers inoxydables passivés dans des milieux constitués d'acide nitrique à 5 % et de bichromate de potassium à 0,5 % à 60°C, pendant des durées variables.

Si la passivation dure environ 30 minutes, on obtient un film peu épais, 25 angströms environ, dans lequel sont constatées des différences de composition importantes avec l'acier de base: nettement moins de fer, un peu moins de chrome et beaucoup plus de silicium. L'exemple suivant, donné par T.-N. Rhodin, illustre ces écarts (28, 29):

	FER	SILICIUM	CHROME	NICKEL
Acier de base 18-8..	72,0	0,6	18,3	8,7
Film superficiel isolé	27,3	9,9	13,0	9,8
Acier de base 18-8 Si	69,8	2,7	17,0	8,6
Film superficiel isolé	30,0	19,0	14,3	8,0

En outre, ce premier genre de film contient 30 à 40 % d'eau et serait plutôt un gel. T.-N. Rhodin envisage un composé de la forme suivante :



avec n entier et voisin de 9 et  $12 M = 7 Fe + 2 Ni + 3 Cr$ .

Ce genre de recouvrement donne une excellente résistance à la corrosion.

Par contre, le deuxième type de film serait moins protecteur. Il serait de structure assez différente: au lieu d'un gel, il s'agirait de couches d'oxydes cristallisés de plus fortes épaisseurs: 300 angströms au moins. Pour en observer la formation, la passivation doit être prolongée plus de 200 minutes, ou bien un mélange à poids égal de nitrate de potassium ou de sodium à 300°C doit être utilisé, ou encore un traitement d'oxydation de 1 heure à l'air sec à 100°C.

Dans ce cas, la couche contient plus de chrome que le métal, un peu moins de nickel et, de plus, l'enrichissement en silicium est moins marqué.

L'auteur donne les exemples suivants, obtenus sur acier à 18 % de chrome et de 8 % de nickel, et environ 0,5 % de silicium :

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	NiO	SiO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
Film du 1 <sup>er</sup> type 25 angströms . . . .	29	14	8	14	35
Film du 2 <sup>e</sup> type 300 angströms . . .	40	51	3	4	22

La présence de grandes quantités de silicium dans le film superficiel donnerait à celui-ci une constitution colloïdale, grâce à la tendance des composés oxygénés de la silice de se polymériser en formant des polyacides, tels que H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O. Les propriétés particulières de ces gels en ce qui concerne la facilité d'adsorption de l'oxygène à l'état gazeux ou à l'état d'ion pourraient expliquer l'amélioration de la protection.

Dans le cas particulier qui nous préoccupe, de la passivité secondaire en relation avec la teneur en silicium d'aciers inoxydables, les conceptions de T.-N. Rhodin permettraient d'établir une liaison entre ce phénomène et la présence de silicium. En effet, la fixation de l'oxygène par les films passivants envisagés par cet auteur pourrait expliquer la forte influence de la teneur en silicium sur la position du minimum de la passivité secondaire, lui-même lié, vraisemblablement, à la surtension de l'oxygène; cela permettrait aussi de rendre compte du retard et de la lenteur du dégagement de ce gaz, même à des tensions très élevées. Cette interprétation ne serait pas sans rappeler les conceptions de M. Prazak, V. Prazak et V. Cihal (4), d'après lesquels la passivité secondaire est due à l'oxygène qui vient former les "canaux" ouverts dans le réseau cristallin par la dissolution du chrome. Le silicium pourrait intervenir dans un processus de ce genre.

La modification par le silicium des propriétés de la couche passive joue peut-être également un rôle dans la suppression de l'attaque intergranulaire anodique qui se manifeste au début de la transpassivité. Ce phénomène ne semble pas pouvoir être attribué à la présence d'une phase caractérisée, comme dans les aciers sensibilisés par chauffage entre 500°C et 900°C, où des précipitations de carbures de chrome perturbent fortement l'alliage.

Le silicium peut aussi intervenir en modifiant les propriétés des joints de grains de l'alliage lui-même, car M.-A. Streicher a

montré l'influence de cet élément dans le cas de l'attaque thermique (105). Sur des échantillons maintenus 24 heures à 1 093°C, sous vide, cet auteur a constaté d'importantes différences selon la proportion de silicium: pour une teneur de 0,5 %, les joints de grains sont profondément creusés, alors qu'avec 2,5 %, ils ne sont pas mis en évidence, des dénivellations entre certains cristaux étant parfois observés. L'action du silicium sur l'énergie des joints pourrait alors être reliée à son influence sur la tension d'attaque de ceux-ci; cette tension, au-dessus d'une teneur de 2 %, rejoindrait celle pour laquelle le centre du grain commence à être attaqué d'une manière notable.

Mais, nous l'avons vu, la dissolution intercrystalline préférentielle s'atténue au-dessus de 800 mV, l'attaque générale progressant presque aussi rapidement. Ce fait pourrait être interprété, en admettant que les facteurs de structure perdent, pour de fortes tensions anodiques, beaucoup de leur importance relative, si bien que les différences de vitesse de dissolution tendent à s'estomper.

Il est par contre plus difficile d'expliquer la rapidité très grande avec laquelle se creusent des joints lorsque la proportion de silicium est voisine de 1 %. Peut-être cet effet est-il en relation à la fois avec l'accélération de l'attaque anodique causée par cet élément et avec les propriétés particulières, que nous venons de décrire, des joints de grains, où les perturbations du réseau cristallin pourraient exagérer encore cet effet d'accélération lorsque la teneur en silicium croît de 0 à 1 %. Peut-être, aussi, une certaine ségrégation intervient-elle, qui contribue à modifier les processus anodiques de dissolution à la périphérie des cristaux.

Les résultats que nous avons présentés nous ont donc permis de mettre en évidence une influence très importante et complexe du silicium sur le comportement des aciers inoxydables dans le domaine transpassif, aussi bien en ce qui concerne la cinétique des phénomènes que les tensions auxquelles ils se produisent.

L'action du silicium apparaît, sur beaucoup de points, assez analogue à celle du carbone. Cependant, des différences apparaissent. Pour le second, la passivité secondaire, dont l'évolution est simple, se manifeste seulement si la teneur en chrome est supérieure à 17 % environ, dans des conditions potentiostatiques, alors que le silicium cause la passivité secondaire même pour 12 % de chrome. En outre, la présence du silicium empêche la formation de couches biréfringentes.

Si donc, on peut penser que le carbone a surtout pour effet de catalyser les réactions auxquelles participent le chrome et le nickel, cet effet ne représenterait qu'une partie du rôle joué par le silicium qui pourrait également intervenir directement dans les réactions d'oxydo-réduction: pour cette raison, de plus grandes quantités de silicium seraient nécessaires. Enfin, nous avons mis en évidence l'action déterminante du silicium sur la dissolution intergranulaire dans le domaine transpassif, ainsi qu'une influence parallèle sur la corrosion intergranulaire en milieu acide très oxydant.



## CONCLUSIONS

Nous avons essayé, dans ce travail, d'apporter une contribution à l'étude du comportement des aciers inoxydables dans le domaine de la transpassivité. En particulier, nous avons cherché à préciser la nature de la passivité secondaire, phénomène dont l'existence n'a été signalée que depuis peu d'années.

Pour cette étude, nous avons utilisé le tracé des courbes courant-tension en régime potentiostatique et potentiocinétique lent, les dissolutions à tension contrôlée et l'observation microscopique des échantillons au cours de cette dissolution anodique.

Des essais préliminaires, effectués avec des solutions d'acide sulfurique de différents pH, nous ont conduits à relier la passivité secondaire à des réactions d'oxydo-réduction dans lesquelles l'oxygène joue un rôle prépondérant.

Nous avons ensuite pu montrer que cette passivité secondaire correspond effectivement à une diminution de la vitesse de dissolution. En outre, il semble bien que le courant d'électrolyse soit uniquement consommé par l'attaque anodique de l'acier, sauf à partir de la tension de dégagement de l'oxygène. Enfin, l'analyse des produits dissous paraît indiquer que les constituants entrent en solution selon leurs proportions dans l'alliage. Ces constatations nous ont permis de discuter les valences probables de dissolution, pour lesquelles nous avons été conduits à envisager les valeurs suivantes: trois pour le fer, six pour le chrome et deux pour le nickel. En ce qui concerne le dernier élément, ce résultat semble exclure la possibilité d'une valence très élevée, quatre en particulier.

Ces essais ont aussi montré que, dans le domaine de la transpassivité, les courbes courant-tension, obtenues en faisant varier la tension à la vitesse de trois volts par heure, représentent bien quantitativement l'évolution de la vitesse de dissolution en fonction de la tension.

Nous avons donc pu utiliser ces conditions pour l'étude de divers aciers inoxydables, et cette étude a alors mis en lumière la très grande importance de la composition de ces aciers.

L'influence exercée par les éléments d'alliage majeurs, chrome et nickel, peut surtout être attribuée, semble-t-il, à leur action sur la vitesse de dissolution, qui croît lorsque augmentent leurs proportions dans l'acier.

Au contraire, certains éléments mineurs, dont le rayon atomique est faible, comme le carbone et le silicium, pourraient aussi jouer un rôle fondamental: ils modifient en effet fortement les tensions correspondant au maximum et au minimum de la passivité secondaire, ce qui paraît impliquer une participation à des réactions d'oxydo-réduction.

Le bore semble avoir une influence analogue, mais la structure très particulière des aciers contenant du bore ne permet pas de mettre le phénomène en évidence avec autant de clarté que pour le silicium et, surtout, le carbone.

L'action de ce dernier, particulièrement nette, pourrait être attribuée aux propriétés du carbone cationique présent, selon certains auteurs, dans les solutions solides. L'étude d'aciers contenant des quantités variables de carbone en solution solide ou précipité à l'état de carbures a en effet permis de constater des variations importantes de la réactivité de la surface vis-à-vis de l'oxygène.

L'influence du silicium, plus complexe, pourrait en outre être reliée aux modifications apportées par cet élément aux propriétés de la couche passive et à celles des joints de grains. L'évolution, avec la teneur en silicium, de la dissolution anodique intergranulaire préférentielle, rappelle celle qui est observée dans la corrosion inter-cristalline causée par l'acide nitrique additionné d'anhydride chromique: dans les deux cas, l'attaque est maximale pour 1 % et disparaît au-dessus de 2 %. L'étude de ces phénomènes a paru mettre en évidence des variations, dues au silicium, de la cinétique des processus anodique et cathodique de la corrosion dans les solutions nitriques. Ces résultats nous ont conduits à proposer l'emploi, dans ces milieux, de la protection cathodique pour empêcher la corrosion d'un acier à faible teneur en silicium, en réalisant un couple galvanique avec un autre acier contenant de fortes proportions de cet élément.



## BIBLIOGRAPHIE

---

1. L. COLOMBIER :  
Thèse, Nancy (1936).
2. G. MASING, Th. HEUMANN, K. JESPER :  
**Arch. Eisenhüttenw.**, **25**, (1954), 169.
3. V. CIHAL, M. PRAZAK :  
**Hutnicke Listy**, **12**, (1957), 236.
4. M. PRAZAK, V. PRAZAK, V. CIHAL :  
**Z. Elektrochem.**, **62**, (1958), 739.
5. Th. HEUMANN, R. SCHÜRMANN :  
**Werkst. u. Korros.**, **12**, (1961), 560.
6. Y.-M. KOLOTYRKIN :  
**Z. Elektrochem.**, **62**, (1958), 664.
7. G. OKAMOTO, N. SATO :  
**J. Electrochem. Soc. Japan**, **27**, (1959), 321.  
(Overseas Ed.), **27**, (1959), E 125.
8. G. OKAMOTO, N. SATO :  
**Transact. Jap. Inst. Met.**, **1**, (1960), 16.
9. J. OSTERWALD, M.-G. FELLER :  
**J. Electrochem. Soc.**, **107**, (1960), 473.
10. J. OSTERWALD, H.-H. UHLIG :  
**J. Electrochem. Soc.**, **108**, (1961), 515.
11. K.-J. VETTER, K. ARNOLD :  
**Z. Elektrochem.**, **64**, (1960), 244.
12. G. OKAMOTO, N. SATO :  
**J. Electrochem. Soc.**, **110**, (1963), 605.

13. E. KUNZE, K. SCHWABE :  
XIV<sup>e</sup> réunion du C.I.T.C.E., Moscou, (1963); **Corros. Sci.**, **4**, (1964), 109.
14. I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL :  
**Corr. Anticorr.**, **8**, (1960), 383.
15. I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL :  
**C. R. Acad. Sci. Fr.**, **252**, (1961), 2702.
16. I. EPELBOIN, M. FROMENT, Ph. MOREL :  
**Electrochim. Acta**, **6**, (1962), 51.
17. M. FROMENT, Ph. MOREL, I. EPELBOIN :  
**Mém. Sc. Rev. Métall.**, **59**, (1962), 225.
18. A. DESESTRET :  
**Mém. Sc. Rev. Métall.**, **59**, (1962), 553.
19. A. DESESTRET, I. EPELBOIN, M. FROMENT, M. KEDDAM, Ph. MOREL :  
**Electrochim. Acta**, **8**, (1963), 443.
20. M. FROMENT :  
Communication à la I<sup>re</sup> Journée des Aciers spéciaux, Saint-Etienne, (1962).
21. M. FROMENT :  
Thèse, Paris, (1958).  
**Corr. Anticorr.**, **6**, (1958), 412; **7**, (1959), 13, 46, 98, 134.
22. M.-C. PETIT, I. EPELBOIN :  
**Corr. Anticorr.**, **10**, (1962), 31.
23. M.-C. PETIT :  
Thèse, Paris, (1960).
24. M.-L. BOYER :  
Thèse, Paris, (1963).
25. J. VOLTZEL, G. HENRY, J. PLATEAU, C. CRUSSARD :  
**Mém. Sc. Rev. Métall.**, **60**, (1963), 789.

26. M. FROMENT, A. DESESTRET :  
**Corr. Anticorr.**, **12**, (1964), 3.
27. U.-R. EVANS :  
**Metallic Corrosion Passivity and Protection**, Arnold et C<sup>ie</sup>, Ed., Londres, 1948.  
**First International Congress on Metallic Corrosion**, Butterworths, Ed., Londres, 1962, p. 3.
28. T.-N. RHODIN :  
**Ann. N. Y. Acad. Sci.**, **38**, (1954), 855.
29. T.-N. RHODIN :  
**Anal. Chem.**, **27**, (1955), 1857.
30. T.-N. RHODIN :  
**Corrosion**, **12**, (1956), 465 t.
31. N.-A. NIELSEN, T.-N. RHODIN :  
**Z. Elektrochem.**, **62**, (1958), 707.
32. M. COHEN et collaborateurs :  
**J. Electrochem. Soc.**, **108**, (1961), 134 et 933; *ibidem*, **109**, (1962), 781;  
*ibidem*, **110**, (1963), 670.
33. Ph. BERGE :  
Thèse, Paris (1960).
34. U.-F. FRANCK, K. WEIL :  
**Z. Elektrochem.**, **56**, (1952), 814.
35. K. WEIL, K.-F. BONHOEFFER :  
**Z. Phys. Chem.**, **4**, (1955), 175.
36. U.-F. FRANCK :  
**Corr. Anticorr.**, **7**, (1959), 83.  
**Werkst. u. Korr.**, **11**, (1960), 401; *ibidem*, **14**, (1963), 367.
37. Th. HEUMANN :  
**Archiv. Eisenhüttenwes.**, **29**, (1958), 505.
38. K.-J. VETTER :  
**J. Electrochem. Soc.**, **110**, (1963), 597.

39. M.-J. PRYOR :  
**J. Electrochem. Soc.**, **106**, (1959), 557.
  
40. G.-H. CARTLEDGE :  
**J. Phys. Chem.**, **60**, (1961), 1571. — **J. Electrochem. Soc.**, **110**, (1963), 644.
  
41. H.-H. UHLIG :  
**Ann. N. Y. Acad. Sci.**, **58**, 6, (1954), 843. — **Z. Elektrochem.**, **62**, (1958), 700. — **First International Congress on Metallic Corrosion**, Butterworths, Ed., Londres, 1962, p. 36. — **Corrosion Handbook**, J. Wiley and Sons, New-York, 1951.
  
42. H.-H. UHLIG, P.-F. KING :  
**J. Electrochem. Soc.**, **106**, (1959), 1. — **J. Phys. Chem.**, **63**, (1959), 2026.
  
43. N.-D. STOLICA, H.-H. UHLIG :  
**J. Electrochem. Soc.**, **110**, (1963), 1215.
  
44. H.-H. UHLIG, P. BOND, H. FELLER :  
**J. Electrochem. Soc.**, **110**, (1963), 650.
  
45. Y.-M. KOLOTYRKIN :  
**J. Electrochem. Soc.**, **108**, (1961), 209.  
**First International Congress on Metallic Corrosion**, Butterworths, Ed., Londres, 1962.
  
46. K. SCHWABE :  
**Werkst. u. Korr.**, **15**, (1964), 70.
  
47. M. STERN :  
**J. Electrochem. Soc.**, **104**, (1957), 56; *ibidem*, 559; *ibidem*, 645.
  
48. N.-D. TOMASHOV, R.-M. ALTOVSKY, G.-P. CHERNOVA :  
**J. Electrochem. Soc.**, **108**, (1961), 113.
  
49. N.-D. TOMASHOV :  
Communication à la XIV<sup>e</sup> réunion du C.I.T.C.E., Moscou, 1963.
  
50. T.-P. HOAR, R.-D. HOLLIDAY :  
**J. Appl. Chem.**, **3**, (1953), 502.
  
51. K. SMRCEK, J. SEKERKA, J. PRUZEK, E. DERANEK, J. VORLICEK :  
**Coll. Czech. Chem. Comm.**, **24**, (1959), 452.

52. M. PRAZAK, J. SPANILY :  
**Coll. Czech. Chem. Comm.**, **26**, (1961), 2828.
53. I.-G. MURGULESCU, O. RADOVICI :  
**First International Congress on Metallic Corrosion**, Butterworths, Ed., Londres, 1962, p. 109.
54. T. ISHIKAWA, G. OKAMOTO :  
XIV<sup>e</sup> réunion du C.I.T.C.E., Moscou, 1963.
55. A. HICKLING :  
**Transac. Faraday Soc.**, **38**, (1942), 27.
56. M.-H. ROBERTS :  
**Brit. J. Appl. Phys.**, **5**, (1954), 351.
57. C. EDELEANU :  
**Nature**, **17**, (1954), 739. — **Metallurgia**, **50**, (1954), 113. — **Corr. Technology**, **2**, (1955), 204.
58. M. PRAZAK, V. PRAZAK :  
**Hutnické Listy**, **11**, (1956), 91. — **J. Iron Steel Inst.**, **189**, (1959), 360.
59. D.-A. SHOCK, J.-D. SUDBURY, O.-L. RIGGS :  
**First International Congress on Metallic Corrosion**, Butterworths, Ed., Londres, 1962, p. 363.
60. S.-J. ACELLO, N.-D. GREENE :  
**Corrosion**, **18**, (1962), 286 t.
61. W.-A. MUELLER :  
**Corrosion**, **18**, (1962), 359 t.
62. J.-F. BRADY :  
**Corrosion**, **19**, (1963), 238 t.
63. W.-P. BANK, J.-D. SUDBURY :  
**Corrosion**, **19**, (1963), 300 t.
64. F. CLERBOIS, J. MASSART :  
**Corros. Sci.**, **3**, (1962), 1 et 119.

65. W. SCHWENK :  
**Werkst. u. Korr.**, 8, (1963), 646.
66. C. CARIUS :  
**Arch. Eisenhüttenwes.**, 29, (1958), 449.
67. H. CORIOU, J. HURE, G. PLANTE :  
**Electrochim. Acta**, 5, (1961), 105.
68. A. DESESTRET :  
Communication au III<sup>e</sup> Congrès de la Fédération européenne de la Corrosion,  
Bruxelles 1963.  
**Bulletin du Cercle d'Etudes des Métaux de Saint-Étienne**, IX, (1963), 2.
69. M.-L. BOYER, M. KEDDAM, Ph. MOREL :  
**C. R. Acad. Sci. Fr.**, 259, (1964), 1409.
70. M. POURBAIX et N. DE ZOUBOV :  
**Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°**, Gauthier-Villars, Ed., Paris, 1953,  
p. 97 et 540.
71. E.-I. ANTONOVSKAIA et A.-M. SOUSKHOTINE :  
**Journal de Chimie Physique Russe**, 32, (1958), 1842.
72. I. EPELBOIN :  
**Bull. Sté Chim. Fr.**, n° 80, (1964), 437.
73. W.-A. MUELLER :  
**Corrosion**, 18, (1962), 73 t.
74. R.-F. STEINGERWALD, N.-D. GREENE :  
**J. Electrochem. Soc.**, 109, (1963), 1026.
75. R. OLIVIER :  
VI<sup>e</sup> réunion du C.I.T.C.E., Poitiers, 1954, **Comptes rendus**, Butterworths, Ed.,  
Londres, 1955, p. 314. — Thèse, Université de Layde, 1955.
76. C. EDELEANU :  
**J. Iron Steel Inst.**, 188, (1958), 122.
77. L. COLOMBIER, J. HOCHMANN, J. BOURRAT :  
**C. R. Acad. Sci. Fr.**, 245, (1957), 1135.

78. H. CORIOU, L. GRALL, C. MATHIEU, D. GRAY :  
**C. R. Acad. Sci. Fr.**, **258**, (1964), 2566.
79. J. VÆLTZEL, G. HENRY :  
**Mém. Sci. Rev. Métall.**, **61**, (1964), 123.
80. G. HENRY, A. MERCIER, J. PLATEAU, J. HOCHMANN :  
**Rev. Métall.**, **60**, (1963), 1221.
81. J. HOCHMANN, A. DESESTRET :  
**J. Iron Steel Inst.**, **188**, (1958), 354. — **Conf. Genève Energie atomique**, 1958, 15, p. 1272.
82. L. COLOMBIER, J. HOCHMANN :  
**Aciers inoxydables. Aciers réfractaires**, Dunod, Ed., Paris, 1965.
83. G. HENRY, J. VÆLTZEL, J. PLATEAU et C. CRUSSARD :  
**Mém. Scient. Rev. Métall.**, **59**, (1962), 241.
84. J. BOURRAT, J. HOCHMANN :  
**Mém. Scient. Rev. Métall.**, **59**, (1962), 863.
85. R. CASTRO, P. DEVORE, R. DEVIN :  
**Mém. Scient. Rev. Métall.**, **59**, (1962), 343.
86. R. STICKLER, A. VINCKIER :  
**Corros. Sci.**, **3**, (1963), 1.
87. V. CIHAL, M. PRAZAK :  
**Hutnické Listy**, **11**, (1956), 225. — Traduction anglaise: **Corrosion NACE**, **16**, (1960), 530 f. — **Werkst. u. Korr.**, **9**, (1958), 517.
88. C. EDELEANU :  
**J. Iron Steel Inst.**, **185**, (1957), 482.
89. C. CARIUS :  
**Métaux et Corrosion**, **6**, (1958), 389.
90. L. CLERBOIS, F. CLERBOIS, J. MASSART :  
**Electrochim. Acta**, **1**, (1959), 70.
91. H.-J. SCHÜLLER, P. SCHWAAB, W. SCHWENK :  
**Arch. Eisenhüttenwes.**, **33**, (1962), 853.

92. W. SCHWENK, H.-E. BUHLER :  
**Corr. Sci.**, 3, (1963), 145 et 261.
93. A. BÄUMEL, H.-E. BUHLER, H.-J. SCHÜLLER, P. SCHWAAB, W. SCHWENK,  
H. TERNES, H. ZITTER :  
**Corr. Sci.**, 4, (1964), 89.
94. P. PASCAL :  
**Nouveau Traité de Chimie minérale**, t. XX, p. 255.
95. I.-N. FRANTSEVITCH, O.-F. KALINOVITCH, I.-I. KOVENSKII :  
**Fiz. Metal. Metalloved**, 8, (1959), 574.
96. M.-A. STREICHER :  
**J. Electrochem. Soc.**, 106, (1959), 161.
97. A.-I. KRASSILCHTCHIKOV, L.-M. VOLTCHKOVA, J.-K. BOURTZEVA,  
V.-D. PLIASSOUNOV :  
**Dokl. Akad. Nauk. SSSR**, 125, (1959), 1285.
98. M. KURTEPOV, A.-S. GRYAZNOVA :  
**Dokl. Akad. Nauk. SSSR**, 125, (1960), 889.
99. H. CORIOU, L. GRALL, G. KURKA, G. PLANTE : C.E.N. SACLAY.  
IV<sup>e</sup> Colloque de Métallurgie, 1960.
100. H. CORIOU, A. DESESTRET, L. GRALL, J. HOCHMANN :  
**C. R. Acad. Sc. Fr.**, 254, (1962), 4467.
101. H. CORIOU, A. DESESTRET, L. GRALL, J. HOCHMANN :  
**Mém. Sci. Rev. Métall.**, 61, (1964), 177.
102. Brevet français n° PV 972 486 du 27 avril 1964.
103. J. DIX, B. BROWN :  
Symposium on Stress Corrosion Cracking, **A.S.T.M.**, Philadelphie, (1954).
104. L. COLOMBIER :  
**C. R. Acad. Sci. Fr.**, 223, (1946), 999. — **Bulletin du Cercle d'Études des Métaux de Saint-Étienne**, 4, (1946), 229. — **Métaux et Corrosion**, 25, (1950), 295.
105. M.-A. STREICHER :  
**J. Electrochem. Soc.**, 103, (1956), 375.

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté

"Quelques données actuelles sur la corrosion sous  
contrainte des aciers."

Vu et approuvé :

PARIS, le 21 Décembre 1964

*Le Doyen de la Faculté des Sciences,*

Marc ZAMANSKY

Vu  
et Permis d'imprimer :

*Le Recteur de l'Académie de Paris,*

Jean ROCHE