

Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du
DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :
Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse)

Discipline ou spécialité :
Science et Génie des Matériaux

Présentée et soutenue par :
Sabrina JOLY-MARCELIN

le : mercredi 19 décembre 2012

Titre :

ETUDE DE LA CORROSION CAVERNEUSE D'UN ACIER INOXYDABLE
MARTENSITIQUE : UTILISATION D'UNE CELLULE A COUCHE MINCE

Ecole doctorale :
Sciences de la Matière (SDM)

Unité de recherche :
CIRIMAT UMR 5085

Directeur(s) de Thèse :
Nadine PEBERE - Directrice de Recherche du CNRS (CIRIMAT, Toulouse)

Rapporteurs :
Eliane SUTTER - Professeure des Universités (LISE, Paris)
Christophe RAPIN - Professeur des Universités (IJL, Nancy)

Membre(s) du jury :
Sophie REGNIER - Responsable de Recherche (ICAM, Toulouse)
Ricardo NOGUEIRA - Professeur des Universités (LEPMI, Grenoble)
Olivier DEVOS - Maître de Conférences (I2M, Bordeaux)
Denis DELAGNES - Maître assistant, HDR (ENSTIMAC, Albi)
Olivier BRUCELLE - Responsable Recherche, Ratier-Figeac (Figeac)

A mon mari Fabrice,

A ma famille,

A mes amis.

Remerciements

Ces travaux de recherche ont été menés au Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des MATériaux à Toulouse au sein de l'équipe « SURFaces : réactivité-protection » et en collaboration avec l'Institut Catholique d'Arts et Métiers de Toulouse. Le financement de ces trois années a été assuré par les régions Auvergne, Aquitaine et Midi-Pyrénées et ainsi que par la DGCIS.

Je tiens à remercier chaleureusement ma directrice de thèse Nadine Pébère pour m'avoir fait confiance dès le premier, pour avoir mis à mon profit ses connaissances scientifiques mais aussi ses qualités humaines qui m'ont permis de mener à bien mon travail durant ces trois années. Je souhaite souligner également son encadrement de très grande qualité et lui exprime toute ma reconnaissance et gratitude.

Je remercie sincèrement Ricardo Nogueira, Professeur au LEPMI (Grenoble), pour avoir accepté de présider le Jury de ma soutenance. Je remercie au même titre Eliane Sutter, Professeure au LISE (Paris) et Christophe Rapin, Professeur à l'Institut Jean Lamour (Vandoeuvre-lès-Nancy) pour leur implication en tant que rapporteurs de ce mémoire. Enfin, mes remerciements se tournent vers Sophie Régnier, Responsable de Recherche à l'ICAM (Toulouse), Denis Delagnes, Maître assistant, HDR à l'ENSTIMAC (Albi), Olivier Devos, Maître de Conférences à l'I2M (Bordeaux) et Olivier Brucelle, porteur du projet de la société Ratier-Figeac (Figeac) pour avoir jugé mon travail en tant qu'examineurs.

Je remercie les partenaires du projet : Ratier-Figeac, Aubert & Duval, Olympus, l'Institut Carnot CIRIMAT (équipe Revêtement et Traitement de Surface », l'ICAM, et l'I2M. Je remercie plus particulièrement Jean-Baptiste Cambon (CIRIMAT, équipe RTS) et Mohamed El May (I2M), respectivement Docteur et Doctorant dans ce projet pour leur sympathie. Je souhaite bon courage à Mohamed pour la dernière ligne droite.

Je souhaite aussi remercier Marie-Christine Lafont (observations MET), Daniel Sadowski (montage de la cellule à couche mince) et Jérôme Esvan (analyses XPS) pour leur implication d'un point de vue technique et/ou scientifique dans ce travail.

J'adresse un remerciement particulier au Professeur Mark E. Orazem qui m'a accueilli trois mois au sein de son équipe (Department of Chemical Engineering) à l'Université de Floride, et qui a trouvé et pris le temps de m'aider à discuter et interpréter mes résultats. Je pense également à Jo, Sophia, Betty, Rui, Yu-Min et Gilbert pour leur sympathie, le partage de leurs cultures et de m'avoir divertie durant ce séjour.

Je remercie mes collègues de bureaux Cosmelina, Hassan et Pierre-Luc pour les bons moments et la bonne humeur. Je me tourne également vers Patricia, Sylvaine, Imane, Pierre... toute la clique du bureau 1-r1-1 pour leur soutien, les rigolades et pour les bons gâteaux!

Je remercie mes amis Karine, Thomas, Jasmine, Aurélie... Merci pour tout.

Je ne pourrais terminer sans remercier mon mari Fabrice qui m'a toujours soutenue et fait confiance, ainsi que ma famille. Merci pour ce soutien sans faille.

Merci à toutes les personnes passionnées que j'ai rencontré et côtoyé durant mon cursus scolaire et pendant la thèse qui ont été moteur dans ma vie professionnelle.

Merci infiniment.

Sommaire

<i>Introduction générale</i>	11
<i>Chapitre I : Synthèse bibliographique</i>	17
I.1. Les aciers inoxydables	19
I.1.1. Formation du film de passivité.....	20
I.1.2. Rôle des éléments d'alliage.....	23
I.1.3. Facteurs majeurs agissant sur le développement du film de passivité	24
I.1.4. Caractérisation électrochimique des films de passivité	26
I.2. La corrosion caverneuse des aciers inoxydables	29
I.2.1. Mécanismes d'amorçage de la corrosion caverneuse	29
<i>I.2.1.1. Modèle de la dissolution passive</i>	30
<i>I.2.1.2. Modèle de la chute ohmique</i>	34
<i>I.2.1.3. Modèle de la piqûre métastable</i>	38
<i>I.2.1.4. Modélisation des processus de corrosion caverneuse</i>	38
I.2.2. Montages expérimentaux utilisés pour étudier la corrosion caverneuse des aciers inoxydables.....	39
I.3. Conclusions	45
<i>Chapitre II : Méthodes de caractérisation, matériau et conditions expérimentales</i> .	47
II.1. Méthodes de caractérisation microstructurale et analyse de surface	49
II.1.1. Microscopie optique (MO)	49
II.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET).....	49
II.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	50
II.2. Méthodes électrochimiques	52
II.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert.....	52
II.2.2. Courbes de polarisation	52
II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	53
<i>II.2.3.1. Représentation des données</i>	54
<i>II.2.3.2. Circuits électriques équivalents</i>	54
<i>II.2.3.3. Modèle en loi de puissance</i>	56
II.3. Matériau	59

II.4. Conditions expérimentales	62
II.4.1. Solution électrolytique	62
II.4.2. Préparation de la surface	62
II.4.3. Electrode de référence et contre-électrode	62
II.4.4. Montage électrochimique	62
II.4.5. Cellules électrochimiques	63
II.4.5.1. Essais en plein bain	63
II.4.5.2. Essais en milieu confiné	64
Chapitre III : Comportement électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3 en plein bain	71
III.1. Caractérisation électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3	73
III.1.1. Evolution du potentiel de corrosion	73
III.1.2. Courbes de polarisation	74
III.1.3. Mesures d'impédance électrochimique	76
III.2. Analyse des films passifs par XPS	84
III.3. Analyse complémentaire des diagrammes d'impédance	87
III.3.1. Origine physique du comportement CPE	87
III.3.2. Profils de résistivités	93
III.4. Discussion	94
III.5. Conclusions	96
Chapitre IV : Comportement électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3 en milieu confiné et en situation de corrosion caverneuse	99
IV.1. Comportement de l'acier inoxydable martensitique en milieu confiné	101
IV.1.1. Mesures d'impédance électrochimique en plein bain sans rotation de l'électrode	101
IV.1.2. Mesures d'impédance électrochimique en milieu confiné	105
IV.1.2.1. Sans pré-polarisation cathodique de l'électrode de travail	105
IV.1.2.2. Avec pré-polarisation cathodique de l'électrode de travail	112
IV.1.2.3. Conclusions	114
IV.2. Comportement de l'acier inoxydable martensitique en situation de corrosion caverneuse	115

Sommaire

IV.2.1. Influence du temps d'immersion et de l'épaisseur d'électrolyte.....	118
IV.2.2. Discussion	124
IV.3. Conclusions.....	127
<i>Conclusions et perspectives</i>	<i>129</i>
<i>Références</i>	<i>135</i>
<i>Annexe : Détermination du pH de dépassivation</i>	<i>145</i>

Introduction générale

Les aciers inoxydables martensitiques sont utilisés dans l'industrie aéronautique où de hautes propriétés mécaniques sont requises. Cependant, du à leur faible teneur en chrome, ils sont relativement sensibles à la corrosion localisée, et particulièrement à la corrosion caverneuse qui se développe dans les milieux confinés. L'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 est utilisé sur certaines pièces de structure aéronautique qui présentent des géométries complexes. Celles-ci peuvent être à l'origine de zones de rétention et de confinement d'eau. Dans ces zones, l'oxygène dissous est progressivement consommé et ne peut être renouvelé par diffusion ou convection. A l'extérieur de la zone confinée, l'oxygène dissous se réduit sur toute la surface (réaction cathodique), alors que dans le milieu confiné, l'acier devient le siège de la réaction anodique. Les processus de corrosion conduisent à une modification de la composition chimique de l'électrolyte dans la crevasse avec simultanément une acidification du milieu et une augmentation de la concentration en chlorures. Ces nouvelles conditions s'auto-entretiennent et induisent localement la dépassivation de l'acier inoxydable qui conduit à un endommagement de la pièce de structure.

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet ARCAM (Amélioration de la Résistance à la Corrosion d'Aciers Martensitiques pour pièce de structure aéronautique). Un des axes du projet est d'étudier les mécanismes de corrosion de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 et, plus particulièrement, de mettre au point une méthode de caractérisation de la corrosion en milieu confiné. Ces travaux de thèse ont donc pour but d'étudier le comportement électrochimique de cet acier en solution neutre et chlorurée en plein bain et en milieu confiné y compris en situation de corrosion caverneuse.

Le mémoire s'articule autour de quatre chapitres :

Le Chapitre I présente une synthèse bibliographique des différents aspects abordés au cours de ce travail. La connaissance des propriétés du film passif de l'acier inoxydable étant essentielle, plusieurs facteurs intervenant sur la structure et/ou la composition des films passifs seront discutés dans un premier temps. Dans un second temps, les travaux expérimentaux, les modèles développés et les montages utilisés pour étudier la corrosion caverneuse des aciers inoxydables seront présentés.

Le Chapitre II est consacré à la description des différentes méthodes de caractérisation microstructurale, d'analyses de surface et électrochimiques mises en œuvre au cours de ce travail de thèse. Le montage de la cellule à couche mince utilisé pour reproduire les milieux confinés fera l'objet d'une description détaillée. La caractérisation de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 et les conditions expérimentales utilisées seront également présentées dans ce chapitre.

Les deux chapitres suivants sont consacrés au comportement électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3 en solution neutre et chlorurée (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M) en plein bain puis en milieux confinés.

Ainsi, le Chapitre III regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour l'acier inoxydable martensitique en plein bain. L'objectif est d'obtenir une meilleure connaissance du comportement électrochimique de ce matériau, en particulier du film passif, lorsqu'il est en contact avec un milieu aéré. Les résultats serviront de référence pour les essais en milieux confinés décrits au Chapitre IV. A notre connaissance, aucune étude concernant le comportement en corrosion des aciers inoxydables martensitiques n'a été reportée dans la littérature. Les résultats ont été obtenus avec une électrode à disque tournant (500 tr min⁻¹). Dans une première partie, des mesures électrochimiques (suivis du potentiel de corrosion au cours du temps, tracés des courbes de polarisation et mesures d'impédance) ont été obtenues pour différentes conditions expérimentales : milieux aéré et désaéré, pré-polarisation cathodique de l'électrode de travail. Puis, des analyses de surface par XPS ont été réalisées pour déterminer la composition chimique des films. Les diagrammes d'impédance électrochimique sont caractérisés par une dispersion en fréquence, exprimée en termes de « Constant Phase Element (CPE) » à hautes fréquences. Ce comportement sera analysé à l'aide d'un modèle en loi de puissance [Hir10b], qui permet d'obtenir des profils de résistivité dans la couche d'oxydes formée sur l'acier. Les limites de ce modèle dans le cas de cette étude seront discutées.

Le Chapitre IV regroupe les résultats des mesures électrochimiques réalisées à l'aide du montage de la cellule à couche mince [Rem07a] [Rem07b]. La première partie du chapitre est consacrée aux résultats obtenus en milieu confiné (paroi supérieure isolante et imperméable en téflon). L'effet du temps d'immersion et de l'épaisseur d'électrolyte sera étudié et les résultats obtenus seront discutés en prenant en compte ceux obtenus au

Chapitre III. Dans la deuxième partie du chapitre, la partie supérieure du montage de la cellule à couche mince est en acier X12CrNiMoV12-3, dans le but de reproduire les conditions rencontrées lors de la corrosion caverneuse. Des mesures du potentiel de corrosion et d'impédance électrochimique ont été également réalisées au cours du temps d'immersion et pour différentes épaisseurs d'électrolyte.

La présentation de tous les résultats expérimentaux est suivie d'une discussion. Des conclusions partielles sont données à la fin des différents chapitres. Enfin, les conclusions générales permettront de faire une synthèse de tous les résultats importants obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

Ce premier chapitre est un état de l'art relatif à la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables. La synthèse bibliographique s'articule autour de deux axes. Le premier est consacré à la passivité des aciers inoxydables où le rôle des éléments d'alliage et les facteurs qui influent sur le film passif seront discutés. Dans ce même axe, différentes études réalisées à l'aide de la spectrométrie d'impédance électrochimique (SIE) seront présentées. A notre connaissance, le comportement électrochimique des aciers inoxydables martensitiques n'a jamais été étudié à l'aide de la SIE. Ainsi, la discussion portera majoritairement sur des études réalisées pour des aciers inoxydables austénitiques ou ferritiques en milieux alcalins. La seconde partie du chapitre est consacrée à la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables. Les différents modèles décrivant les processus mis en jeu seront détaillés. Enfin, les montages de crevasses artificielles ainsi que les cellules à couche mince seront présentés en faisant ressortir leurs inconvénients et points forts.

I.1. Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion localisée, telle que la corrosion par piqûres ou la corrosion cavernueuse. En effet, ces types de corrosion localisée mettent en jeu des processus électrochimiques complexes qui prennent place à la surface du film de passivité, où l'amorçage est directement lié à la rupture locale du film. Une bonne connaissance préliminaire du film de passivité est donc nécessaire. Dans cette partie, des généralités concernant les aciers inoxydables seront brièvement rappelées. La formation et les caractéristiques du film passif ainsi que le rôle des éléments d'alliage qui vont conférer une plus ou moins bonne résistance à la corrosion seront ensuite présentés. La spectroscopie d'impédance électrochimique est largement utilisée pour étudier le comportement des aciers inoxydables. L'utilisation des circuits électriques équivalents pour ajuster les diagrammes d'impédance sera discutée.

Le caractère passif d'un acier inoxydable est étroitement lié aux éléments d'alliage. Un acier a la propriété d'être inoxydable lorsqu'il contient au moins 12 % en masse de chrome [Lac90] [Cun00]. Les aciers inoxydables ont la particularité de s'auto-protéger du milieu environnant par la formation spontanée d'un film de passivité à leur surface au contact de l'air ou d'un milieu aqueux. Le film passif est essentiellement composé d'oxy-hydroxydes de fer et

chrome. Les films passifs présentent des épaisseurs de l'ordre de 1 à 10 nm [Oli94] [Ols03]. Pour caractériser ces films, l'utilisation de techniques d'analyse fine est indispensable. La spectroscopie de photoélectrons (XPS), la spectroscopie Auger (AES), la spectroscopie de masse des électrons secondaires (SIMS), la diffraction des électrons de faibles énergies (LEED) et la spectroscopie optique à décharge lumineuse (GDOES) sont couramment employées pour réaliser de telles analyses. Cependant, ce sont des techniques d'analyse *ex situ*. Les précautions à prendre lors du transfert de l'échantillon dans la chambre d'analyse sont contraignantes et ne sont généralement pas prises en compte.

I.1.1. Formation du film de passivité

La résistance à la corrosion localisée d'un acier inoxydable est étroitement liée à la structure du film de passivité. Sa croissance et sa stabilité dépendent de la différence de potentiel entre le métal et l'électrolyte qui va générer un champ électrique à la surface.

Le modèle le plus couramment employé pour illustrer la formation du film de passivité est celui proposé par Okamoto [Oka73]. Dans ce modèle, schématisé sur la Figure I-1, l'eau joue un rôle important sur le processus de passivation. Les molécules d'eau proches de la surface métallique se déprotonnent et les anions OH^- et O^{2-} sont produits afin d'obtenir l'électroneutralité dans cette région. Les cations métalliques M^{n+} , essentiellement Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} (qui ont la propriété de s'oxyder facilement au contact de l'air à cause de leur affinité avec l'oxygène), s'associent avec les anions OH^- et O^{2-} pour former respectivement des hydroxydes et des oxydes. Ceci entraîne l'évolution progressive d'une structure « métal/eau liée » $\text{H}_2\text{O-M-H}_2\text{O}$ vers un hydroxyde OH-M-OH puis un oxyde O-M-O (Figure I-1). Le film passif contient une concentration importante de défauts ponctuels qui est essentielle à la migration des anions O^{2-} pour sa croissance [Cha81]. Le film passif obtenu est en structure bicouche, caractérisé par l'existence d'un champ électrique [Cha81]. Les couches sont différenciées par leur taux d'hydratation. Ainsi, la couche interne, en contact avec l'alliage, est composée d'oxydes. La couche externe, en contact avec l'électrolyte, est essentiellement composée d'hydroxydes et est la plus hydratée par la présence de molécules d'eau liée à la surface. Dans ce modèle, l'oxygène des couches d'oxydes et d'hydroxydes provient de l'eau et non pas de l'oxygène dissous.

Il existe un second modèle [Uhl79], qui cette fois, met en jeu des molécules d'oxygène dissous qui sont adsorbées à la surface du film. Les cations métalliques M^{n+} sont dissous en solution et échangent leur position avec l'oxygène. La répétition du processus conduit à la formation d'un film avec déshydratation progressive à l'interface métal/film [Cha81]. Ces deux modèles ne sont certainement pas à prendre indépendamment l'un de l'autre, mais sont à considérer comme complémentaires. Il est à souligner que ces modèles mettent en jeu des réactions se produisant à l'interface métal/film passif et non à l'interface film passif/électrolyte.

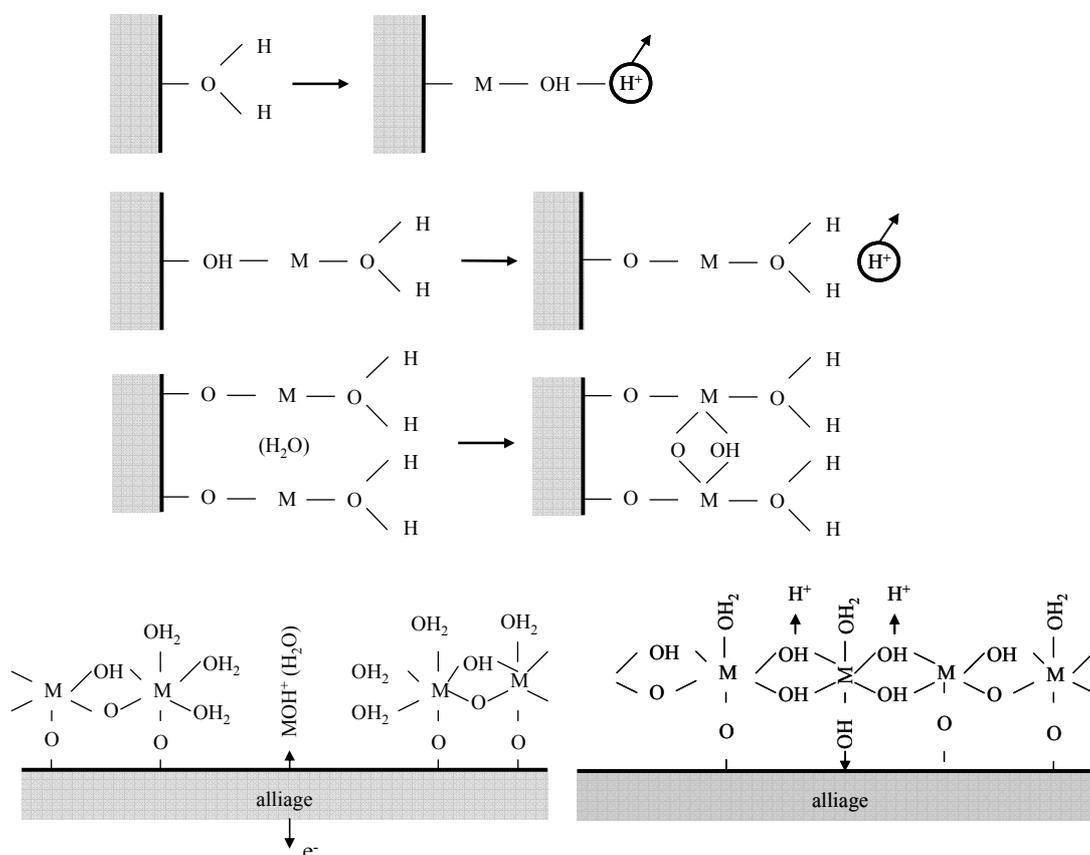


Figure I-1 : Représentation schématique de la formation du film passif d'un acier inoxydable par déprotonation de l'eau [Oka73]

Selon Sakashita et Sato [Sak77], le film passif formé sur une surface inoxydable se comporte comme un redresseur ionique bipolaire (Figure I-2). La couche interne, enrichie en chrome sous formes oxydée et hydroxydée, serait sélective anionique à cause de la réaction d'hydrolyse du chrome.

La couche externe, en contact avec l'électrolyte et enrichie en fer, serait sélective cationique par l'incorporation des anions SO_4^{2-} [Bro86] [Abr04a]. L'application d'un potentiel anodique provoquerait la réaction de déprotonation de l'eau :



Les protons H^+ diffusent vers l'électrolyte à travers la couche externe. Les cations métalliques M^{n+} ne pourraient quitter le substrat à cause du caractère de sélectivité anionique de la couche interne.

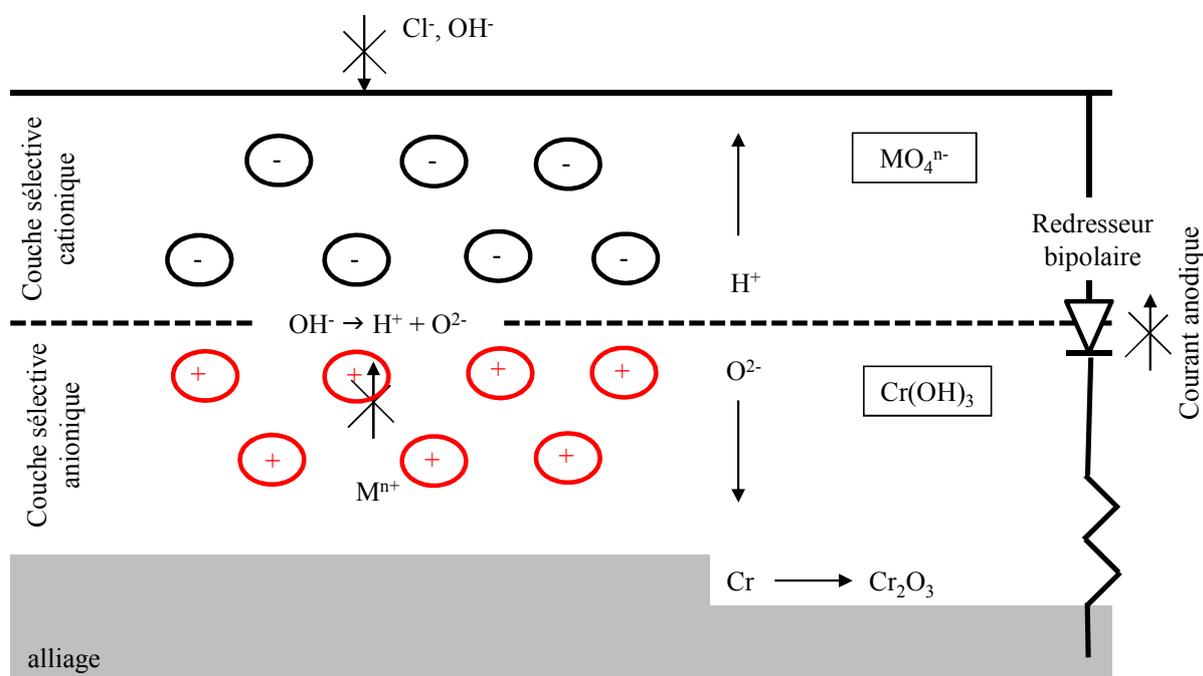


Figure I-2 : Représentation schématique du comportement bipolaire d'un film passif développé à la surface d'un acier inoxydable [Bro86]

Certaines espèces entrant en jeu dans le processus de formation du film passif peuvent modifier l'aspect de sélectivité ionique. C'est le cas des molybdates MoO_4^{2-} [Abr04b] adsorbés à l'interface film-électrolyte qui changent la sélectivité ionique du film en promouvant la formation d'oxydes de chrome (Cr_2O_3 et CrO_3) [Vig99] ou la dissolution du chrome par la formation d'espèces Fe-Cr solubles qui accélèrent l'extraction du Cr(VI) de la couche externe du film.

I.1.2. Rôle des éléments d'alliage

Bien qu'il soit connu que la couche d'oxydes d'un acier inoxydable est plus enrichie en chrome que le substrat, il subsiste des questions concernant la composition et la structure du film qui sont intimement liées à la composition chimique de l'alliage. Dans ce paragraphe, les éléments d'alliage seront discutés pour mettre en relief leur influence sur la composition du film de passivité et sur la résistance à la corrosion. Les éléments d'alliage sont répertoriés en deux catégories selon leur affinité avec l'oxygène ou les atomes métalliques du substrat [Mar94].

Les promoteurs de passivité, comme le chrome [Mar94] [Kob00], présentent une forte affinité avec l'oxygène et forment des liaisons de faibles énergies avec les atomes métalliques ce qui a pour effet de rendre la valeur du potentiel de piqûre plus anodique. Cet élément constitue essentiellement la couche interne du film de passivité sous forme oxydée Cr_2O_3 [Bro86] [Mau96] [Mau98] [Oht98] [Mon00] [Kim01], bien qu'il puisse également être présent sous forme hydratée ($\text{Cr}(\text{OH})_3$) [Mau96]. De plus, les sites occupés par les cations Fe^{3+} dans le spinelle Fe_3O_4 pourraient être partiellement substitués par Cr^{3+} [Sim90] [Abr04a] [Abr04b] [Fre10].

A l'inverse, le molybdène, par exemple, est un modérateur de dissolution [Elb92] [Mar94] [Qva98] [Kob00]. Il forme des liaisons de fortes énergies avec les atomes métalliques qui vont limiter ainsi la dissolution de l'acier. Il a été observé que sa présence dans la composition de l'acier inoxydable a des effets bénéfiques sur la résistance à la corrosion [Mes11] et provoque une augmentation de la teneur en chrome dans la partie interne du film [Mon99] [Fre10]. Une étude originale, menée sur un acier inoxydable 304 implanté par des ions Mo^+ et immergé dans une solution neutre chlorurée à 0,02 M, a montré que les molybdates présents à l'extrême surface empêchaient la pénétration des ions Cl^- [Dev94]. Ce résultat met bien en évidence le rôle bénéfique du molybdène sur la résistance à la corrosion, qui est traduit par l'élargissement du domaine passif et par la diminution du courant passif en milieu chloruré [Pol02]. Par contre, il n'aurait pas d'influence sur l'épaisseur du film [Lu86] [Fer01]. Cependant, le rôle du molybdène n'est pas encore bien compris et en particulier, s'il entre ou non dans la composition des films [Sug77] [Mon99] [Tan97] [Add08].

Le nickel est un élément gammagène. Il augmente la stabilité de la phase austénitique. Cet élément entre dans la composition du film passif à l'interface métal/oxyde [Ols03] et dans la couche externe riche en fer (film formé en milieu basique) [Hak95]. Il diminue la dissolution du chrome et du fer et a pour effet d'augmenter le potentiel de piqûre des aciers inoxydables austénitiques [Hor68]. Une étude réalisée en milieu alcalin sur trois aciers inoxydables AISI 430, AISI 304L et AISI 316L pour lesquels la teneur en nickel est différente et sur une électrode de nickel pur [Abr06] a montré que la couche d'oxydes était plus fine et plus protectrice lorsque la teneur en nickel dans le substrat augmentait.

Le vanadium et le molybdène sont des éléments alphas qui peuvent former des carbures laissant ainsi du chrome en solution solide pour former la couche passive et donc améliorer la résistance à la corrosion.

I.1.3. Facteurs majeurs agissant sur le développement du film de passivité

De nombreuses études ont été réalisées afin de caractériser les films de passivité à l'aide de techniques électrochimiques et spectroscopiques. Les caractéristiques de ces films sont fortement influencées par leurs conditions de développement et de croissance [Sch98]. Les facteurs jouant sur la formation du film de passivité sont de plusieurs natures et sont discutés ci-après.

Dans de nombreuses études, les films de passivité ont été formés après avoir polarisé l'échantillon cathodiquement. Selon les auteurs, ce traitement permet de contrôler l'état de surface et ainsi de travailler dans des conditions reproductibles (-1,4 V/ECS pendant 1 min [Abr04b] et -1,2 V/ECS pendant 600 s [Fre09]). Ce traitement de surface par voie électrochimique permet de « nettoyer » la surface des oxydes formés à l'air [Ram85]. Les oxydes de fer trivalents sont réduits pour un potentiel de -0,6 V/ECS [Leb01]. Récemment, il a été montré que le traitement par polarisation cathodique ne suffit pas à lui seul pour éliminer la couche d'oxydes alors que l'association de ce traitement avec un polissage mécanique *in vitro* le permet [Moh11].

Le Bozec *et al.* [Leb01] ont caractérisé par XPS les films passifs formés dans les mêmes conditions, mais sur des substrats différents (aciers 316L et 904L pré-polarisés à

-1,1 V/ECS pendant 10 min). Le film formé sur l'acier 316L est non stratifié et est composé d'oxydes de fer et de chrome, alors que le film formé sur l'acier 904L est homogène et est composé d'oxydes de fer et de chrome et d'une couche externe d'hydroxydes de nickel. Cependant, le nickel n'entre pas dans la composition du film lorsque ce dernier est formé sur une surface « nettoyée » par traitement chimique à l'acide nitrique.

Marconnet [Mar07] a étudié l'influence de trois états de surface de l'acier inoxydable 304L sur l'évolution du film de passivité en eau de mer synthétique par des mesures de potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion : (i) surface polie mécaniquement jusqu'à 1 μm , (ii) surface décapée chimiquement dans une solution constituée de 20 % d'acide nitrique (HNO_3) à 65 % et de 2 % d'acide fluorhydrique (HF) à 40 % et (iii) surface oxydée à l'air pendant cinq jours après polissage mécanique jusqu'à 1 μm . Les valeurs du potentiel de corrosion au moment initial de l'immersion sont différentes ce qui rend compte des différents états de surface. Dans tous les cas, la valeur du potentiel de corrosion se stabilise après 24 heures d'immersion, et ne dépend pas de l'état de surface initial. Par contre, le film formé après le traitement de décapage par HF/ HNO_3 est enrichi en oxydes et hydroxydes de chrome par rapport aux autres films. Cette différence de composition induit des différences de propriétés semi-conductrices.

La croissance et la structure des films passifs sont également affectées par la nature de l'électrolyte. Abreu *et al.* [Abr04b] ont caractérisé des surfaces passivées obtenues sur l'acier inoxydable AISI 316L dans une solution de NaOH à 0,1 M aérée et désaérée à l'argon. L'observation au microscope électronique à balayage a révélé que la surface est inhomogène lorsque le film passif est formé dans le milieu désaéré contrairement à celui obtenu en milieu aéré. Des analyses XPS ont également été réalisées sur les deux échantillons. Des profils de concentration ont été obtenus et ont montré des différences de composition entre les deux films : absence de Ni^{2+} dans le film lorsqu'il est formé en solution aérée et augmentation du taux de recouvrement en Cr_2O_3 lorsque la teneur en oxygène dissous à l'interface métal/électrolyte diminue. De plus, la couche externe est plus riche en ions Fe^{3+} en milieu désaéré.

Le pH de la solution est un paramètre important qui joue à la fois sur la composition [Kel04] [Kim01], et donc sur les propriétés semi-conductrices [Fre10], et sur l'épaisseur des

films [Fre10]. En milieu neutre et basique, les films seraient stratifiés avec une couche interne enrichie en chrome et une couche externe enrichie en fer [Lor94] [Mau96] [Ols03] [Fre10]. L'enrichissement en chrome de la couche interne du film de passivité serait dû, selon Oldfield *et al.* [Ole85], à la dissolution préférentielle du fer et à la faible mobilité du chrome dans la couche [Kir89]. Par contre, en milieu acide, la couche interne serait enrichie en fer et la couche externe en chrome [Mau96] [Mau98] [Oht98] [Kim01]. De plus, les films formés en milieux acides seraient plus fins que ceux formés en milieu neutre.

D'autres conditions de formation, comme le potentiel appliqué et le temps, ont un rôle sur les caractéristiques du film de passivité. Il est connu que l'épaisseur du film augmente avec le potentiel anodique appliqué [Oka73] [Mau94] [Mau96]. D'après Olsson et Landolt [Ols03], l'épaississement du film varie linéairement avec le potentiel appliqué. Cependant, Yang *et al.* [Yan94] observent une diminution de l'épaisseur pour des temps de polarisation faibles (Fe17Cr immergé dans une solution neutre de NaCl), puis l'épaisseur augmente et se stabilise après une heure. El-Egamy *et al.* [Ele04] ont mis en évidence une augmentation de l'épaisseur du film jusqu'à un potentiel critique de rupture (acier inoxydable 304 dans Na₂SO₄, pH = 10). Mohammadi *et al.* [Moh11] ont également montré par ellipsométrie que l'épaisseur du film augmente lorsque le potentiel appliqué est de plus en plus anodique, puis diminue quand un potentiel « critique » est atteint. La polarisation anodique influe aussi sur la composition chimique du film [Mau96] [Ols03]. D'après Yang *et al.* [Yan94], pour des temps courts de polarisation, la couche interne est enrichie en chrome, alors qu'au potentiel de corrosion, le film passif s'enrichit en Fe³⁺ [Sàn07].

I.1.4. Caractérisation électrochimique des films de passivité

Le comportement électrochimique des films passifs est souvent caractérisé à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique, car couvrant une large gamme de fréquence, cette technique apporte des informations sur les différents processus se déroulant aux interfaces métal/film passif/électrolyte. De plus, elle permet de caractériser les propriétés semi-conductrices des films [Dip89] [Sim90] [Bot98] [Fre10]. Cette propriété électronique est mise en évidence par des mesures de capacité par la méthode de Mott-Schottky. De nombreux travaux couplent les propriétés de semi-conductivité à la composition et la structure des films passifs.

Les données d'impédance obtenues sur les aciers inoxydables sont généralement analysées en utilisant des circuits électriques équivalents pour extraire des paramètres quantitatifs. Cependant, l'attribution des constantes de temps reste sujette à discussion [Fre11]. Andrade *et al.* [And01] ont étudié le comportement électrochimique d'aciers utilisés dans les bétons et l'influence des facteurs environnementaux (CaCl_2 ou NaNO_2). Les diagrammes d'impédance, caractérisés par une seule constante de temps, ont été ajustés par deux circuits RC imbriqués en parallèle, dans le but d'obtenir un meilleur ajustement des données expérimentales. La constante de temps à hautes fréquences a été associée au processus de corrosion (capacité de double couche en parallèle avec une résistance de transfert de charge) et la constante de temps située à basses fréquences a été reliée aux processus redox dans le film passif. Ces processus redox mettent en jeu l'oxydation des produits de corrosion $\text{Fe}(\text{OH})_2$ pour former la magnétite Fe_3O_4 [And01]. La magnétite peut être partiellement oxydée pour former l'espèce $\gamma\text{-FeOOH}$ [And01] [Fre10] et réduite par un processus chimique en $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [Abr06]. Abreu *et al.* [Abr04a] [Abr06] ont étudié le comportement électrochimique des aciers inoxydables 304L et SAF 2205 en solution de NaOH désaérée. Les auteurs ont utilisé un arrangement en parallèle de trois circuits RC. La constante à hautes fréquences a été attribuée à l'interface métal/film passif et les constantes de temps situées à moyennes et basses fréquences ont été associées aux processus redox (Figure I-3). Freire *et al.* ont étudié le comportement passif de l'acier inoxydable AISI 316 en milieu alcalin et aéré [Fre10]. Les diagrammes expérimentaux présentaient deux constantes de temps et le meilleur ajustement a été obtenu en utilisant un circuit composé de deux éléments RC (Figure I-4). Cependant, les auteurs n'ont pas montré le diagramme ajusté. La constante de temps à hautes fréquences a été attribuée aux processus de transfert de charges ou aux propriétés barrière du film. La constante de temps à basses fréquences a été attribuée aux processus redox ou aux processus se déroulant à l'interface métal/électrolyte. Pour l'acier AISI 304, en solutions alcalines pour différents pH et en présence de chlorures, la constante de temps à hautes fréquences a été attribuée à des zones de la surface métallique recouvertes du film passif ; la constante de temps à basses fréquences a été corrélée aux zones actives de la surface (défauts dans le film et piqûres, respectivement, en l'absence et en présence de chlorures) [Fre11]. Récemment, un modèle prenant en compte la présence de zones peu conductrices (régions riches en chrome ayant un caractère isolant) et de zones conductrices (zones riches en fer) a été proposé pour analyser les données d'impédance obtenues pour l'acier AISI 316L en solutions d'hypochlorite de sodium et d'acide paracétique [Gui11].

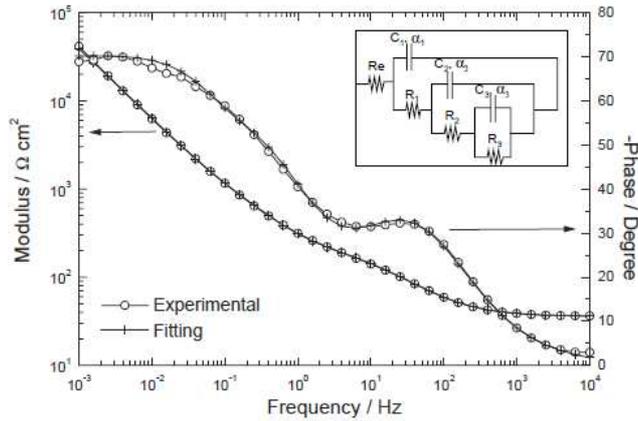


Figure I-3 : Diagramme d'impédance, tracé en coordonnées de Bode, obtenu pour l'acier SAF 2205 à -0,75 V/ECS dans la solution de NaOH 0,1 M, ajusté à l'aide d'un circuit électrique équivalent composé de trois éléments RC [Abr04a]

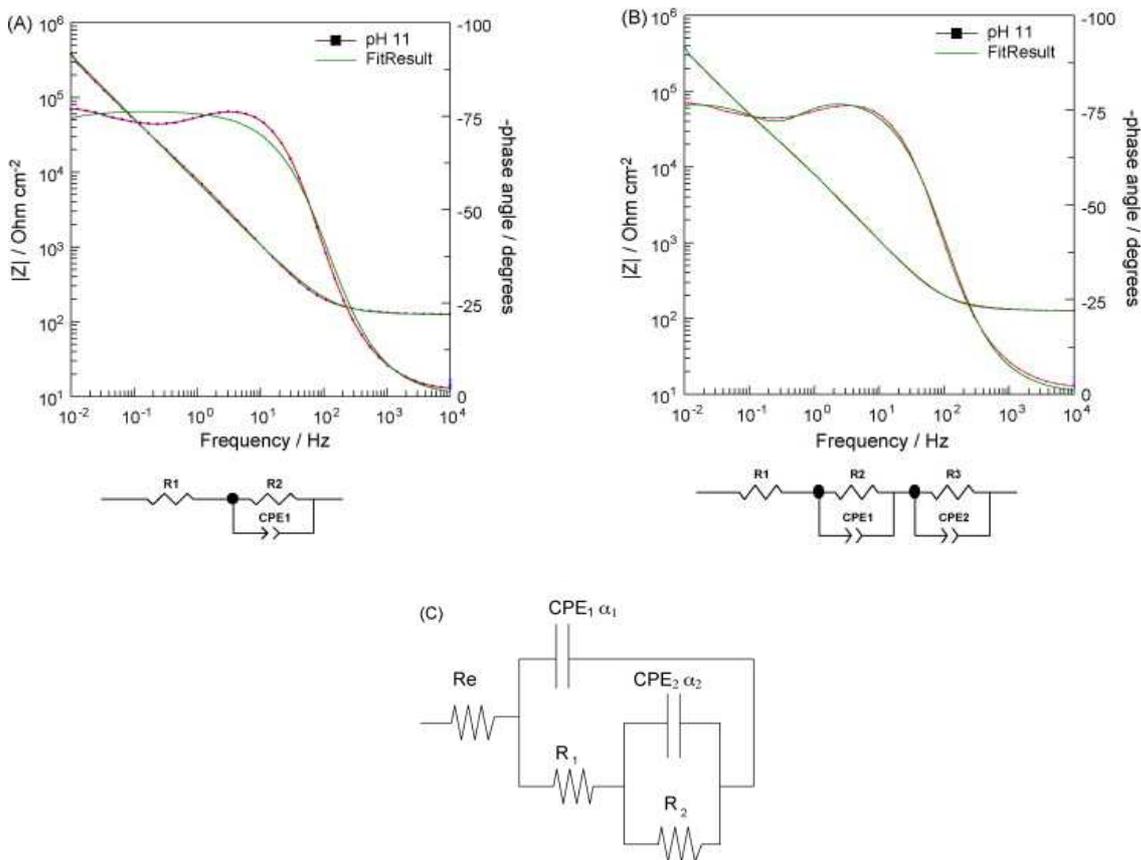


Figure I-4 : Résultats des ajustements obtenus pour l'acier inoxydable AISI 316 en milieu alcalin et aéré à l'aide de circuits électriques équivalents composés de : (a) un élément R//CPE, (b) deux éléments R//CPE en série et (c) deux éléments R//CPE en parallèle [Fre10]

Ces différents exemples montrent que l'attribution des constantes de temps et l'utilisation des circuits électriques équivalents ne sont pas évidentes.

I.2. La corrosion caverneuse des aciers inoxydables

La corrosion caverneuse se développe en milieu confiné voire occlus. Le confinement limite les échanges (diffusion et convection) avec l'extérieur de la zone. La composition du milieu à l'intérieur de la caverne évolue et devient agressif pour l'acier alors que le milieu extérieur à cette zone ne l'est pas. Le processus de corrosion caverneuse est communément décomposé en trois phases [Lac90] : l'incubation, l'amorçage et la propagation. Durant la phase d'incubation, aucun dommage apparent n'est observable, ni à l'intérieur, ni à l'extérieur de la caverne. Cette période peut être quasi-inexistante ou durer quelques heures à quelques mois. Cette phase débouche sur l'amorçage de la corrosion caverneuse. La phase d'amorçage correspond à la rupture du film passif de l'acier inoxydable. La phase de propagation correspond au processus de développement de la corrosion lorsque le film est localement rompu. Cette phase dépend de plusieurs facteurs, notamment de la tendance du métal à se repassiver ou au contraire à se dissoudre, de la modification locale de la composition de l'électrolyte confiné ou encore de la formation des produits de corrosion.

I.2.1. Mécanismes d'amorçage de la corrosion caverneuse

Au moins trois modèles ont été proposés pour expliquer l'amorçage de la corrosion caverneuse des aciers inoxydables [Lay97] :

- La « dissolution passive », où la composition chimique de la solution confinée évolue avec une acidification progressive conduisant à la rupture du film et à une corrosion généralisée dans la zone confinée,
- l'existence d'une chute ohmique dans la caverne, provoquée par la désaération du milieu confiné, qui amène le métal dans son domaine actif provoquant la précipitation des produits de corrosion,
- la stabilisation des piqûres métastables due à la géométrie occluse.

1.2.1.1. Modèle de la dissolution passive

Selon Oldfield et Sutton [Old78a] [Old78b], les réactions cathodique et anodique ont lieu initialement sur toute la surface métallique aussi bien en dehors qu'à l'intérieur de la zone occluse, qui s'écrivent respectivement, en milieu neutre chloruré et aéré (Figure I-5) :



avec $M = \text{Fe}, \text{Cr}$ et Ni , et $M^{n+} = \text{Fe}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ et Ni^{2+} , et les cinétiques de ces réactions sont équilibrées. Du fait de la géométrie de la caverne, l'oxygène rapidement consommé dans la zone occluse ne peut pas y être renouvelé conduisant à la désaération du milieu confiné. Par conséquent, le métal dans la zone confinée devient anodique et la surface métallique, en contact avec le milieu extérieur, devient cathodique. Les ions métalliques M^{n+} produits dans la zone occluse s'accumulent. Les ions Cl^- migrent de l'extérieur vers l'intérieur du milieu confiné afin de satisfaire les conditions d'électroneutralité. Simultanément, les ions M^{n+} s'hydrolysent selon la réaction :



C'est principalement l'hydrolyse des ions Cr^{3+} qui serait à l'origine de la diminution du pH dans la zone confinée [Whi00]. Ces processus conduisent à une modification de la composition chimique dans la zone occluse avec simultanément une diminution du pH et une augmentation de la concentration en ions chlorure. Lorsque ces nouvelles conditions chimiques deviennent critiques, notamment lorsque le pH devient inférieur au pH de dépassivation [Cro74], le film passif se rompt et, par effet « autocatalytique », la dissolution du métal est accélérée.

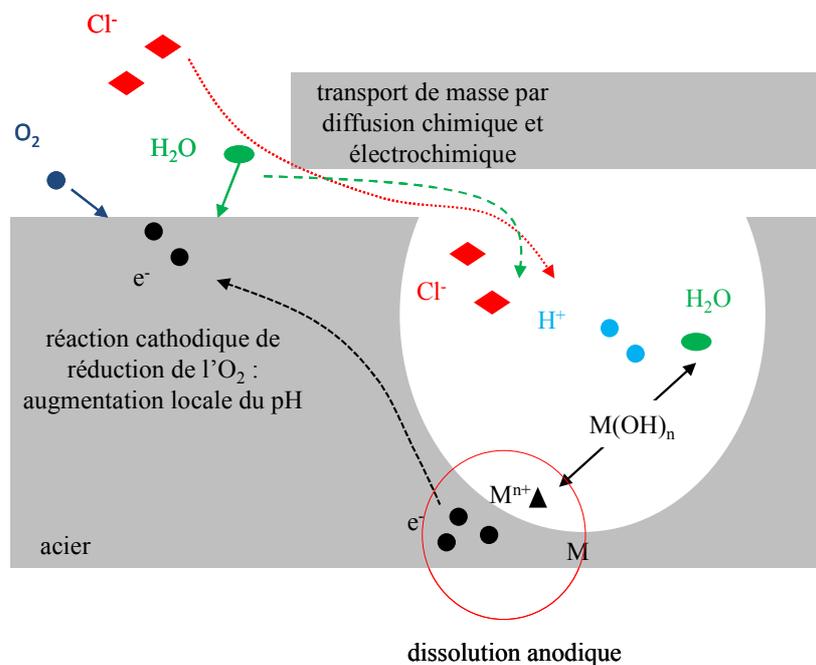


Figure I-5 : Modèle de la dissolution passive, selon Oldfield et Sutton [Old78a]

Lott et Alkire [Lot88] ont déterminé la composition chimique de la solution contenue dans une cavité pour un acier inoxydable 304L par plasma à couplage inductif ou torche à plasma (ICP), en fonction du temps. La solution initiale était composée de NaCl 0,1 M. Ils ont remarqué que durant la période d'incubation, le pH dans la cavité avait la même valeur que celui de la solution extérieure. Durant cette période, le fer se dissout préférentiellement et c'est seulement après quelques heures que les concentrations relatives des éléments métalliques en solution étaient comparables à leur fraction atomique relative dans l'alliage. Selon les auteurs, c'était le temps nécessaire pour que l'électrolyte confiné s'acidifie et amorce la corrosion caverneuse.

Ces résultats sont en désaccord avec le modèle développé par Oldfield et Sutton [Old78a] [Old78b], qui prédit une acidification pendant la période d'incubation due à l'hydrolyse des ions métalliques. Nash et Kelly [Nas93] ont montré que durant les premières étapes de la propagation, le pH dans la cavité n'était pas assez acide pour provoquer la rupture du film passif (pH de dépassivation égal à 1,9). De même, Sridhar et Dunn [Sri94] ont observé que le pH ne diminuait pas progressivement avec le temps, mais avait plutôt tendance à chuter brusquement après la propagation de la corrosion caverneuse. La concentration en ions Cl^- dans la crevasse varie de manière similaire, avec une augmentation rapide dès le

déclenchement de la corrosion. Ces travaux indiquent que c'est le déclenchement de la corrosion caverneuse qui induit une modification de la composition chimique du milieu confiné, et non pas l'inverse.

Watson et Postlewaite [Wat90] ont développé un modèle, basé sur celui d'Oldfield et Sutton [Old78a], qui prend en compte le transport de matière durant la corrosion caverneuse. Ce modèle a été appliqué pour simuler la période d'incubation de la corrosion caverneuse des aciers inoxydables. Il donne une représentation plus rigoureuse des processus de transport ayant lieu dans la crevasse.

Les paramètres géométriques de la zone occluse entrent en jeu dans les processus de corrosion caverneuse, notamment sur le transport de masse des espèces (Figure I-5). Les dimensions de la zone confinée (volume d'électrolyte confiné) gouvernent les processus de diffusion et de convection entre le milieu extérieur et la solution confinée [Cha00] [Yay11]. Na *et al.* [Na05] ont montré que l'épaisseur d'électrolyte pour un acier inoxydable ferritique 430 devait être entre 0,2 et 0,5 mm pour observer le développement de la corrosion caverneuse. Il a été montré que le temps d'incubation de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable 13Cr en milieu NaCl augmente sous l'effet de l'augmentation de l'épaisseur d'électrolyte confiné et de l'augmentation de la surface de la cathode [Hu11]. Les auteurs ont attribué ce résultat au fait que le mécanisme d'acidification était plus long à atteindre pour déclencher la corrosion caverneuse. Wang *et al.* [Wan08] ont montré que lorsque des ultrasons étaient appliqués sur l'acier SUS 304 en solution chlorurée, la vitesse de corrosion était ralentie. Les auteurs ont attribué ce résultat à la formation de produits de corrosion à l'ouverture de la caverne qui permet aux espèces de migrer et de modifier les conditions dans la caverne.

Le pH est un facteur majeur entrant en jeu lors des processus de dépassivation qui sont primordiaux dans l'étape d'amorçage. L'augmentation de l'acidité par la production des protons H^+ affecte la stabilité du film passif. Crolet *et al.* [Cro74] ont défini un pH « critique », appelé pH de dépassivation (pH_d), en dessous duquel le film passif perd sa stabilité. Cette notion a été proposée afin d'évaluer la résistance d'un alliage à la corrosion caverneuse et établir un classement de la résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables. Cette donnée est accessible et se mesure en milieu rencontré lors de la corrosion

caverneuse : désaéré, forte concentration en chlorure et acidification par ajout d'acide chlorhydrique. Deux méthodes de mesure du pH_d ont été développées [Cro74].

La première méthode consiste à simuler la fin de la période d'incubation. Le potentiel de corrosion est mesuré pour différentes valeurs du pH de la solution chlorurée après un temps donné. La valeur de E_{corr} est comparée au potentiel de la réaction de réduction des protons H^+ (U_H) à 25 °C donné par la relation :

$$U_H = -0,059 \text{pH} \quad (\text{Eq. I-5})$$

Lorsque la différence entre E_{corr} et U_H est supérieure à 50 mV, le film perd sa stabilité. Cependant, le temps au bout duquel est mesuré E_{corr} est limité par la durée de l'expérience, ce qui conduit à une sous-estimation de la valeur du pH de dépassivation.

La seconde méthode est basée sur l'effet simultané du pH et de la concentration en ions Cl^- sur la densité de courant dans le domaine actif et consiste à mesurer la densité de courant anodique maximale pour chaque valeur du pH de la solution par ajout d'acide. Le pH de dépassivation est déterminé directement en traçant i_p en fonction du pH. La valeur de pH_d est égale au pH pour lequel les deux courbes se croisent (Figure I-6). Le pH_d marque la limite entre les domaines actif ($pH < pH_d$) et passif ($pH > pH_d$).

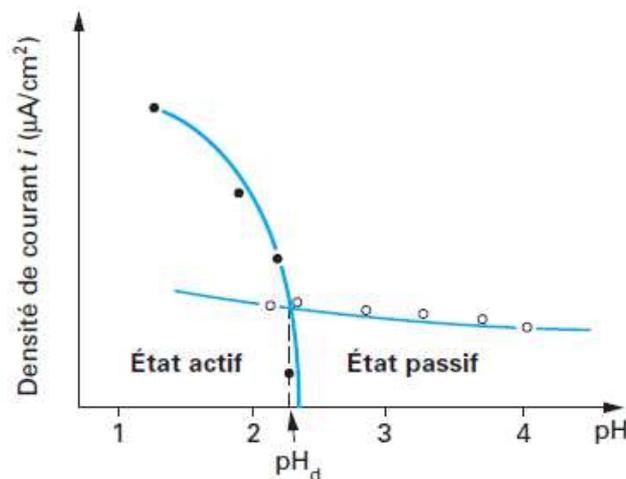


Figure I-6 : Détermination graphique du pH de dépassivation (d'après Crolet et al. [Cro74])

La mesure du pH de dépassivation [Cro74] est en accord avec le modèle de la dissolution passive [Old78a] [Old78b]. C'est la modification de l'électrolyte (acidification du pH et augmentation de [Cl⁻]) qui déclenche la corrosion de l'acier. Plus le pH de dépassivation est acide, plus la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est élevée. Un classement des aciers inoxydables a été proposé (Tableau I-1) [Lac90]. Cependant, les aciers inoxydables martensitiques n'apparaissent pas dans ce classement car ils sont peu étudiés pour leur résistance à la corrosion.

Tableau I-1 : Valeurs du pH de dépassivation (pH_d) en milieu désaéré de NaCl (2M) à 25°C déterminées selon le protocole de Crolet et al. [Cro74] de quelques aciers inoxydables (d'après Cunat [Cun00])

Nuance d'acier inoxydable	pH_d
X6Cr17	3,0
X6CrMo17-1	2,4
X2CrMoTi18-2	1,8
X5CrNi18-10	2,1
X5CrNiMo17-12-2	1,8
X2CrMoTi29-4	1,1
X1NiCrMoCu25-20-5	1,2
X1CrNiMoCuN25-25-5	0,6

1.2.1.2. Modèle de la chute ohmique

Le mécanisme basé sur la chute ohmique pour expliquer l'initiation de la corrosion cavernueuse a été proposé pour la première fois par Pickering et Frankenthal [Pic72a] [Pic72b]. La résistance de la solution contenue dans la zone confinée serait suffisante pour déplacer localement le potentiel pour initier la corrosion (Figure I-7). Dans ce modèle, l'acidification locale provoque une augmentation du courant dans le domaine actif sur les courbes de polarisation du métal obtenue en solution critique de caverne [Cho90].

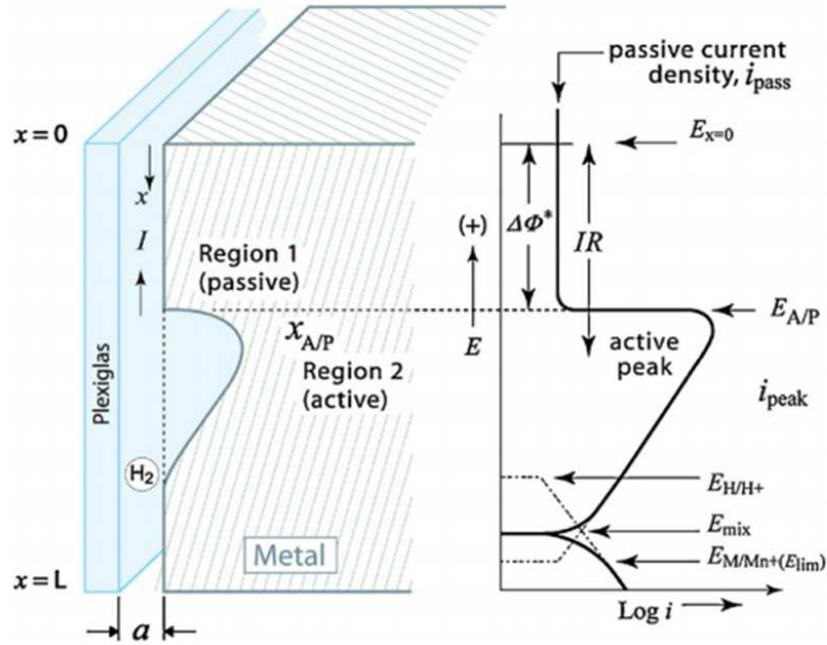


Figure I-7 : Modèle de la chute ohmique, d'après Shu et al. [Shu11]

Plus tard, Xu et Pickering [Xu93] ont proposé un modèle basé sur la différence de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité. Ce modèle prédit des effets électriques entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité sans tenir compte des transferts de masse ou des effets de concentration autres que la conductivité de l'électrolyte. Ce modèle a été utilisé pour simuler la corrosion cavernueuse du fer immergé dans une solution ammoniacale. Les résultats obtenus par simulation ont montré que le potentiel de la surface externe à la zone confinée influait sur les distributions de potentiel et de courant à l'intérieur de la crevasse.

Cependant, la différence de potentiel entre le fond et l'extérieur de la cavité doit atteindre une valeur critique pour conduire aux processus de la corrosion cavernueuse [Pic89] [Sha91] [Na05]. Selon Pickering [Pic89], la condition suivante doit être atteinte :

$$IR > \Delta\phi^* \quad (\text{Eq. 1-5})$$

avec :

- I : le courant ionique, qui est le courant de dissolution du métal (sur les parois de la cavité)
- R : la résistance de l'électrolyte dans la zone confinée
- $\Delta\phi^*$: la différence de potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la zone confinée.

Al-Zahrani et Pickering [Alz05] ont montré que la condition précédente (Eq I-5) était vérifiée lorsque la période d'incubation se terminait. Plus précisément, le terme $\Delta\phi^*$ est défini comme étant la différence de potentiel entre l'extérieur de la caverne et la coordonnée x (Figure I-7) où la transition domaine actif/passif a lieu (noté $E_{A/P}$). Lorsque la période d'amorçage débute, le potentiel $E_{A/P}$ et la densité de courant du palier passif augmentent, ce qui provoque, respectivement, une diminution du terme $\Delta\phi^*$, et une augmentation du courant.

Abdulsalam [Abd05] a mesuré à l'aide de micro-électrodes une différence de potentiel de plus de 0,4 V entre l'ouverture et l'intérieur de crevasses développées sur du fer en milieu acétate (pH = 4,6). L'auteur a montré qu'il existe une profondeur critique dans la crevasse en dessus de laquelle le fer est dans son domaine actif et en dessous de laquelle il est dans son domaine passif. Un examen morphologique a montré que la frontière actif/passif était marquée par de la corrosion intergranulaire. Cai *et al.* [Cai10] ont également observé de la corrosion intergranulaire par microscopie électronique à balayage sur des sections métallographiques d'acier inoxydable 316L qui a été en contact avec de l'eau de mer artificielle à 50 °C (Figure I-8).

De nombreux auteurs ont observé qu'un dégagement gazeux d'hydrogène se produisait au fond des crevasses [Bri92] [Abd05] [Alz05] [Hu11] [Shu11] [Yan11]. Ce processus cathodique pourrait s'expliquer à la fois par l'acidification locale du milieu confiné et par la distribution de potentiel sur les parois internes de la zone occluse. D'après certains auteurs, cette étape serait pré-requise pour l'initiation de la corrosion caverneuse [Alz05] [Yan11] où la réaction de réduction de l'hydrogène s'effectue sur les parois internes de la crevasse (Figure I-9) [Hu11] [Shu11].

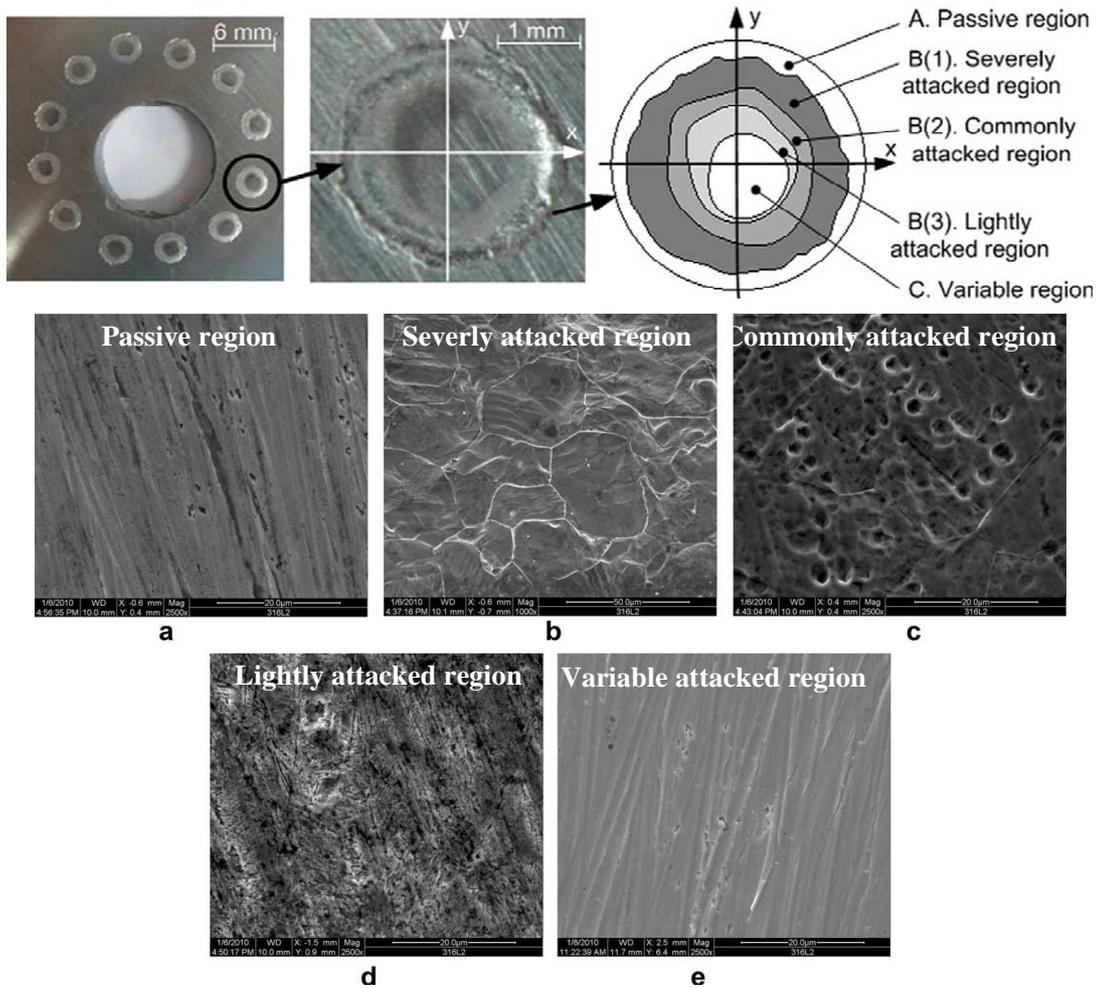


Figure I-8 : Photographies et schéma de la corrosion caverneuse développée sous joint sur l'acier inoxydable 316L immergé en eau de mer artificielle à 50°C et clichés MEB des régions plus ou moins attaquées [Cai10]

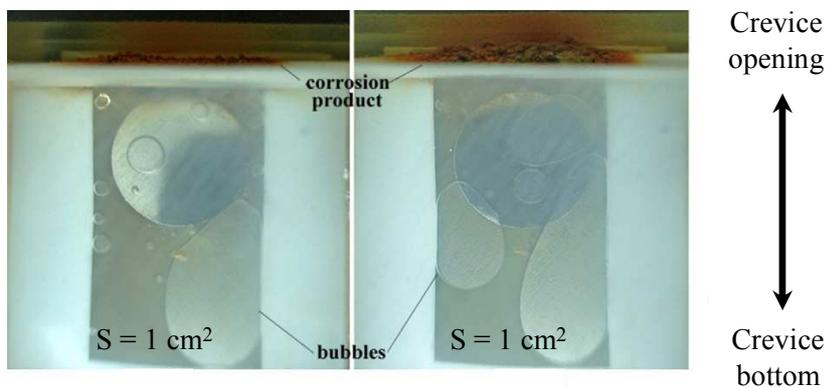


Figure I-9 : Photographie in situ de la formation de dihydrogène dans une caverne d'ouverture de 0,5 mm après 150 h d'exposition dans une solution chlorurée, d'après Hu et al. [Hu11]

1.2.1.3. Modèle de la piqûre métastable

Stoekert et Boëhni [Sto89] ont proposé le modèle de la piqûre métastable qui est basé sur des critères géométriques, où la corrosion caverneuse résulte d'une forme stabilisée de la corrosion par piqûres. Les piqûres métastables peuvent être stabilisées par la présence de produits de corrosion, sous forme d'une couche poreuse, qui provoquent une chute ohmique suffisante pour maintenir le fond de la cavité dans son état actif [Fra87]. Hu *et al.* [Hu11] ont remarqué que les produits de corrosion s'accumulaient à l'ouverture de la cavité. La couche poreuse agit aussi comme barrière de diffusion qui maintient le milieu confiné dans des conditions de « chimie agressive » [Pis92]. Lorsqu'une piqûre métastable est initiée dans une cavité, et même lorsque la couche formée de produits de corrosion est rompue, la géométrie de la cavité peut jouer un rôle de barrière pour la stabiliser [Pic95]. La zone avoisinant la piqûre est alors exposée à l'environnement agressif et les processus conduisant à l'amorçage de la corrosion peuvent se produire.

Une étude menée par Suleiman *et al.* [Sul94] confirme le modèle proposé par Stoekert et Boëhni. En effet, ces auteurs ont observé qu'un dépôt d'oxyde de fer à la surface d'un acier inoxydable génère une situation où des cavernes se développent rapidement et au même potentiel que des piqûres métastables développées sur des échantillons vierges de tout dépôt.

1.2.1.4. Modélisation des processus de corrosion caverneuse

Des modèles ont été proposés faisant intervenir les principaux facteurs de l'étape d'amorçage et permettant d'anticiper et, de ce fait, de mieux appréhender les résultats expérimentaux en condition de corrosion caverneuse. Cependant, les modèles proposés ne sont pas à prendre indépendamment les uns des autres, mais sont plutôt à considérer comme complémentaires. Par exemple, Walton *et al.* [Wal96] ont développé un modèle pour prédire le profil de pH dans les cavernes. Ce modèle inclut à la fois l'influence de la chute ohmique et le transport des espèces dans l'électrolyte. Cependant, les effets du potentiel électrique sur les cinétiques des réactions anodique et cathodique n'ont pas été pris en compte lorsqu'ils ont simulé les expériences conduites par Alavi et Cottis [Ala87]. Plus tard, Kennel *et al.* [Ken08] ont présenté un modèle qui prend en compte à la fois le transport de masse des espèces et la chute du potentiel entre l'extérieur et l'intérieur de la cavité. Les réactions de dissolution de l'alliage et de la réduction de l'oxygène ont été modélisées en utilisant les cinétiques de Tafel (les autres réactions cathodiques, telle que la réduction de l'hydrogène, ont été négligées). Les expériences d'Alavi et Cottis [Ala87] ont été simulées et les résultats expérimentaux, incluant

le profil de pH le long de la crevasse, ont été obtenus. Cependant, les cinétiques de Tafel utilisées pour la dissolution de l'alliage représentaient mal les phénomènes qui se produisaient au fond de la caverne. Plus tard, ces mêmes auteurs [Ken09] ont proposé un modèle prédisant les vitesses de dissolution du métal et la composition de l'électrolyte sur toute la longueur de la crevasse (Figure I-10a). Le modèle considérait que les réactions électrochimiques étaient réversibles. Les auteurs ont constaté que la réaction de l'hydrogène se produisait au fond de la crevasse pouvait être la cause d'une augmentation locale du pH au fond de la caverne (Figure I-10b).

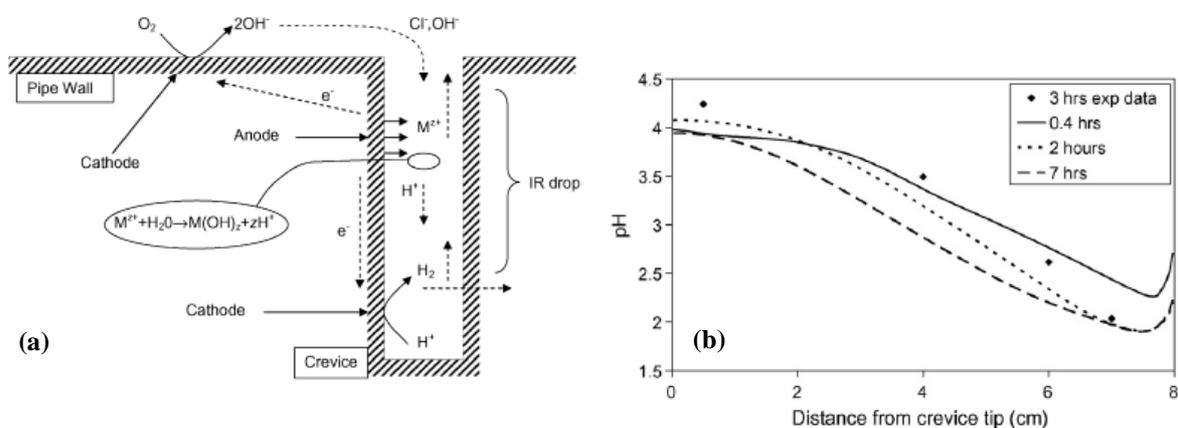


Figure I-10 : (a) Schéma des processus de corrosion caverneuse pris en compte dans le modèle et (b) profils de pH obtenus [Ken09]

I.2.2. Montages expérimentaux utilisés pour étudier la corrosion caverneuse des aciers inoxydables

Ce paragraphe a pour objectif de présenter les montages récents utilisés pour étudier la corrosion caverneuse des aciers inoxydables ainsi que les techniques électrochimiques employées. La complexité des montages réside dans la géométrie de l'électrode de travail, qui doit être composée d'une surface en contact avec l'électrolyte de la cellule (cathode) et une seconde qui se trouve en situation de confinement (anode). Une seconde partie sera consacrée aux cellules à couche mince, qui ont très peu été utilisées pour étudier la corrosion caverneuse.

Na *et al.* [Na05] ont réalisé une électrode de travail, constituée de l'acier inoxydable ferritique 430 enrobé dans une résine époxy. Les crevasses artificielles, de 0,1 mm ; 0,2 mm ; et 0,5 mm d'ouverture, ont été créées entre la surface métallique et une paroi en plexiglas, (Figure I-11a). La solution agressive de H₂SO₄ 1 M + NaCl de concentrations différentes a été amenée dans la caverne par un micro-capillaire, dont la position était contrôlée par un micromètre 3D (Figure I-11b).

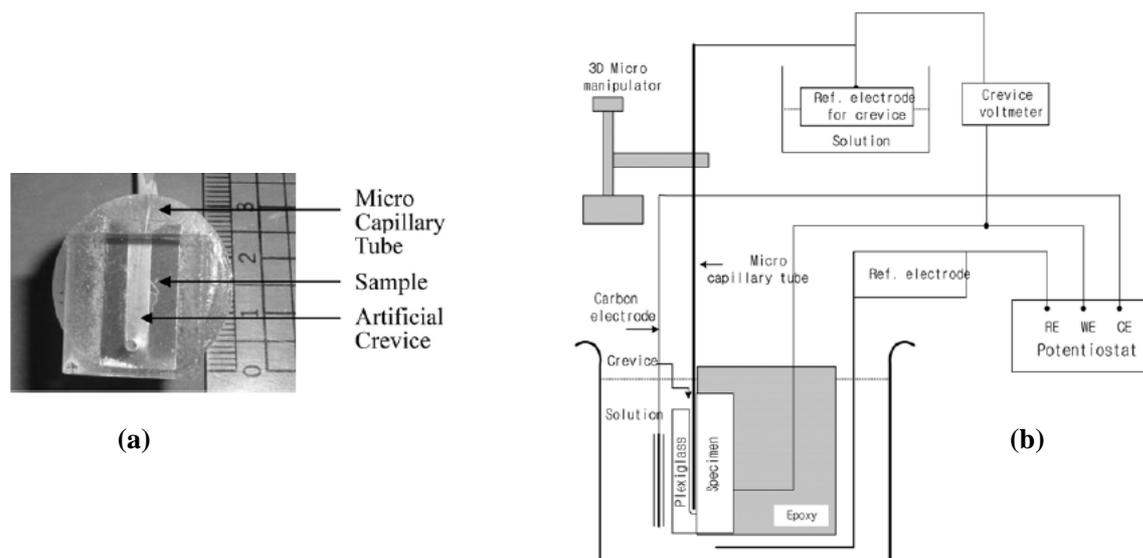


Figure I-11 : Dispositif de caverne artificielle utilisé pour étudier l'initiation de la corrosion caverneuse de l'acier inoxydable ferritique 430 : (a) électrode de travail constituée de l'assemblage de l'échantillon et d'un micro capillaire, (b) schéma du montage électrochimique (d'après Na *et al.* [Na05])

Des courbes de polarisation anodique ont été obtenues pour les trois cavernes et pour différentes concentrations en NaCl. Les valeurs des potentiels de corrosion et des densités de courant anodique (sur le palier de passivité et maximale) ont été corrélées aux mesures de temps d'incubation (potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion). Les auteurs ont confirmé que l'augmentation de la concentration en ions chlorures induit un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques et une augmentation des densités de courant anodique. La corrosion s'initie alors d'autant plus vite que la concentration en ions chlorure augmente [Na05]. Des mesures de temps d'incubation pour les différentes cavernes artificielles ont montré que le temps d'initiation de la corrosion diminue lorsque l'ouverture de la caverne passe de 0,2 mm à 0,1 mm. Par contre, les auteurs n'ont pu mesurer le temps

d'incubation pour la cavité la plus large (0,5 mm). Ils ont ainsi déduit un critère géométrique de la cavité pour l'amorçage de la corrosion.

Cai *et al.* [Cai10] ont utilisé un autre montage pour étudier le comportement de l'acier inoxydable 316L en situation de corrosion caverneuse en eau de mer artificielle à 50°C. L'arrangement de l'électrode de travail a été basé sur le guide standard pour les tests de corrosion caverneuse ASTM G48 [AST03] et G78 [AST07]. Chaque face de l'échantillon (acier 316L) était mise en contact avec 12 cylindres de 3 mm de diamètre, constitués soit de téflon (assemblage 316L-téflon), soit d'un polymère (assemblage 316L-polymère) ou de l'acier 316L (assemblage acier 316L-316L) (Figure I-12).



Figure I-12 : (a) Photographie des trois assemblages utilisés pour étudier la corrosion caverneuse de l'acier 316L, dont les plots sont constitués de différents matériaux, (b) assemblage de l'électrode de travail, (c) représentation du montage à trois électrodes, d'après Cai *et al.* [Cai10]

Des courbes de polarisation aller-retour ont été obtenues pour les trois assemblages avec des forces d'assemblage différentes. Les résultats ont montré que la force appliquée n'avait pas d'influence pour les assemblages 316L-téflon et 316L-polymère. Par contre, la corrosion caverneuse s'est développée d'autant plus vite sur l'assemblage 316L-316L que la force appliquée était importante.

Hu *et al.* [Hu11] ont étudié l'effet de la surface exposée au milieu confiné sur le développement de la corrosion caverneuse de l'acier inoxydable 13Cr. L'électrolyte était composé de NaCl à 3 % en masse. L'étude a été réalisée par des mesures stationnaires (évolution du potentiel de corrosion et du courant en fonction du temps) et par des mesures de

bruit électrochimique. Les sites cathodique et anodique de l'électrode de travail ont été dissociés (Figure I-13a). L'épaisseur d'électrolyte dans la caverne, a , et la surface de la cathode ont été deux paramètres étudiés (Figure I-13b). Cette étude a montré que le temps d'incubation était influencé par la géométrie de la caverne et a conduit aux mêmes conclusions que l'étude menée par Na *et al.* [Na05]. Le montage utilisé par Hu *et al.* [Hu11] est comparable à celui utilisé par Abdulsalam et Pickering [Abd98] [Abd05]. Ces derniers ont généralement imposé un potentiel anodique à l'électrode à l'extérieur de la zone confinée.

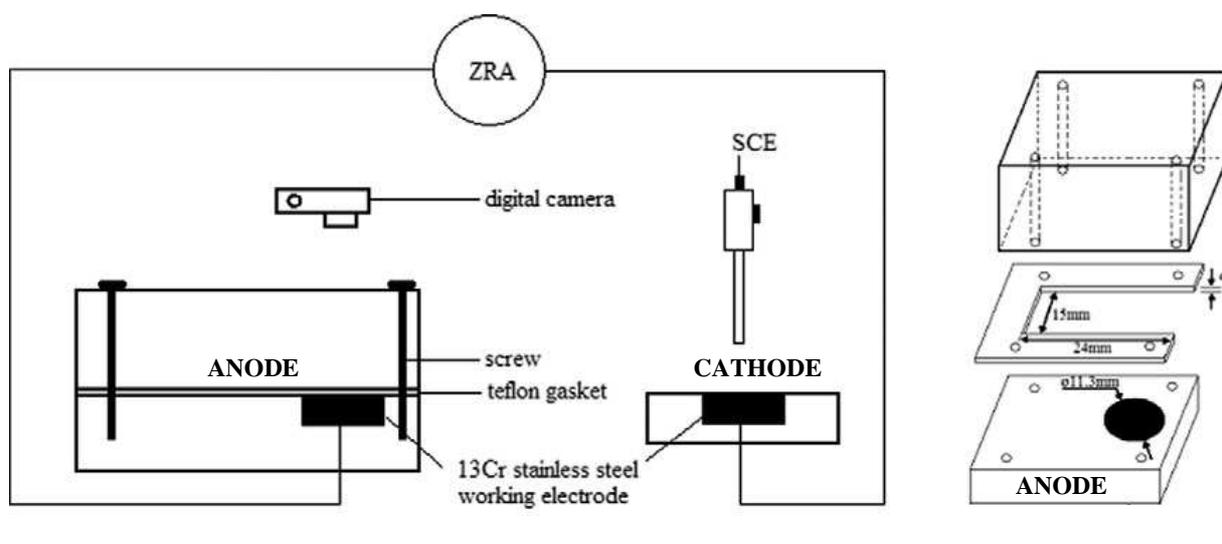


Figure I-13 : Représentation schématique du montage électrochimique utilisé avec le dispositif de caverne (à droite), d'après Hu *et al.* [Hu11]

Les montages présentés ci-dessus reproduisent artificiellement des cavernes. Les milieux électrolytiques contenus dans ces cavernes sont volontairement acidifiés et/ou chlorurés pour amorcer la corrosion. Un autre type de montage qui permet de confiner l'électrolyte est apparu au début des années soixante [Chr63] [Hub64].

Les premiers montages de cellule à couche mince avaient pour objectif de suivre le potentiel de l'électrode au cours du temps. Christensen et Anson [Chr63] ont développé une cellule à couche mince (Figure I-14a) pour des mesures de chronopotentiométrie du fer en solution acide perchlorique et plus particulièrement pour étudier la réaction du fer (Fe^{3+}) en milieu confiné pour des épaisseurs d'électrolyte comprises entre 20 μm et 100 μm . Le montage proposé par Hubbard et Anson [Hub64] présenté sur la Figure I-14b a été modifié

afin d'améliorer la reproductibilité des résultats et s'est avéré être plus facile à utiliser que le montage précédent.

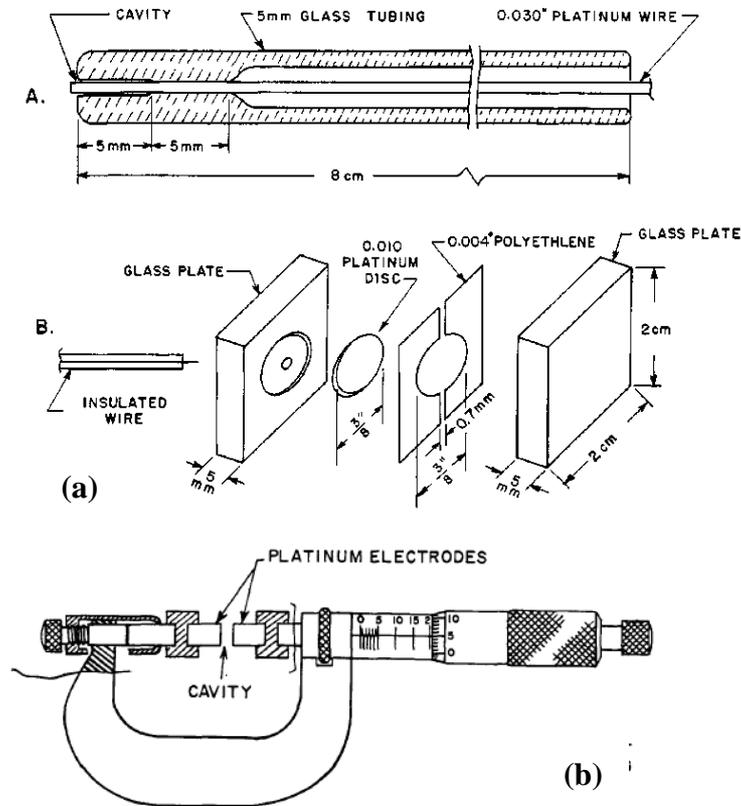


Figure I-14 : Premières cellules à couche mince utilisées (a) d'après Christensen et Anson [Chr63] et (b) d'après Hubbard et Anson [Hub64]

Fiaud *et al.* [Fia87] ont développé un montage de cellule à couche mince (Figure I-15a) composé d'une électrode de travail cylindrique de 5 mm de diamètre composée de l'acier Fe-36Ni. L'électrolyte était une solution de Na_2SO_4 0,05 M + H_2SO_4 0,05 M désaérée à l'argon. Les diagrammes d'impédance électrochimique (Figure IV-15b) ont permis de caractériser l'existence d'une distribution radiale de potentiel induite par la chute ohmique (l'électrode de référence était située à l'extérieur de la zone confinée).

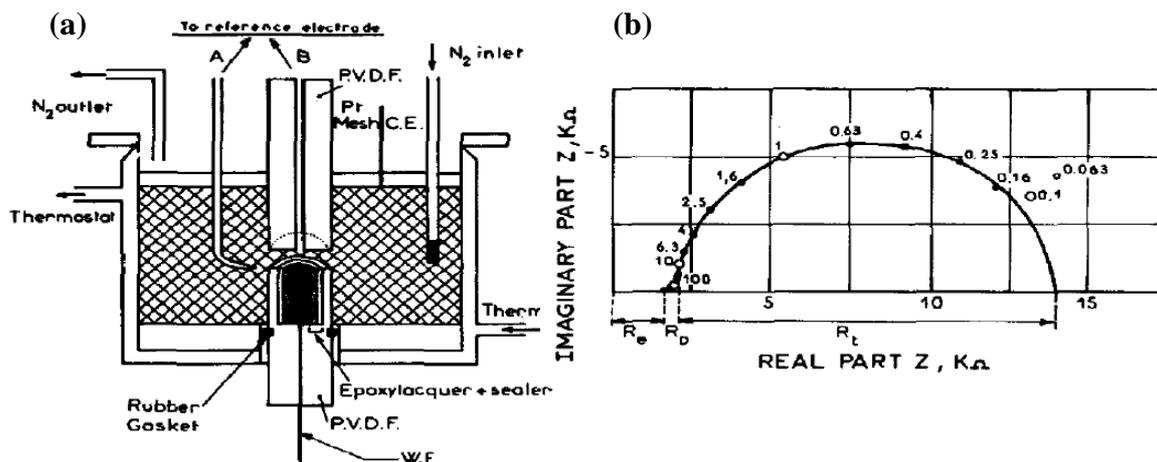


Figure I-15 : (a) Montage de la cellule à couche mince et (b) diagramme d'impédance électrochimique tracé en coordonnées de Nyquist et obtenu pour une épaisseur d'électrolyte de 80 μm pour l'électrode de référence située à l'extérieur de la zone confinée, d'après Fiaud *et al.* [Fia87]

Ces auteurs ont montré qu'une variation de l'épaisseur d'électrolyte modifie les diagrammes d'impédance (Figure I-16). Une augmentation de la résistance de transfert de charge a été montrée lorsque le film d'électrolyte devenait de plus en plus fin. Fiaud *et al.* ont alors déduit une diminution de la vitesse de corrosion avec une diminution de l'épaisseur d'électrolyte. Ce résultat a été interprété plus tard par Keddam *et al.* [Ked92] par l'appauvrissement en oxygène dissous dans le milieu confiné à mesure que l'épaisseur d'électrolyte diminuait.

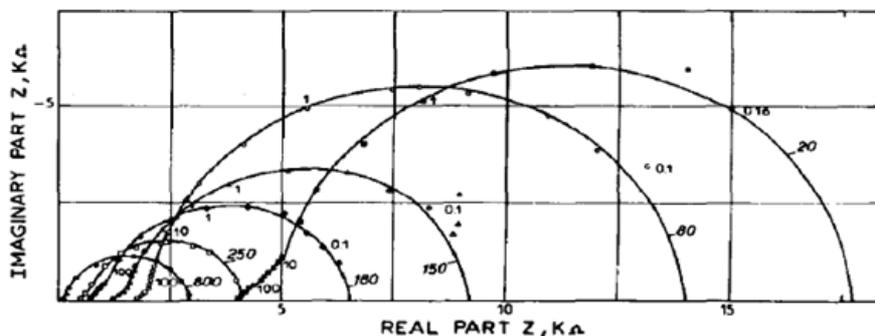


Figure I-16 : Diagrammes d'impédance tracés en coordonnées de Nyquist pour différentes épaisseurs d'électrolyte et pour l'électrode de référence placée à l'extérieur de la zone confinée, selon Fiaud *et al.* [Fia87]

Ces études ont montré l'importance de la contribution des distributions radiales de potentiel et de diffusion de l'oxygène dissous sur les mesures d'impédance. Cependant, ces montages de cellule à couche mince ne permettent pas un réglage rigoureux du parallélisme entre les deux parois, qui peut s'avérer important notamment sur la reproductibilité des mesures.

Récemment, Remita *et al.* ont développé une cellule à couche mince (Figure I-17) pour l'étude de la corrosion d'un acier faiblement allié en milieu confiné contenant du CO₂ dissous [Rem07a]. Les auteurs ont développé une procédure qui permet de connaître le parallélisme et l'épaisseur d'électrolyte confiné [Rem07a] [Rem07b]. Ce montage tout à fait innovant se démarque des travaux antérieurs par ce point fort.

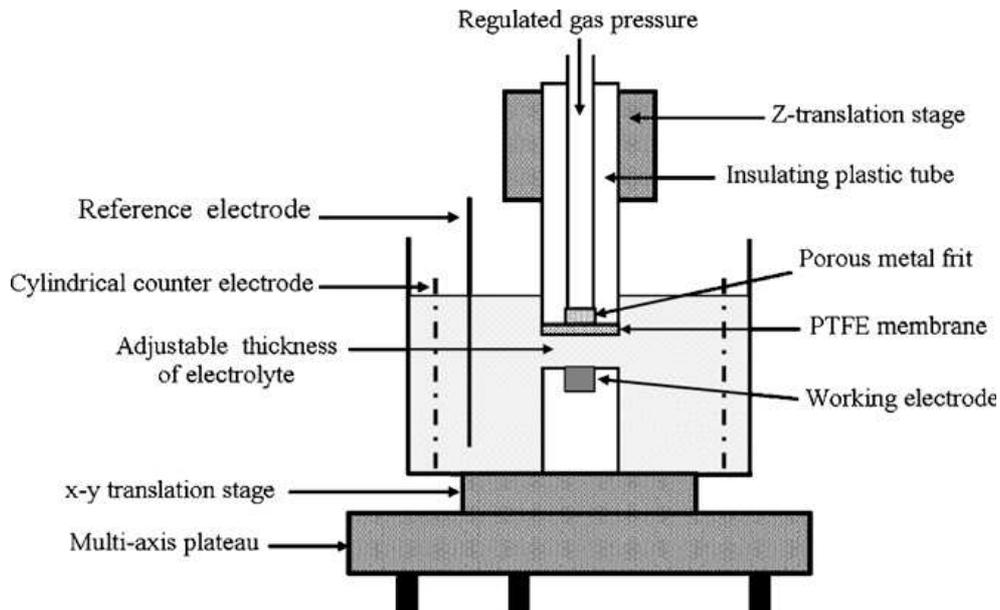


Figure I-17 : Schéma du montage de la cellule à couche mince développée par Remita *et al.* [Rem07a] [Rem07b]

I.3. Conclusions

De nombreux paramètres influent sur l'épaisseur et la composition des films de passivité. Les processus liés à la corrosion cavernueuse sont intimement liés au film passif. Ainsi, l'étude de la corrosion cavernueuse passe avant tout par une bonne connaissance des

propriétés du film passif (Chapitre III). Les trois mécanismes proposés pour expliquer la corrosion caverneuse ne sont pas contradictoires et sont tout à fait complémentaires. Ils font ressortir principalement une acidification locale du milieu confiné qui induit une modification du film passif (allant jusqu'à la rupture). La corrosion caverneuse requiert également l'utilisation de montages spécifiques. De ce fait, les montages expérimentaux utilisés introduisent généralement un milieu agressif (milieu fortement acide et une concentration en chlorure élevée) et/ou imposent des potentiels aux électrodes de travail (anode ou cathode). Par comparaison avec les montages reproduisant des crevasses artificielles, les cellules à couche mince permettent de contrôler rigoureusement l'épaisseur d'électrolyte [Rem07a] [Rem07b] et de faire varier l'épaisseur d'électrolyte *in situ*. Le montage développé par Remita *et al.* a été adapté pour l'étude de la corrosion caverneuse de l'acier martensitique X12CrNiMoV12-3 (Chapitre IV) et fait l'objet d'une description détaillée au Chapitre II. A notre connaissance, aucune étude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable n'a été réalisée à l'aide d'une cellule à couche mince de ce type.

Chapitre II :
Méthodes de caractérisation, matériau et
conditions expérimentales

Ce deuxième chapitre répertorie les méthodes et techniques expérimentales utilisées ainsi que la caractérisation de l'acier inoxydable martensitique étudié dans le cadre de cette thèse. Les conditions expérimentales mises en œuvre sont également décrites. Le montage de la cellule en couche mince qui a été développé fait l'objet d'une description détaillée à la fin du chapitre.

II.1. Méthodes de caractérisation microstructurale et analyse de surface

II.1.1. Microscopie optique (MO)

La microscopie optique a été principalement utilisée pour observer l'état de dégradation des échantillons après les différents tests de corrosion. Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope de marque Olympus PMG3.

II.1.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission a été utilisée afin d'obtenir une connaissance précise de la microstructure de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3. L'observation au microscope électronique en transmission nécessite une préparation rigoureuse des lames minces. La première étape de préparation consiste à découper une pastille d'épaisseur comprise entre 0,5 et 0,8 mm à partir du barreau cylindrique initial en acier inoxydable martensitique. L'épaisseur des pastilles est ensuite réduite par un polissage mécanique sous eau à l'aide de papiers en carbure de silicium jusqu'à obtenir une épaisseur d'environ 80 μm . Lors de cette étape d'amincissement l'épaisseur est contrôlée à l'aide d'un micromètre. Des lames de 3 mm de diamètre sont prélevées des pastilles, et sont ensuite amincies électrolytiquement dans une amincisseuse Tenupol-5 de marque Struers. L'électrolyte utilisé est un mélange de méthanol (900 mL), d'acide perchlorique (100 mL) et d'éther mono éthylique de l'éthylène glycol (2-butoxyéthanol) (200 mL). Cette opération d'amincissement s'effectue à une température comprise généralement entre -5 et -10 °C et sous un potentiel de 22 V. Après amincissement, un trou apparaît au centre de la lame. L'analyse de la microstructure de l'acier X12CrNiMoV12-3 est effectuée dans la zone au bord du trou qui est transparente aux électrons. Les observations MET ont été réalisées au service commun de microscopie électronique de l'Université Paul Sabatier (TEMSCAN) avec

un appareil JEOL-JEM 2010, équipé d'un canon thermoélectronique à cathode en hexaborure de lanthane où les électrons sont accélérés sous une tension de 200 kV. Les distances inter-réticulaires mesurées sur les diagrammes expérimentaux ont été comparées à celles obtenues à partir des diagrammes de diffraction calculés à l'aide du logiciel Carine pour identifier les différentes phases.

II.1.3. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

La spectroscopie de photoélectrons X est une technique d'analyse de surface également connue sous le sigle ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Elle est basée sur l'analyse des électrons qui sont éjectés de l'échantillon lorsque celui-ci est bombardé par un faisceau de rayons X (effet photoélectrique). Les électrons émis sont recueillis par un analyseur qui les trie en fonction de leur énergie cinétique. Des spectres sont alors obtenus donnant l'intensité du signal en fonction de l'énergie cinétique. Pour une identification plus aisée des pics, l'axe des abscisses est converti en énergie de liaison (Eq. II-1). L'énergie de liaison est calculée par un bilan énergétique en supposant que l'énergie de l'atome est égale à l'énergie de son orbitale atomique (approximation de Koopmans). L'énergie de liaison est spécifique des atomes étudiés et de leur environnement chimique.

$$h\nu = E_c + E_l + \Phi_{\text{sortie}} \quad (\text{Eq. II-1})$$

Dans cette expression, $h\nu$ est l'énergie du rayonnement incident, E_c l'énergie cinétique des électrons émis, E_l l'énergie de liaison et Φ_{sortie} le travail de sortie du spectromètre.

La spectroscopie de photoélectrons X permet de déterminer la composition chimique et l'épaisseur des films formés à la surface des aciers inoxydables qui sont très fins, de l'ordre de quelques nanomètres d'épaisseur. Malgré son inconvénient d'être une technique *ex situ*, elle est souvent utilisée de façon complémentaire aux techniques électrochimiques. L'échantillon est généralement rincé à l'eau distillée ou déionisée puis séché à l'air avant d'être transféré dans le spectromètre [Asa79] [Ith07] [Jun12]. Dans le cadre de cette thèse, l'XPS a été utilisé pour analyser les films formés sur l'acier X12CrNiMoV12-3 dans différentes conditions expérimentales. Ces données ont été ensuite reliées aux résultats

électrochimiques pour mieux comprendre le comportement de l'interface métal/film passif/électrolyte.

Grâce à l'utilisation d'un bombardement ionique, les films d'oxydes peuvent être progressivement décapés et des profils de concentration des espèces contenues dans les films en fonction du temps de décapage peuvent être obtenus. Ainsi, il est possible de connaître la composition et l'épaisseur du film passif [Abr06] [Gui11]. Cependant, le décapage aux ions Ar^+ présente des inconvénients car ces ions ont un effet réducteur sur le fer. Le risque est alors de modifier la structure du film. De plus, les espèces éjectées lors de cette opération peuvent se redéposer sur les échantillons et contaminer la surface. Ceci va conduire à une erreur sur la détermination de l'épaisseur des films. A cause de ces inconvénients, et pour des films minces, il est préférable de calculer l'épaisseur à l'aide de l'expression suivante (par exemple, pour un film composé de deux oxydes) :

$$\delta_{ox} = \lambda_m \sin \theta \ln \left\{ \left(\frac{S_1 I_2^{ox} + S_2 I_1^{ox}}{S_1 I_2^{mét} + S_2 I_1^{mét}} \right) \left(\frac{N_2^{mét} N_1^{mét}}{N_2^{ox} + N_1^{ox}} \right) + 1 \right\} \quad (\text{Eq. II-2})$$

Dans cette expression, δ_{ox} est l'épaisseur du film d'oxydes, θ l'angle d'incidence, S_1 et S_2 les facteurs de sensibilité des éléments 1 et 2, $I_1^{mét}$ et $I_2^{mét}$ les valeurs respectives de l'aire du pic des éléments métalliques 1 et 2, $N_1^{mét}$ et $N_2^{mét}$ les concentrations molaires des éléments métalliques 1 et 2, N_1^{ox} et N_2^{ox} les concentrations molaires des oxydes des éléments 1 et 2. L'épaisseur de la couche d'hydroxydes est obtenue de la même façon en remplaçant les paramètres relatifs aux oxydes par ceux des hydroxydes.

Les analyses de surface ont été réalisées au CIRIMAT (site ENSIACET à Labège) à l'aide du spectromètre K-alpha de Thermo Scientific. Les échantillons ont été préparés suivant le protocole de préparation de surface décrit plus loin pour la réalisation des mesures électrochimiques. Après immersion dans la solution électrolytique (0,1 M NaCl + 0,04 M Na_2SO_4), ils ont été rincés à l'éthanol et séchés à l'air chaud, puis placés dans la chambre de l'appareil. Une première étape a consisté à enlever la couche de pollution formée au contact de l'air, à l'aide d'un bombardement à l'argon avec une énergie de 1 keV pendant 10 s. Les rayons X sont générés à l'aide d'une anode d'aluminium d'énergie 1486,6 eV. L'angle d'incidence est de 90° par rapport à la surface de l'échantillon et la surface analysée est

d'environ 1 mm². Les spectres de photoélectrons sont calibrés en énergie de liaison par rapport à l'énergie de la composante C-C du carbone C1s à 284,8 eV ($\pm 0,1\text{eV}$). La composition chimique des films passifs a été déterminée par l'acquisition des signaux O1s, Fe2p, Cr2p, Ni2p et Mo3d. Le signal du vanadium est confondu avec le bruit de fond dû à sa faible teneur dans l'acier et ne sera donc pas analysé. Pour chaque échantillon, des analyses ont été effectuées à trois endroits différents pour vérifier l'homogénéité du film passif sur la surface. Les spectres obtenus ont été traités avec le logiciel Thermo Advantage. Le fond continu a été soustrait selon la méthode de Shirley et les spectres ont été déconvolués à l'aide des fonctions mathématiques de Gauss et de Lorentz.

II.2. Méthodes électrochimiques

Les méthodes électrochimiques sont classées en deux groupes : les méthodes stationnaires et non stationnaires, dites transitoires. Le suivi du potentiel de corrosion au cours du temps permet de caractériser la modification de l'interface métal/film passif/électrolyte. L'aspect plus quantitatif (tracé des courbes de polarisation, spectroscopie d'impédance) permet, quant à lui, d'accéder à des paramètres physiques décrivant l'état du système (courant de corrosion, résistance et capacité de film).

II.2.1. Suivi du potentiel en circuit ouvert

Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/film passif/électrolyte. L'électrode métallique prend, par rapport à la solution, un potentiel, appelé potentiel de corrosion (noté E_{corr}). E_{corr} est un indicateur qualitatif de l'état de corrosion d'un substrat métallique dans un milieu électrolytique. Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour le tracé des diagrammes d'impédance électrochimique.

II.2.2. Courbes de polarisation

Le tracé des courbes de polarisation a été utilisé pour déterminer les caractéristiques liées à la passivité de l'acier dans l'électrolyte (domaine anodique) et à la réduction de l'oxygène (domaine cathodique). Les courbes anodique et cathodique ont été tracées après 2 h et 17 h d'immersion dans la solution électrolytique de deux façons différentes. Dans l'un des

cas, les branches anodique et cathodique ont été obtenues séparément (avec deux échantillons) : le balayage en potentiel a été effectué de E_{corr} jusqu'au potentiel de pic (E_{piq}) pour la partie anodique et de E_{corr} à -1 V/ECS pour la partie cathodique. Pour le deuxième protocole, les parties cathodique et anodique ont été obtenues consécutivement (avec un seul échantillon) par un balayage du potentiel de -1 V/ECS à E_{piq} . Une vitesse de balayage de 0,6 V/h a été choisie.

II.2.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

Contrairement au tracé des courbes de polarisation, qui perturbe fortement le système et peut corroder l'échantillon (domaine anodique), la spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode non destructive. Lorsque le métal est plongé dans la solution électrolytique et qu'un état stationnaire est atteint, une faible variation sinusoïdale du potentiel autour du potentiel de corrosion est imposée au système, le potentiel s'écrit alors $E = E_0 + \Delta E \sin(\omega t)$, un courant sinusoïdal résultant $I = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \varphi)$ est alors mesuré (Figure II-1). ΔE et ΔI représentent les amplitudes des signaux, E_0 et I_0 les composantes stationnaires, ω la pulsation du signal et enfin φ l'angle de déphasage. L'impédance $Z(\omega)$ correspond alors au rapport $\frac{E}{I}$:

$$Z(\omega) = \frac{E_t}{I_t} = |Z| \exp(j\varphi) \quad (\text{Eq. II-3})$$

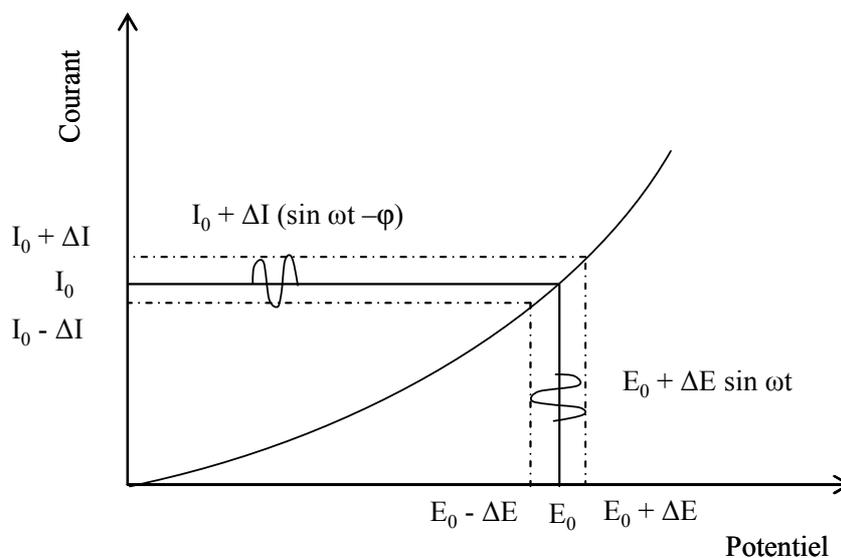


Figure II-1 : Représentation des conditions de mesure d'impédance électrochimique sur une courbe de polarisation

L'impédance est un nombre complexe (Eq. II-4), avec une partie réelle Z_r et une partie imaginaire Z_j , caractérisé par son module (Eq. II-5) et sa phase (Eq. II-6) :

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_j(\omega) \quad (\text{Eq. II-4})$$

$$|Z| = \sqrt{(Z_r^2 + Z_j^2)} \quad (\text{Eq. II-5})$$

$$\varphi = \tan^{-1} \frac{Z_j}{Z_r} \quad (\text{Eq. II-6})$$

Toutes les mesures d'impédance électrochimique, que ce soit en plein bain ou en milieu confiné, ont été réalisées en mode potentiostatique avec une amplitude de perturbation de ± 15 mV. Au préalable, les conditions de linéarité ont été vérifiées en appliquant une perturbation sinusoïdale de ± 5 mV et de ± 30 mV. Les fréquences balayées sont comprises entre 65 kHz et 10^{-2} ou 10^{-3} Hz avec 8 points par décade.

II.2.3.1. Représentation des données

Il existe deux représentations habituelles des données d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist et la représentation de Bode. La première consiste à porter sur un repère orthonormé la partie imaginaire de l'impédance $-Z_j$ en fonction de la partie réelle de l'impédance Z_r pour les différentes fréquences. La deuxième comprend deux graphiques où le module de l'impédance $|Z|$ et la phase φ sont tracés en fonction du logarithme de la fréquence. Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différentes mais restent complémentaires.

II.2.3.2. Circuits électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte peut être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, bobine) branché en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R, capacité C, inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques, nécessaires à la compréhension du système étudié et à son évolution avec le temps. Lors de ces travaux, l'analyse des paramètres issus de

l'ajustement des données expérimentales avec des schémas électriques équivalents permettra d'obtenir une caractérisation fine de l'interface métal/film passif /électrolyte.

Des éléments plus spécifiques sont parfois ajoutés afin de faciliter l'ajustement des spectres. Par exemple, l'élément à phase constante (CPE) a été introduit pour prendre en compte la non-idéalité des capacités [Bru84] [Jor06]. Il faut préciser que plusieurs représentations existent dans la littérature pour décrire l'impédance d'un CPE. Dans cette étude, les CPE utilisés sont définis par l'équation II-7 :

$$Z_{CPE}(\omega) = \frac{1}{Q(j\omega)^\alpha} \quad (\text{Eq. II-7})$$

où Q est une constante ayant pour unité $(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2})\text{s}^\alpha$ avec α ($0 < \alpha < 1$) traduisant la non-idéalité par rapport à une capacité pure ($\alpha = 1$). α et Q sont deux paramètres relativement faciles à déterminer graphiquement [Ora06]. Le paramètre α est défini par l'équation II-8 dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE :

$$\alpha = -\frac{\log(Z_j)}{\log(f)} \quad (\text{Eq. II-8})$$

et s'obtient en traçant le logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence (Figure II-2b). Le coefficient Q dépend de la valeur de α et est défini par l'équation II-9

$$Q_{eff} = \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \frac{-1}{Z_j(f)(2\pi f)^\alpha} \quad (\text{Eq. II-9})$$

En traçant le logarithme de Q_{eff} en fonction du logarithme de la fréquence, la valeur de Q_{eff} est directement déterminée sur le plateau dans le domaine de fréquence associé au comportement CPE (Figure II-2c).

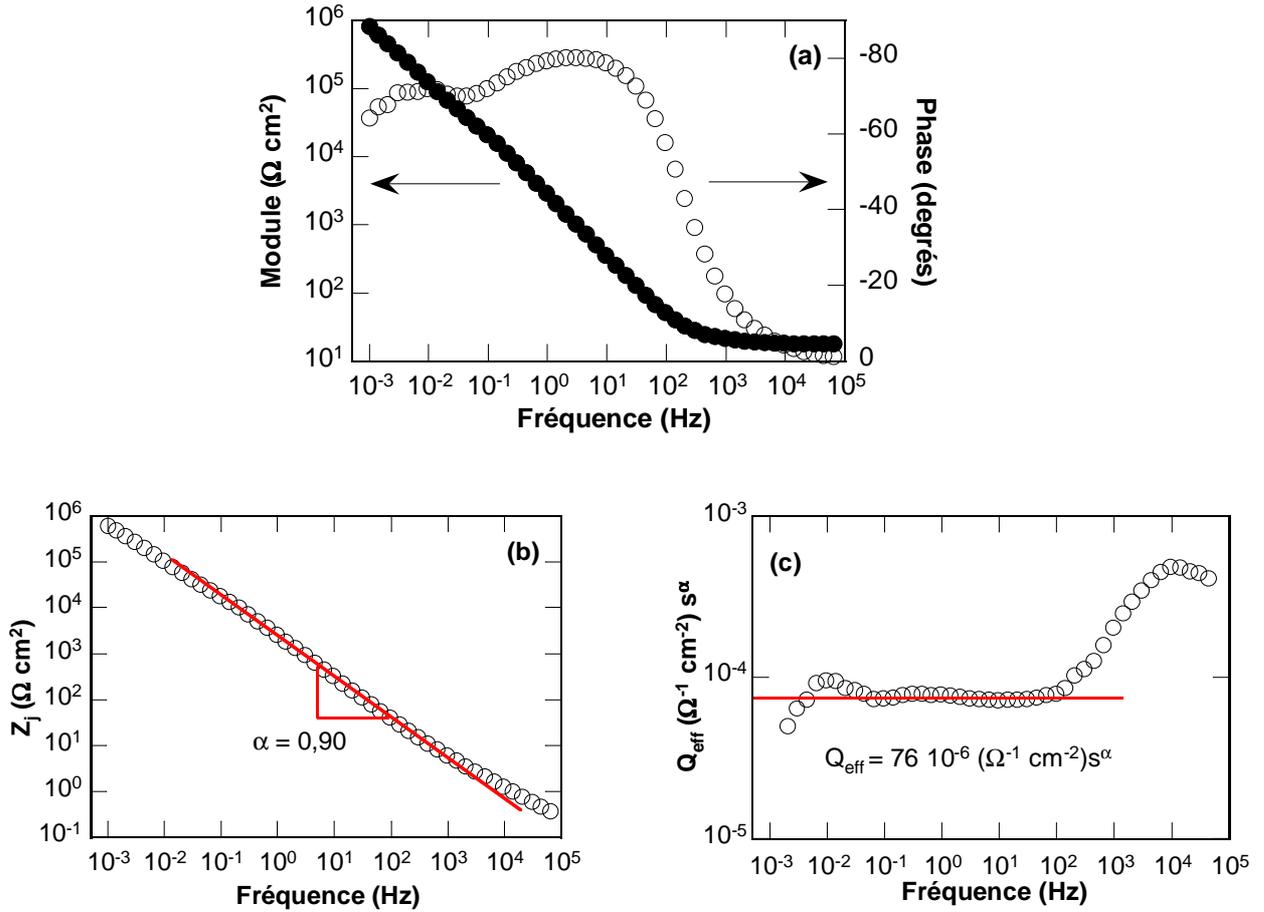


Figure II-2 : (a) Exemple de représentation de l'impédance en coordonnées de Bode pour l'acier X12CrNiMoV12-3 après 17 h d'immersion à E_{corr} dans une solution aérée de NaCl 0,1 M + Na_2SO_4 0,04 M (500 tr min^{-1}) et exemple de détermination graphique des paramètres (b) α et (c) Q_{eff}

II.2.3.3. Modèle en loi de puissance

L'analyse des paramètres des circuits équivalents tels que les résistances, ou les paramètres du CPE (a et Q), qu'ils soient extraits graphiquement ou par ajustement, permettent de discuter des propriétés de l'interface métal/film passif/électrolyte. Un modèle a été récemment développé par Hirschorn *et al.* [Hir10b] [Hir10c], qui montre que l'origine du comportement CPE, pour un diagramme d'impédance caractérisant un film d'oxydes ou une couche (peau humaine), peut être due à une distribution normale de la résistivité dans l'épaisseur du film, suivant une loi de puissance. Ce modèle peut être utilisé pour analyser les films passifs et obtenir des informations supplémentaires, notamment sur la distribution de

résistivités dans le film. L'une des hypothèses de départ du modèle est que la constante diélectrique du film (ϵ) est connue et constante dans toute l'épaisseur du film. L'impédance du film est décrite comme étant une succession de circuits RC branchés en série (Figure II-3).

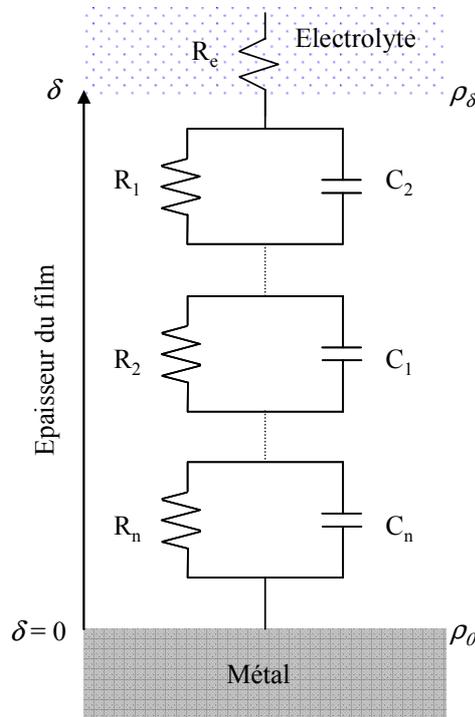


Figure II-3 : Représentation schématique d'une distribution normale de constante de temps [Hir10c]

Les auteurs ont utilisés une loi de puissance décrivant la variation de résistivité (ρ) dans l'épaisseur (δ) d'un film :

$$\frac{\rho}{\rho_{\delta}} = \left(\frac{\rho_{\delta}}{\rho_0} + \left(1 - \frac{\rho_{\delta}}{\rho_0} \right) \xi^{\gamma} \right)^{-1} \quad (\text{Eq. II-10})$$

ρ_0 et ρ_{δ} sont les valeurs limites de la résistivité du film respectivement, à l'interface métal/film et film/électrolyte, $\xi = x/\delta$ représente la position adimensionnelle et γ est un paramètre dépendant de α . D'après l'équation II-10, la connaissance des paramètres ρ_0 , ρ_{δ} et ξ permet d'obtenir les valeurs de résistivité du film dans son épaisseur. A l'aide des hypothèses de départ, l'impédance du film peut être décrite par l'intégrale :

$$Z_f(\omega) = \delta \int_0^1 \frac{d\xi}{\rho_0^{-1} + j\omega\epsilon\epsilon_0 + (\rho_{\delta}^{-1} - \rho_0^{-1})\xi^{\gamma}} \quad (\text{Eq. II-11})$$

Pour les fréquences inférieures à la fréquence caractéristique, f_δ , donnée par :

$$f_\delta = \frac{1}{2\pi\rho_\delta\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{Eq. II-12})$$

La solution est :

$$Z_f(\omega) = g \frac{\delta\rho_\delta^{1/\gamma}}{(\rho_0^{-1} + j\omega\epsilon\epsilon_0)^{\gamma-1/\gamma}} \quad (\text{Eq. II-13})$$

g étant une fonction de γ proche de 1, définie par :

$$g = 1 + 2,88\gamma^{-2,375} \quad (\text{Eq. II-14})$$

Une autre fréquence caractéristique, f_0 , résultant de l'équation II-13 pour laquelle la partie imaginaire de l'impédance est maximale, est définie par :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\rho_0\epsilon\epsilon_0} \quad (\text{Eq. II-15})$$

Aux basses fréquences ($f \ll f_0$), les capacités sont déconnectées du circuit, et il reste une succession de résistances dans l'expression de l'impédance du film. La partie réelle de l'impédance est donnée par :

$$Z_f(0) = g\rho_\delta^{1/\gamma} \delta\rho_\delta^{1/\gamma} \quad (\text{Eq. II-16})$$

Et pour $f \gg f_0$:

$$Z_{f_\delta}(\omega) = g \frac{\delta\rho_\delta^{1/\gamma}}{(j\omega\epsilon\epsilon_0)^{\gamma-1/\gamma}} \quad (\text{Eq. II-17})$$

qui est l'expression de l'impédance d'un CPE. Les paramètres α et Q sont alors :

$$\alpha = \frac{\gamma - 1}{\gamma} \quad (\text{Eq. II-18})$$

$$Q = \frac{(\epsilon_0 \epsilon)^\alpha}{g \delta \rho_\delta^{1-\alpha}} \quad (\text{Eq. II-19})$$

L'exposant α dépend uniquement de l'exposant de la loi de puissance γ . Le paramètre Q dépend de δ , de la constante diélectrique ϵ et du produit $(\delta \rho_\delta^{1-\alpha})$. Ainsi, dans le cas d'un système présentant un comportement CPE, la connaissance de la constante diélectrique du film, de l'épaisseur, des fréquences f_0 et f_δ et des paramètres α et Q du CPE permet d'obtenir les valeurs de la résistivité dans l'épaisseur du film. Les valeurs des résistivités limites ρ_0 et ρ_δ peuvent être obtenues respectivement par les équations II-15 et II-19. De plus, le paramètre γ est obtenu par la connaissance de α . Grâce à l'équation II-10, les profils de résistivité peuvent alors être déterminés.

II.3. Matériau

Le matériau utilisé comme électrode de travail est l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3, fourni par l'entreprise Aubert & Duval et qui a subi un traitement thermique réalisé par l'entreprise Ratier-Figeac. La composition chimique de l'acier est donnée dans le Tableau II-1. Les éprouvettes pour les essais électrochimiques ont été prélevées sur le même rayon à l'extérieur de la zone de ségrégation et dans le sens long d'un barreau cylindrique, d'un diamètre initial de 14,2 cm (Figure II-4). Le schéma de prélèvement des échantillons pour les essais en plein bain et dans la cellule à couche mince pour les parties inférieure et supérieure est donné sur la Figure II-4. Les géométries de chaque type d'électrode sont également indiquées sur la Figure II-4.

Tableau II-1: Composition chimique de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 en % massique

Élément	C	Cr	Ni	Mo	V	Fe
%	0,1	12	2,5	1,6	0,3	83,5

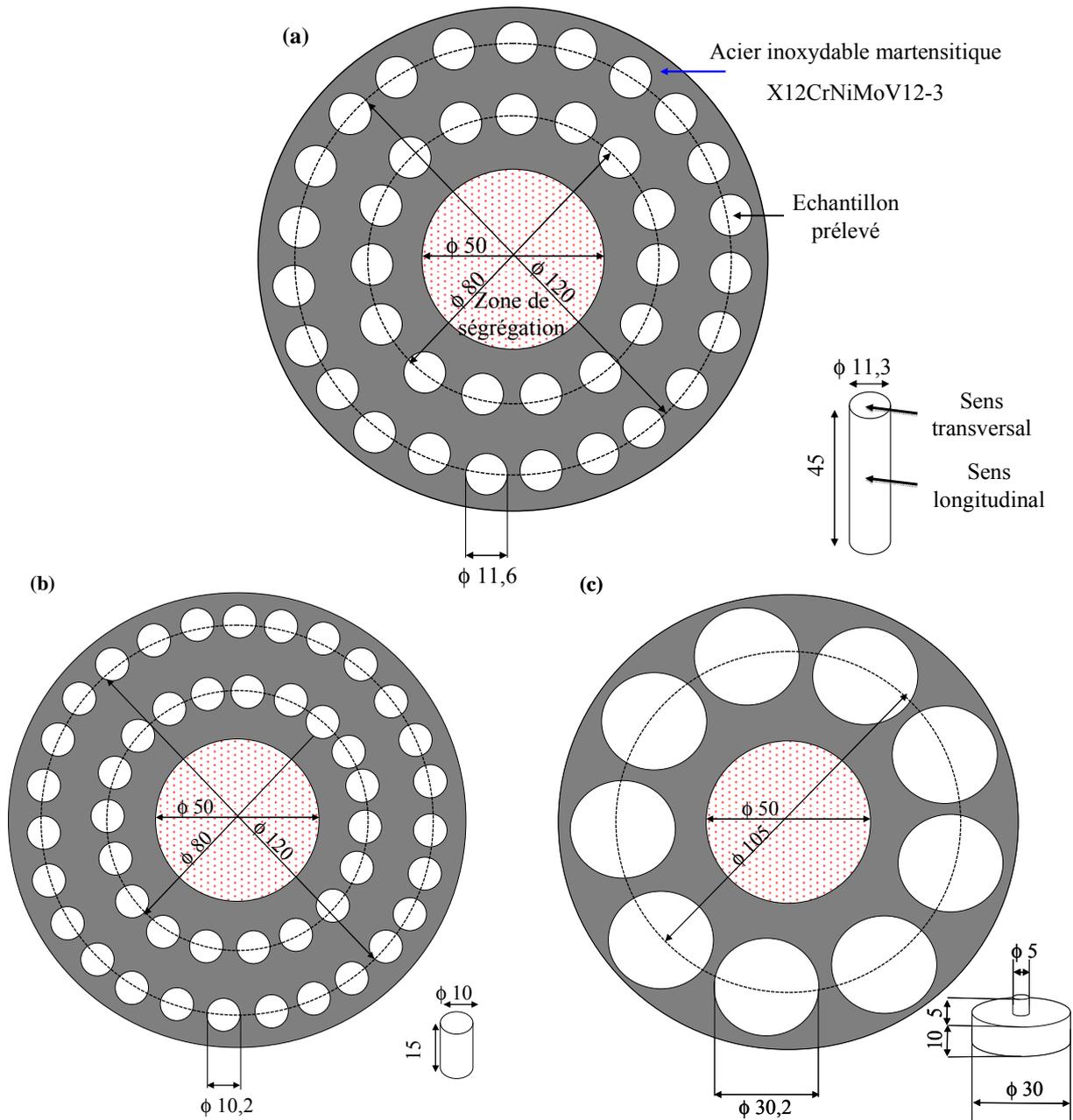


Figure II-4 : Schéma du prélèvement des échantillons d'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 pour les différents essais électrochimiques : (a) éprouvettes pour les mesures en plein bain, (b) et (c) éprouvettes pour les mesures dans la cellule à couche mince (parois inférieure et supérieure, respectivement), dimensions données en mm

L'observation par microscopie électronique en transmission de l'acier montre une microstructure martensitique (Figure II-5a), constituée de plaquettes enchevêtrées d'épaisseur variable, dans lesquelles se trouvent des précipités aciculaires de cémentite (Figure II-5b) et de l'austénite résiduelle (Figure II-5c).

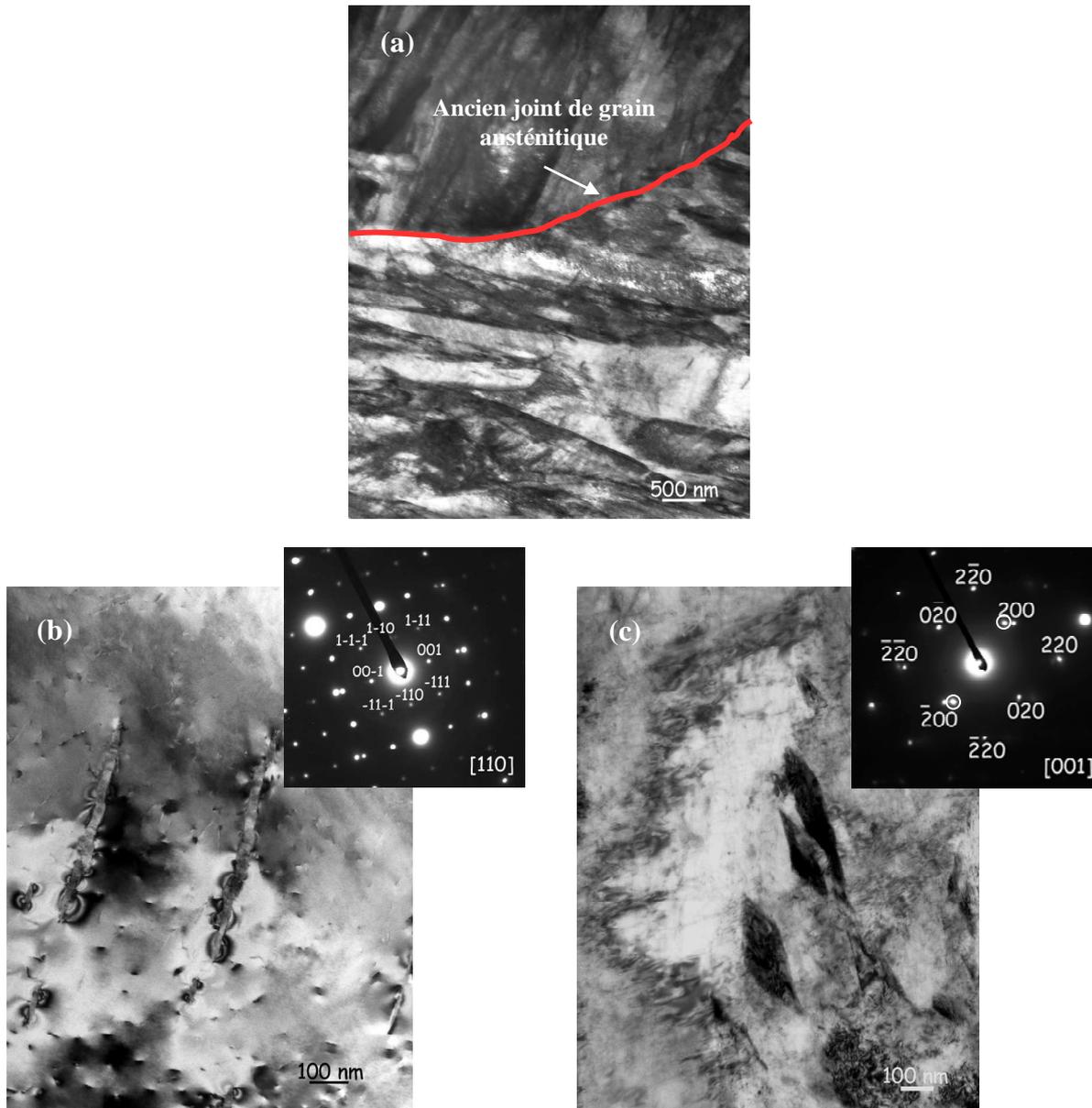


Figure II-5 : Microstructure martensitique de l'acier inoxydable X12CrNiMoV12-3 (clichés MET et clichés de diffraction associés) : (a) morphologie générale de la martensite, (b) précipités aciculaires de cémentite (Fe_3C) et (c) austénite résiduelle dans les plaquettes de martensite

II.4. Conditions expérimentales

II.4.1. Solution électrolytique

La solution agressive est constituée par une solution mixte composée de chlorure de sodium ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) et de sulfate de sodium ($0,04 \text{ mol L}^{-1}$), préparée avec de l'eau permutée. Une faible teneur en sulfate de sodium a été ajoutée à la solution chlorurée, car les ions sulfates (SO_4^{2-}) sont connus pour leur effet d'inhibiteur [Ele04] [Tro10]. Ainsi, il est plus facile de limiter la forte augmentation de la densité de courant lorsque le potentiel de piqûre est atteint. Il a été vérifié que l'ajout de sulfate de sodium dans la solution initiale de chlorure de sodium ne déplace pas le potentiel de piqûre. Les mesures électrochimiques ont toutes été réalisées à température ambiante.

II.4.2. Préparation de la surface

Avant d'introduire l'électrode de travail dans la cellule électrochimique, elle a été polie mécaniquement à l'aide de papiers en carbure de silicium de grades successifs 600 à 4000. Il s'ensuit un polissage mécanique à la pâte diamantée de $3 \mu\text{m}$ (surface polie « miroir »). L'échantillon est ensuite placé dans un bain à ultrasons contenant de l'éthanol, puis séché à l'air chaud.

II.4.3. Electrode de référence et contre-électrode

L'électrode de référence utilisée est une électrode au calomel saturé (ECS) Radiometer Analytical, schématisée par la séquence électrochimique $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$. Celle-ci présente un potentiel de $+0,241 \text{ V}$ par rapport à l'électrode standard à hydrogène. La contre-électrode est une grille cylindrique en platine de grande surface.

II.4.4. Montage électrochimique

Les trois électrodes de la cellule électrochimique sont reliées à l'ensemble Solartron qui constitue la chaîne de mesure. Celle-ci est composée d'une interface électrochimique (modèle 1287) et d'un analyseur de fonction de transfert (modèle 1250). L'ensemble est piloté par un ordinateur. Les mesures électrochimiques ont été réalisées en mode potentiostatique avec les logiciels CorrWare (mesures stationnaires) et Zplot (mesures non stationnaires) et ont été reproduites au moins deux fois pour s'assurer de la reproductibilité des essais. Les

diagrammes d'impédance ont été ajustés en utilisant des circuits électriques équivalents à l'aide du logiciel Zview.

II.4.5. Cellules électrochimiques

Pour l'étude du comportement électrochimique de l'acier inoxydable X12CrNiMoV12-3 en solution chlorurée en plein bain et en milieu confiné, deux types de cellule électrochimique ont été utilisés : l'une classique pour les essais en plein bain et l'autre, qui constitue la cellule à couche mince, pour les essais en milieu confiné. Cette dernière fait l'objet d'une description détaillée ci-après.

II.4.5.1. Essais en plein bain

L'électrode de travail est un barreau cylindrique en acier martensitique de 1 cm² de section (Figure II-4a). Il est recouvert d'une gaine thermorétractable étanche afin d'exposer toujours la même surface de travail à l'électrolyte. Après l'étape de la préparation de surface, l'électrode est vissée sur un axe de rotation vertical, constituant l'électrode à disque tournant afin de maîtriser les phénomènes de diffusion-convection de l'oxygène dissous dans l'électrolyte (Figure II-6).

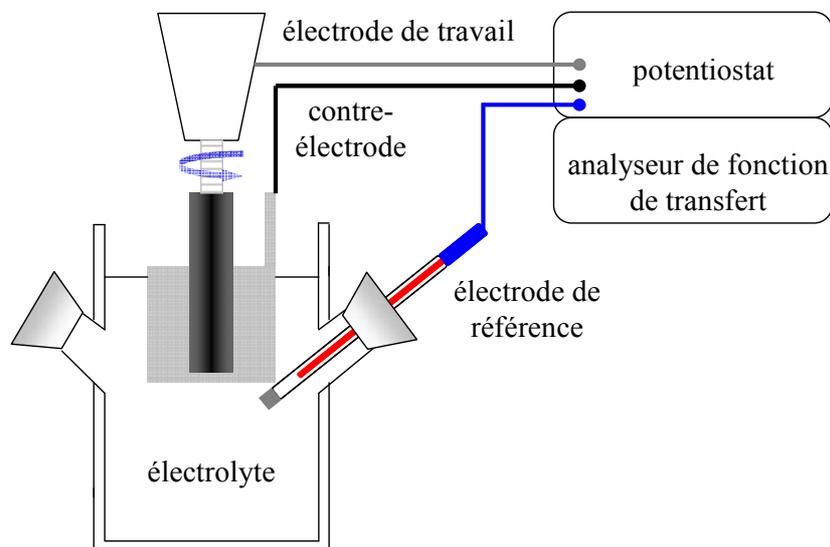


Figure II-6 : Schéma du dispositif expérimental utilisé lors des mesures électrochimiques en plein bain

Les essais électrochimiques en plein bain ont été réalisés avec une cellule classique en verre pyrex d'une contenance de 250 mL (Figure II-6). Avant chaque expérience, la cellule a été nettoyée à l'eau permutée et séchée avec du papier absorbant. Dans ce dispositif expérimental, l'électrolyte est en contact avec l'air et contient naturellement de l'oxygène dissous ($[O_2]_{\text{dissous}} = 0,21 \text{ mol m}^{-3}$). Des essais en milieu désaéré ont également été réalisés par un bullage à l'azote dans l'électrolyte pendant 1 h avant l'immersion de l'échantillon dans la cellule. Le bullage a été maintenu pendant les mesures.

II.4.5.2. Essais en milieu confiné

Aucun des montages proposés dans la littérature pour l'étude de la corrosion caverneuse ne permet d'assurer un contrôle géométrique rigoureux de l'épaisseur d'électrolyte à la surface de l'acier. Ce point étant particulièrement essentiel dans le cadre de cette étude, un dispositif expérimental similaire à celui proposé par Remita *et al.* [Rem07a] [Rem07b] a été reproduit et permet, par des mesures de résistance d'électrolyte à haute fréquence, de régler rigoureusement la géométrie de la cellule et de contrôler finement l'épaisseur d'électrolyte à la surface de l'électrode de travail. A la différence du montage développé par Remita *et al.* [Rem07a], qui a été utilisé pour étudier la corrosion d'un acier en milieu confiné sous apport de CO_2 dissous, la partie supérieure du montage de la cellule en couche mince a été modifiée pour reproduire les conditions rencontrées lors de la corrosion caverneuse.

Le principe de ce montage consiste à confiner à l'aide d'une paroi étanche un film mince d'électrolyte à la surface de l'électrode de travail (Figure II-7). Dans la cellule à couche mince, la zone confinée est comprise entre deux cylindres de 32 mm de diamètre se faisant face. Le montage est composé d'une partie supérieure et d'une partie inférieure qui ont deux fonctions différentes et qui interviennent dans le réglage de l'épaisseur d'électrolyte. La partie supérieure permet de régler l'épaisseur d'électrolyte entre sa paroi et l'électrode de travail. La partie inférieure sert, quant à elle, à régler le parallélisme entre la paroi supérieure et l'électrode de travail afin d'avoir une épaisseur d'électrolyte homogène. La partie supérieure (Figure II-8a) est constituée d'une platine de translation (MUMR 8.25 Newport) entraînée par une vis micrométrique (DMH1 Newport). Ce système permet de déplacer le cylindre, selon l'axe vertical défini par le profilé (X95 Newport). La sensibilité de ce système de

positionnement vertical est de $2\ \mu\text{m}$ et la déviation angulaire maximale durant le déplacement est inférieure à $200\ \mu\text{rad}$ (données par le fabricant).

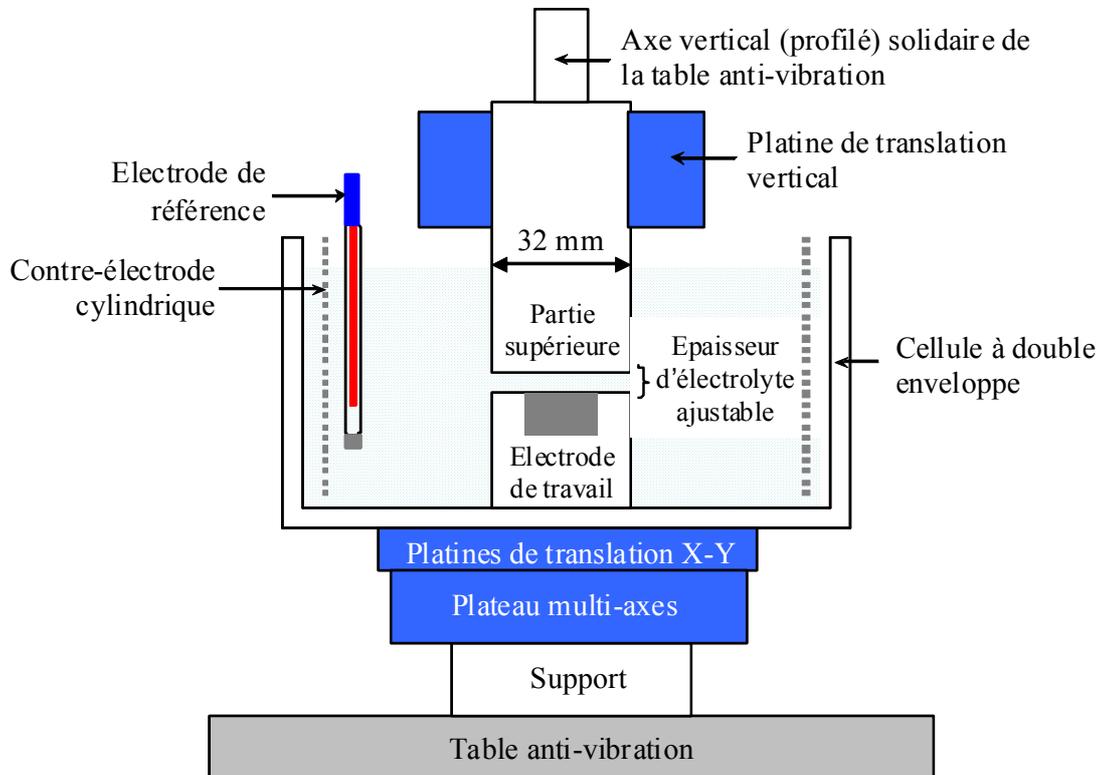


Figure II-7 : Schéma de la cellule à couche mince reproduite selon le montage de Remita et al. [Rem07a] [Rem07b]

Pour la partie supérieure, deux cylindres constitués de matériaux différents ont été utilisés : en téflon (Figure II-8b) et le second en acier X12CrNiMoV12-3 (Figure II-8c). Le cylindre en téflon (isolant) a été utilisé, dans un premier temps, pour reproduire simplement un milieu confiné à la surface de l'acier X12CrNiMoV12-3. Dans un second temps, le cylindre en acier martensitique, dont la surface est supérieure à celui de la partie inférieure, a été utilisé pour complexifier le milieu confiné entre les deux électrodes conductrices (Figure II-8c). Le bord du cylindre, non revêtu, est en dehors de la zone confinée. L'oxygène va se réduire préférentiellement sur la surface en situation de plein bain.

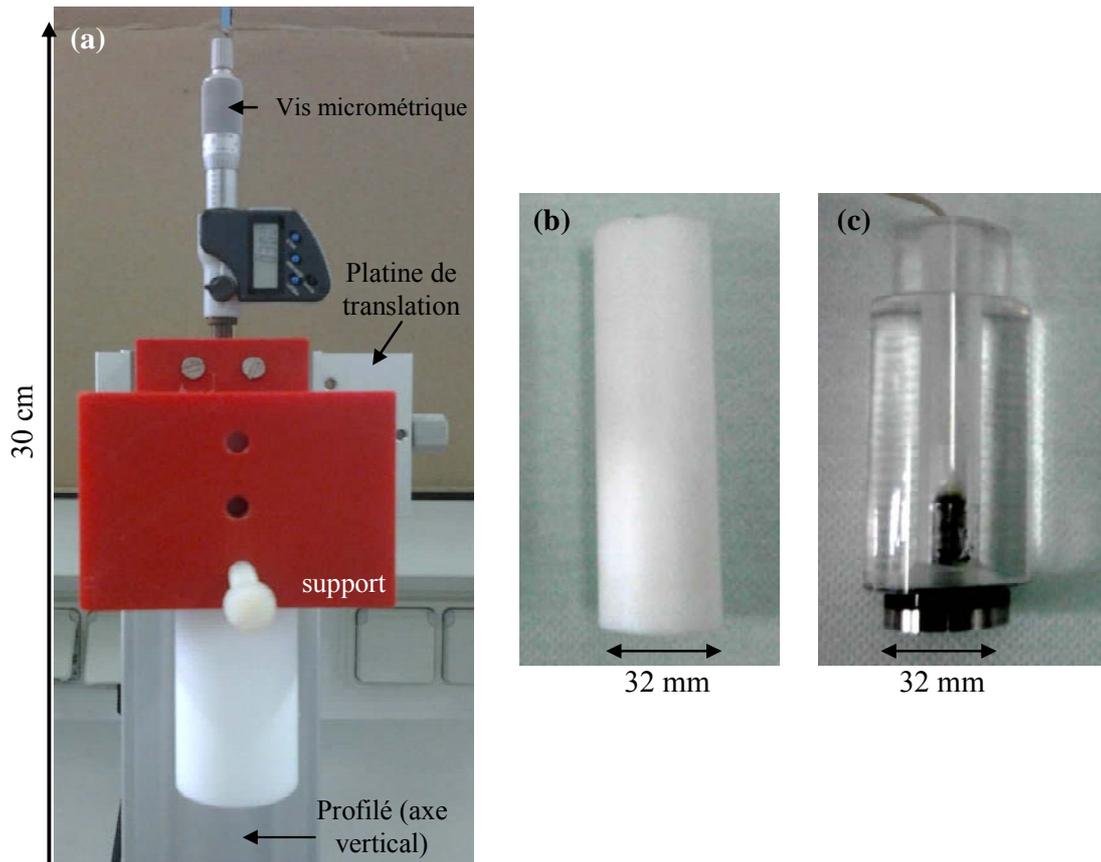


Figure II-8 : (a) Photographies de la partie supérieure du montage de la cellule à couche mince et des deux types de cylindres utilisés comme partie supérieure :
(b) téflon et (c) acier inoxydable

La partie inférieure (Figure II-9) est composée de trois éléments : deux platines de translation et un plateau tangent. Les deux platines de translation (MUMR 5.16 Newport) sont entraînées chacune par une vis micrométrique (BM11.16 Newport). Ces platines, montées orthogonalement l'une par rapport à l'autre sur la table anti-vibration, permettent la translation de la partie inférieure du montage dans le plan défini par cette table. Le plateau tangent (M37 Newport) possède trois degrés de liberté angulaires. La précision des réglages angulaire est, selon le fabricant, de $10 \mu\text{rad}$. Ce plateau, solidaire des platines de translation, permet d'orienter librement la surface de travail dans l'espace.

L'électrode de travail (Figure II-10) est une section droite d'un cylindre composé de l'acier X12CrNiMoV12-3 de 10 mm de diamètre (Figure II-4b). Elle est centrée dans un porte-échantillon isolant en PVC solidaire de la partie inférieure du montage. Elle est entourée

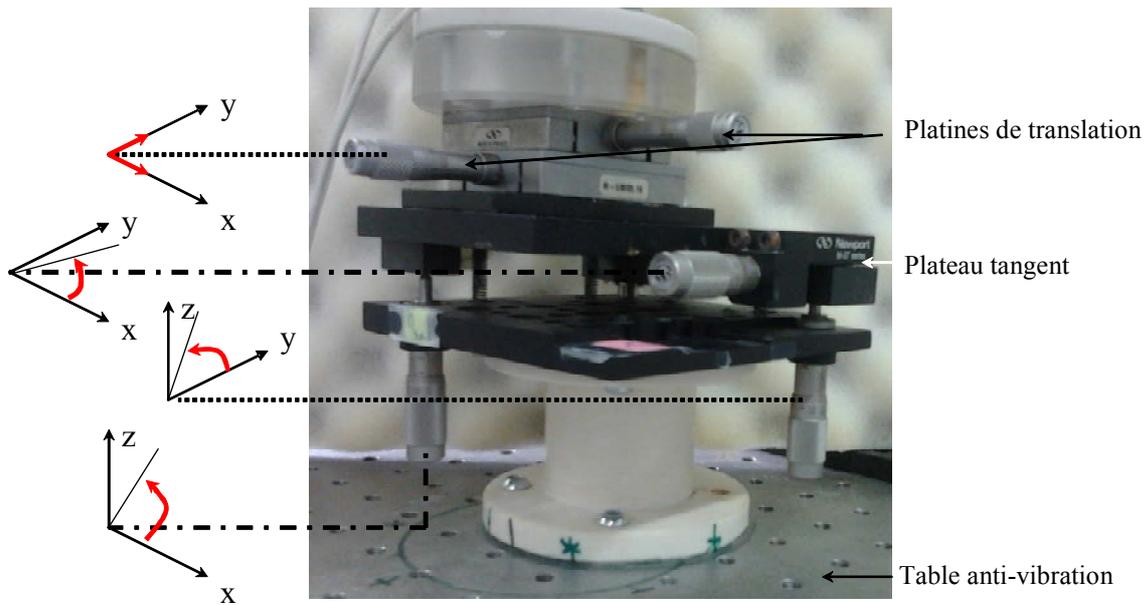


Figure II-9 : Photographie du système de micro-positionnement constituant la partie inférieure du montage de la cellule en couche mince

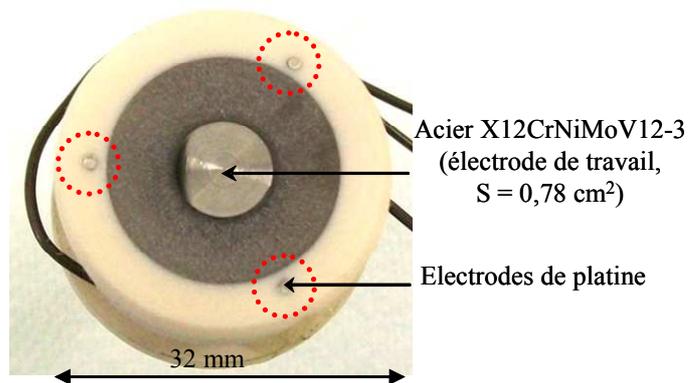


Figure II-10 : Photographie de l'arrangement formé par l'électrode de travail et des trois sondes en platine

de trois petites électrodes de platine (sections droites de fils de 1 mm de diamètre), dont la fonction sera donnée plus loin. L'étanchéité au bord des différentes sondes est obtenue par l'application successive d'une peinture cataphorétique et d'une résine époxyde (Buehler).

L'assemblage des différents éléments précédemment décrits, complété d'une électrode de référence et d'une contre-électrode immergées dans l'électrolyte à l'extérieur de la zone confinée permet d'aboutir au montage qui est schématisé sur la Figure II-7. Grâce à la

combinaison des différents systèmes de micro-positionnement, le montage expérimental permet un réglage des angles et de l'épaisseur de liquide confiné à la surface de l'électrode de travail. Afin d'exploiter au mieux les possibilités de réglages offertes par ce montage, une procédure de positionnement originale, développée par Remita *et al.* [Rem07a] [Rem07b] a été adoptée dans le cadre de cette thèse. Cette procédure est basée sur des mesures d'impédance à haute fréquence (résistance d'électrolyte, notée R_e) sur chaque sonde en platine. La résistance d'électrolyte est définie comme étant la limite haute fréquence du module de l'impédance mesurée à une électrode :

$$R_e = \lim_{\omega \rightarrow \infty} (Z(\omega)) \quad (\text{Eq. II-20})$$

où Z ($\Omega \text{ cm}^2$) est l'impédance mesurée à l'électrode et ω (s^{-1}) la fréquence. Selon Newman [New66], la résistance d'électrolyte mesurée en plein bain (lorsque $e \rightarrow \infty$, avec e l'épaisseur), notée $R_{e_{bulk}}$ ($\Omega \text{ cm}^2$), dépend à la fois de la conductivité de l'électrolyte et du rayon de l'électrode. Elle est indépendante de l'épaisseur de liquide recouvrant l'électrode. Par contre, lorsque l'électrode est recouverte d'un film mince de liquide (e faible), la résistance d'électrolyte mesurée à l'électrode devient dépendante de l'épaisseur de ce dernier [Gab06].

Expérimentalement, après un réglage visuel préliminaire et la détermination du point de contact entre la paroi supérieure et le porte-échantillon de l'électrode de travail ($e = 0 \text{ }\mu\text{m}$), la partie haute du montage a été éloignée de 6 mm pour obtenir $R_{e_{bulk}}$, puis elle est approchée pas à pas de la surface de l'électrode de travail à l'aide du système de positionnement micrométrique. Pour chaque pas vertical, la résistance d'électrolyte est mesurée sur les trois sondes en platine. Les mesures effectuées pour différentes épaisseurs permettent de calculer l'admittance adimensionnelle, notée Y_{adim} , définie par :

$$Y_{adim} = \frac{R_{e_{bulk}}}{R_e(e)} \quad (\text{Eq. II-21})$$

Le tracé de Y_{adim} en fonction de l'épaisseur d'électrolyte pour les trois sondes en platine permet d'obtenir les «courbes d'approche multiples». Elles permettent de quantifier l'erreur de parallélisme entre les parois des parties supérieure et inférieure et ainsi de connaître exactement l'épaisseur d'électrolyte.

Des courbes d'approche multiples sont données à titre d'exemple sur la Figure II-12. L'électrode de travail est un cylindre en acier inoxydable X12CrNiMoV12-3 de $0,78 \text{ cm}^2$ de section (Figure II-10). L'électrolyte est la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M. La paroi supérieure est en téflon. Les mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel libre des trois sondes avec une amplitude de perturbation de 10 mV et à la fréquence de 10 kHz. On observe sur la Figure II-12 que les admittances adimensionnelles augmentent avec l'épaisseur du film d'électrolyte et tendent asymptotiquement vers la valeur limite de 1 pour les épaisseurs d'électrolyte grandes (*i.e.* conditions de plein bain, soit $R_e(e) = Re_{bulk}$). On peut remarquer que les courbes d'approche sont légèrement décalées les unes par rapport aux autres (Figure II-12b). Ceci montre que l'épaisseur d'électrolyte n'est pas la même sur les trois sondes et donc qu'il existe une erreur de parallélisme (δ_{para}) qui induit une distribution de l'épaisseur d'électrolyte à la surface de l'électrode de travail, notée $\delta_{e \text{ moy}}$. Dans l'exemple présenté sur la Figure II-12, la sonde 2 est la plus proche de la paroi supérieure (admittance la plus faible) et la sonde 3 est la plus éloignée (admittance la plus élevée). En connaissant la position verticale de chaque sonde en platine, pour une admittance donnée, l'erreur $\delta_{e \text{ moy}}$ peut être quantifiée à l'aide d'un calcul [Rem07b]. δ_{para} peut être optimisée en jouant sur l'orientation de l'électrode de travail à l'aide de la partie inférieure du montage (platines de translation et plateau multi-axes). On remarque aussi, que l'admittance adimensionnelle mesurée sur les trois sondes est constante dans l'intervalle $0 \text{ } \mu\text{m} < e < 100 \text{ } \mu\text{m}$ (Figure II-12b). Ce plateau est dû à l'erreur faite par l'expérimentateur lors du réglage du micromètre au point de contact entre la paroi supérieure et le porte-échantillon de l'électrode de travail. Ainsi, dans l'exemple choisi, la position verticale réelle du point de contact entre les deux parois de la cellule, mesurée par la méthode des courbes d'approche, est décalée de $100 \text{ } \mu\text{m}$ par rapport à celle déterminée lors de la procédure de réglage visuel préliminaire. De plus, dans l'exemple proposé (Figure II-12), l'erreur de parallélisme (δ_{para}) est quantifiée à $10 \text{ } \mu\text{m}$ et l'épaisseur moyenne d'électrolyte ($\delta_{e \text{ moy}}$) est égale à $20 \text{ } \mu\text{m}$. Les erreurs qui subsistent proviennent du réglage qui n'est pas parfait, mais peuvent aussi provenir du polissage mécanique de l'électrode de travail entourée du porte-échantillon en PVC où la quantité de matière enlevée n'a pas été homogène en tout point de l'échantillon. Tous les résultats obtenus à l'aide du montage de la cellule en couche mince (Chapitre IV) sont obtenus avec une épaisseur moyenne de la couche d'électrolyte confiné ($\delta_{e \text{ moy}}$) de $\pm 20 \text{ } \mu\text{m}$.

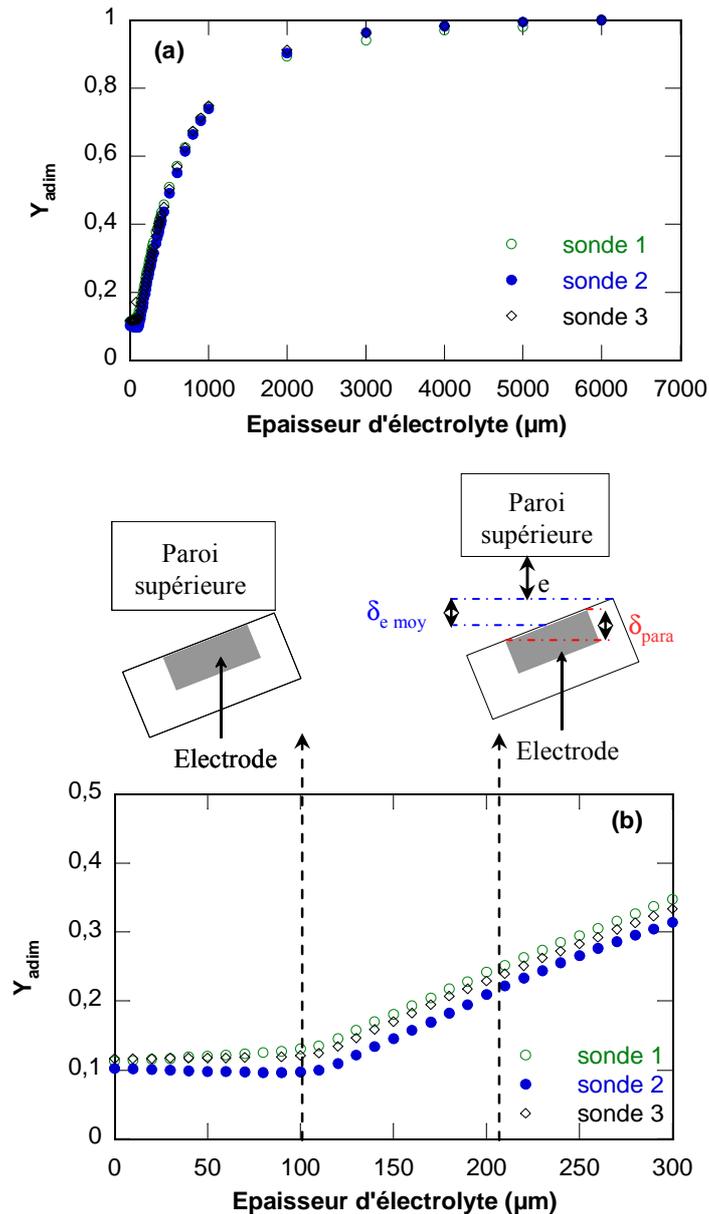


Figure II-12 : (a) Courbes d'approche obtenues sur les trois sondes en platine pour des épaisseurs d'électrolyte comprises entre 0 et 6 mm, (b) agrandissement pour les faibles épaisseurs d'électrolyte

Ce travail de thèse se démarque des autres études portant sur la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables d'une part, par le matériau qui a une microstructure martensitique et d'autre part, par l'utilisation du montage de la cellule à couche mince, qui a été adapté à l'étude. De plus, l'association des techniques électrochimiques et des techniques de caractérisation de surface va permettre de faire une étude complète des processus se déroulant à l'interface métal/film passif/électrolyte.

Chapitre III :
Comportement électrochimique de l'acier
X12CrNiMoV12-3 en plein bain

Les résultats présentés dans ce chapitre visent à avoir une meilleure connaissance du comportement électrochimique de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 en solution neutre et chlorurée en plein bain pour ensuite se tourner vers les conditions rencontrées en milieu confiné. Des courbes de polarisation et des mesures d'impédance électrochimique au potentiel de corrosion (E_{corr}) ont été obtenues pour trois conditions expérimentales : en milieux aéré ou désaéré et en milieu aéré après une polarisation cathodique de l'électrode de travail à -1 V/ECS pendant 1 h. Le traitement cathodique a été appliqué pour réduire partiellement ou totalement le film d'oxydes qui s'est formé naturellement à l'air. Des mesures d'impédance ont ensuite été réalisées dans la solution aérée dans les domaines anodique ou cathodique. Pour caractériser l'état initial du film de passivité avant immersion dans la solution électrolytique, la surface de l'acier a été analysée par XPS. Puis, les films passifs formés après 17 h d'immersion à E_{corr} en milieu aéré avec ou sans polarisation à -1 V/ECS ont été caractérisés par XPS et comparés au film natif formé à l'air.

III.1. Caractérisation électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3

III.1.1. Evolution du potentiel de corrosion

La Figure III-1 montre la variation du potentiel de corrosion, E_{corr} , de l'acier inoxydable immergé dans la solution agressive pour les trois conditions expérimentales. Dans les trois cas, la forme des courbes est similaire. Pendant les cinq premières heures, E_{corr} augmente significativement avec le temps et se stabilise progressivement après 15-20 h d'immersion. Le temps requis pour atteindre l'état stationnaire est relativement long (un jour) et est en accord avec différents travaux rapportés dans la littérature pour différents types d'aciers inoxydables [Bla06] [Sàn09] [Fre10]. Les valeurs de E_{corr} atteintes après 23 h d'immersion sont de -0,16 V/ECS pour l'échantillon en solution désaérée (courbe A), -0,06 V/ECS pour l'échantillon en solution aérée (courbe B) et +0,17 V/ECS pour l'échantillon pré-polarisé cathodiquement en milieu aéré (courbe C). La valeur plus cathodique de E_{corr} observée en milieu désaéré, est attribuable à la diminution de la densité de courant cathodique. En milieu aéré, E_{corr} dépend fortement de l'état de surface. Après 23 h d'immersion, il est plus anodique (d'environ 230 mV), lorsque l'électrode a été polarisée à -1 V/ECS (échantillon C) par comparaison avec l'échantillon qui a été directement immergé dans la solution (échantillon B).

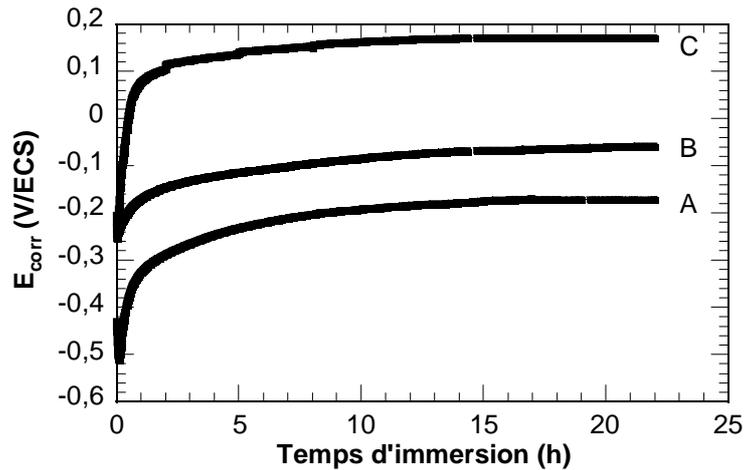


Figure III-1 : Variation de E_{corr} au cours du temps d'immersion pour l'acier inoxydable martensitique, A : en solution de 0,1 M NaCl + 0,04 M Na₂SO₄ désaérée, B : en solution aérée et C : après une polarisation cathodique (-1 V/ECS, 1 h), puis immergée dans la solution aérée

III.1.2. Courbes de polarisation

La Figure III-2 montre les courbes de polarisation pour l'acier inoxydable martensitique tracées après 2 h d'immersion dans la solution aérée. Les courbes diffèrent selon le balayage imposé. Dans le domaine cathodique, lorsque la courbe est tracée à partir de E_{corr} , un pseudo plateau est observé autour de -0,8 V/ECS qui est dû à la réduction de l'oxygène. Puis, à partir de -0,8 V/ECS, la densité de courant cathodique augmente. Ce comportement peut s'expliquer par la contribution de la réduction du film d'oxyde formé durant l'immersion [Abr0b4] [Kim06]. Cette interprétation est confirmée par le fait que lorsque la courbe cathodique est obtenue à partir du domaine cathodique, la densité de courant est significativement plus élevée et sa valeur à -1 V/ECS ($100 \mu\text{A cm}^{-2}$) correspond à celle obtenue sur une surface uniformément accessible selon la théorie de Levich [Lev42]. Ainsi, il peut être conclu que durant le tracé cathodique de -1 V/ECS vers E_{corr} ou lorsque l'électrode est polarisée cathodiquement à -1 V/ECS, les oxydes sont réduits et la surface devient totalement active pour la réduction de l'oxygène.

Dans le domaine anodique, un plateau de passivité est observé pour les deux courbes avant une forte augmentation de la densité de courant, à partir du potentiel de piqûre (E_{piq}), due à la rupture du film passif et au développement de piqûres. Les densités de courant sur le plateau sont du même ordre de grandeur pour les deux courbes ($0,4 \mu\text{A cm}^{-2}$ pour la courbe tracée à partir de -1 V/ECS et $0,7 \mu\text{A cm}^{-2}$ pour la courbe tracée à partir de E_{corr}). La valeur de

E_{piq} n'est pas significativement modifiée en fonction de la procédure de balayage en potentiel. Le potentiel de pic n'est généralement pas un paramètre reproductible [Fra03].

La Figure III-3 compare les courbes de polarisation obtenues pour l'acier inoxydable martensitique après 17 h d'immersion à E_{corr} dans les solutions aérée et désaérée. Lorsque le

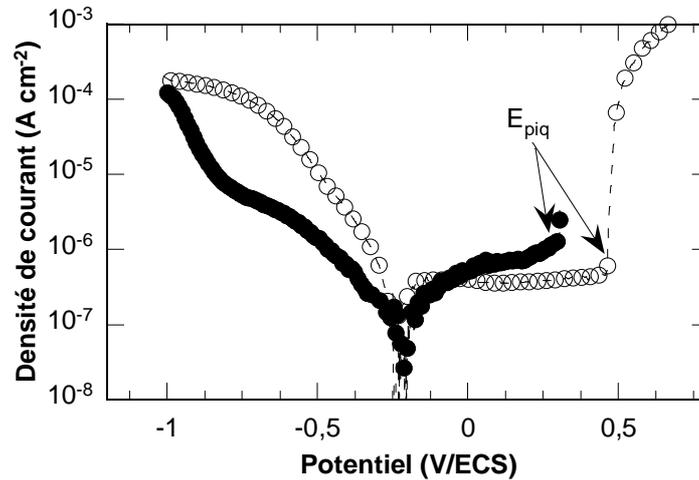


Figure III-2 : Courbes de polarisation obtenues après 2 h d'immersion dans la solution aérée : (●) à partir de E_{corr} (branches anodique et cathodique obtenues séparément) et (○) à partir de -1 V/ECS à E_{piq} (branches cathodique et anodique obtenues consécutivement)

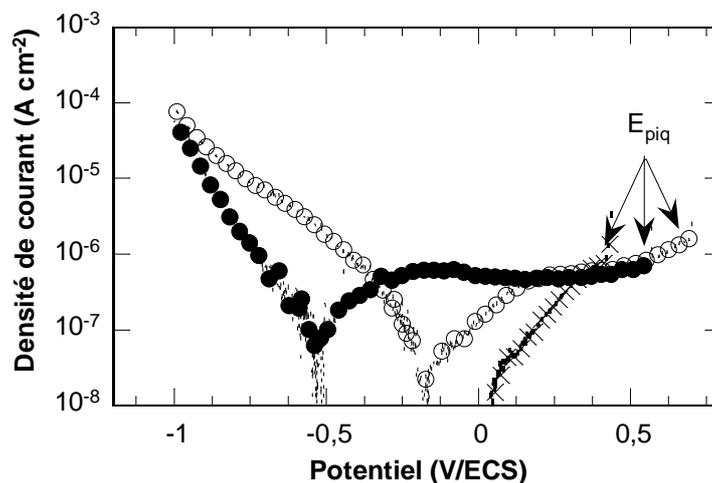


Figure III-3 : Courbes de polarisation obtenues après 17 h d'immersion en milieu (○) aéré et (●) désaéré et (×) après une polarisation cathodique à -1 V/ECS en milieu aéré (les branches anodique et cathodique ont été obtenues à partir de E_{corr})

milieu est désaéré, la densité de courant cathodique est plus faible et E_{corr} est déplacé vers des valeurs plus cathodiques. La densité de courant anodique sur le plateau de passivité est approximativement la même dans les deux électrolytes ($0,5-0,6 \mu\text{A cm}^{-2}$). Dans la solution désaérée, le plateau de passivité s'étend sur un plus large domaine de potentiels dû au déplacement de E_{corr} vers des potentiels plus cathodiques. La différence entre les valeurs de E_{piq} sur les deux courbes n'est pas significative. Cependant, par comparaison avec la courbe anodique tracée après 2 h d'immersion (Figure III-2), E_{piq} est déplacé vers des valeurs plus anodiques après 17 h d'immersion, ce qui indique une modification du film passif avec l'augmentation du temps d'immersion. A partir de la Figure III-3, il peut être conclu que les branches anodiques sont relativement similaires dans les milieux aéré et désaéré. La branche anodique tracée après une pré-polarisation cathodique à -1 V/ECS et après 17 h d'immersion à E_{corr} est également reportée sur la Figure III-3. On observe d'une part, une augmentation de la densité de courant anodique qui atteint environ $2 \mu\text{A cm}^{-2}$ et d'autre part, le plateau de passivité est beaucoup moins large par comparaison avec les deux autres courbes.

III.1.3. Mesures d'impédance électrochimique

Les mesures d'impédance pour l'acier inoxydable martensitique ont tout d'abord été réalisées à E_{corr} et pour les mêmes conditions expérimentales que précédemment (milieu aéré avec ou sans une pré-polarisation de l'électrode à -1 V/ECS et milieu désaéré). La Figure III-4 montre les diagrammes d'impédance tracés au cours du temps d'immersion dans la solution aérée. Ils sont caractérisés par deux constantes de temps qui sont mieux définies lorsque le temps d'immersion augmente. Le module de l'impédance en basse fréquence augmente entre 2 h et 17 h d'immersion. Pour les temps plus longs ($> 17 \text{ h}$), les diagrammes d'impédance sont relativement similaires et ne sont pas reportés ici.

Des diagrammes d'impédance ont également été obtenus à E_{corr} et pour différents temps d'immersion dans la solution aérée après avoir au préalable polarisé l'acier à -1 V/ECS . Dans ce cas, les diagrammes sont peu dépendants du temps et seul le diagramme obtenu après 17 h d'immersion est présenté sur la Figure III-5. Par comparaison avec les diagrammes reportés sur la Figure III-4, les deux constantes de temps sont mieux séparées et le module de l'impédance en basses fréquences est du même ordre de grandeur (environ $10^6 \Omega \text{ cm}^2$).

Les diagrammes d'impédance obtenus dans la solution désaérée après 17 h d'immersion à E_{corr} (Figure III-6) montrent que la constante de temps située en basses fréquences disparaît et que le module de l'impédance en basse fréquence est approximativement le même qu'en milieu aéré. Ainsi, on peut en déduire que la constante de temps en basses fréquences est liée à la présence de l'oxygène dissous dans la solution électrolytique.

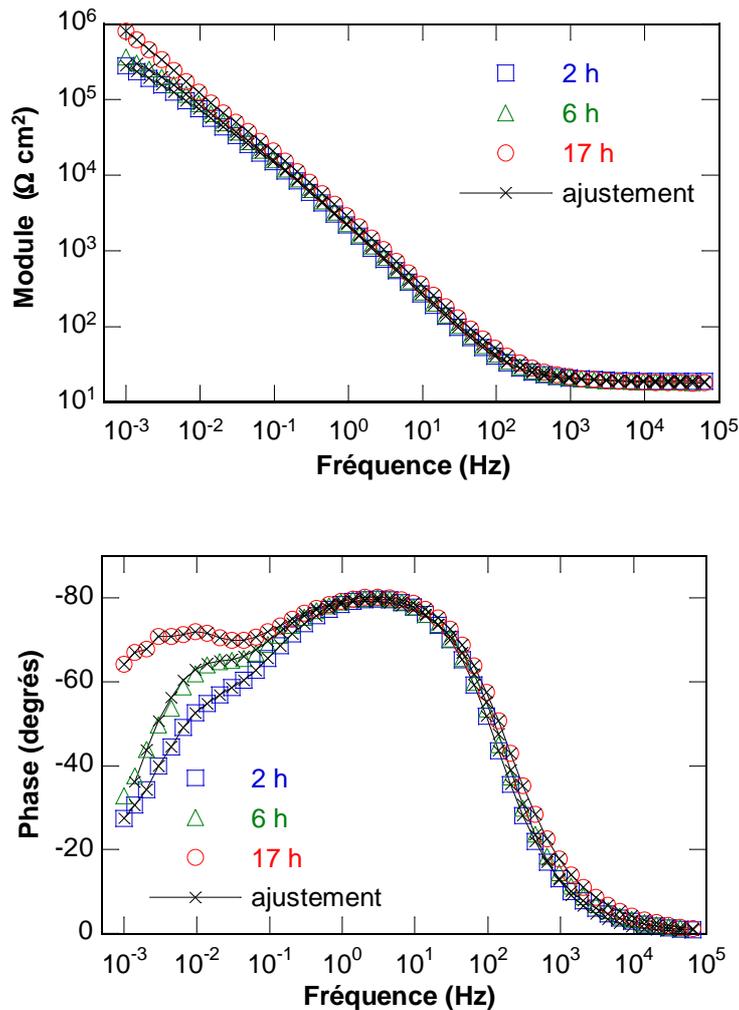


Figure III-4 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus à E_{corr} après différents temps d'immersion dans la solution aérée de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M (sans pré-polarisation cathodique de l'électrode), $\Omega = 500 \text{ tr min}^{-1}$

Pour accéder aux paramètres d'impédance, il est commun d'ajuster les données en utilisant des circuits électriques équivalents. El-Egamy et Badaway [Ele04] ont proposé un circuit électrique équivalent composé d'un élément R//CPE pour décrire le comportement de

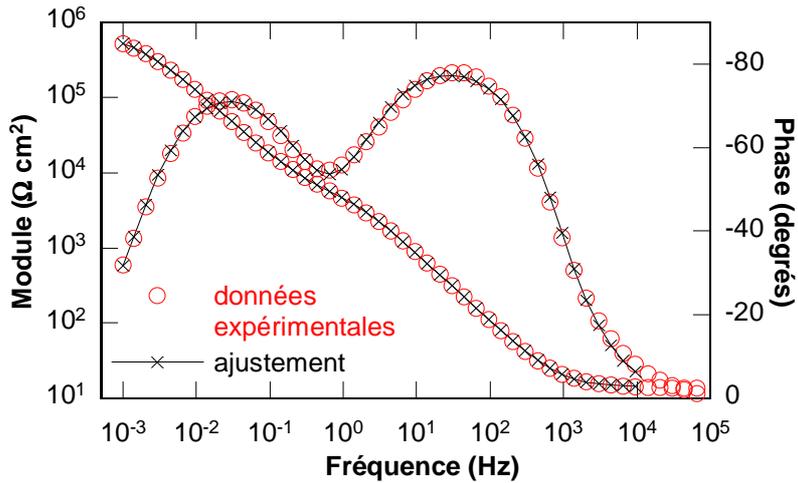


Figure III-5 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu à E_{corr} après 17 h d'immersion dans la solution aérée de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M (échantillon pré-polarisé à -1 V/ECS pendant 1 h), $\Omega = 500 \text{ tr min}^{-1}$

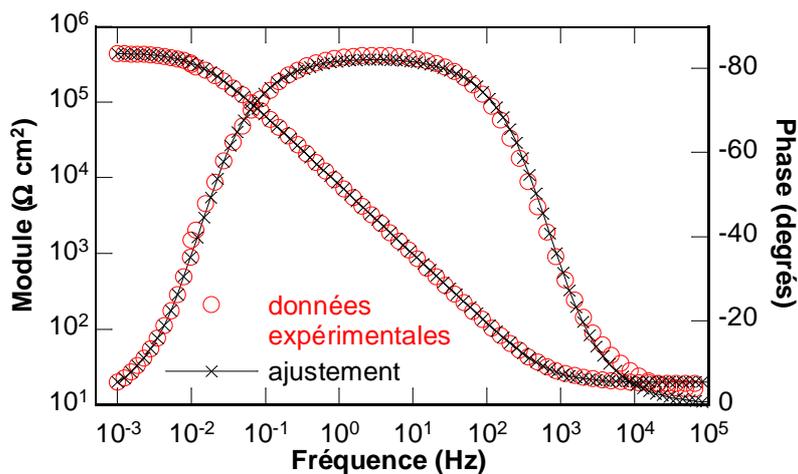


Figure III-6 : Diagramme d'impédance électrochimique obtenu à E_{corr} après 17 h d'immersion dans la solution désaérée de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M, $\Omega = 500 \text{ tr min}^{-1}$

l'acier inoxydable 304 en solution de Na₂SO₄. Les diagrammes d'impédance étaient caractérisés par une seule constante de temps qui a été attribuée à la réponse du film passif. Ce modèle simple (Figure III-7a) a été utilisé pour ajuster les données d'impédance obtenues en milieu désaéré. Puis, pour prendre en compte la présence de la seconde constante de temps située en plus basses fréquences, un élément R//CPE supplémentaire a été introduit en parallèle (Figure III-7b). Les deux parties du circuit électrique équivalent ont été imbriquées

pour considérer à la fois la contribution de l'oxygène et la modification progressive du film passif comme décrit dans la littérature [Oka73] [Sak77] [Uhl79]. Ainsi, la constante de temps située à hautes fréquences a été attribuée au film d'oxydes (R_{ox} , α_{ox} et Q_{ox}) et la constante de temps située à basses fréquences a été attribuée à la réaction de transfert de charge : oxydation du métal/réduction de l'oxygène (R_t , α_{dc} et Q_{dc}).

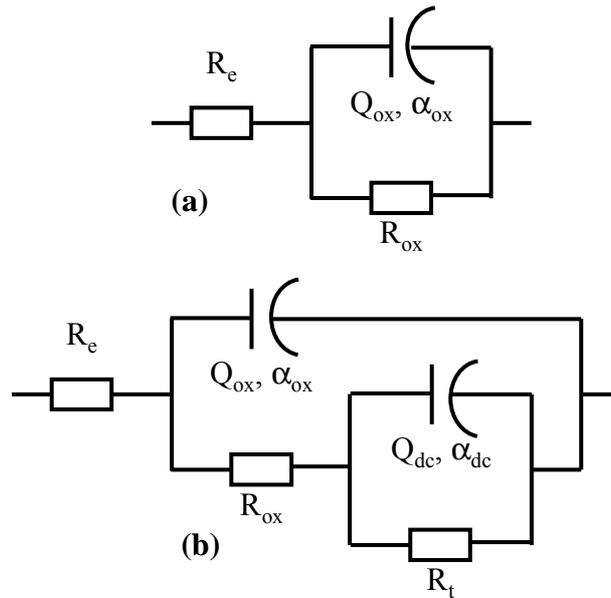


Figure III-7 : *Circuits électriques équivalents utilisés pour ajuster les données expérimentales obtenues en solutions (a) désaérée et (b) aérée*

Les paramètres α_{ox} , Q_{ox} , α_{dc} et Q_{dc} ont été extraits graphiquement [Ora06] (cf. Chapitre II). Les mêmes valeurs ont été obtenues à l'aide des circuits électriques équivalents lors de l'ajustement des données d'impédance. Les diagrammes expérimentaux sont correctement ajustés avec les circuits équivalents (Figures III-4, III-5 et III-6). Ainsi, les valeurs des différents paramètres ont été extraites et sont reportées dans les Tableaux III-1, III-2 et III-3 correspondant respectivement aux Figures III-4, III-5 et III-6. Pour les trois conditions expérimentales, les valeurs de α_{ox} sont relativement similaires (environ 0,9) et ne dépendent pas du temps d'immersion. Les valeurs de Q_{ox} diminuent avec le temps d'immersion pour les différentes conditions. Ce résultat indique une modification de la couche passive en termes d'épaisseur et/ou de composition chimique. Les valeurs de Q_{ox} sont relativement grandes pour être représentatives d'une capacité de couche d'oxydes. Cependant, ce paramètre du CPE ne peut pas être directement attribué à une capacité de film [Hir10a].

Des valeurs similaires de Q_{ox} ont déjà été reportées pour l'acier Fe17Cr [Hir10c] et pour d'autres aciers inoxydables en milieu alcalin [Abr06] [Fre09]. Hirschorn *et al.* ont montré que le comportement CPE, observé pour un diagramme d'impédance caractérisant une couche d'oxydes, pouvait s'expliquer par une variation de la résistivité dans l'épaisseur de la couche [Hir10b]. Dans cette approche, la résistivité varie de façon importante entre les interfaces métal/film passif et film passif/électrolyte selon une loi de puissance. Cette analyse confirme en partie les travaux récents de Guitià *et al.* [Gui11]. La diminution de Q_{ox} est accompagnée d'une augmentation de R_{ox} avec le temps d'immersion. En milieu désaéré, les variations de Q_{ox} et de R_{ox} avec le temps d'immersion sont limitées par comparaison avec celles observées dans le milieu aéré. Les valeurs de R_{ox} obtenues après le pré-traitement cathodique sont les plus faibles ($7 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$) et n'évoluent pas significativement avec le temps, bien que les valeurs de Q_{ox} soient analogues à celles obtenues en milieu désaéré. Ces résultats indiquent que le film de passivité formé en solution aérée après polarisation cathodique est différent de celui formé au contact de l'air qui s'est ensuite modifié dans l'électrolyte aéré. Les valeurs de R_t dépendent également des conditions expérimentales. De 2 h à 17 h, R_t augmente de 260 à $1700 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ lorsque l'électrode n'a pas été pré-polarisée cathodiquement et de 110 à $700 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ lorsque le film passif s'est développé en solution après la polarisation cathodique. Ces résultats seront discutés après avoir présenté les analyses de surface par XPS.

Des mesures d'impédance électrochimique ont été ensuite réalisées dans les domaines anodique et cathodique pour valider l'interprétation des diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion. Ces mesures ont été obtenues uniquement en milieu aéré sans imposer une pré-polarisation cathodique (-1 V/ECS) à l'électrode de travail. La Figure III-8 montre les diagrammes d'impédance pour deux valeurs de potentiel anodique : $-0,2 \text{ V/ECS}$ (proche de E_{corr}) et $+0,4 \text{ V/ECS}$ (sur le palier de passivité). La constante de temps située à hautes fréquences est déplacée vers des fréquences plus élevées et la constante de temps en basses fréquences tend à disparaître lorsque le potentiel appliqué est le plus anodique. Les valeurs des paramètres associés à la constante de temps en hautes fréquences sont reportées dans le Tableau III-4. Le paramètre R_{ox} augmente et Q_{ox} diminue lorsque le potentiel appliqué est de plus en plus anodique. Ces résultats peuvent être expliqués par un épaissement du film sous l'effet de la polarisation anodique et confirme l'attribution de la constante de temps en hautes

Tableau III-1 : Paramètres obtenus graphiquement et à l'aide du circuit électrique équivalent à partir des diagrammes d'impédance tracés à E_{corr} pour différents temps d'immersion dans la solution aérée

Temps (h)	α_{ox} $\pm 0,3 \%$	Q_{ox} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$)s $^\alpha$ $\pm 1 \%$	R_{ox} ($k\Omega cm^2$) $\pm 11 \%$	α_{dc} $\pm 4 \%$	Q_{dc} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$)s $^\alpha$ $\pm 12 \%$	R_t ($k\Omega cm^2$) $\pm 5 \%$
2	0,90	90	50	0,82	90	260
6	0,90	87	62	0,84	64	400
10	0,90	86	76	0,88	61	510
17	0,90	76	100	0,89	42	1700

Tableau III-2 : Paramètres obtenus graphiquement et à l'aide du circuit électrique équivalent à partir des diagrammes d'impédance tracés à E_{corr} pour différents temps d'immersion dans la solution aérée après polarisation cathodique (-1 V/ECS, 1 h)

Temps (h)	α_{ox} $\pm 0,2 \%$	Q_{ox} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$)s $^\alpha$ $\pm 1 \%$	R_{ox} ($k\Omega cm^2$) $\pm 5 \%$	α_{dc} $\pm 1,3 \%$	Q_{dc} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$)s $^\alpha$ $\pm 1,3 \%$	R_t ($k\Omega cm^2$) $\pm 3 \%$
2	0,91	32	6,1	0,73	63	110
6	0,91	29	7,2	0,81	64	260
10	0,91	27	7,3	0,83	64	470
17	0,91	26	7,7	0,87	64	688

Tableau III-3 : Paramètres obtenus graphiquement et à l'aide du circuit électrique équivalent, à partir des diagrammes d'impédance tracés à E_{corr} pour différents temps d'immersion dans la solution désaérée

Temps (h)	α_{ox} $\pm 0,1 \%$	Q_{ox} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$)s $^\alpha$ $\pm 0,6 \%$	R_{ox} ($k\Omega cm^2$) $\pm 1,7 \%$
6	0,90	30	330
10	0,91	26	388
17	0,92	23	443

fréquence à la réponse du film passif. Des mesures d'impédance ont également été réalisées dans le domaine cathodique. Sur la Figure III-9, deux diagrammes sont reportés à titre d'exemple. On observe que les deux constantes de temps sont modifiées par rapport aux résultats obtenus à E_{corr} . En particulier, le module de l'impédance diminue fortement quand le potentiel appliqué devient de plus en plus cathodique. Les valeurs des paramètres associés à la constante de temps en hautes fréquences sont reportées dans le Tableau III-5. Les valeurs de R_{ox} diminuent et Q_{ox} augmentent lorsque le potentiel diminue. La modification significative de ces deux paramètres peut être expliquée par la réduction progressive du film d'oxydes, en accord avec les courbes de polarisation (Figure III-2).

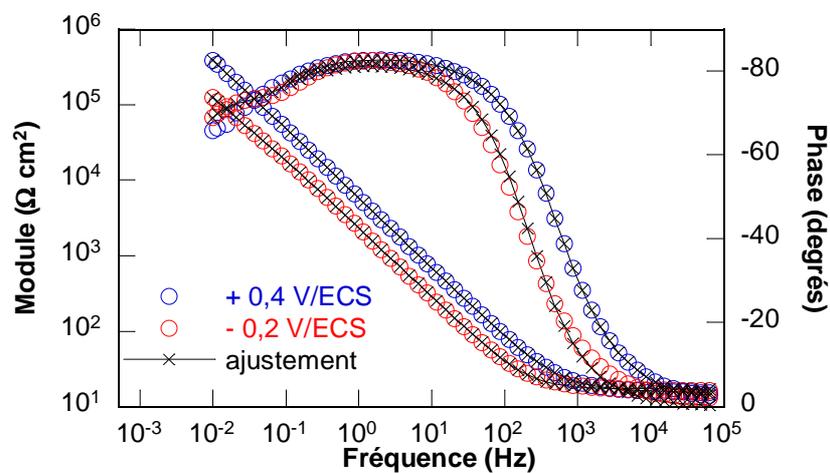


Figure III-8 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus dans le domaine anodique, après 17 h d'immersion à E_{corr} (solution aérée)

Tableau III-4 : Paramètres obtenus dans le domaine anodique à partir des diagrammes d'impédance tracés après 17 h d'immersion à E_{corr} dans la solution aérée (partie hautes fréquences)

Potentiel appliqué (V/ECS)	α_{ox} $\pm 0,3 \%$	Q_{ox} ($M\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) s^α $\pm 1 \%$	R_{ox} ($k\Omega \text{ cm}^2$) $\pm 1,5 \%$
-0,2	0,89	84	270
0	0,90	70	400
+0,1	0,91	50	420
+0,2	0,92	39	483
+0,4	0,92	33	782

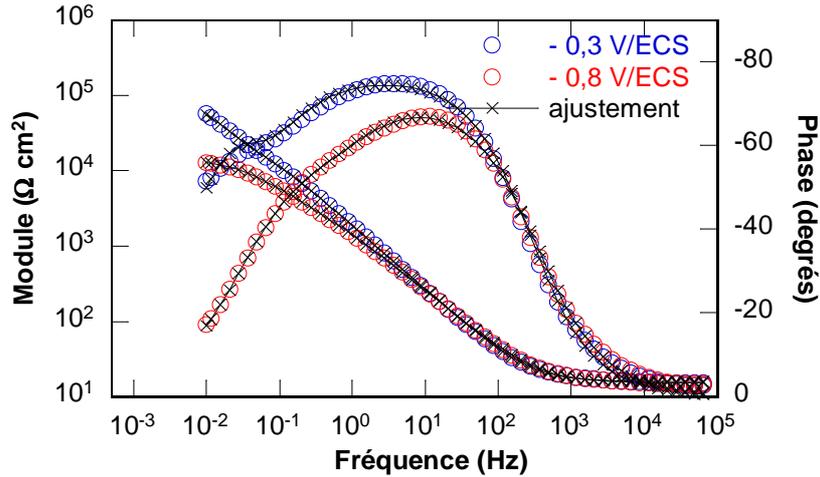


Figure III-9 : Diagrammes d'impédance électrochimique obtenus dans le domaine cathodique, après 17 h d'immersion à E_{corr} (solution aérée)

Tableau III-5 : Paramètres obtenus dans le domaine cathodique à partir des diagrammes d'impédance tracés après 17 h d'immersion à E_{corr} dans la solution aérée (partie hautes fréquences)

Potentiel appliqué (V/ECS)	α_{ox} $\pm 0,2 \%$	Q_{ox} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$) s^α $\pm 1 \%$	R_{ox} ($k\Omega cm^2$) $\pm 5 \%$
-0,3	0,85	110	38
-0,4	0,85	122	34
-0,5	0,84	127	27
-0,6	0,80	140	5
-0,8	0,81	140	3

Des analyses XPS ont également été réalisées pour déterminer la composition des films d'oxydes formés en fonction des différentes conditions expérimentales afin d'obtenir une meilleure connaissance du comportement passif de l'acier inoxydable martensitique en milieu neutre et chloruré.

III.2. Analyse des films passifs par XPS

La Figure III-10 présente, à titre d'exemple, les spectres XPS de l'oxygène (O1s), du fer (Fe2p_{3/2}) et du chrome (Cr2p_{3/2}) obtenus pour l'échantillon dont le film s'est formé au contact de l'air. Les mêmes espèces ont été détectées pour les deux autres films formés en milieu aqueux. La caractérisation des films par XPS étant effectuée *ex situ*, l'analyse n'a pas été réalisée sur l'échantillon immergé en solution désaérée pour des problèmes de modification du film lors du transfert de l'échantillon de la cellule électrochimique vers le spectromètre. Seuls, les films formés dans l'électrolyte aéré ont été analysés par XPS.

Les paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS et les pourcentages atomiques des espèces présentes dans les films passifs sont reportés dans le Tableau III-6. Les films sont composés d'oxydes (FeO, Fe₂O₃ et Cr₂O₃), d'hydroxydes (FeOOH et Cr(OH)₃) et de contaminants (C=O) (Figure III-10). Il est connu que la contribution des cations Fe³⁺ dans les oxydes Fe₂O₃ et Fe₃O₄ est difficile à identifier sur les spectres XPS [And01] [Fre10]. Ainsi, une valeur globale pour les deux oxydes a été considérée. Après immersion, le sodium et le soufre provenant de l'électrolyte (Na₂SO₄) ont été détectés dans les films. La présence des éléments molybdène et nickel a été observée pour les deux échantillons immergés en solution et leurs pourcentages atomiques sont similaires dans les deux films. Les ratios Fe/Cr ont été calculés à partir des données XPS (Tableau III-6). Pour le film formé uniquement au contact de l'air, le ratio Fe/Cr est le plus élevé (7,2). Après immersion dans la solution aérée, il diminue et est de 1,5. Ainsi, le film est appauvri en oxydes et hydroxyde de fer et enrichi en oxyde et hydroxyde de chrome. Ceci peut s'expliquer par la dissolution partielle, lors de l'immersion, des oxydes ou hydroxyde de fer présents dans le film [Asa79] [Kir89] [Fre12] [Jun12]. Le film formé après polarisation cathodique est enrichi en oxydes et hydroxyde de fer et appauvri en oxyde et hydroxyde de chrome (ratio Fe/Cr = 4,7) par comparaison avec le film formé dans la solution aérée (ratio Fe/Cr = 1,5). Comme mentionné précédemment, la polarisation cathodique rend la surface totalement active pour la réduction cathodique de l'oxygène facilitant ainsi l'oxydation du fer (espèces Fe²⁺) lorsque l'électrode est laissée au potentiel de corrosion pendant 17 h. Ceci explique la quantité significative des oxydes et hydroxyde de fer dans le film passif formé lors de cette procédure.

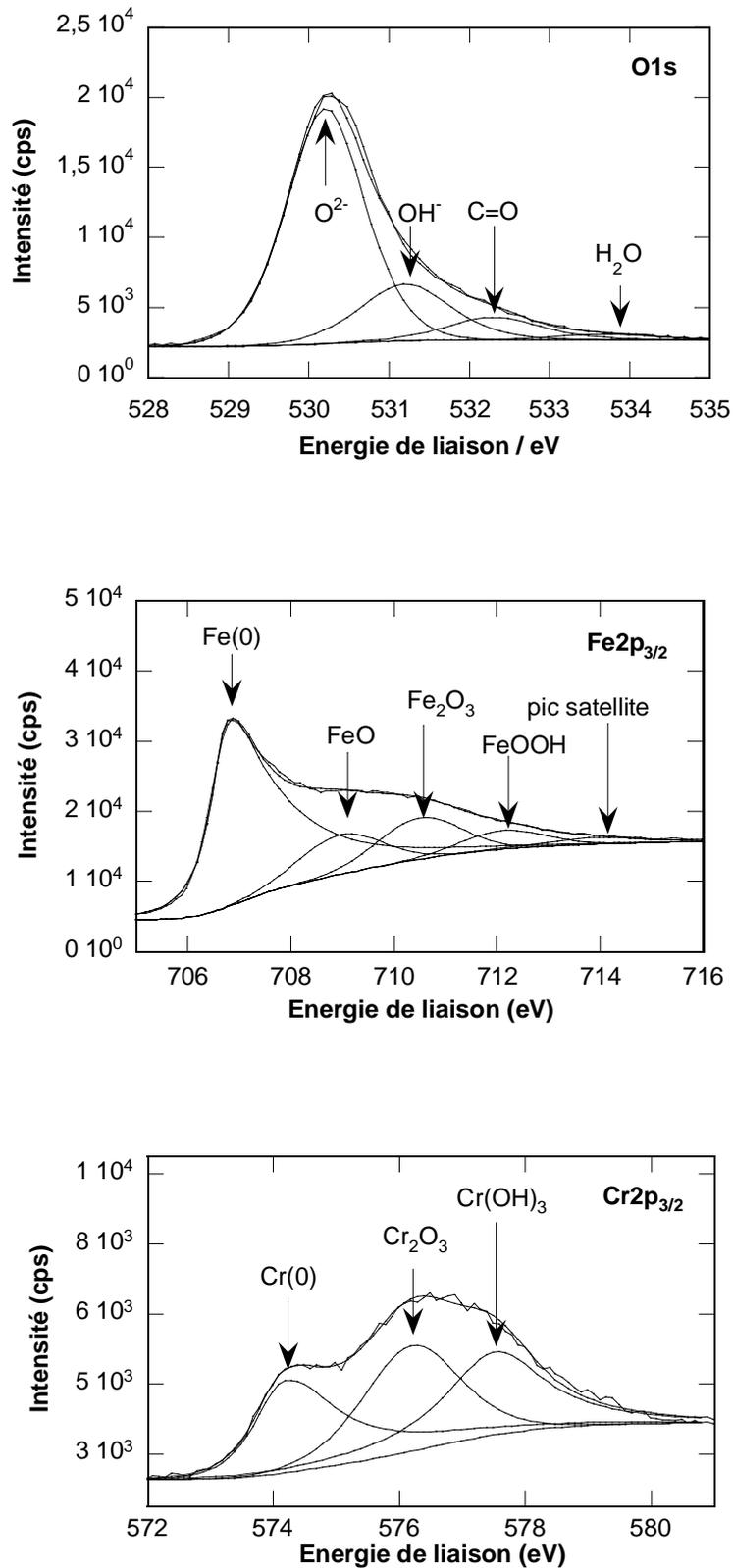


Figure III-10 : Spectres XPS (O1s, Fe2p_{3/2} et Cr2p_{3/2}) obtenus à la surface de l'acier inoxydable martensitique (film formé naturellement à l'air)

Tableau III-6 : Paramètres utilisés pour la déconvolution des spectres XPS des espèces présentes dans les films, pourcentages atomiques (%) de la composition des films et ratios Fe/Cr obtenus pour les trois systèmes

Espèces détectées	Film formé au contact de l'air			Film formé en solution aérée, à E _{corr} (sans polarisation cathodique)			Film formé en solution aérée, à E _{corr} après polarisation cathodique		
	Energie de liaison (eV)	FWHM* (eV)	(%)**	Energie de liaison (eV)	FWHM* (eV)	(%)**	Energie de liaison (eV)	FWHM* (eV)	(%)**
Fe ⁰	706,5	1,2	4,0	706,6	1,2	3,4	706,5	1,2	2,2
FeO	709,5	2,0	13,6	709,6	2,0	5,4	709,6	2,0	8,5
Fe ₂ O ₃	711,1	2,0	11,4	711,1	2,0	5,0	711,0	2,0	8,1
FeOOH	712,5	2,0	2,5	712,5	2,0	0,9	712,6	2,0	1,9
Pic satellite	714,8	2,9	2,4	714,7	2,9	0,7	714,7	2,8	1,4
Cr ⁰	574,1	1,4	0,9	573,9	1,2	0,7	573,8	0,4	0,4
Cr ₂ O ₃	576,1	1,8	2,4	576,1	4,5	4,5	576,1	1,9	2,3
Cr(OH) ₃	577,5	1,8	1,4	577,5	1,8	3,2	577,5	1,9	1,6
Mo3d _{5/2}	232,7	4,5	0,7	232,7	4,5	1,1	232,7	4,5	1,0
Ni2p _{3/2}	-	-	-	852,7	1,2	0,6	852,6	0,9	0,2
O ²⁻	530,2	1,3	45,2	530,2	1,3	32,9	530,2	1,3	37,1
OH ⁻	531,2	1,4	6,3	531,4	1,4	6,9	531,2	1,4	5,9
S2p _{3/2}	-	-	-	169,2	1,9	4,4	169,8	1,9	2,4
Na1s	-	-	-	1072,0	1,8	11,6	1072,6	1,9	6,2
Contaminants	-	-	9,2	-	-	18,7	-	-	20,8
Total (%)	-	-	100	-	-	100	-	-	100
ratio Fe/Cr		7,2			1,5			4,7	

G/L : rapport des fonctions gaussienne et lorentzienne (G/L = 0,3 pour la déconvolution des spectres XPS de Cr2p_{3/2}, G/L = 0,5 pour Fe2p_{3/2} et O1s).

*FWHM : largeur à mi-hauteur.

** (%) : pourcentage atomique.

En parallèle, une procédure pour estimer l'épaisseur des films a été utilisée, similaire à celle reportée par plusieurs auteurs [Ith07] [Zha11] [Jun12]. Il doit être souligné qu'avant l'introduction des échantillons dans la chambre XPS, les films passifs formés dans l'électrolyte peuvent être modifiés durant l'exposition à l'air. L'épaisseur du film formé au contact de l'air ne peut pas être directement comparée avec les épaisseurs des films développés en solution au potentiel de corrosion. Ceci est confirmé par les données obtenues par XPS (Tableau III-6) qui révèlent que les films formés en solution sont composés en plus de contaminants et d'espèces provenant de l'électrolyte. Ainsi, les calculs à partir des analyses XPS n'ont pas permis de montrer une différence d'épaisseur entre les trois films, mais une épaisseur moyenne de $3 \pm 0,6$ nm a été obtenue pour les trois conditions expérimentales.

III.3. Analyse complémentaire des diagrammes d'impédance

III.3.1. Origine physique du comportement CPE

Les circuits électriques équivalents sont des outils qui permettent d'accéder à des paramètres mais ils n'ont pas de sens physique quant à l'origine du comportement CPE. Il subsiste donc un problème quant à l'interprétation des données d'impédance en termes de distribution de propriétés dans le film passif. Souvent, et en particulier lorsque $0,9 < \alpha_{ox} < 1$, le paramètre Q_{ox} est associé à une capacité de film (Eq. III-1). Toutefois, Q_{ox} et C_{ox} n'ont pas la même unité : Q_{ox} s'exprime en $(\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}) \text{ s}^\alpha$ et C_{ox} en F cm^{-2} .

$$C_{ox} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\delta} = Q_{ox} \quad (\text{Eq. III-1})$$

où ε est la constante diélectrique du film, ε_0 est la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F cm}^{-1}$), δ est l'épaisseur du film passif.

Selon le système étudié, le comportement CPE peut être attribué à une distribution des constantes de temps 2D (distribution surfacique) ou 3D (distribution volumique) de résistances et/ou de capacités [Jor06] [Ora06]. Trois modèles, issus de la littérature, donnent une interprétation physique différente du comportement CPE. Selon Brug *et al.* [Bru84], le

comportement CPE est dû à une distribution surfacique des propriétés (distribution 2D), où la capacité de film, C_{ox} , est donnée par :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\delta} = Q_{ox}^{1/\alpha_{ox}} R_e^{(1-\alpha_{ox})/\alpha_{ox}} \quad (\text{Eq. III-2})$$

où R_e est la résistance d'électrolyte.

Hsu et Mansfeld [Hsu01] ont attribué le comportement CPE à une distribution 3D des capacités. Dans ce cas, C_{ox} est définie par :

$$C_{ox} = \frac{\epsilon\epsilon_0}{\delta} = Q_{ox}^{1/\alpha_{ox}} R_{ox}^{1-\alpha_{ox}/\alpha_{ox}} \quad (\text{Eq. III-3})$$

Avec R_{ox} la résistance du film passif.

Selon le modèle en loi de puissance, proposé par Hirschorn *et al.* [Hir10b], et décrit au Chapitre II, le comportement CPE serait dû à une distribution de résistivités dans le film (distribution 3D), où la relation donnant le paramètre Q_{ox} est rappelée ci-dessous :

$$Q_{ox} = \frac{(\epsilon\epsilon_0)^{\alpha_{ox}}}{g \delta \rho_{\delta}^{1-\alpha_{ox}}} \quad (\text{Eq. III-4})$$

où les paramètres g et ρ_{δ} (résistivité à l'interface film passif/électrolyte) ont été définis au Chapitre II.

L'objectif est de comparer les différents modèles afin de donner un sens physique au comportement CPE observé sur les diagrammes d'impédance obtenus pour l'acier inoxydable X12CrNiMoV12-3 dans la solution neutre chlorurée. L'épaisseur de film est un paramètre commun aux différentes approches (Eqs. III-1 à III-4). La démarche consiste alors à calculer

l'épaisseur des films pour les différentes conditions expérimentales puis de les comparer à la valeur moyenne obtenue par XPS ($3 \pm 0,6$ nm). Dans les calculs, la valeur de la constante diélectrique du film, ϵ , qui est un paramètre inconnu sera arbitrairement fixé à 12 [Hir10c].

A partir de la substitution de C_{ox} par le paramètre Q_{ox} (Eq. III-1), l'épaisseur du film, notée $\delta_{substitution}$, est donnée par :

$$\delta_{substitution} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{Q_{ox}} \quad (\text{Eq. III-5})$$

A partir des modèles développés par Brug *et al.* [Bru84] et Hsu et Mansfeld [Hsu01], les épaisseurs s'expriment par les équations III-6 et III-7 respectivement:

$$\delta_{Brug} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{Q_{ox}^{1/\alpha_{ox}} R_e^{(1-\alpha_{ox})/\alpha_{ox}}} \quad (\text{Eq. III-6})$$

$$\delta_{Mansfeld} = \frac{\epsilon \epsilon_0}{Q_{ox}^{1/\alpha_{ox}} R_{ox}^{(1-\alpha_{ox})/\alpha_{ox}}} \quad (\text{Eq. III-7})$$

Dans ces trois premières approches, l'épaisseur du film se détermine à partir de paramètres connus : α_{ox} , Q_{ox} , R_{ox} et R_e .

Selon Hirschorn *et al.* [Hir10b] l'épaisseur du film s'exprime, à partir de l'équation III-4, par :

$$\delta_{Hirschorn} = \frac{(\epsilon \epsilon_0)^{\alpha_{ox}}}{g Q_{ox} \rho_{\delta}^{1-\alpha_{ox}}} \quad (\text{Eq. III-8})$$

Le modèle en loi de puissance est valable dans l'intervalle de fréquence $[f_0 ; f_{\delta}]$, où seule la réponse du film est observée. A partir des diagrammes expérimentaux, la détermination de ces fréquences caractéristiques n'est pas toujours possible. La fréquence caractéristique à l'interface métal/film passif, f_0 , peut être obtenue graphiquement en traçant le logarithme de la partie imaginaire de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence (*cf.* Chapitre II). Pour le diagramme obtenu en solution aérée à E_{corr} , la détermination

graphique de la fréquence caractéristique f_0 n'est pas possible car les deux constantes de temps (film passif et transfert de charges) sont mal séparées (Figure III-4). Pour les deux autres conditions expérimentales (diagrammes obtenus en solution aérée après polarisation cathodique et milieu désaéré), la détermination de f_0 est possible. Dans le premier cas, les constantes de temps sont bien dissociées (Figure III-5) et dans le second cas, le diagramme d'impédance caractérise uniquement le film passif (Figure III-6). f_0 correspond à la fréquence pour laquelle la partie imaginaire est maximale. A titre d'exemple, elle est égale à 12 mHz dans le cas présenté sur la Figure III-11.

f_δ , dont l'expression est redonnée ci-après, dépend des paramètres ρ_δ et ε qui ne sont pas connus :

$$f_\delta = \frac{1}{2\pi\rho_\delta\varepsilon\varepsilon_0} \quad (\text{Eq. III-9})$$

La valeur de ρ_δ ($450 \Omega \text{ cm}^2$) a été extraite de la littérature pour un acier inoxydable Fe17Cr en solution désaérée de NaOH [Fra06]. A partir de la valeur de ρ_δ , la valeur obtenue pour f_δ est de $3 \cdot 10^8 \text{ Hz}$ et est indiquée sur la Figure III-11. La fréquence f_δ ne peut pas être déterminée expérimentalement, car l'appareillage de mesure ne permet pas d'obtenir la réponse électrochimique du système à des fréquences aussi élevées. Pour l'exemple donné sur la Figure III-11, le modèle en loi de puissance est valable pour $0,012 \text{ Hz} < f < 3 \cdot 10^8 \text{ Hz}$.

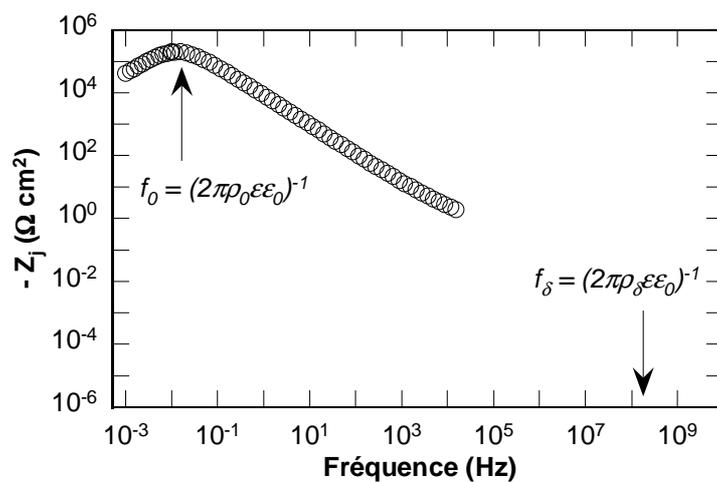


Figure III-11 : Domaine d'application du modèle en loi de puissance [Hir10b].

Acier inoxydable après 17 h d'immersion dans la solution désaérée

Pour calculer l'épaisseur des films à l'aide du modèle en loi de puissance, les valeurs des paramètres ε et ρ_δ ont donc été choisis en accord avec des données de la littérature : $\varepsilon = 12$ et $\rho_\delta = 450 \Omega \text{ cm}^2$.

Les épaisseurs, calculées à partir des équations III-5 à III-8, des films formés pour les différentes conditions expérimentales sont données dans le Tableau III-7. A titre de comparaison, l'épaisseur moyenne des films déterminée à partir des analyses par XPS est également reportée dans le Tableau III-7 (δ_{XPS}). L'épaisseur du film formé en solution désaérée n'ayant pas été déterminée par XPS, les épaisseurs obtenues à partir des différents modèles pour cette condition expérimentale seront comparées à la valeur moyenne de $3 \pm 0,6 \text{ nm}$. Cette même valeur d'épaisseur a été obtenue pour un acier inoxydable Fe17Cr en solution désaérée de NaOH [Fra06].

Tableau III-7 : Calcul des épaisseurs des films formés pour les différentes conditions expérimentales à l'aide des différents modèles

Conditions expérimentales	Temps d'immersion (h)	δ_{XPS} (nm)	$\delta_{substitution}$ (nm)	δ_{Brug} (nm)	$\delta_{Mansfeld}$ (nm)	$\delta_{Hirschorn}$ (nm)
Film formé en solution aérée à E_{corr} (sans polarisation cathodique)	2	-	0,1	0,2	0,1	1,0
	6	-	0,1	0,3	0,1	1,0
	10	-	0,1	0,3	0,1	1,0
	17	$3,0 \pm 0,6$	0,1	0,3	0,1	1,2
Film formé en solution aérée, à E_{corr} après polarisation cathodique	2	-	0,3	0,7	0,4	2,2
	6	-	0,4	0,8	0,4	2,5
	10	-	0,4	0,9	0,5	2,7
	17	$3,0 \pm 0,6$	0,4	0,9	0,5	2,8
Film formé en solution désaérée à E_{corr}	6	-	0,4	0,8	0,3	3,0
	10	-	0,4	0,9	0,3	2,8
	17	$3,0$ [Fra06]	0,5	0,9	0,4	2,5

Les épaisseurs calculées pour les trois conditions expérimentales, après 17 h d'immersion, à partir des équations III-5, III-6 et III-7 ($\delta_{substitution}$, δ_{Brug} et $\delta_{Mansfeld}$), sont plus

faibles que la valeur obtenue par XPS. Ces résultats montrent tout d'abord que Q_{ox} ne peut pas être associé à une capacité de film même si $0,9 < \alpha_{ox} < 1$. Le modèle de distribution surfacique des propriétés [Bru84] n'est également pas adapté pour décrire le comportement CPE observé pour les films formés sur l'acier X12CrNiMoV12-3. Ce modèle est pourtant appliqué pour calculer les épaisseurs ou la capacité de film d'oxydes pour des aciers inoxydables [Moh11]. Le modèle proposé par Hsu et Mansfeld (Eq. III-7), conduit à des épaisseurs de film particulièrement faibles ($\delta_{Mansfeld} < 0,5$ nm) pour être caractéristiques des films passifs. Le sens physique du comportement CPE observé ne peut donc pas être attribué à une distribution de capacités dans le film. Pour le film formé en milieu aéré sans polarisation cathodique, l'épaisseur calculée à partir du modèle de Hirschorn *et al.* (Eq. III-8) est plus faible (1 nm) que celle déterminée par XPS ($3 \pm 0,6$ nm). Pour les deux autres conditions expérimentales, les épaisseurs de films calculées sont proches de celles déterminées par XPS. Comparativement aux autres modèles, les épaisseurs de film calculées à partir de l'équation III-8 sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par XPS ($3 \pm 0,6$ nm). Ainsi, le comportement CPE peut être expliqué par une distribution de résistivités dans l'épaisseur du film passif.

A partir de ce modèle, pour lequel les paramètres α_{ox} et Q_{ox} ont été déterminés de façon précise, on peut observer une variation significative de l'épaisseur au cours du temps d'immersion pour les trois conditions expérimentales. Le film le plus fin est celui formé dans la solution aérée. Pour cette condition expérimentale, l'épaisseur du film reste constante entre 2 h et 10 h d'immersion (1 nm) puis augmente de 0,2 nm après 17 h d'immersion. Le film formé après polarisation cathodique en solution aérée s'épaissit au cours du temps (2,2 nm à 2,8 nm entre 2 h et 17 h), alors que l'épaisseur du film formé dans l'électrolyte désaéré diminue (3,0 nm à 2,5 nm) dans le même intervalle de temps.

L'analyse complémentaire des diagrammes d'impédance caractérisant les films passifs formés sur la surface de l'acier inoxydable X12CrNiMoV12-3 pour différentes conditions expérimentales conduit à deux conclusions. Le comportement CPE observé pour les diagrammes d'impédance en haute fréquence peut être attribué à une variation de la résistivité dans la couche d'oxydes selon une loi de puissance. Le modèle proposé par Hirschorn *et al.* [Hir10b] permet de montrer des variations faibles d'épaisseur des films d'oxydes.

III.3.2. Profils de résistivités

A titre d'illustration, pour les deux conditions expérimentales, des profils de résistivités ont été tracés à partir du modèle en loi de puissance [Hir10b] où l'épaisseur de film $\delta_{Hirschorn}$ (Tableau III-7) est représentée sans unité (ξ).

Les profils de résistivités obtenus pour les films développés sur l'acier inoxydable martensitique en solutions aérée (après polarisation cathodique) et désaérée, après 17 h d'immersion, sont donnés sur la Figure III-12. Les profils ne seront pas décrits dans les régions proches de l'interface film passif/électrolyte (épaisseur adimensionnelle proche de 1) car la valeur de ρ_δ a été fixée. Seule l'interface acier X12CrNiMoV12-3/film passif est discutée. A l'interface métal/film, la résistivité limite ρ_0 dépend des conditions expérimentales et est constante jusqu'à une valeur de ξ à partir de laquelle la résistivité décroît progressivement pour atteindre une valeur minimale à l'interface film d'oxyde/électrolyte ($\xi = 1$). La résistivité ρ_0 est plus faible lorsque le film a été formé après polarisation cathodique en milieu aéré ($10^{11} \Omega \text{ cm}$) comparativement à la valeur obtenue en milieu désaéré ($10^{13} \Omega \text{ cm}$). Les valeurs obtenues montrent que le film formé en solution désaérée présente une meilleure résistance à la corrosion que celui qui s'est formé après polarisation cathodique dans l'électrolyte aéré.

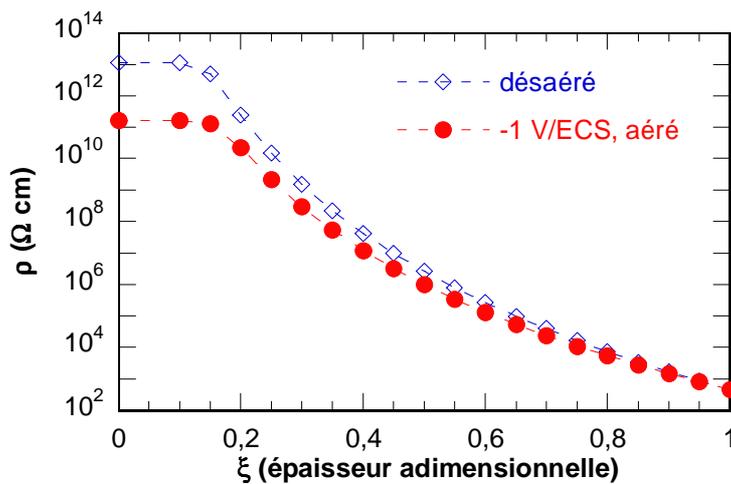


Figure III-12 : Profils de résistivités dans les films passifs formés pour deux conditions expérimentales après 17 h d'immersion dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M

III.4. Discussion

Les diagrammes d'impédance obtenus sur l'acier inoxydable martensitique dans l'électrolyte aéré sont caractérisés par deux constantes de temps qui sont plus ou moins bien séparées suivant les conditions expérimentales. La constante de temps située à hautes fréquences a été attribuée aux propriétés du film passif. La constante de temps située à basses fréquences a été attribuée, en milieu aéré, au transfert de charges [Abr04b] [Gui11]. En solution désaérée, le transfert de charges est limité dû à l'absence d'oxygène et les diagrammes d'impédance sont constitués par une seule constante de temps qui caractérise le film d'oxydes. Ces différents points valident les deux circuits électriques équivalents proposés pour analyser les données d'impédance (Figure III-7).

En milieu désaéré, R_{ox} et Q_{ox} évoluent peu avec le temps d'immersion (Tableau III-3) et les valeurs de R_{ox} sont grandes (300-400 k Ω cm²) par comparaison avec celles obtenues pour les autres conditions. En milieu désaéré, le film serait proche de celui formé à l'air (composition et épaisseur). Par contre, lorsque l'électrolyte est aéré, le film passif formé à l'air se modifie progressivement pendant l'immersion. Les valeurs de R_{ox} sont plus faibles et Q_{ox} plus élevées (Tableau III-1) qu'en milieu désaéré (Tableau III-3). L'épaisseur du film, calculée à l'aide du modèle d'Hirschorn *et al.* [Hir10b], est plus faible (1,2 nm) que pour les deux autres conditions (2,5 nm pour le film formé après la polarisation cathodique et 2,8 nm pour le film formé en solution désaérée) (Tableau III-7). Ce résultat est en accord d'une part, avec les travaux de la littérature qui expliquent une dissolution partielle des oxydes ou hydroxydes de fer lors de l'immersion, et d'autre part, avec les analyses XPS qui montrent que le film est enrichi en oxydes de fer et de chrome.

Le film développé en solution après la polarisation cathodique apparaît différent comme le soulignent les valeurs de R_{ox} (Tableau III-2). Les résultats XPS révèlent une forte teneur en oxydes et hydroxyde de fer due à la corrosion de l'acier inoxydable. Ce film est moins protecteur en accord avec les valeurs élevées du courant de passivité et le potentiel de piqûre est moins anodique que pour les deux autres conditions (Figure III-3). Le décalage significatif de E_{corr} dans la direction anodique (Figure III-1, courbe C), s'explique par les densités de courant cathodique qui sont élevées à cause de la surface active plus importante après la réduction des oxydes (Figure III-2). De plus, la comparaison des profils de résistivités

pour l'échantillon pré-polarisé puis immergé en solution aérée et l'échantillon immergé en solution désaérée (Figure III-12) montre que les résistivités dans les films sont différentes à l'interface métal/film. Lorsque l'échantillon a été polarisé cathodiquement (-1 V/ECS, 1 h) puis immergé en solution aérée, la résistivité limite ρ_0 est plus faible ($10^{11} \Omega \text{ cm}$) que lorsque l'échantillon a été immergé dans le milieu désaéré ($10^{13} \Omega \text{ cm}$). Ce résultat montre que les propriétés à l'interface acier inoxydable/film passif sont différentes suivant les conditions expérimentales et que les films passifs ne présentent pas les mêmes propriétés en termes de composition. Le film formé après polarisation cathodique est moins protecteur (ρ_0 plus faible) que celui formé en solution désaérée. Les résultats obtenus par le modèle en loi de puissance [Hir10b] sont tout à fait en accord avec l'interprétation donnée à partir des mesures stationnaires et d'impédance électrochimique.

En milieu aéré, sans pré-polarisation cathodique de l'électrode de travail, les valeurs de R_t sont grandes et augmentent significativement avec le temps d'immersion (Tableau III-1). Le film passif, enrichi en oxyde et hydroxyde de chrome (ratio Fe/Cr = 1,5) limite le processus de transfert de charges et ainsi, justifie l'augmentation de R_t avec le temps d'immersion. Par contre, les faibles valeurs de R_t pour l'échantillon qui a été pré-polarisé (Tableau III-2) confirment que la vitesse de corrosion est plus importante pour le film développé lors de cette condition expérimentale (ratio Fe/Cr = 4,7). La Figure III-13 présente une illustration schématique des films passifs qui se sont formés pour les différentes conditions et résume les différents points discutés ci-dessus.

En conclusion, en milieu désaéré, le film passif confère une bonne protection contre la corrosion de l'acier inoxydable et il est peu modifié dans l'électrolyte avec le temps d'immersion. Lorsque le film formé à l'air est immergé en solution chlorurée aérée, une amélioration de son effet protecteur est observée et la résistance à la corrosion augmente. Enfin, après polarisation cathodique, le film développé dans le milieu chloruré est moins protecteur, comme le montrent, à la fois, les valeurs plus faibles de R_{ox} et de R_t et la densité de courant sur le plateau de passivité qui est plus grande que pour les deux autres cas. Il doit être souligné qu'indépendamment de la procédure expérimentale, le caractère passif des films a été mis en évidence par les valeurs élevées de R_{ox} , malgré la faible teneur en chrome dans l'alliage (12 %).

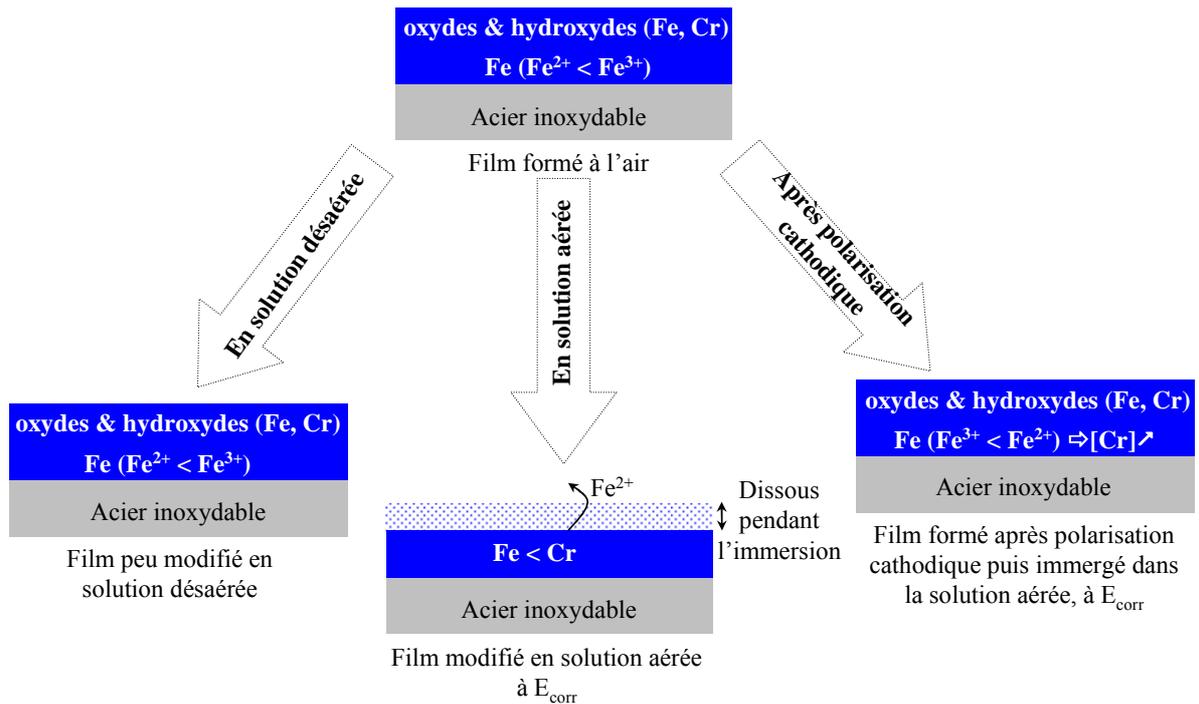


Figure III-13 : Illustration schématique des films passifs formés sous différentes conditions basée sur les résultats d'impédance et sur les analyses XPS (composition des films)

III.5. Conclusions

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 en solution neutre et chlorurée a été étudié à l'aide de techniques électrochimiques et d'analyse de surface par XPS. L'oxygène dissous joue un rôle important sur la formation et/ou la modification du film passif pendant l'immersion dans l'électrolyte, au potentiel de corrosion. Les deux constantes de temps, observées sur les diagrammes d'impédance en hautes et basses fréquences, sont respectivement attribuées au film d'oxydes et au transfert de charge. Les résultats obtenus dans les domaines anodique et cathodique, combinés aux analyses de surface par XPS, confirment les résultats d'impédance au potentiel de corrosion. Les circuits électriques équivalents utilisés pour analyser les données d'impédance fournissent des informations quantitatives sur les interfaces acier inoxydable/film passif/électrolyte. Les évolutions des paramètres R_{ox} , α_{ox} et Q_{ox} peuvent être reliées à une variation de la résistivité dans le film. Le modèle en loi de puissance fournit un moyen précis pour l'analyse des données d'impédance liées à la réponse du film passif. C'est un outil intéressant qui a permis de déterminer les épaisseurs des films passifs et de montrer

leur évolution au cours de l'immersion. Les résultats obtenus ont permis d'avoir une connaissance précise du comportement électrochimique de l'acier inoxydable martensitique en milieu neutre et chloruré, contrôlé par sa passivité. Tous les résultats obtenus en plein bain seront le point de départ des essais réalisés dans le montage de la cellule à couche mince pour étudier le comportement de l'acier en milieu confiné et le développement de la corrosion caverneuse.

Chapitre IV :

Comportement électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3 en milieu confiné et en situation de corrosion caverneuse

Deux types de montage de la cellule à couche mince ont été utilisés (Figure II-7). Le premier pour reproduire un milieu confiné (partie supérieure en téflon) et le second pour reproduire les conditions rencontrées lors de la corrosion caverneuse (partie supérieure en acier inoxydable). Dans le premier cas, des mesures d'impédance électrochimique ont été obtenues à E_{corr} pour différentes épaisseurs d'électrolyte et pour différents temps d'immersion (l'électrode en acier inoxydable a été pré-polarisée à -1 V/ECS avant les mesures ou non). L'étude de la corrosion caverneuse de l'acier inoxydable martensitique constitue la deuxième partie du chapitre. Tout d'abord, des mesures de potentiel de corrosion ont été réalisées dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M en plein bain et en milieu confiné pour les électrodes supérieure et inférieure couplées ou non. Les mesures ont ensuite été réalisées uniquement sur l'électrode en acier inoxydable constituant la partie basse du montage. Des mesures de potentiel de corrosion et d'impédance électrochimique ont été réalisées au cours du temps d'immersion et pour différentes épaisseurs d'électrolyte.

IV.1. Comportement de l'acier inoxydable martensitique en milieu confiné

IV.1.1. Mesures d'impédance électrochimique en plein bain sans rotation de l'électrode

En plein bain (Chapitre III), les mesures électrochimiques ont été réalisées avec une électrode à disque tournant (EDT). Dans la cellule à couche mince, l'électrode de travail est statique. Ainsi, avant de réaliser des essais en milieu confiné, des diagrammes d'impédance ont été obtenus avec une électrode de travail statique en plein bain. Les mesures ont été réalisées à E_{corr} dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M. Le diagramme obtenu après 17 h d'immersion avec l'électrode statique est présenté sur la Figure IV-1. Le diagramme obtenu avec l'électrode à disque tournant (500 tr min⁻¹) est reporté pour comparaison. Le diagramme obtenu pour l'électrode statique est caractérisé par deux constantes de temps mal séparées. Ces deux constantes de temps ont été attribuées pour l'électrode à disque tournant à la réponse du film passif (hautes fréquences) et au transfert de charges (basses fréquences). La constante de temps à basses fréquences est mieux définie lorsque l'électrode est tournante. Ceci peut être attribué à l'apport de l'oxygène à l'interface métallique qui est mieux contrôlé et au renouvellement de l'oxygène dissous à l'interface métal/film passif/électrolyte. Par

contre, lorsque l'électrode est statique, l'oxygène est renouvelé uniquement par convection naturelle à l'interface métallique.

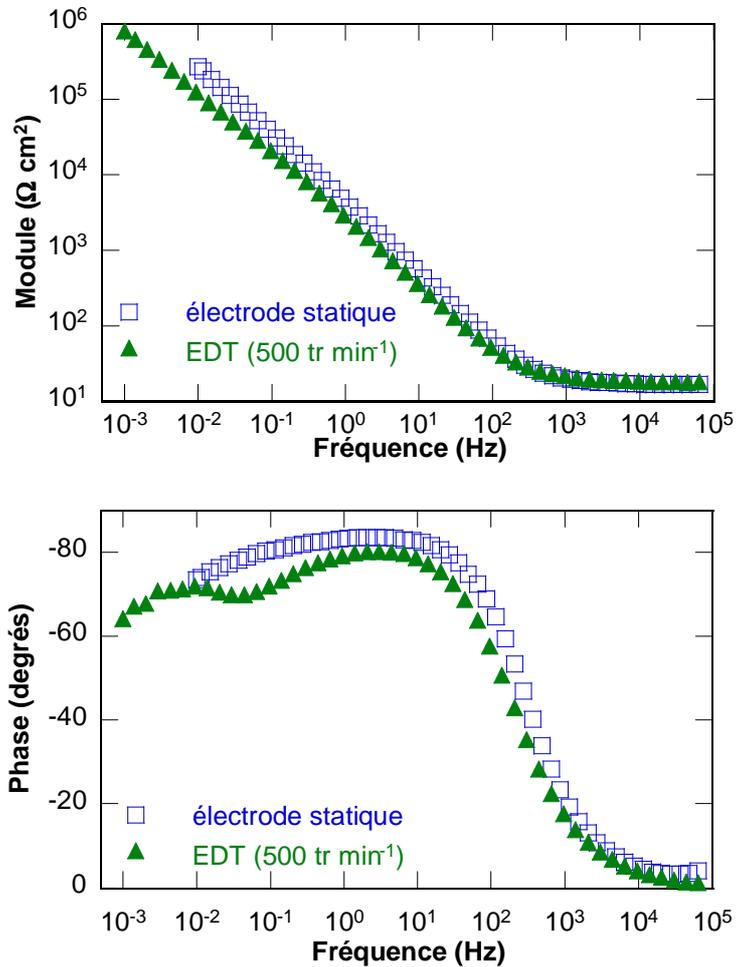


Figure IV-1 : Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en coordonnées de Bode, obtenus après 17 h d'immersion à E_{corr} dans la solution de $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ pour l'électrode statique et à disque tournant (500 tr min^{-1})

Comme pour les diagrammes obtenus avec l'électrode tournante (Figure III-4), les diagrammes d'impédance obtenus avec l'électrode statique, pour différents temps d'immersion, ont été ajustés à l'aide d'un circuit électrique équivalent composé de deux éléments R//CPE (Figure IV-2a). La Figure IV-2b montre un ajustement convenable à l'aide de ce circuit électrique équivalent. On peut mentionner que l'utilisation d'un schéma électrique équivalent composé d'un seul élément R//CPE ne conduit pas à un ajustement convenable des données expérimentales. Les valeurs des paramètres sont reportées dans le

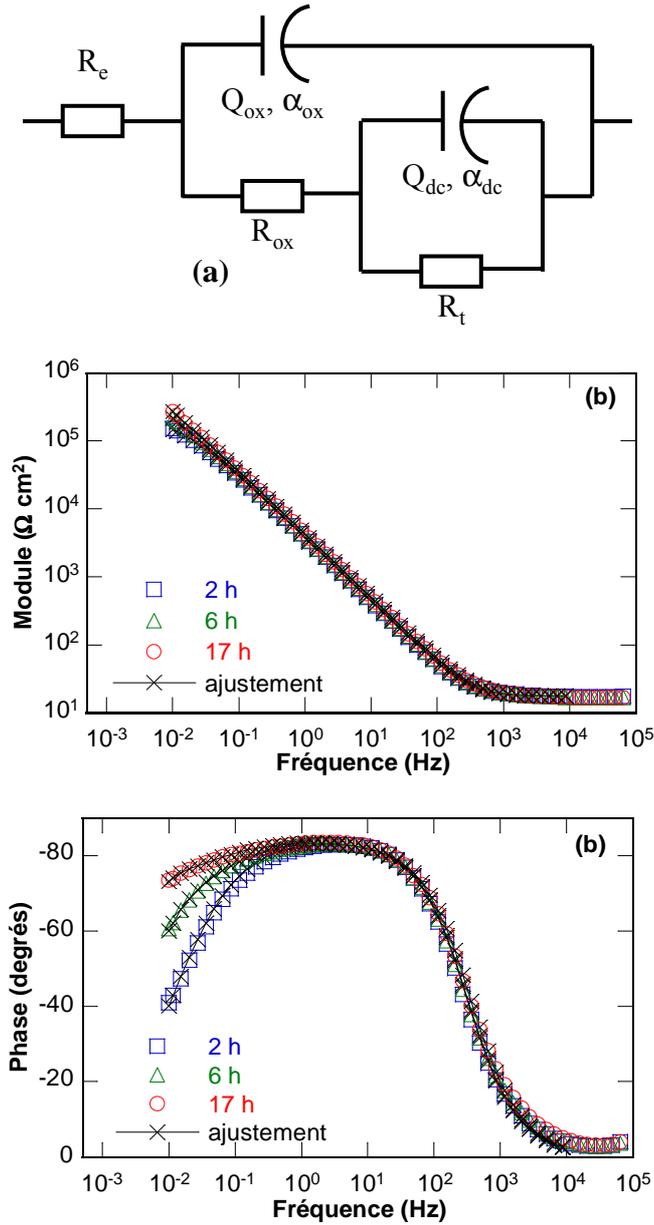


Figure IV-2 : (a) Circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les diagrammes d'impédance obtenus pour l'électrode statique et (b) diagrammes ajustés pour différents temps d'immersion dans la solution électrolytique

Tableau IV-1. On note que les valeurs extraites en basses fréquences (α_{dl} , Q_{dl} et R_t) sont déterminées avec une erreur importante pour l'électrode statique liée au fait que la constante de temps est mal définie. La détermination graphique des paramètres α_{ox} et Q_{ox} conduit aux mêmes valeurs que celles obtenues par l'ajustement. Les paramètres déterminés à hautes fréquences varient peu au cours du temps, ce qui indique que le film passif est peu modifié pour cette condition expérimentale.

Tableau IV-1 : Paramètres obtenus à l'aide du circuit électrique équivalent (Figure IV-2a) à partir des diagrammes d'impédance tracés à E_{corr} pour différents temps d'immersion pour l'électrode statique (Figure IV-2b)

Temps d'immersion (h)	α_{ox} ± 0,2 %	Q_{ox} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$) s^α ± 0,7 %	R_{ox} ($k\Omega cm^2$) ± 30 %	α_{dl} ± 60 %	Q_{dl} ($M\Omega^{-1} cm^{-2}$) s^α ± 50 %	R_t ($k\Omega cm^2$) ± 30 %	$\delta_{Hirschorn}$ (nm)
2	0,95	47	125	0,52	28	160	0,7
6	0,95	47	206	0,75	14	420	0,7
17	0,93	42	448	0,80	7	1500	0,9

L'épaisseur du film passif a été calculée à partir du modèle d'Hirschorn *et al.* [Hir10b] (Tableau IV-1). L'épaisseur du film formé sur l'électrode statique (0,7-0,9 nm) varie peu au cours du temps d'immersion et est du même ordre de grandeur que celle obtenue pour l'électrode à disque tournant (~ 1 nm).

Afin de confirmer le comportement passif de l'acier X12CrNiMoV12-3 au potentiel de corrosion en plein bain dans la solution aérée de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M, une piqûre (Figure IV-3a) a été initiée en appliquant une polarisation anodique (+0,8 V/ECS pendant 3 min). Une mesure d'impédance a ensuite été réalisée sur l'échantillon corrodé à E_{corr} après 17 h d'immersion. Le diagramme obtenu est présenté sur la Figure IV-3b et est comparé avec le diagramme obtenu pour un échantillon non corrodé. Les diagrammes d'impédance sont quasiment superposables. La valeur du module de l'impédance mesurée à basses fréquences est du même ordre de grandeur pour les deux échantillons. Ainsi, la piqûre initiée s'est repassivée et le diagramme d'impédance caractérise l'interface acier/film passif/électrolyte. La légère différence observée sur la valeur du module de l'impédance peut être attribuée à la reproductibilité des mesures.

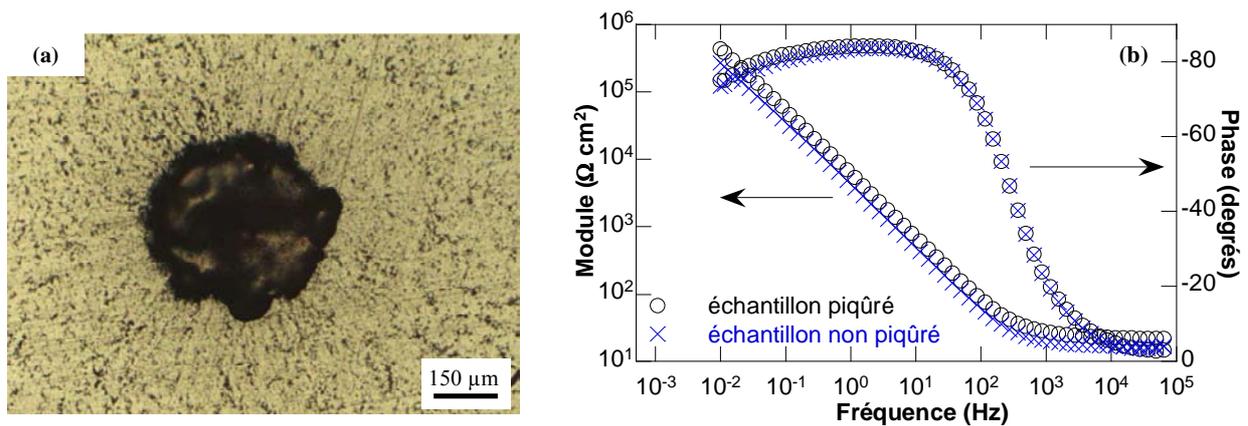


Figure IV-3 : (a) Micrographie optique obtenue après initiation d'une piqûre par polarisation anodique (+0,8 V/ECS, 3 min) et (b) diagrammes d'impédance obtenus en plein bain pour les deux échantillons (avec et sans piqûre initiale) après 17 h d'immersion à E_{corr} dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M aérée

IV.1.2. Mesures d'impédance électrochimique en milieu confiné

Pour étudier le comportement électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3 en milieu confiné, un cylindre en téflon a été placé au-dessus de l'électrode de travail. La Figure IV-4 schématise la cellule à couche mince utilisée. D'une manière générale, le transport de matière des espèces dissoutes dans un liquide peut s'effectuer par diffusion, convection et migration. En plein bain, une convection naturelle existe toujours [Sel71] [Ama01], alors qu'en milieu confiné et en l'absence de couplage galvanique, de part la faible épaisseur d'électrolyte, les mouvements convectifs et de migration sont négligeables [Ked92] [Gab06] [Rem07a]. Le transport de matière en milieu confiné s'effectue donc essentiellement par diffusion. Dans le cas qui nous intéresse, l'oxygène dissous est l'espèce diffusante.

IV.1.2.1. Sans pré-polarisation cathodique de l'électrode de travail

Le potentiel de corrosion a tout d'abord été mesuré pour l'électrode de travail en plein bain (paroi en téflon éloignée de la surface de travail de 1 cm) puis a été mesuré pour une épaisseur d'électrolyte de 80 μm. La Figure IV-5 montre l'enregistrement du potentiel de corrosion en plein bain ($e = 1$ cm) pendant 24 h, puis en milieu confiné ($e = 80$ μm) entre 24 h

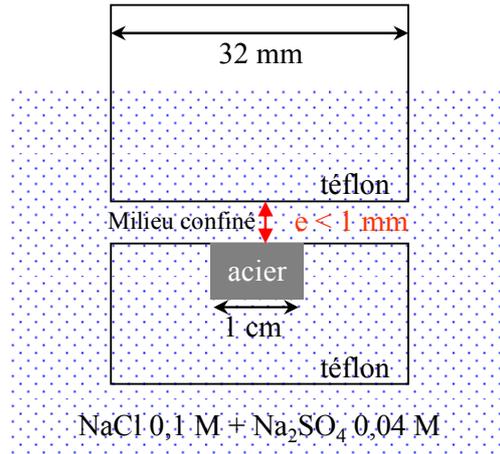


Figure IV-4 : Schéma de la cellule à couche mince utilisée pour étudier le comportement de l'acier inoxydable martensitique en milieu confiné

et 48 h. E_{corr} évolue vers des valeurs plus anodiques lorsqu'il est mesuré en plein bain et atteint la valeur -0,1 V/ECS après 24 h. Lorsque le milieu est confiné, E_{corr} évolue vers des valeurs plus cathodiques (de -0,1 V/ECS à -0,15 V/ECS entre 24 h et 30 h), puis se stabilise pour les temps plus longs. L'évolution du potentiel de corrosion vers des valeurs plus cathodiques lorsque le milieu est confiné est en accord avec le déplacement en cathodique de

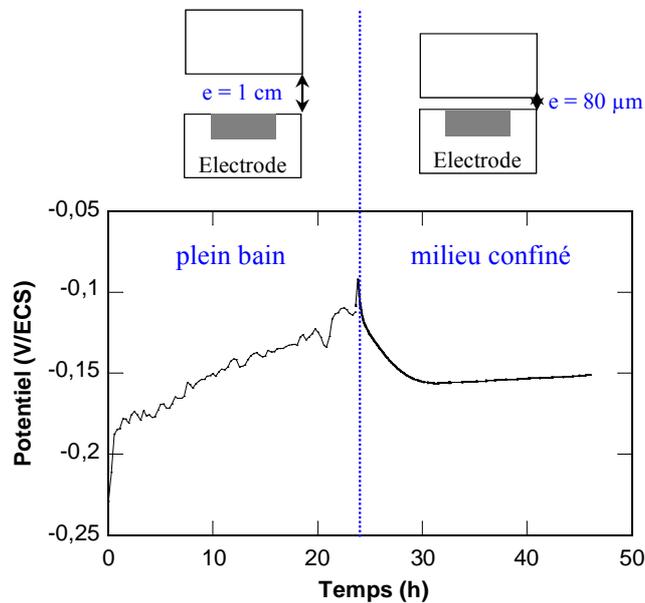


Figure IV-5 : Variation du potentiel de corrosion en plein bain pendant 24 h puis en milieu confiné ($e = 80 \mu\text{m}$) pendant 24 h

E_{corr} lorsque le milieu est désaéré (Figure III-1). L'évolution de E_{corr} entre 24 h et 30 h, et lorsque le milieu est confiné ($e = 80 \mu\text{m}$), est attribuée à la diminution du courant cathodique dû à la désaération de l'électrolyte [Ked92] (l'oxygène est consommé dès qu'il est en contact avec l'acier inoxydable).

Des mesures d'impédance ont ensuite été réalisées à E_{corr} pour deux épaisseurs d'électrolyte. Les diagrammes d'impédance obtenus au cours du temps d'immersion sont présentés sur la Figure IV-6a pour $500 \mu\text{m}$ et IV-6b pour $100 \mu\text{m}$. Pour l'épaisseur d'électrolyte de $500 \mu\text{m}$, les diagrammes d'impédance sont caractérisés par deux constantes de temps mal définies et la partie basses fréquences évolue au cours du temps d'immersion. Ces diagrammes ressemblent à ceux obtenus en plein bain (Figure IV-2b) mais sont déplacés vers les basses fréquences. Le module de l'impédance mesuré en basse fréquence après 17 h d'immersion est relativement proche pour l'essai en plein bain et avec l'épaisseur d'électrolyte de $500 \mu\text{m}$. La différence observée peut être attribuée à la reproductibilité des mesures, qui ont été réalisées sur deux échantillons différents. Pour l'épaisseur d'électrolyte la plus faible ($e = 100 \mu\text{m}$), la forme des diagrammes change. La constante de temps à basses fréquences tend à disparaître et les diagrammes se caractérisent par une seule constante de temps. Pour cette épaisseur d'électrolyte, les diagrammes évoluent peu avec le temps car l'oxygène est consommé et est difficilement renouvelé dans le milieu confiné. Ainsi, les diagrammes sont proches de ceux obtenus en milieu désaéré et la constante de temps observée sur le diagramme serait liée principalement à la réponse du film passif.

La résistance d'électrolyte augmente lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue et les diagrammes d'impédance sont décalés vers les basses fréquences. De plus, la phase diminue de -83° à -70° entre le plein bain et une épaisseur de $100 \mu\text{m}$. Cet aplatissement des diagrammes, lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue, a été attribué par Fiaud *et al.* [Fia87] à la distribution radiale de potentiel qui existe dans les cellules à couche mince cylindriques induite par la chute ohmique.

Pour les deux conditions expérimentales, l'extraction graphique des paramètres est plus précise que par l'ajustement à l'aide d'un schéma électrique équivalent. Les valeurs de α_{ox} et Q_{ox} sont reportées dans les Tableaux IV-2 et IV-3 pour $500 \mu\text{m}$ et $100 \mu\text{m}$ d'épaisseur d'électrolyte, respectivement. L'aplatissement des diagrammes se traduit par la diminution du paramètre α_{ox} lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue (Tableaux IV-1, IV-2 et IV-3). Le paramètre Q_{ox} est légèrement plus grand quand l'épaisseur d'électrolyte diminue. Ceci

pourrait traduire le fait que le film passif serait plus mince pour l'épaisseur d'électrolyte la plus faible, en accord avec l'appauvrissement en oxygène du milieu confiné qui limiterait la croissance du film. Le calcul des épaisseurs de films formés en milieu confiné par le modèle d'Hirschorn *et al.* [Hir10b] conduit à des valeurs qui ne sont pas comparables à celles obtenues pour les films formés en plein bain. Ceci pourrait s'expliquer par des distributions surfaciques des propriétés qui seraient prépondérantes par rapport aux distributions volumiques dans le film formé sur l'acier en milieu confiné.

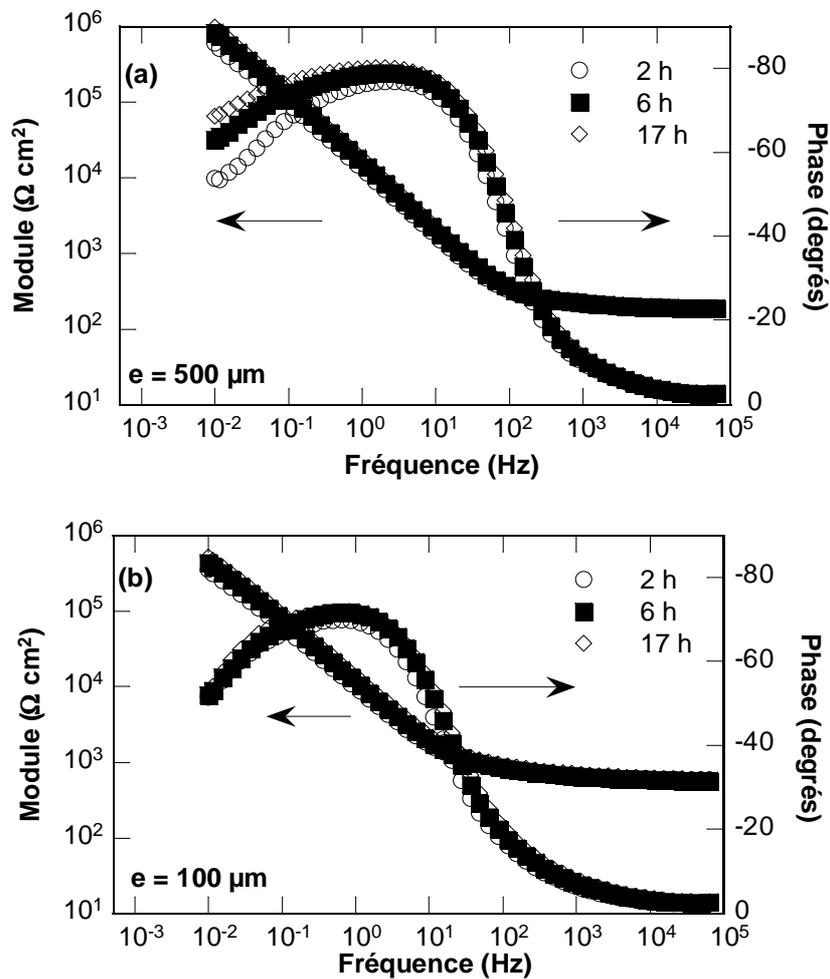


Figure IV-6 : Diagrammes d'impédance électrochimique, tracés en coordonnées de Bode, obtenus au cours du temps d'immersion dans la solution de NaCl + Na₂SO₄ à E_{corr}, pour deux épaisseurs d'électrolyte : (a) 500 μm et (b) 100 μm

Tableau IV-2 : Paramètres extraits graphiquement (partie hautes fréquences) à partir des diagrammes d'impédance obtenus pour différents temps d'immersion pour une épaisseur d'électrolyte de 500 μm (Figure IV-6a)

Temps d'immersion (h)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	α_{ox}	Q_{ox} ($\text{M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) s^α
2	190	0,92	14
6	190	0,92	12
17	180	0,92	10

Tableau IV-3 : Paramètres extraits graphiquement (partie hautes fréquences) à partir des diagrammes d'impédance obtenus pour différents temps d'immersion pour une épaisseur d'électrolyte de 100 μm (Figure IV-6b)

Temps d'immersion (h)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	α_{ox}	Q_{ox} ($\text{M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) s^α
2	590	0,84	22
6	570	0,86	18
17	600	0,85	15

Les diagrammes d'impédance ont été corrigés de la chute ohmique et ont été tracés en coordonnées de Nyquist pour les deux épaisseurs d'électrolyte et pour les différents temps d'immersion. Les Figures IV-7a et IV-7c présentent les diagrammes obtenus sur toute la gamme de fréquence (65 kHz à 10^{-2} Hz) pour les épaisseurs d'électrolyte de 500 μm et 100 μm , respectivement. Les Figures IV-7b et IV-7d sont les agrandissements de la partie hautes fréquences des Figures IV-7a et IV-7c, respectivement. Quelle que soit l'épaisseur d'électrolyte, les diagrammes présentent à hautes fréquences un comportement de type Warburg (droite à 45°) suivi d'un comportement capacitif à basses fréquences (asymptote verticale) (Figures IV-7b et IV-7d). La résistance qui marque la limite entre les deux comportements augmente quand l'épaisseur d'électrolyte diminue. Elle passe de 50 $\Omega \text{ cm}^2$ à 200 $\Omega \text{ cm}^2$ entre 500 μm et 100 μm . Ce résultat est dû à la limitation de la diffusion de l'oxygène dissous lorsque le milieu est de plus en plus confiné (diffusion radiale) [Ked92] [Rem07a].

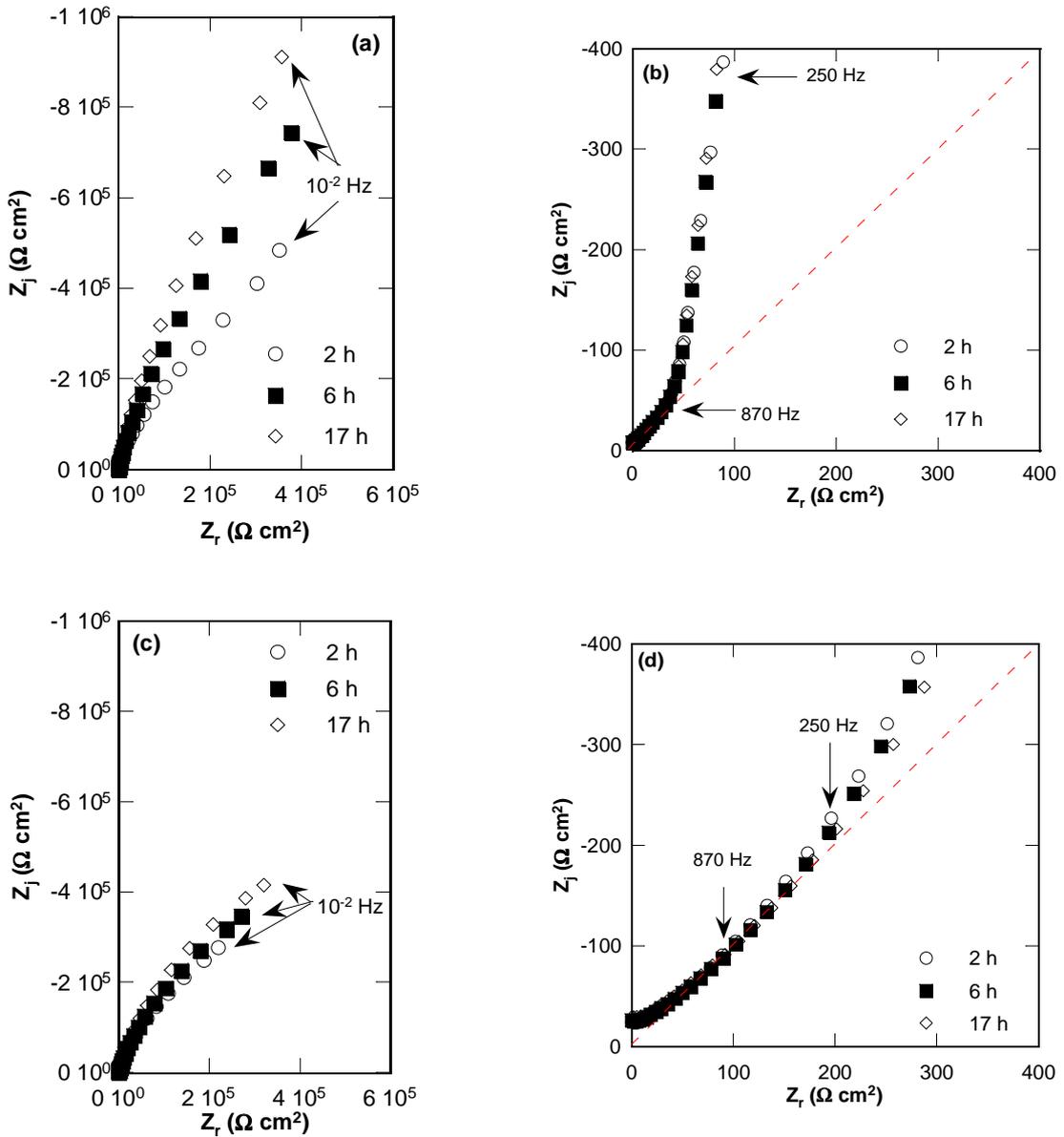


Figure IV-7 : (a) et (c) Diagrammes d'impédance électrochimique (coordonnées de Nyquist) corrigés de la chute ohmique, obtenus à E_{corr} après différents temps d'immersion dans la solution confinée de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M, pour 500 μm et 100 μm , respectivement, (b) et (d) agrandissement de la partie hautes fréquences des diagrammes (a) et (c), respectivement

Afin de confirmer ces résultats, des mesures d'impédance électrochimique ont été réalisées de manière consécutive pour des épaisseurs d'électrolyte de 80 μm , de 300 μm puis de 800 μm . Au préalable, l'acier inoxydable a été maintenu en milieu confiné (80 μm) pendant 23 h. Les diagrammes de Nyquist (corrigés de la chute ohmique), tracés sur toute la

gamme de fréquence [65 kHz ; 10^{-3} Hz], sont présentés sur la Figure IV-8a. On observe que l'épaisseur d'électrolyte n'a pas d'effet significatif sur la partie basses fréquences des diagrammes (Figure IV-8a). Dans le domaine hautes fréquences, on remarque comme pour les mesures non consécutives, un comportement de type Warburg lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue (Figures IV-8a à IV-8c). Pour l'épaisseur de 800 μm , ce comportement tend à disparaître car on se rapproche des conditions de plein bain où la diffusion radiale de l'oxygène n'intervient quasiment plus.

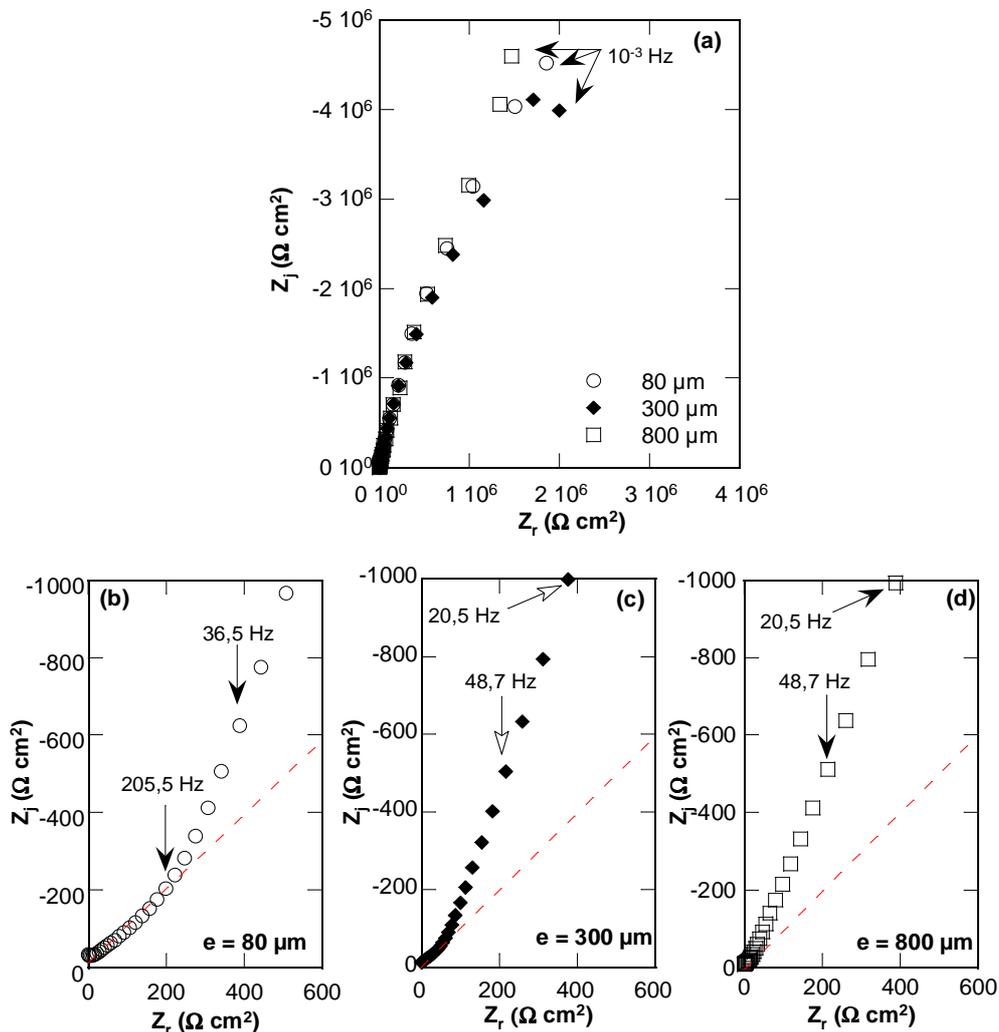


Figure IV-8 : Diagrammes d'impédance électrochimique corrigés de la chute ohmique (coordonnées de Nyquist) obtenus consécutivement après 23 h d'immersion en milieu confiné (80 μm) pour $e = 80 \mu\text{m}$, puis $e = 300 \mu\text{m}$ et $e = 800 \mu\text{m}$ (a) sur toute la gamme de fréquence, agrandissement de la partie hautes fréquences des diagrammes pour (b) $e = 80 \mu\text{m}$, (c) $e = 300 \mu\text{m}$ et (d) $e = 800 \mu\text{m}$

Ces résultats montrent que l'acier inoxydable exposé à un milieu confiné reste dans un état passif. Au cours du temps d'immersion, l'évolution du film passif est contrôlée par la diffusion radiale de l'oxygène dissous de la solution électrolytique. Les diagrammes d'impédance montrent clairement ce processus qui apparaît dans le domaine des hautes fréquences sous la forme d'une droite de type Warburg. Lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue, le domaine de fréquences lié à l'impédance de diffusion devient plus large (partie hautes fréquences) et en basses fréquences, la constante de temps disparaît. Les diagrammes se rapprochent de ceux obtenus en milieu désaéré et le système évolue peu au cours du temps d'immersion.

IV.1.2.2. Avec pré-polarisation cathodique de l'électrode de travail

Au Chapitre III, il a été montré qu'une pré-polarisation cathodique influait sur la formation du film passif. Ce protocole a été reproduit ici. Des mesures d'impédance ont été réalisées à E_{corr} sur une électrode pré-polarisée cathodiquement à -1 V/ECS pendant 1 h en milieu confiné (Figure IV-9). Lors de la polarisation cathodique à -1 V/ECS, le film est réduit et la surface devient uniformément accessible vis-à-vis de la réduction de l'oxygène (Chapitre III). La partie basses fréquences du diagramme ($f < 10$ mHz) est particulièrement modifiée et on observe un comportement de plus en plus capacitif (la phase de l'impédance augmente progressivement au cours du temps).

Les paramètres α_{ox} et Q_{ox} ont été extraits graphiquement. La résistance R_{ox} a été obtenue par l'ajustement des diagrammes à l'aide d'un circuit électrique équivalent composé d'un élément R//CPE. Les paramètres sont reportés dans le Tableau IV-4. Le paramètre α_{ox} est constant et est de l'ordre de 0,84. Q_{ox} diminue de 20 à 13 ($M\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) s^α entre 2 h et 17 h d'immersion. La valeur de la résistance est élevée et augmente avec le temps. On peut également noter que les paramètres obtenus après 17 h d'immersion pour les deux électrodes (polarisée ou non avant les mesures) sont du même ordre de grandeur. On peut conclure qu'en milieu confiné, le film de passivité se reforme après la pré-polarisation cathodique.

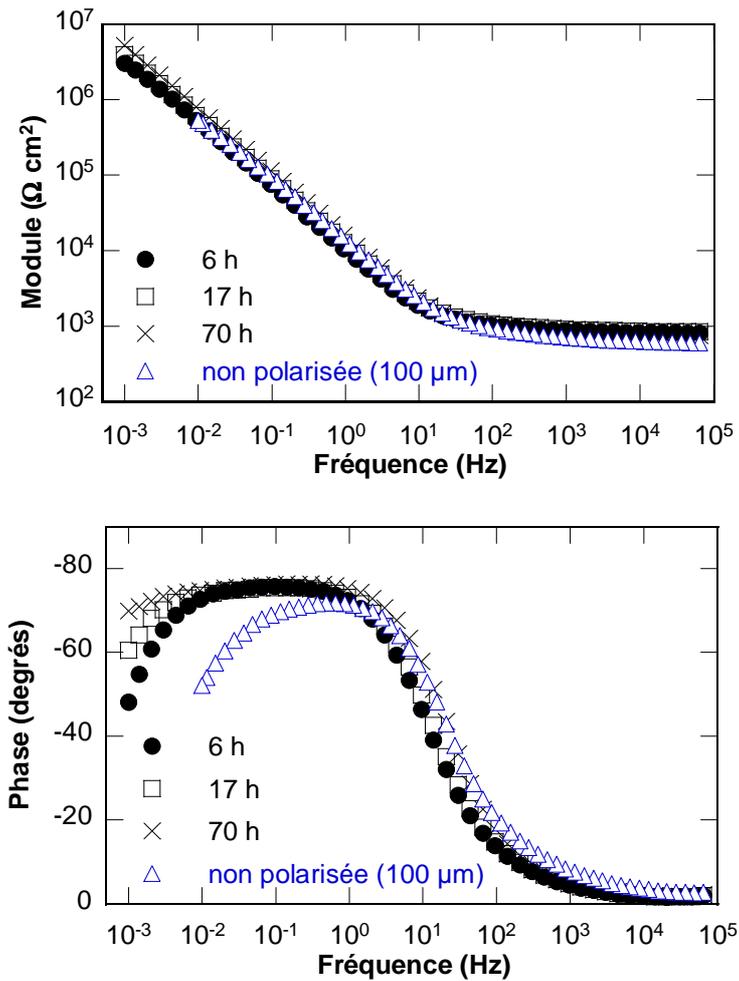


Figure IV-9 : Diagrammes d'impédance électrochimique (coordonnées de Bode) obtenus au cours du temps d'immersion pour l'acier pré-polarisé (-1 V/ECS, 1 h) avant les mesures à E_{corr} , le diagramme obtenu après 17 h d'immersion pour l'électrode non polarisée avant la mesure est reporté à titre de comparaison ($e = 100 \mu\text{m}$)

Pour les essais en milieu confiné et lorsque l'électrode est pré-polarisée, les paramètres obtenus sont différents de ceux obtenus en plein bain (Tableau III-2). Les films formés dans ces deux milieux sont différents. En milieu confiné (partiellement désaéré), la couche d'oxydes serait plus riche en chrome qu'en milieu aéré [Abr04b].

Tableau IV-4 : Paramètres extraits de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance tracés à E_{corr} pour différents temps d'immersion en milieu confiné (100 μm) pour l'acier pré-polarisé à -1 V/ECS pendant 1 h avant les mesures (Figure IV-9), les paramètres obtenus pour l'électrode non pré-polarisée après 17 h d'immersion sont reportés à titre de comparaison

Temps d'immersion (h)	R_e ($\Omega \text{ cm}^2$)	α_{ox}	Q_{ox} ($\text{M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) s^α	R_{ox}^* ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) $\pm 7 \%$
6	810	0,84	20	660
17	840	0,82	17	1140
30	790	0,84	15	2200
70	730	0,84	13	3600
17 (électrode non polarisée)	600	0,85	15	1400

* Les valeurs de R_{ox} ont été obtenues, dans ce cas particulier, à partir d'un schéma électrique équivalent constitué d'un seul élément R//CPE.

Ces mesures montrent qu'au potentiel de corrosion lorsque le film passif a été réduit lors d'une polarisation cathodique, le milieu confiné permet tout de même au film de se reformer sur l'acier inoxydable et de le protéger de la corrosion.

IV.1.2.3. Conclusions

Le comportement électrochimique de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 en milieu confiné (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M) a été étudié à l'aide de la cellule à couche mince comportant un cylindre en téflon (partie supérieure, Figure IV-1). Pour les épaisseurs d'électrolyte supérieures à 500 μm , les diagrammes d'impédance se caractérisent par deux constantes de temps mal dissociées et ont été attribuées, comme pour les essais réalisés en plein bain, au film passif et au transfert de charges. Lorsque l'épaisseur d'électrolyte est faible (< 100 μm), les diagrammes sont constitués d'une seule constante de temps qui caractérise le film passif comme en milieu désaéré. En milieu confiné, la diffusion de l'oxygène dissous est d'autant plus limitée que l'épaisseur d'électrolyte est faible ce qui

limite fortement le transfert de charges. En milieu confiné, les distributions surfaciques des propriétés seraient prépondérantes par rapport aux distributions volumiques, par comparaison à une situation de plein bain.

IV.2. Comportement de l'acier inoxydable martensitique en situation de corrosion caverneuse

Pour étudier la corrosion caverneuse de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M, le cylindre en acier inoxydable (Figure II-8c) constitue la partie supérieure du montage de la cellule à couche mince (Figure II-7). Le montage utilisé est schématisé sur la Figure IV-10. Tout d'abord, des mesures de potentiel de corrosion ont été réalisées simultanément sur les deux électrodes et sur les électrodes couplées en plein bain et en milieu confiné. L'électrode inférieure a été polarisée (-1 V/ECS) avant les mesures ou non. Puis, pour l'électrode inférieure polarisée, les effets du temps d'immersion et de l'épaisseur d'électrolyte ont été étudiés. Des suivis de potentiel de corrosion et des mesures d'impédance ont également été réalisés pour les différentes épaisseurs d'électrolyte. Pour caractériser l'état de surface de l'acier après immersion, l'électrode a été observée par microscopie optique.

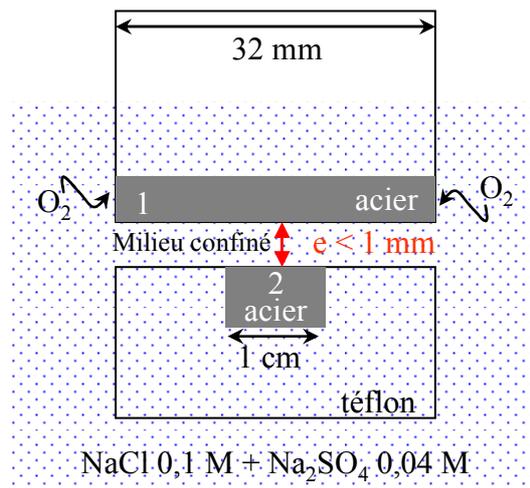


Figure IV-10 : Schéma de la cellule à couche mince utilisée pour reproduire les conditions rencontrées lors de la corrosion caverneuse

Des mesures du potentiel de corrosion ont d'abord été réalisées en plein bain et en milieu confiné ($e = 80 \mu\text{m}$) pour les deux électrodes non couplées, puis en milieu confiné pour les électrodes couplées (Figure IV-11). L'électrode supérieure est repérée 1 et l'électrode inférieure est notée 2. Dans un premier temps, l'électrode de la partie inférieure n'a pas été pré-polarisée avant les mesures. En plein bain, le potentiel mesuré sur les deux électrodes est différent (environ 80 mV). Ceci pourrait provenir de l'écrassement des éprouvettes lors de leur prélèvement. Lorsque le milieu devient confiné, les deux électrodes prennent le même potentiel (-0,16 V/ECS). Durant les premières minutes en milieu confiné, les potentiels des électrodes évoluent vers des potentiels plus cathodiques, ce qui traduit une diminution du courant cathodique lié à l'appauvrissement en oxygène du milieu confiné. Le potentiel de corrosion ne varie pas lorsque les deux électrodes sont couplées. Ceci peut être expliqué par le fait qu'au potentiel de corrosion, les deux électrodes sont à l'état passif. Comme l'a souligné Crolet *et al.* [Cro74], le temps d'incubation nécessaire à l'amorçage de la corrosion peut être très long [Cro74]. Après 24 h d'immersion, aucune trace de corrosion n'est apparue sur les électrodes.

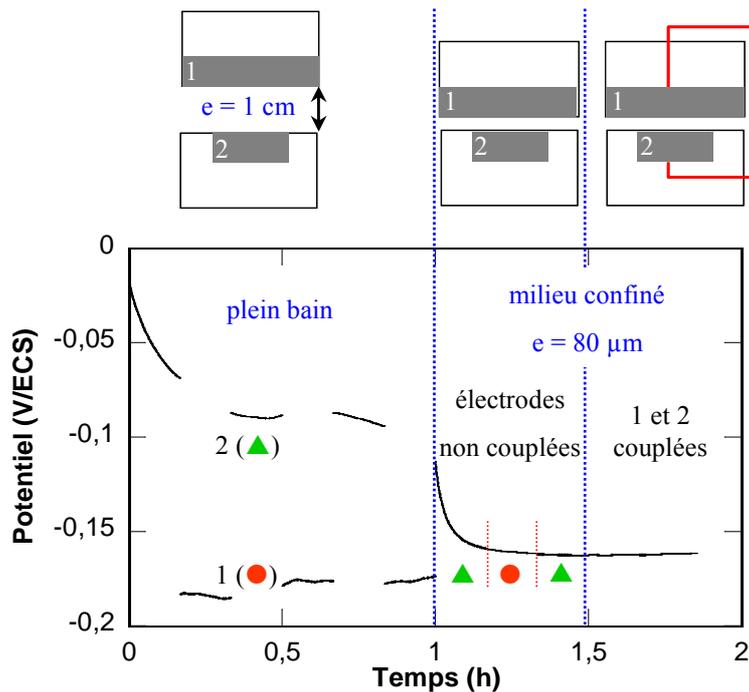


Figure IV-11 : Evolution du potentiel de corrosion en plein bain dans la solution de $\text{NaCl } 0,1 \text{ M} + \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,04 \text{ M}$ (mesures alternées sur les deux électrodes), puis en milieu confiné (mesures alternées sur les deux électrodes puis pour les électrodes couplées).

L'électrode inférieure n'est pas pré-polarisée

Dans un second temps, la mesure du potentiel de corrosion a été réalisée en milieu confiné pour l'électrode inférieure polarisée cathodiquement à -1 V/ECS dans le but de réduire le film d'oxydes (Figure IV-12). La valeur initiale de $E_{\text{corr}} = -0,5$ V/ECS indique que le film d'oxydes a bien été réduit. Les deux électrodes prennent rapidement la même valeur de potentiel qui évolue vers des potentiels plus anodiques et atteint -0,2 V/ECS après 1 h d'immersion. Ce résultat indique que le film d'oxydes se reforme progressivement même en milieu confiné. Lorsque les deux électrodes sont couplées, le potentiel évolue peu et prend une valeur de $E_{\text{corr}} = -0,18$ V/ECS.

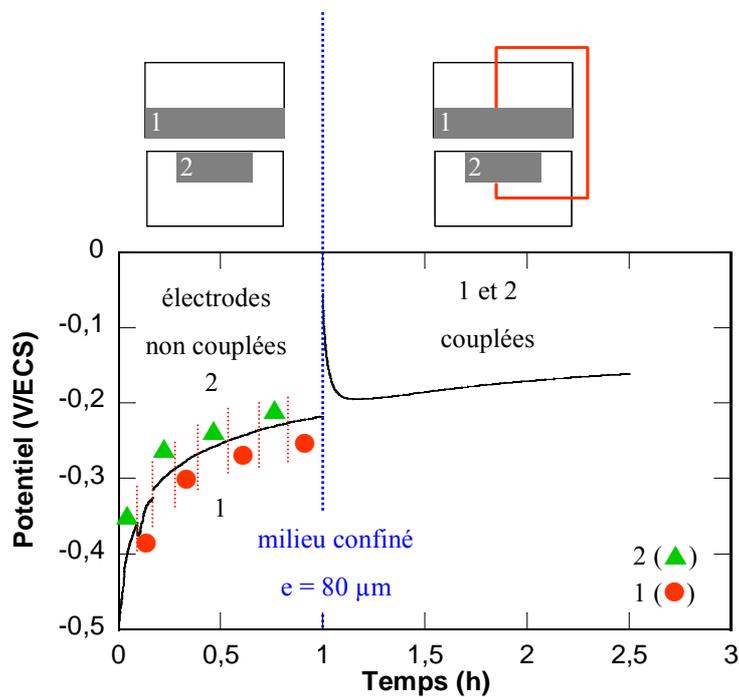


Figure IV-12 : Evolution du potentiel de corrosion en milieu confiné ($e = 80 \mu\text{m}$, $\text{NaCl } 0,1 \text{ M}$ + $\text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ } 0,04 \text{ M}$), mesures alternées sur les deux électrodes et pour les électrodes couplées.

L'électrode inférieure est pré-polarisée (-1 V/ECS) en milieu confiné

Que les électrodes soit couplées ou non, l'évolution du potentiel de corrosion ne montre pas de différence. Lorsqu'elles sont couplées, la mesure englobe la réponse des deux électrodes et il devient difficile d'interpréter les résultats. Les mesures suivantes ont été réalisées uniquement sur l'électrode en milieu confiné (partie inférieure) pré-polarisée.

IV.2.1. Influence du temps d'immersion et de l'épaisseur d'électrolyte

Des mesures d'impédance ont été réalisées au potentiel de corrosion au cours du temps pour une épaisseur d'électrolyte de 80 μm sur l'électrode inférieure sans couplage (Figure IV-13). Par comparaison avec les mesures obtenues en milieu confiné (Figure IV-9), la résistance d'électrolyte est plus faible. Lorsque l'électrode est pré-polarisée, des cations métalliques sont mis en solution. Le milieu confiné est alors modifié [Old78a] [Old78b] avec une diminution du pH et une augmentation de la concentration en ions Cl^- . De plus, l'oxygène dissous est consommé à la périphérie de l'électrode de travail et produit des anions OH^- .

Sur la Figure IV-13, les diagrammes sont caractérisés par deux constantes de temps bien séparées qui dépendent du temps d'immersion. Lorsque celui-ci augmente (de 2 h à 6 h), la constante de temps située à hautes fréquences tend à disparaître, alors que la constante de temps située à plus basses fréquences est déplacée vers les fréquences plus élevées. La valeur du module de l'impédance à 10^{-3} Hz diminue d'environ une décade entre 2 h et 18 h d'immersion. La constante de temps située à plus hautes fréquences est attribuée au film passif, et celle située à plus basses fréquences est attribuée au transfert de charges lié au développement de la corrosion.

Les paramètres d'impédance ont été extraits (Tableau IV-5) en utilisant un circuit électrique équivalent, composé de deux éléments R//CPE branchés en parallèle (Figure IV-2a). Le paramètre α_{ox} diminue de 0,85 à 0,75, Q_{ox} augmente de 4 à $12 \text{ M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$ et la résistance de film, R_{ox} , devient de plus en plus faible (de 100 à $7 \Omega \text{ cm}^2$) lorsque le temps d'immersion augmente de 2 h à 18 h. Les paramètres liés au transfert de charge, α_{dc} , Q_{dc} et R_t , varient également avec le temps. α_{dc} diminue de 0,84 à 0,77, Q_{dc} varie peu (entre 600 et $680 \text{ M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^\alpha$), et la résistance de transfert de charges, R_t , diminue de 20 à $3 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ lorsque le temps d'immersion augmente de 2 h à 18 h. L'évolution des paramètres montrent une accélération de la corrosion au cours du temps.

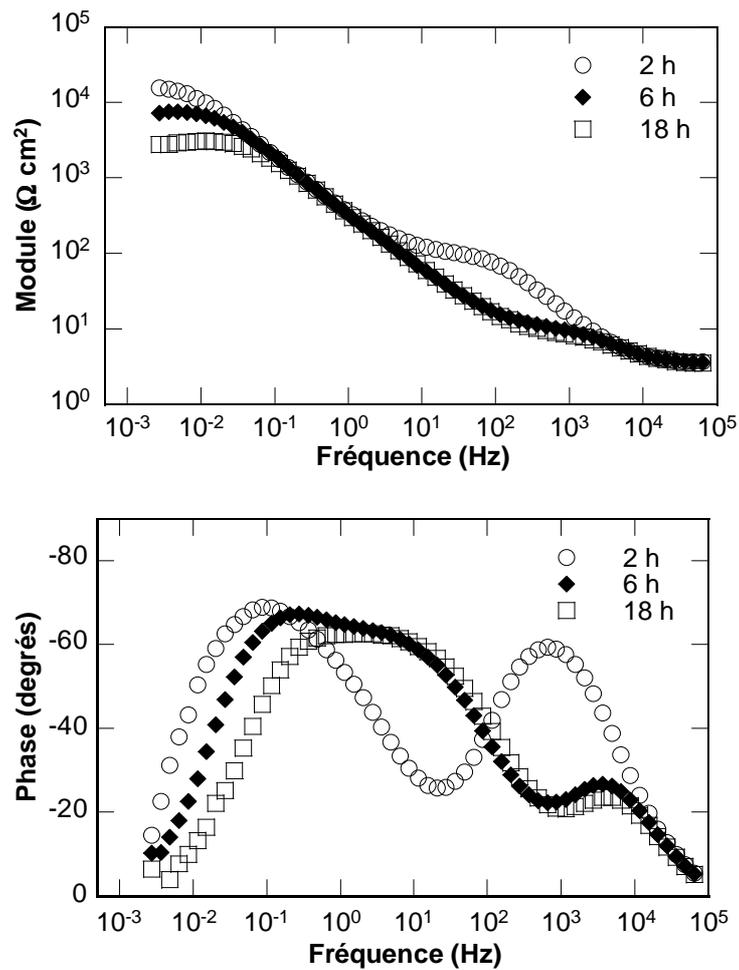


Figure IV-13 : Diagrammes d'impédance électrochimique représentés en coordonnées de Bode, obtenus à E_{corr} au cours du temps pour une épaisseur d'électrolyte de 80 μm

Tableau IV-5 : Paramètres d'impédance obtenus à partir des diagrammes tracés à E_{corr} pour différents temps d'immersion pour l'électrode pré-polarisée en milieu confiné ($e = 80 \mu\text{m}$, Figure IV-13)

Temps (h)	α_{ox} $\pm 1 \%$	Q_{ox} ($\text{M}\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$) $\pm 7 \%$	R_{ox} (Ωcm^2) $\pm 2 \%$	α_{dc} $\pm 2 \%$	Q_{dc} ($\text{M}\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{s}^\alpha$) $\pm 4 \%$	R_t ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$) $\pm 7 \%$
2	0,85	4	100	0,84	680	20
6	0,82	9	10	0,77	630	10
18	0,75	12	7	0,77	600	3

La Figure IV-14 montre les diagrammes d'impédance, tracés en coordonnées de Bode, à E_{corr} après 18 h d'immersion et pour trois épaisseurs d'électrolyte (800 μm , 300 μm et 80 μm). Les diagrammes ont été obtenus pour trois expériences différentes. Quelle que soit l'épaisseur d'électrolyte, les diagrammes sont caractérisés par deux constantes de temps. La forme des diagrammes dépend de l'épaisseur d'électrolyte. Le module de l'impédance en basse fréquence chute de 10^7 à $10^3 \Omega \text{ cm}^2$ lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue de 800 μm à 80 μm . De la même façon que précédemment, les paramètres d'impédance ont été extraits (Tableau IV-6). α_{ox} et R_{ox} diminuent, respectivement de 0,89 à 0,75 et de 5000 $\Omega \text{ cm}^2$ à 7 $\Omega \text{ cm}^2$ lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue de 800 μm à 80 μm . Le paramètre Q_{ox} ne varie pas de façon monotone avec l'épaisseur et est compris entre 34 et 12 ($\text{M}\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2}$) s^α . Ces résultats traduisent une diminution de la résistance à la corrosion lorsque le milieu est de plus en plus confiné.

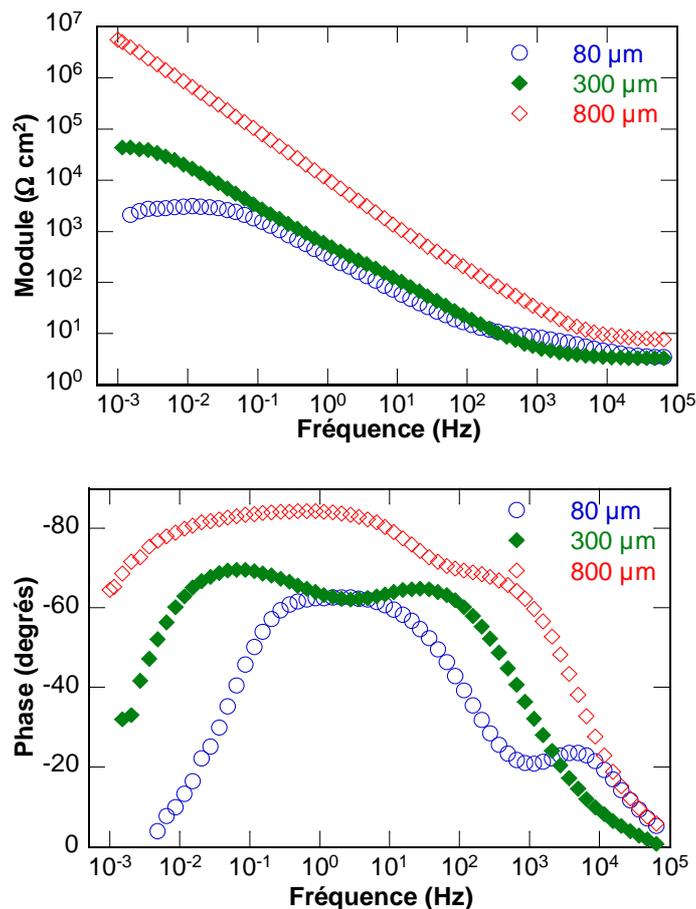


Figure IV-14 : Diagrammes d'impédance électrochimique tracés en coordonnées de Bode, obtenus à E_{corr} après 18 h d'immersion pour différentes épaisseurs d'électrolyte (essais non consécutifs)

Tableau IV-6 : Paramètres d'impédance extraits à partir des diagrammes d'impédance obtenus à E_{corr} après 18 h d'immersion pour différentes épaisseurs d'électrolyte pour l'électrode pré-polarisée (Figure IV-15)

Epaisseur d'électrolyte (μm)	α_{ox} ± 1 %	Q_{ox} ($M\Omega^{-1} cm^{-2} s^{\alpha}$) ± 7 %	R_{ox} (Ωcm^2) ± 2 %	α_{dc} ± 2 %	Q_{dc} ($M\Omega^{-1} cm^{-2} s^{\alpha}$) ± 4 %	R_t ($k\Omega cm^2$) ± 7 %
80	0,75	12	7	0,77	600	3
300	0,78	34	1000	0,90	130	65
800	0,89	17	5000	0,99	5	10 ⁴

La résistance d'électrolyte, qui dépend de la conductivité de la solution électrolytique, a été reportée en fonction du temps d'immersion pour les différentes épaisseurs d'électrolyte (Figure IV-15a). R_e diminue lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue, et est de l'ordre de $8 \Omega cm^2$ pour une épaisseur d'électrolyte de 800 μm et d'environ $3 \Omega cm^2$ pour 80 μm. La résistance de transfert de charges diminue progressivement au cours du temps d'immersion et chute fortement lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue (Figure IV-15b). Cette évolution montre que le développement de la corrosion est d'autant plus important que l'épaisseur d'électrolyte est faible. La corrosion importante observée pour l'épaisseur d'électrolyte la plus faible serait liée à une modification significative du milieu confiné (R_e faible).

Pour mieux comprendre ces résultats, la résistance d'électrolyte a également été tracée en fonction du pH et de la concentration en ions chlorure (Figure IV-16). Les diagrammes correspondants ne sont pas reportés ici. Les mesures ont été réalisées dans la solution désaérée de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M en plein bain, pour l'électrode à disque tournant (100 tr min⁻¹) et non pré-polarisée. De l'acide sulfurique et du chlorure de sodium ont ajoutés au milieu pour faire varier le pH et la concentration en chlorure, respectivement. La résistance d'électrolyte est constante lorsque le pH est compris entre 6 et 3 (environ $20 \Omega cm^2$), puis elle diminue rapidement à $3 \Omega cm^2$ lorsque le pH varie entre 3 et 1 (Figure IV-16a). R_e diminue progressivement lorsque la concentration en chlorures augmente dans la solution électrolytique (Figure IV-16b). Elle diminue de $20 \Omega cm^2$ à $5 \Omega cm^2$ pour des concentrations en Cl⁻ comprises entre 0,1 M et 1 M, et tend à se stabiliser à $3 \Omega cm^2$ au-delà. En comparant les Figures IV-15 et IV-16, on peut voir que les valeurs de R_e obtenues en milieu confiné

(Figure IV-15) correspondent à des valeurs de pH inférieures à 2 et/ou à des concentrations en ions chlorure supérieures à 0,5 M. On peut donc ainsi montrer que le milieu confiné atteint des conditions d'autant plus critiques (pH et $[Cl^-]$) que l'épaisseur d'électrolyte diminue.

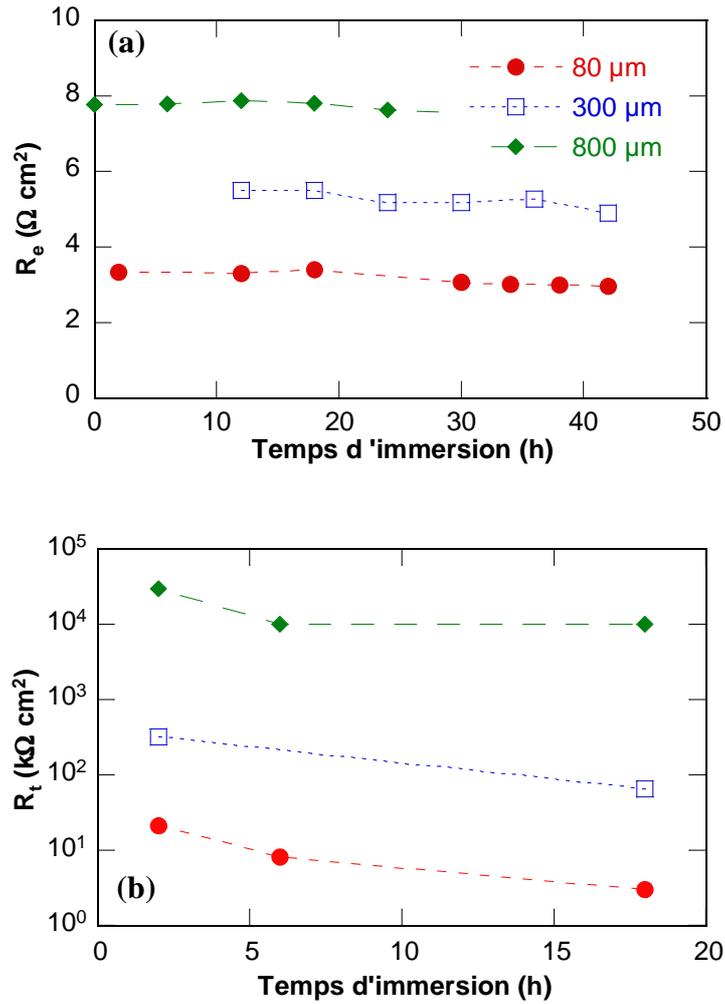


Figure IV-15 : Variations de : (a) la résistance d'électrolyte et (b) la résistance de transfert de charges au cours du temps d'immersion pour différentes épaisseurs d'électrolyte.

Mesures sur l'électrode pré-polarisée (-1 V/ECS, 1 h)

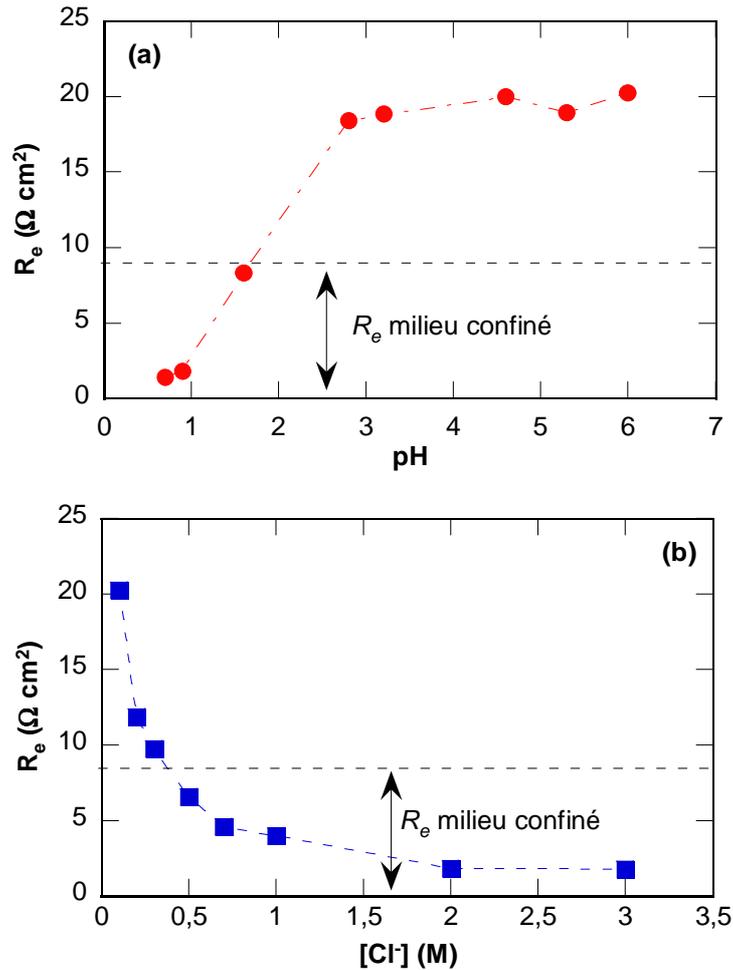


Figure IV-16 : Résistances d'électrolyte (R_e) (a) en fonction du pH et (b) en fonction de la concentration en chlorures mesurées à partir d'essais d'impédance réalisés dans la solution désaérée de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M en plein bain ($\Omega = 100$ tr min⁻¹)

Les surfaces des échantillons ont été observées par microscopie optique après 18 h d'immersion pour les différentes épaisseurs d'électrolyte (Figure IV-17). Il s'est avéré que la corrosion se développe préférentiellement sur les bords de l'électrode. Cependant, on observe sur les micrographies que la densité et la taille des défauts de corrosion augmente à mesure que l'épaisseur d'électrolyte diminue. Plus le rapport du volume du milieu confiné et de la surface de l'acier est grand, plus la dissolution anodique du métal est rapide [Cro74]. Ainsi, plus l'épaisseur d'électrolyte est faible, plus la solution contenue dans la caverne évolue vers une solution de sels métalliques, concentrée et acidifiée, dont les cations proviennent de l'acier et les anions de la solution extérieure.

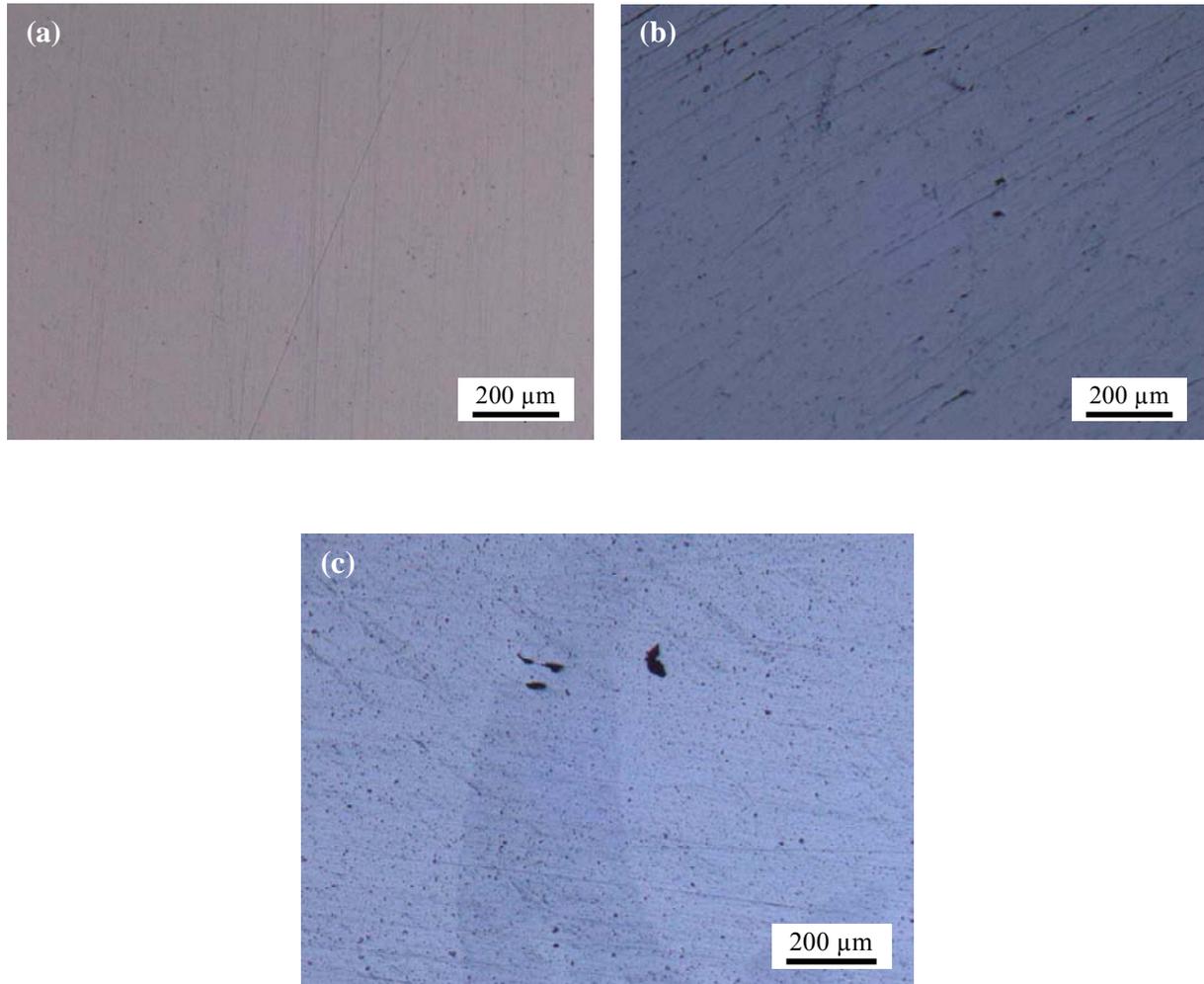


Figure IV-17 : *Micrographies optiques de la surface de l'acier X12CrNiMoV12-3 après 18 h d'immersion pour différentes épaisseurs d'électrolyte (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M) :*

(a) 800 µm, (b) 300 µm et (c) 80 µm

IV.2.2. Discussion

Deux protocoles expérimentaux ont été utilisés : avec ou sans polarisation de l'électrode inférieure. La mesure du potentiel de corrosion sur les deux électrodes séparées et lorsqu'elles sont couplées est identique. Ceci indique que l'on ne reproduit pas totalement une situation de corrosion caverneuse. Cependant, ce montage apporte des données supplémentaires par rapport aux essais en milieu confiné (électrode supérieure en téflon). Des diagrammes d'impédance ont été obtenus pour l'électrode inférieure, au cours du temps d'immersion et pour différentes épaisseurs d'électrolyte. Une diminution de la résistance à la

corrosion au cours du temps a été observée. D'autre part, lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue, la corrosion est fortement accélérée. Pour des épaisseurs d'électrolyte faibles, les échanges des espèces entre la solution en plein bain et le milieu confiné deviennent difficiles. De plus, le volume d'électrolyte diminue. Par exemple, lorsque l'épaisseur diminue de 800 μm à 80 μm , le volume diminue de 2,60 mL à 0,26 mL. Ainsi, pendant le développement de la corrosion d'une part, l'oxygène dissous est consommé d'autant plus vite et d'autre part, le milieu confiné s'acidifie et se concentre en Cl^- d'autant plus vite que l'épaisseur d'électrolyte est faible. Ceci peut être observé par la mesure de la résistance d'électrolyte (Figure IV-15). L'accélération de la corrosion lorsque le milieu devient de plus en plus confiné, est clairement montré par les états de surface de l'acier inoxydable après 18 h d'immersion pour différentes épaisseurs d'électrolyte (Figure IV-17). Lorsque l'épaisseur d'électrolyte est de 800 μm , l'observation de la surface de l'électrode montre une faible densité de défauts de corrosion par comparaison avec les épaisseurs plus faibles (Figure IV-17). Ceci est en accord avec les résultats d'impédance électrochimique (Figure IV-14 et Tableau IV-6).

La Figure IV-18 illustre les différentes étapes du développement de la corrosion dans la cellule à couche mince. De nombreux auteurs ont observé un dégagement de dihydrogène dans les crevasses [Bri92] [Abd05] [Alz05] [Hu11] [Shu11] [Yan11]. Selon ces auteurs, la formation de dihydrogène est le processus cathodique nécessaire pour que les mécanismes de corrosion localisée s'auto-entretiennent dans les cavernes. Ainsi, cette réaction est reportée sur la Figure IV-18.

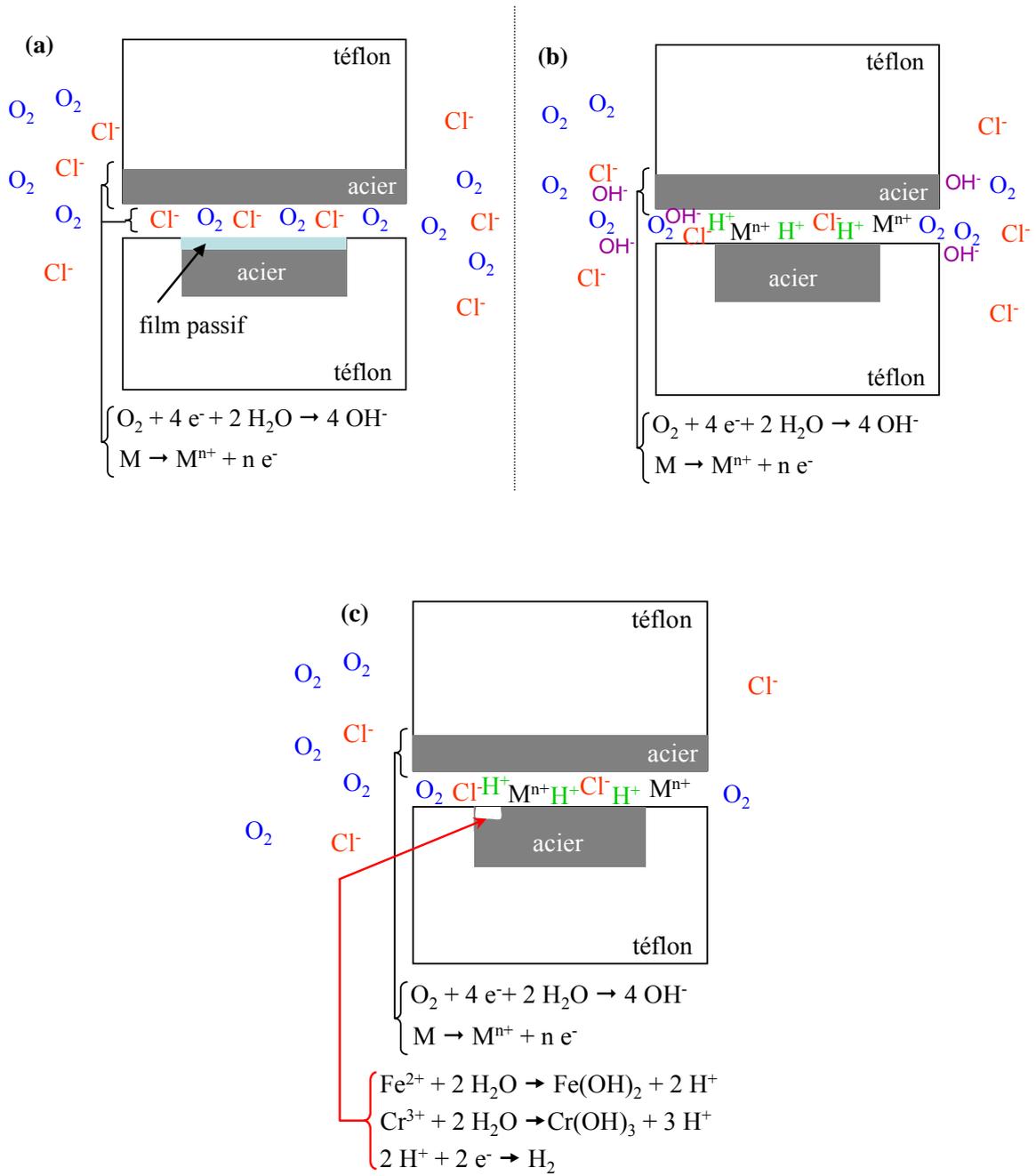


Figure IV-18 : Illustration schématique des processus de corrosion se déroulant dans le montage de la cellule à couche mince en milieu confiné (a) à l'instant initial, (b) pendant la polarisation cathodique ($-1 V/ECS$) de l'électrode inférieure et (c) au cours du temps d'immersion

IV.3. Conclusions

Dans ce chapitre, le comportement électrochimique de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 en solution confinée a été étudié à l'aide de deux montages de cellule à couche mince. Ces montages ont permis de contrôler rigoureusement l'épaisseur d'électrolyte. Des suivis du potentiel de corrosion au cours du temps d'immersion et des mesures d'impédance électrochimique pour différentes épaisseurs d'électrolyte ont été réalisés dans les deux cas.

Lorsque la partie du montage était inerte (téflon), la diffusion radiale de l'oxygène dissous a pu être mise en évidence. Ceci se traduit sur les diagrammes d'impédance par une droite à 45° (de type Warburg) d'autant plus marquée que l'épaisseur d'électrolyte est faible. De plus, lorsque l'électrode a été pré-polarisée cathodiquement pour éliminer le film passif, les mesures d'impédance ont montré que le film se reforme progressivement au cours du temps malgré la faible quantité d'oxygène disponible dans le milieu confiné. Par contre, lorsque la partie supérieure est en acier inoxydable, la corrosion se développe sur l'électrode inférieure lorsqu'elle a été préalablement polarisée cathodiquement. L'effet de l'épaisseur d'électrolyte a été mis en évidence. La résistance de transfert de charges diminue fortement lorsque l'épaisseur d'électrolyte diminue. Cette évolution indique que la corrosion se développe d'autant plus vite que le milieu est confiné. Ce résultat a été attribué à une modification importante du milieu confiné qui devient plus agressif. Le pH diminue et la concentration en chlorures augmente quand l'épaisseur d'électrolyte diminue.

Il est important de souligner que lorsque le film passif de l'électrode inférieure n'a pas été réduit par une polarisation cathodique, les deux électrodes métalliques restent à l'état passif et aucun signe de corrosion n'est apparu après quelques jours de test. Ceci pourrait traduire qu'une quantité suffisante d'oxygène est disponible dans le milieu confiné pour stabiliser le film passif. Pour pallier cet inconvénient, il serait intéressant de diminuer le diamètre de l'électrode inférieure ou d'augmenter celui de l'électrode supérieure et d'augmenter la durée des essais.

Conclusions et perspectives

L'objectif de cette thèse était de développer un montage pour étudier la corrosion en milieu confiné et en particulier la corrosion cavernueuse de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3. Pour cela, l'idée a été d'utiliser une cellule à couche mince, permettant de contrôler précisément l'épaisseur d'électrolyte, point fort de ce montage par comparaison à ceux généralement utilisés pour ce type d'étude.

La première partie de ce travail a été d'étudier le comportement électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3 dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M en plein bain. Pour cela, des mesures électrochimiques ont été couplées à des analyses XPS pour caractériser les films passifs. Les essais ont été réalisés pour différentes conditions expérimentales : aéré, désaéré et après polarisation cathodique de l'électrode. Il a été montré qu'une polarisation cathodique de -1 V/ECS permet de réduire totalement le film d'oxydes formé initialement à l'air. Les résultats obtenus au potentiel de corrosion ont permis de montrer le rôle important joué par l'oxygène dissous sur la formation et/ou la modification du film passif pendant l'immersion dans l'électrolyte. En milieu aéré, les deux constantes de temps observées sur les diagrammes d'impédance électrochimique à hautes et à basses fréquences ont été attribuées à la réponse du film passif et au transfert de charges respectivement. En milieu désaéré, la constante de temps à basses fréquences disparaît et le diagramme caractérise uniquement le film passif. Les mesures réalisées dans les domaines anodique et cathodique ont permis de confirmer cette interprétation.

La partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance électrochimique qui caractérise le film d'oxydes présente un comportement CPE (Constant Phase Element). Le comportement CPE a été analysé à l'aide de différents modèles de la littérature. Les épaisseurs des films formés pour les trois conditions expérimentales ont été calculées puis comparées à la valeur moyenne obtenue par XPS. Les épaisseurs calculées avec l'approximation $C_{ox} = Q_{ox}$, par le modèle de Brug et par le modèle de Hsu et Mansfeld sont environ dix fois plus faibles que celles obtenues par XPS. A partir du modèle en loi de puissance, les épaisseurs calculées sont comparables à celles mesurées par XPS. A l'aide de ce modèle, il est possible d'observer de faibles variations d'épaisseur des films au cours du temps d'immersion. La comparaison des profils de résistivités a permis de souligner les différences de résistivités à l'interface acier/film passif qui sont plus élevées pour le film formé en solution désaérée que pour le film formé en solution aérée après polarisation cathodique.

Cette analyse complémentaire des diagrammes d'impédance électrochimique à l'aide du modèle en loi de puissance est en accord avec les analyses XPS réalisées pour les différents films.

Les résultats obtenus dans ce chapitre ont permis d'avoir une bonne connaissance du comportement de l'acier X12CrNiMoV12-3 dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M et ont été le point de départ des essais réalisés à l'aide du montage de la cellule à couche mince.

Le comportement électrochimique de l'acier X12CrNiMoV12-3 a été ensuite étudié en milieu confiné (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M). Lorsque l'électrolyte est confiné entre l'électrode de travail et une paroi en téflon, les diagrammes d'impédance se caractérisent par deux constantes de temps mal dissociées. Elles ont été attribuées aux mêmes processus électrochimiques que celles qui caractérisent les diagrammes d'impédance obtenus en plein bain (réponse du film passif à hautes fréquences et transfert de charges à basses fréquences). Lorsque l'épaisseur d'électrolyte est faible (100 μm), la constante de temps à basses fréquences tend à disparaître, indiquant la limitation du transfert de charges et le milieu se rapproche d'un milieu désaéré. Ces résultats montrent que l'acier inoxydable exposé à un milieu confiné reste dans un état passif même lorsque le film passif formé initialement est réduit par polarisation cathodique. Les diagrammes d'impédance obtenus pour différents temps d'immersion et différentes épaisseurs d'électrolyte ($e < 500 \mu\text{m}$) ont mis en évidence un comportement de type Warburg dans le domaine des hautes fréquences dû à la diffusion radiale de l'oxygène dissous de la solution électrolytique.

Lorsque le milieu est confiné entre deux parois en acier inoxydable, la corrosion ne s'est pas développée sur l'électrode en situation de corrosion caverneuse. Pour amorcer la corrosion, l'électrode a été pré-polarisée cathodiquement (-1 V/ECS, 1 h) en milieu confiné. Ce traitement électrochimique *in situ* induit une modification de l'électrolyte par la mise en solution de cations métalliques (acidification du milieu et augmentation de la concentration en chlorures). De plus, par la réduction de l'oxygène dissous, les ions OH⁻ modifient également l'électrolyte. Il a été montré que dans ces conditions, plus l'épaisseur d'électrolyte est faible, plus les résistances d'électrolyte et de transfert de charges diminuent. La variation de la résistance d'électrolyte montre que le milieu est d'autant plus agressif qu'il est confiné. La

variation de la résistance de transfert de charges traduit, quant à elle, le développement important de la corrosion quand le milieu est fortement confiné ($e < 100 \mu\text{m}$).

Le montage de la cellule à couche mince a permis de travailler avec des épaisseurs d'électrolyte rigoureusement contrôlées. Les essais réalisés ont montré le rôle important de l'oxygène dissous sur la formation et/ou la modification du film passif en milieu confiné. Cette étude a montré l'aptitude à la repassivation de l'acier X12CrNiMoV12-3 dès qu'il est en contact avec de l'oxygène même en faible quantité ($e < 100 \mu\text{m}$). De ce fait, la situation de corrosion caverneuse est plus difficile à reproduire. Ainsi, le ratio des surfaces des deux électrodes devrait être changé afin que l'oxygène dissous ne puisse plus être renouvelé dans la zone confinée. Avec ces nouvelles conditions, il serait intéressant de réaliser des mesures électrochimiques pour des temps d'immersion plus longs afin d'obtenir des données sur les temps d'incubation pour différentes épaisseurs d'électrolyte. Enfin, il serait pertinent de mesurer, à l'aide d'une microsonde, le pH de l'électrolyte entre les deux parois, qui est un élément important sur le développement de la corrosion.

Références

-A-

- [Abd98] : M.I. Abdulsalam, H.W. Pickering, *Corros. Sci.* **41** (1998) 351.
- [Abd05] : M.I. Abdulsalam, *Corros. Sci.* **47** (2005) 1336.
- [Abr04a] : C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C Pérez, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3049.
- [Abr04b] : C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C Pérez, *J. Electroanal. Chem.* **572** (2004) 335.
- [Abr06] : C.M. Abreu, M.J. Cristóbal, R. Losada, X.R. Nóvoa, G. Pena, M.C. Pérez, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 2991.
- [Add08] : D. Addradi, B. Elsener, A. Rossi, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 8078.
- [Ala87] : A. Alavi, R.A. Cottis, *Corros. Sci.* **27** (1987) 443.
- [Alz05] : A.M. Al-Zahrani, H.W. Pickering, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 3420.
- [Ama01] : C. Amatore, S. Szurenits, L. Thuin, J.-S. Wakocz, *J. Electroanal. Chem.* **62** (2001) 500.
- [And01] : C. Andrade, M. Keddou, X.R. Nóvoa, M.C. Pérez, C.M. Rangel, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3905.
- [Asa79] : K. Asami, K. Hashimoto, *Corros. Sci.* **19** (1979) 1007.
- [AST03] : ASTM Standard G48, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution (2003).
- [AST07] : ASTM Standard G78, Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloy in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environments (2007).

-B-

- [Bla06] : G. Blanco, A. Bautista, H. Takenouti, *Cement & Concrete Composites* **28** (2006) 212.
- [Bot98] : A.W. Bott, *Curr. Separations* **17** (1998) 87.
- [Bri92] : R.J. Brigham, *Corros. Sci.* **33** (1992) 799.
- [Bro86] : A.R. Brooks, C.R. Clayton, K. Doss, Y.C. Lu, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 2459.
- [Bru84] : G. Brug, A. Van Den Eden, M. Sluyters-Rehbach, J. Sluyters, *J. Electroanal. Chem. and Interf. Electrochem.* **176** (1984) 275.

-C-

- [Cai10] : B. Cai, Y. Liu, X. Tian, F. Wang, H. Li, R. Ji, *Corros. Sci.* **52** (2010) 3235.
- [Cha81] : L.Y. Chao, L.F. Lin, D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* **128** (1981) 1187.
- [Cha00] : H.-Y. Chang, Y.-S. Park, W.-S. Hwang, *J. Mater. J. Mater. Process.* **103** (2000) 206.
- [Cho90] : K. Cho, H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 3313.
- [Chr63] : C.R. Christensen, F.C. Anson, *Anal. Chem.* **35** (1963) 205.
- [Cro74] : J.L. Crolet, J.M. Defranoux, L. Seraphin, R. Tricot, *Les mémoires scientifiques de la revue métallurgique* **71** (1974) 797.
- [Cun00] : P.-J. Cunat, *Les techniques de l'ingénieur M 4* **541** (2000) 1.

-D-

- [Dev94] : R. Devaux, D. Vouagner, A.M. De Becdelievre, C. Duret-Thual, *Corros. Sci.* **36** (1994) 171.
- [Dip89] : A. Di Paola, *Electrochim. Acta* **34** (1989) 203.

-E-

- [Elb92] : A. Elbiache, P. Marcus, *Corros. Sci.* **33** (1992) 261.
- [Ele04] : S.S. El-Egamy, W.A. Badaway, *J. Appl. Electrochem.* **24** (2004) 1153.

-F-

- [Fer01] : M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki, G. Goodlet, S. Faty, A.M.P. Simões, M. Da Cunha Belo, *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3767.
- [Fia87] : C. Fiaud, M. Keddou, A. Kadri, H. Takenouti, *Electrochim. Acta* **32** (1987) 445.
- [Fra87] : G.S. Frankental, L. Stoeckert, F. Hunkeler, H. Boëhni, *Corrosion* **43** (1987) 429.
- [Fra03] : S. Frangini, N. De Cristofaro, *Corros. Sci.* **45** (2003) 2769.
- [Fra06] : I. Frateur, L. Lartundo-Rojas, C. Méthivier, A. Galtayries, P. Marcus, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1550.
- [Fre09] : L. Freire, X.R. Nóvoa, M.F. Montemor, M.J. Carmezim, *Mater. Chem. Phys.* **114** (2009) 962.
- [Fre10] : L. Freire, M.J. Carmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemor, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6174.

Références

[Fre11] : L. Freire, M.J. Crmezim, M.G.S. Ferreira, M.F. Montemos, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 5280.

[Fre12] : L. Freire, M.A. Catarino, M.I. Godinho, M.J. Ferreira, M.G.S. Ferreira, A.M.P. Simões, M.F. Montemor, *Cement & Concrete Composite* **34** (2012) 1075.

-G-

[Gab06] : C. Gabrielli, M. Keddou, N. Portail, P. Rousseau, H. Takenouti, V. Vivier, *J. Phys. Chem. B* **110** (2006) 20478.

[Gui11] : B. Guitià, X.R. Nóvoa, B. Puga, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 7772.

-H-

[Hak95] : N.E. Kakiki, S. Boudin, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *Corros. Sci.* **37** (1995) 1809.

[Hir10a] : B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 6218.

[Hir10b] : B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) C452.

[Hir10c] : B. Hirschorn, M.E. Orazem, B. Tribollet, V. Vivier, I. Frateur, M. Musiani, *J. Electrochem. Soc.* **157** (2010) C458.

[Hor68] : J. Horvath, H.H. Uhlig, *J. Electrochem. Soc.* **115** (1968) 791.

[Hsu01] : C.H. Hsu, F. Mansfeld, *Corrosion* **57** (2001) 747.

[Hu11] : Q. Hu, G. Zhang, Y. Qui, X. Guo, *Corros. Sci.* **53** (2011) 4065.

[Hub64] : A.T. Hubbard, F.C. Anson, *Anal. Chem.* **36** (1964) 723.

-I-

[Ith07] : A. Ithurbide, I. Frateur, A. Galtayries, P. Marcus, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 1336.

-J-

[Jor06] : J.-B. Jorcin, M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1473.

[Jun12] : R.-H. Jung, H. Tsuchiya, S. Fujimoto, *Corros. Sci.* **58** (2012) 62.

-K-

- [Ked92] : M. Keddam, A. Hugot-Le-Goff, H. Takenouti, D. Thierry, M.C. Arevalo, *Corros. Sci.* **33** (1992) 1243.
- [Kel04] : P. Keller, H.H. Strehblow, *Corros. Sci.* **46** (2004) 1939.
- [Ken08] : G.F.S. Kennell, R.W. Evitts, K.L. Heppner, *Corros. Sci.* **50** (2008) 1716.
- [Ken09] : G.F.S. Kennell, R.W. Evitts, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 4696.
- [Kim01] : J.S. Kim, E A. Cho, H.S. Kwan, *Corros. Sci.* **43** (2001) 1403.
- [Kim06] : Y.P. Kim, M. Fregonèse, H. Mazille, D. Feron, G. Santarini, *Corros. Sci.* **48** (2006) 3945.
- [Kir89] : R. Kirchheim, B. Heine, H. Fischmeister, S. Hofman, H. Knote, U. Stolz, *Corros. Sci.* **29** (1989) 899.
- [Kob00] : Y. Kobayshi, S. Virtanen, H. Böhni, *J. Electrochem. Soc.* **147** (2000) 155.

-L-

- [Lac90] : P. Lacombe, B. Baroux, G. Beranger, *Les aciers inoxydables*, Les éditions de physique, (1990) 492.
- [Lay97] : N.J. Laycock, J. Stewart, R.C. Newman, *Corros. Sci.* **39** (1997) 1791.
- [Leb01] : N. Le Bozec, C. Compère, M. L'Her, A. Laouenan, D. Costa, P. Marcus, *Corros. Sci.* **43** (2001) 765.
- [Lev42] : V.G. Levich, *Acta Physicochim. URSS* **17** (1942) 257.
- [Lu86] : C.Y. Lu, N.S. Tsai, *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 847.
- [Lor94] : G. Lorang, M. Da Cunha Belo, A.M.P. Simões, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 3347.
- [Lot88] : S.E. Lott, R.C. Alkire, *Corros. Sci.* **28** (1988) 479.

-M-

- [Mar94] : P. Marcus, *Corros. Sci.* **36** (1994) 2155.
- [Mar07] : C. Marconnet, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Paris (2007).
- [Mau94] : V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 3016.
- [Mau96] : V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 1182.
- [Mau98] : V. Maurice, W.P. Yang, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 909.

Références

- [Mes11] : T.J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Kinsman, R.P. Nogueira, *Mat. Chem. Phys.* **126** (2011) 602.
- [Moh11] : F. Mohammadi, T. Nickchi, M. M. Attar, A. Alfantazi, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 8727.
- [Mon99] : M.F. Montemor, A.M.P. Simões, M.G.S. Ferreira, M. Da Cuhna Belo, *Corros. Sci.* **41** (1999) 17.
- [Mon00] : M. F. Montemor, M.G.S. Ferreira, N.E. Hakiki, M. Da Cuhna Belo, *Corros. Sci.* **42** (2000) 1635.

-N-

- [Na05] : E.-Y. Na, J.-Y. Ko, S.-Y. Baik, *Desalination* **186** (2005) 65.
- [Nas93] : B.K. Nash, R.G. Kelly, *Corros. Sci.* **35** (1993) 817.
- [New66] : J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **113** (1966) 501.

-O-

- [Oht98] : T. Ohtsuka, H. Yamada, *Corros. Sci.* **40** (1998) 1131.
- [Oka73] : G. Okamoto, *Corros. Sci.* **13** (1973) 471.
- [Old78a] : J.R. Oldfield, W.H. Sutton, *Br. Corros. J.* **13** (1978) 13.
- [Old78b] : J.R. Oldfield, W.H. Sutton, *Br. Corros. J.*, **13** (1978) 104.
- [Ole85] : I. Olefjord, B. Brox, U.J. Javelstam, *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 2854.
- [Oli94] : J.M. Olive, V. Vignal, *Microsc. Microanal. Microstruct.* **5** (1994) 301.
- [Ols03] : C-O.A. Olsson, D. Landolt, *Electrochim. Acta* **48** (2003) 1093.
- [Ora06] : M.E. Orazem, N. Pébère, B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.* **153** (2006) B129.

-P-

- [Pic72a] : H.W. Pickering, R.P. Frankental, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1297.
- [Pic72b] : H.W. Pickering, R.P. Frankental, *J. Electrochem. Soc.* **119** (1972) 1304.
- [Pic89] : H.W. Pickering, *Corros. Sci.* **29** (1989) 325.
- [Pic95] : H.W. Pickering, *Mat. Sci. Eng. A* **198** (1995) 213.
- [Pis92] : P.C. Pistorius, G.T. Burnstein, *Phys. Eng. Sci. A* **341** (1992) 531.
- [Pol02] : J.L. Polo, E. Cano, J.M. Bastidas, *J. Electroanal. Chem.* **537** (2002) 183.

-Q-

[Qva98] : R. Qvarfort, *Corros. Sci.* **40** (1998) 215.

-R-

[Ram85] : N. Ramasubramanian, N. Preocanin, R.D. Davidson, *J. Electrochem. Soc.*, **132** (1985) 793.

[Rem07a] : Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie (2007).

[Rem07b] : E. Remita, E. Sutter, B. Tribollet, F. Ropital, X. Longaygue, C. Taravel-Condat, N. Desamais, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7715.

-S-

[Sak77] : M. Sakashita, N. Sato, *Corros. Sci.* **17** (1977) 473.

[Sàn07] : M. Sánchez, J. Gregoni, C. Alonso, J.J. García-Jareño, H. Takenouti, F. Vicente, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 7634.

[Sàn09] : M. Sánchez-Moreno, H. Takenouti, J.J. García-Jareño, F. Vicente, C. Alonso, *Electrochim. Acta* **54** (2009) 7222.

[Sch98] : P. Schmuki, S. Virtanen, H.S. Isaacs, M.P. Ryan, A. J. Davenport, H. Böhni, T. Stenberg, *J. Electrochem. Soc.* **145** (1998) 791.

[Sel71] : J.R. Selman, J. Newman, *J. Electrochem. Soc.* **118** (1971) 1070.

[Sha91] : B.A. Shaw, P.J. Moran, P.O. Gartland, *Corros. Sci.* **32** (1991) 707.

[Shu11] : H.-K. Shu, F.M. Al-Faqeer, H.W. Pickering, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 1719.

[Sim90] : A.M.P. Simões, M.G.S Ferreira, B. Rondot, M. Da Cunha Belo, *J. Electrochem. Soc.* **137** (1990) 82.

[Sri94] : N. Sridhar, D.S. Dunn, *Corrosion* **50** (1994) 857.

[Sto89] : L. Stoeckert, H. Boëhni, *Mat. Sci. Forum* **44/45** (1989) 313.

[Sug77] : K. Sugimoto, Y. Sawada, *Corros. Sci.* **17** (1977) 425.

[Sul94] : M. Suleiman, I. Ragault, R.C. Newman, *Corros. Sci.* **36** (1994) 479.

Références

-T-

- [Tan97] : M.W. Tan, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, *Corros. Sci.* **39** (1997) 589.
- [Tro10] : J.-L. Trompette, L. Arurault, S. Fontorbes, L. Massot, *Electrochim. Acta* **55** (2010) 2901.

-U-

- [Uhl79] : H.H. Uhlig, *Corros. Sci.* **19** (1979) 777.

-V-

- [Vig99] : V. Vignal, J.M. Olive, D. Desjardins, *Corros. Sci.* **41** (1999) 869.

-W-

- [Wal96] : J.C. Walton, G. Cragolino, S.K. Kalandros, *Corros. Sci.* **38** (1996) 1.
- [Wan08] : R. Wang, *Corros. Sci.* **50** (2008) 325.
- [Wat90] : M.K. Wattson, J. Postlewaite, *Corrosion* **46** (1990) 522.
- [Whi00] : S.P. White, G.J. Weir, N.J. Laycock, *Corros. Sci.* **42** (2000) 605.

-X-

- [Xu93] : Y. Xu, H.W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 658.

-Y-

- [Yan94] : W.P. Yang, D. Costa, P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **141** (1994) 111.
- [Yan11] L. Yan, J.J. Noel, D.W. Shoesmith, *Electrochim. Acta* **56** (2011) 1810.
- [Yay11] : K. Yaya, Y. Khelifaoui, B. Malki, M. Kerkar, *Corros. Sci.* **53** (2011) 3309.

-Z-

- [Zah11] : X. Zhang, J.C. Wren, I. Betova, M. Bojinov, *Electrochim. Acta* **56** (2001) 5910.

Annexe :
Détermination du pH de dépassivation

La chimie de l'électrolyte (concentration en chlorure et pH) a un effet important sur les processus de rupture du film passif. Pour connaître l'effet du pH et de la concentration en chlorure sur l'amorçage de la corrosion, des mesures stationnaires ont été réalisées dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M désaérée, avec une électrode à disque tournant (100 tr min⁻¹). Trois protocoles ont été utilisés basés sur la méthode «par dépassivation spontanée» proposée par Crolet *et al.* [Cro74]. Le premier, pour déterminer la concentration critique en ions Cl⁻, a été réalisé dans l'électrolyte mixte auquel a été ajouté du chlorure de sodium. Puis, pour déterminer le pH critique, de l'acide sulfurique a été ajouté progressivement dans la solution. Enfin, pour montrer l'effet combiné de la concentration en ions Cl⁻ et du pH sur la rupture du film passif, des mesures ont été réalisées dans l'électrolyte mixte auquel a été ajouté de l'acide chlorhydrique. La solution électrolytique désaérée, pour les trois cas, reproduit les conditions chimiques de l'électrolyte contenu dans une caverne. Pour les trois cas, des courbes anodiques ont été tracées dès immersion de l'acier inoxydable X12CrNiMoV12-3 dans la solution. La densité de courant anodique maximale a été relevée en fonction du paramètre étudié ([Cl⁻], pH ou les deux combinés) [Cro74].

Une première série de mesures a été réalisée dans la solution de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M désaérée, pour différentes concentrations en ions chlorure (Figure A-1). A titre d'exemple, quelques courbes anodiques tracées pour différentes concentrations en ions Cl⁻ sont reportées sur la Figure A-1a. Les densités de courant anodiques maximales ont été ensuite reportées en fonction de la concentration en ions Cl⁻ (Figure A-1b). Les points obtenus s'alignent sur deux droites dont l'intersection est la limite entre les domaines passif et actif de l'acier X12CrNiMoV12-3. Lorsque la concentration en Cl⁻ est telle que l'acier est dans le domaine passif, la densité de courant maximale correspond au palier de passivité. Lorsque l'acier est dans le domaine actif, elle correspond à la valeur maximale de la boucle active sur les courbes anodiques. Lorsque la concentration en Cl⁻ est comprise entre 0,1 M et 0,7 M, la densité de courant anodique est faible (environ 1 μA cm⁻²), puis elle augmente significativement lorsque [Cl⁻] atteint 1 M (Figure A-1b). Ainsi, il est possible de déterminer une concentration en Cl⁻ critique en dessous de laquelle l'acier est à l'état passif et au-dessus de laquelle il est à l'état actif. Cette concentration critique est de 0,8 M et est inférieure à celle donnée dans le protocole proposé par Crolet *et al.* (2 M) [Cro74]. La mesure du pH de dépassivation ne peut pas être déterminée dans ce milieu, où l'acier inoxydable martensitique

est dans l'état actif. Afin d'obtenir un autre paramètre critique, des mesures ont été réalisées, dans l'électrolyte (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M) acidifié par H₂SO₄.

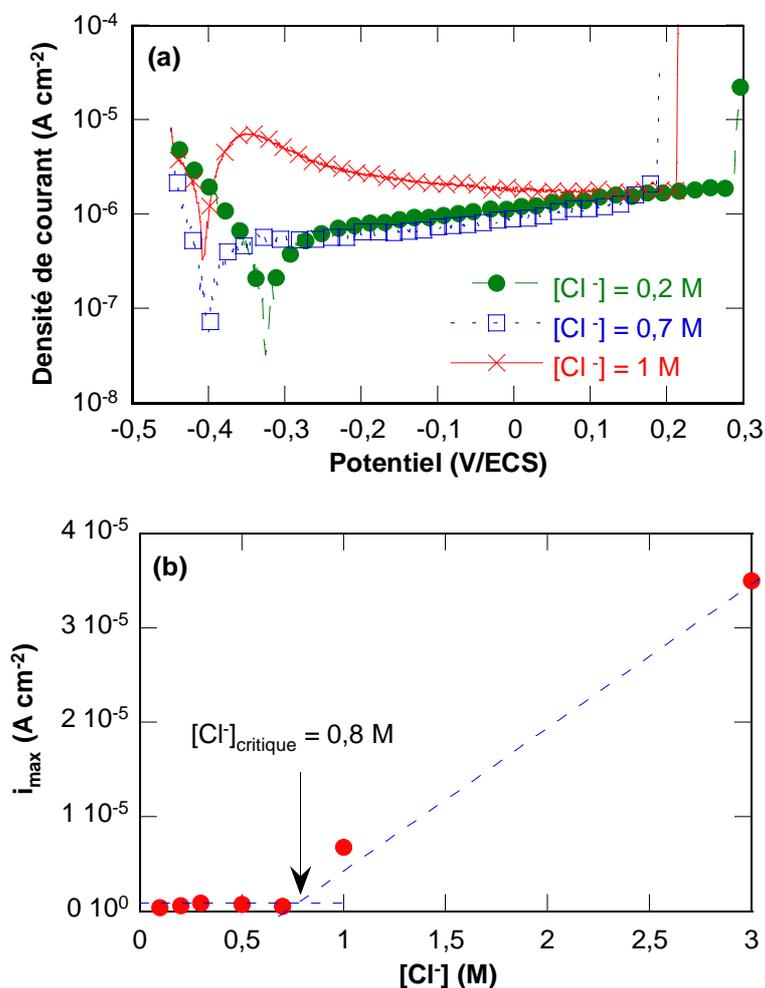


Figure A-1 : (a) Courbes anodiques tracées en milieu désaéré dans la solution mixte de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M et pour différentes concentrations en NaCl, (b) densité de courant anodique maximale en fonction de la concentration en chlorures

Des courbes anodiques ont été tracées pour différents pH de la solution électrolytique (0,1 M NaCl + 0,04 M Na₂SO₄), acidifiée par ajout de H₂SO₄ (Figure A-2a). Les densités de courant anodiques maximales ont été reportées pour chaque pH sur la Figure A-2b. La densité de courant anodique est minimale (environ $2\ \mu A\ cm^{-2}$) lorsque le pH est compris entre 6 et 2, puis elle augmente d'un facteur 100 lorsque le milieu est fortement acide (Figure A-2a). Le pH critique déterminé est de 1,8.

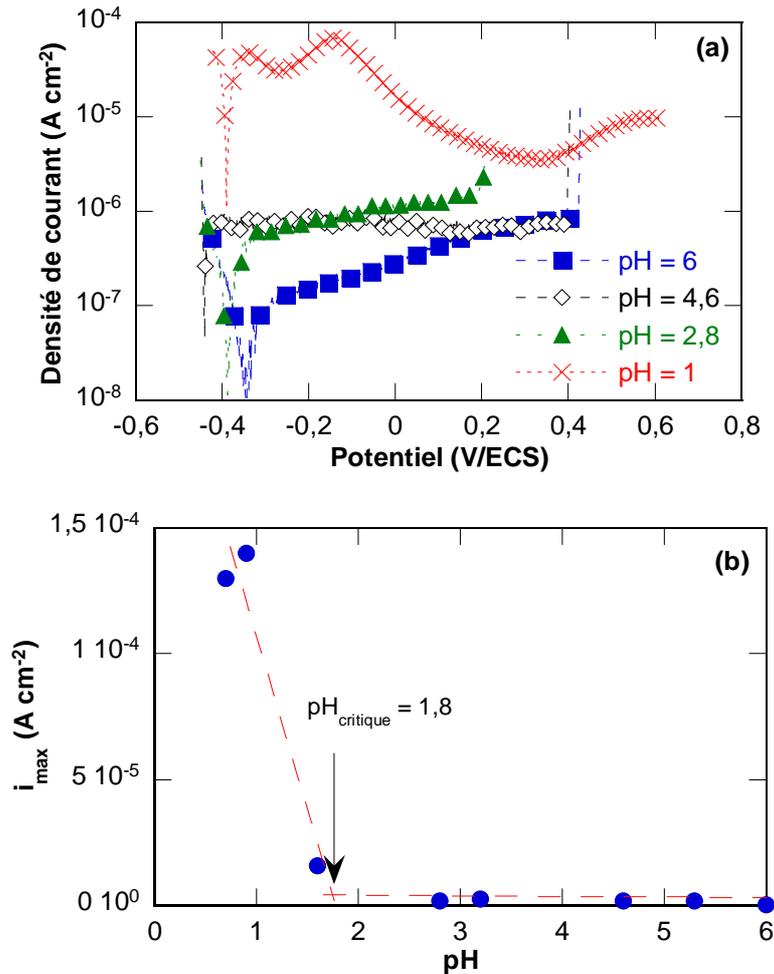


Figure A-2 : (a) Courbes anodiques tracées en milieu désaéré pour différents pH de la solution mixte de NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M, (b) densité de courant anodique maximale en fonction du pH de la solution

Pour mettre en évidence l'effet combiné de la concentration en chlorure et du pH sur la dépassivation de l'acier X12CrNiMoV12-3, la densité de courant maximale obtenue sur les courbes anodiques (Figure A-3a) a été relevée et a été tracée en fonction du pH de la solution (Figure A-3b). La densité de courant anodique est relativement constante (environ $3\ \mu A\ cm^{-2}$) lorsque le pH est compris entre 7 et 3, puis elle augmente rapidement jusqu'à atteindre environ $60\ \mu A\ cm^{-2}$ pour le pH le plus acide. Pour des pH inférieurs à 3,5, l'acier inoxydable est à l'état actif ; au-delà, il est à l'état passif. Lorsque les effets de la concentration en chlorures et du pH sont combinés, les paramètres critiques changent. Ainsi, le pH en dessous duquel l'acier est à l'état actif est égal à 3. Par contre, ce protocole ne permet pas de connaître la concentration en ions [Cl].

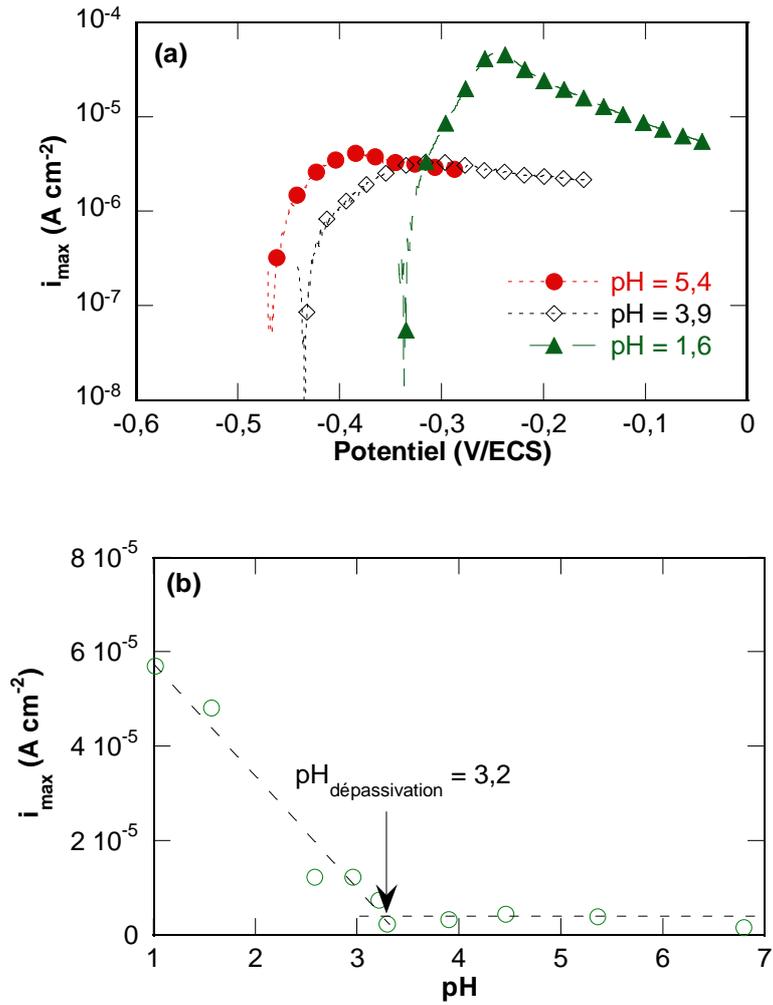


Figure A-3 : (a) Courbes anodiques tracées en milieu désaéré pour différents pH et différentes concentrations en Cl⁻ de la solution mixte (acidification par HCl), (b) densités de courant anodiques maximales en fonction du pH et de [Cl⁻]

Titre : Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince

Résumé : Les aciers inoxydables martensitiques sont utilisés dans l'industrie aéronautique où de hautes propriétés mécaniques sont requises. Cependant, dû à leur faible teneur en chrome, ils sont relativement sensibles à la corrosion localisée et particulièrement à la corrosion caverneuse qui se développe en milieu confiné. Tout d'abord, le comportement électrochimique de l'acier inoxydable martensitique X12CrNiMoV12-3 a été étudié dans une solution neutre et chlorurée (NaCl 0,1 M + Na₂SO₄ 0,04 M) en plein bain. Des mesures électrochimiques (courbes de polarisation et mesures d'impédance) couplées à des analyses de surface par XPS ont permis de caractériser les films passifs formés pour différentes conditions. Les résultats obtenus ont permis de montrer le rôle important joué par l'oxygène dissous sur la formation et/ou la modification du film passif pendant l'immersion dans l'électrolyte. Les diagrammes d'impédance obtenus au potentiel de corrosion et en milieu aéré sont caractérisés par deux constantes de temps qui ont été attribuées au film passif (hautes fréquences) et au transfert de charges (basses fréquences). L'analyse de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance électrochimique à l'aide du modèle en loi de puissance a permis de montrer de faibles variations de l'épaisseur des films pendant l'immersion. Des mesures électrochimiques ont ensuite été réalisées à l'aide du montage de la cellule à couche mince qui permet de travailler avec des épaisseurs d'électrolyte rigoureusement contrôlées. Les essais réalisés ont montré l'aptitude à la repassivation de l'acier inoxydable martensitique dès qu'il est en contact avec l'oxygène dissous en particulier pour des faibles épaisseurs d'électrolyte (< 100 µm). Lorsque le milieu est confiné entre deux parois en acier afin de reproduire une situation de corrosion caverneuse, il a été montré la corrosion est fortement accélérée lorsque l'épaisseur d'électrolyte est faible (< 500 µm).

Mots clés : acier inoxydable, film passif, état de surface, spectroscopie d'impédance électrochimique, cellule à couche mince, corrosion caverneuse.

Title : Study of crevice corrosion of a martensitic stainless steel by using a thin layer cell

Abstract : Martensitic stainless steels are mainly used for applications where high mechanical performance is required. However, due to the low chromium content, they are relatively sensitive to localised corrosion, and particularly, to crevice corrosion encountered in confined environments. First, the electrochemical behavior of X12CrNiMoV12-3 martensitic stainless steel has been studied in a bulk neutral chloride solution (0.1 M NaCl + 0.04 M Na₂SO₄). Electrochemical measurements (polarisation curves and impedance measures) and XPS surface analysis were performed in order to characterise the passive films formed under different experimental conditions. The results showed the important role of dissolved oxygen to form and/or modify the passive film during immersion in electrolyte. The impedance diagrams are characterised by two time constants which are attributed to passive film response (high frequency range) and to charge transfer resistance (low frequency range). The analysis of the high frequencies part of the diagrams by using the "power law model" showed low evolution of passive films thickness during immersion. Then, electrochemical measurements were performed in confined environments by using a thin layer cell where the electrolyte thickness were rigorously adjusted. The measurements showed that the martensitic stainless steel is in passive state even for low electrolyte thickness (< 100 µm). When the electrolyte is confined between two stainless electrodes in order to reproduce the same conditions found during crevice corrosion, the corrosion is sharply accelerated when the electrolyte thickness is above 500 µm.

Key words : stainless steel, passive film, surface state, electrochemical impedance spectroscopy, thin layer cell, crevice corrosion.