

Tenue à la corrosion d'un acier à haute résistance revêtu de nickel en milieu alcalin

Dans certaines applications exigeantes, les aciers faiblement alliés peuvent être prémunis de la corrosion en combinant deux moyens de lutte contre la corrosion. Dans cet exemple, la mise en œuvre d'un revêtement cathodique est couplée à un traitement alcalin du milieu afin de placer l'acier dans son domaine de moindre corrosion. Toutefois, au contact de l'atmosphère ou non, les mécanismes de corrosion en jeu d'un tel système demeurent complexes et doivent être étudiés.

P. Schutz-Lamartine,
S. Frappart,
B. Rannou, A. Alliau
NAVAL GROUP,
Centre d'Expertise des
Structures et Matériaux
Navals (CESMAN)

INTRODUCTION

Les aciers faiblement alliés sont notamment utilisés dans les applications où des caractéristiques mécaniques élevées sont requises, tout en gardant un coût peu onéreux. Néanmoins, du fait de l'absence d'un film passif stable, comme c'est le cas des alliages passivables (aciers inoxydables, alliages base nickel, titane et ses alliages), ce type de matériaux est sensible à la corrosion au contact d'un environnement aqueux. Dans le but de prémunir ce type d'aciers de la corrosion, différentes solutions peuvent être envisagées, dont l'application d'un revêtement à la surface de l'acier et/ou l'ajout d'inhibiteurs de corrosion dans l'environnement du composant.

Par exemple, l'acier peut être revêtu d'un revêtement anodique ou cathodique. Dans le cas d'un revêtement anodique, le revêtement sera corrodé préférentiellement au substrat, ce qui implique qu'en cas de défaut dans le revêtement, l'acier continuera d'être protégé. À l'inverse, un revêtement cathodique est, par définition, plus noble que le substrat, ce qui veut dire qu'en cas de défaut dans le revêtement, la corrosion aura lieu préférentiellement au niveau de l'acier nu.

Dans les applications où la corrosion de l'acier est jugée inacceptable, il peut être mise en place une seconde protection vis-à-vis de l'environnement : la maîtrise du milieu. Cette dernière passe entre autres par un contrôle du pH, afin de se situer dans le domaine de moindre corrosion de l'acier, mais peut aussi être complétée par l'ajout d'inhibiteurs de corrosion. Là aussi, deux grandes catégories d'inhibiteurs existent : les inhibiteurs affectant directement les processus électrochimiques, tels que les inhibiteurs anodiques et cathodiques, et les inhibiteurs agissant indépendamment des phénomènes de corrosion en s'adsorbant sur les surfaces métalliques^[1]. Cette étude s'inscrit dans le cadre de la compréhension des mécanismes de corrosion d'un acier faiblement allié à haute résistance mécanique lorsque celui-ci est protégé par : (i) revêtement cathodique de type Ni-P, (ii) un environnement alcalin avec ou sans inhibiteurs de corrosion. En particulier, l'effet de l'aération de la solution est questionné. Pour ce faire, des essais de perte de masse ainsi que des caractérisations électrochimiques sont réalisés dans différents environnements alcalins sur des éprouvettes d'acier revêtues de nickel-phosphore.

2. DÉMARCHÉ EXPÉRIMENTALE

2.1 Matériaux

Des éprouvettes en acier faiblement allié de dimensions 80 x 20 x 5 mm³ sont revêtues d'un revêtement de Ni-P par procédé autocatalytique sur une épaisseur visée de 30-35 µm. Sur la moitié des échantillons, un défaut du revêtement est simulé via la réalisation d'une « blessure » à la surface de l'éprouvette (profondeur d'environ 80 µm). Comme le montre la cartographie EDS sur la Figure 1, la blessure ainsi réalisée permet de mettre « à nu » l'acier. En effet, de part et d'autre de la blessure, le signal des éléments constitutifs du revêtement (Ni et P) est fort, tandis que ce dernier est quasi nul au niveau de l'acier, au profit du fer (élément majoritaire de l'acier).

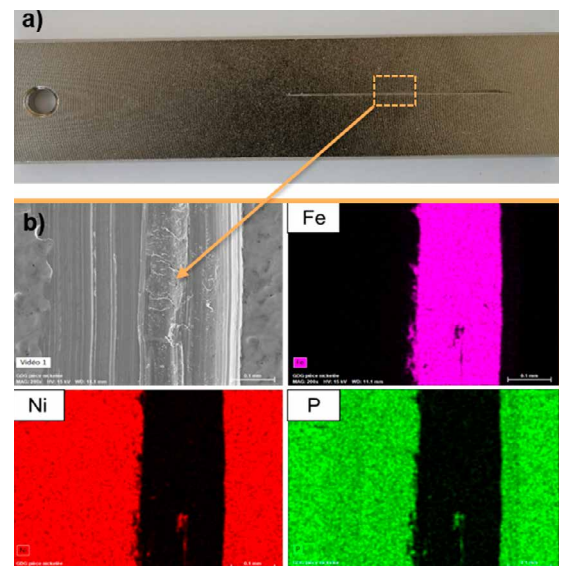


Figure 1 : (a) Eprouvette en acier revêtu de nickel présentant une « blessure » au niveau du revêtement. (b) Cartographie EDS montrant la région du défaut.

2.2 Milieux

Dans un objectif de contrôle du milieu pour maîtriser la corrosion de l'acier, plusieurs milieux alcalins ont été testés, avec et sans aération. Les éprouvettes (avec et sans défaut) sont immergées durant 1000 h dans quatre milieux détaillés dans le Tableau 1. Les solutions sont préparées à partir d'une eau déminéralisée ultrapure (résistivité de 18,2 MΩ.cm).

La solution de soude NaOH retranscrit un milieu alcalin dans lequel l'acier se situe normalement dans son domaine de moindre corrosion. Le mélange de phosphates de potassium est également un milieu alcalin mais qui est connu comme étant un inhibiteur de corrosion de type anodique et non-oxydant^[1]. Chaque solution est testée en condition aérée et désaérée (bullage à l'argon) afin de questionner l'effet de l'atmosphère (O₂ et CO₂ notamment) sur (i) l'évolution de la physico-chimie du milieu et (ii) les mécanismes de corrosion. Chaque milieu fait l'objet d'un suivi physico-chimique (pH, [O₂]) hebdomadaire.

Milieu	Solution	Aération	Type d'éprouvette
#1	NaOH 0,1M	Aéré	Avec et sans défaut
#2		Désaéré	
#3	Mélange K ₂ HPO ₄ /K ₃ PO ₄ , 500 mg/L	Aéré	Avec défaut
#4		Désaéré	

Tableau 1 : Descriptif des différents milieux d'exposition des éprouvettes

2.3 Essais de perte de masse

À l'issue des 1000 h de vieillissement, des mesures de perte de masse Δm (en g) permettent de déterminer une cinétique de corrosion v_{corr} (en μm/an) via l'équation suivante :

$$\text{Equation 1} \quad v_{\text{corr}} = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{Fe}} \times S \times t} \times 365 \times 24 \times 10^{-4}$$

où ρ_{Fe} représente la densité de l'acier (≈ 7,86 g/cm³), S la surface totale d'exposition d'une éprouvette et t la durée vieillissement (1000 h). Pour chaque milieu et chaque condition de revêtement (avec et sans défaut), un total de 3 éprouvettes est étudié afin d'appréhender la répétabilité de l'essai.

2.4 Caractérisations électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont réalisées à l'aide d'un potentiostat GAMRY® Reference600+ piloté par le logiciel Framework dans une cellule électrochimique dont la surface active de l'électrode de travail est de 0,95 cm². Le potentiel est mesuré via une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et le courant par l'intermédiaire d'une grille de platine. Le tracé de la courbe de polarisation potentiodynamique est effectué de -50 mV à +600 mV autour du potentiel de corrosion et à une vitesse de balayage de 0,2 mV/s. Les électrolytes sont ceux précisés dans le **Tableau 1**.

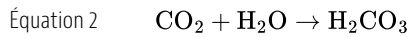
2.5 Caractérisations post-vieillissement

Après immersion, les éprouvettes sont découpées en sens travers et observées par microscopie optique à l'aide d'un microscope OLYMPUS® DSX1000. Les échantillons sont polis avec une finition OPS et attaqués au Nital 2%. Les solutions dans lesquelles les éprouvettes ont été vieilles sont analysées ponctuellement par ICP-MS pour rechercher la présence des cations métalliques.

3. RÉSULTATS

3.1 Évolution physico-chimique du milieu

Il apparaît qu'en présence de NaOH (**Figure 2-(a)**), le pH initialement autour de 9 tend à diminuer vers des valeurs proches de 8,0 (avec un point bas autour de 7,5) dans le milieu aéré. Cette diminution s'explique par la réaction de carbonatation de la solution par le CO₂ présent dans l'air qui tend à acidifier la solution^[2] :



Le phénomène de carbonatation est moins notable dans la configuration désaérée (**Figure 2-(a)**), où les échanges avec l'atmosphère sont limités (uniquement une fois par semaine lors de la mesure des paramètres physico-chimiques). De ce fait, le pH s'établit à environ à 9,0 au terme des 1000 h de vieillissement. De plus, le fait d'avoir, ou non, un défaut à la surface du revêtement, ne semble pas impacter la valeur du pH au bout de 1000 h. Dans la solution de phosphates (**Figure 2-(b)**), où uniquement des éprouvettes blessées sont étudiées, la même tendance est observée. En effet, le pH en milieu aéré initialement autour de 11,5 diminue drastiquement au cours du temps pour atteindre environ 8,5 (réaction de carbonatation). En milieu désaéré, l'effet de l'environnement est clairement mis en évidence dans la mesure où aucune chute de pH est observée et que son évolution au cours du temps est progressive (pH passant de 11,4 à 10,8 après 1000 h).

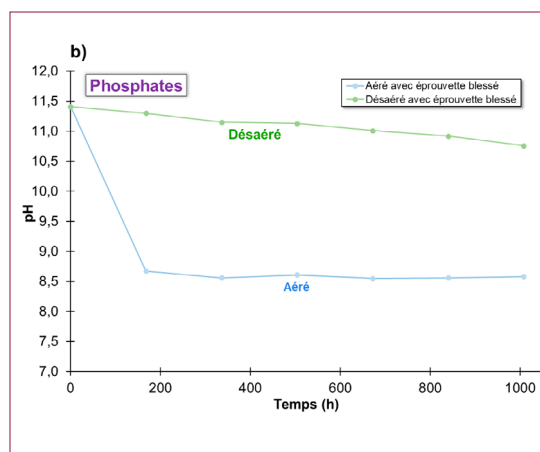
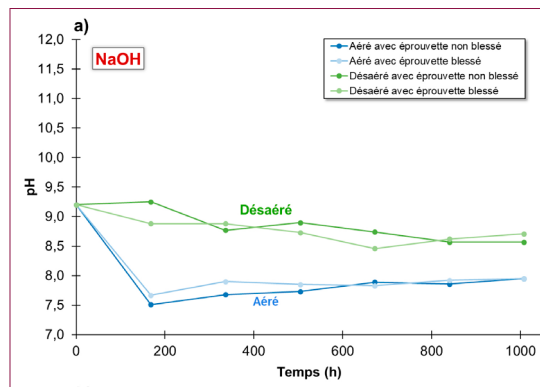
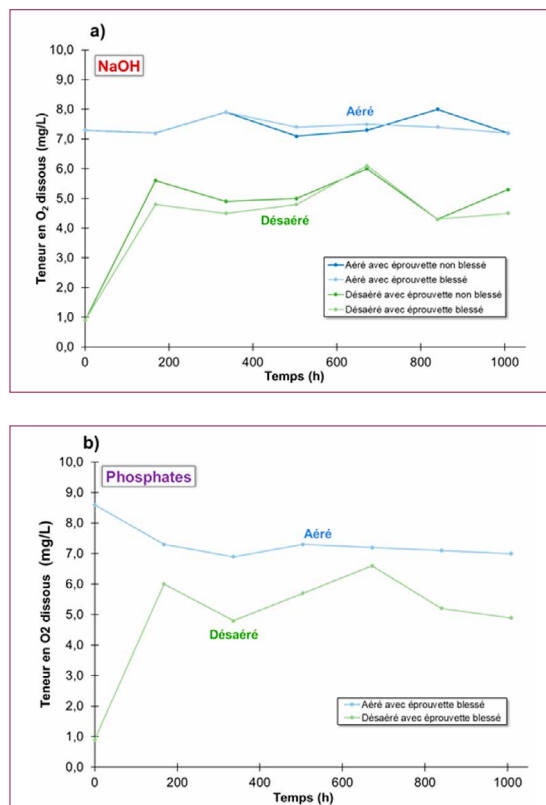


Figure 2 : Évolution du pH au cours du vieillissement en milieux aéré et désaéré dans la solution de (a) NaOH et (b) phosphates.

L'évolution de la teneur en oxygène dissous [O₂] au cours du temps est présentée sur la **Figure 3**. Les tendances sont globalement similaires entre la solution de NaOH (**Figure 3-(a)**) et la solution de phosphates (**Figure 3-(b)**). En particulier, dans les deux solutions, la teneur en oxygène dissous est constante autour de 7-8 mg/L en configuration aérée, correspondant à une solution quasi-saturée en dioxygène. Dans les solutions désaérées, la teneur en dioxygène à l'état initial se situe aux alentours de 1 mg/L. Cette teneur évolue ensuite de façon « instable » vers des valeurs plus importantes (3-5 mg/L) malgré le maintien de la désaération dans les milieux. Une des explications possibles est que, lors de la mesure hebdomadaire des paramètres physico-chimiques, du dioxygène est « emprisonné » dans le ciel gazeux au-dessus de la solution impliquant une réoxygénation partielle de la solution. Toujours est-il que les valeurs en dioxygène dissout dans les milieux désaérés sont bien inférieures à celles des milieux aérés. Il sera alors possible de considérer cette différence de concentration en dioxygène sur le comportement en corrosion (§ 4). Enfin, d'après la **Figure 3-(a)**, aucun(e) effet ou tendance claire n'est à retenir quant à la présence ou non d'un défaut au niveau du revêtement sur la teneur en dioxygène dissous en milieu NaOH.

Figure 3. Évolution de la concentration en O₂ dissous au cours du vieillissement en milieu aéré et désaéré dans la solution de (a) NaOH et (b) phosphates.



3.2 Perte de masse

Les vitesses de corrosion estimées à partir des résultats des essais de perte de masse (voir **équation 1**) sont présentées sur les graphiques en **Figure 4**. Les vitesses de corrosion estimées sont moyennées sur 3 essais. De façon générale, il en ressort que les vitesses de corrosion estimées sont faibles (de l'ordre de 1 µm/an, voire en deçà). Il convient toutefois de prendre en compte

que dans le cas des éprouvettes blessées, la corrosion a lieu préférentiellement au niveau de la blessure (zone anodique). Ainsi, en toute rigueur, la perte de masse moyenne devrait être ramenée aux dimensions de la blessure, et non à celles de l'éprouvette entière. D'après les résultats en milieu NaOH (**Figure 4-(a)**), la présence d'une blessure augmente la vitesse de corrosion d'un facteur 2 à 3 : comme mentionné auparavant, la corrosion a lieu alors préférentiellement en zone anodique où l'acier est à nu. De plus, il est observé que la vitesse de corrosion est au moins doublée entre la condition aérée et la condition désaérée. Cette observation peut, au premier abord, paraître contre-intuitive en considérant le caractère oxydant du dioxygène. Nous en donnerons une interprétation dans la section discussion (voir § 4). Le second élément marquant de ces résultats est la diminution significative des vitesses de corrosion dans la solution de phosphates. D'après la **Figure 4-(b)**, la vitesse de corrosion des éprouvettes blessées en présence de phosphates est bien inférieure à celle des éprouvettes blessées en milieu NaOH. Cette dernière est même inférieure à celle des éprouvettes non blessées en milieu NaOH. À l'inverse des essais en NaOH, la teneur en dioxygène dissous des solutions de phosphates ne semble pas avoir un effet sur la cinétique de corrosion.

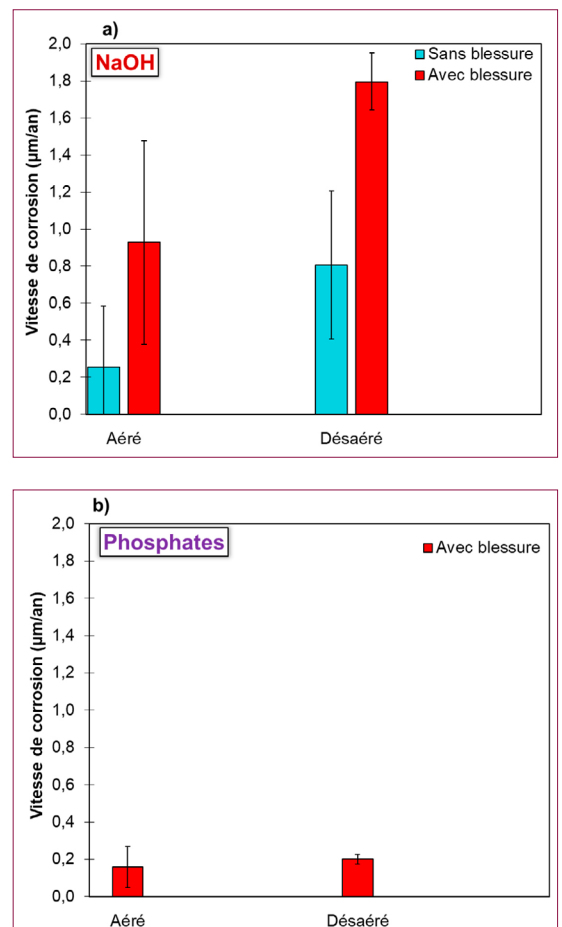


Figure 4 : Vitesse de corrosion estimée à partir de la perte de masse en milieu aéré et désaéré. (a) Résultats obtenus dans la solution de NaOH avec des éprouvettes blessées et non blessées. (b) Résultats obtenus dans la solution de phosphates avec des éprouvettes blessées uniquement.

3.3 Caractérisations post-vieillessement

La Figure 5 présente les faciès des éprouvettes des essais de perte de masse à l'issue des 1000 h de vieillissement. Dans le milieu NaOH (en rouge sur la Figure 5), en l'absence de blessure, les éprouvettes post immersion sont semblables à leur état initial, gardant globalement une apparence « gris métal ». En revanche, en présence d'un défaut à la surface du revêtement, une oxydation au niveau de la blessure est observée avec des produits de corrosion de couleur orange, typiques de la corrosion d'un acier. Cependant, la blessure corrodée présente, en milieu NaOH, un aspect différent selon les conditions d'aération :

- En milieu aéré, la corrosion est localisée et reste ponctuelle. Il est observé une unique piqûre au niveau du défaut dans le revêtement, affectant deux éprouvettes sur trois.
- En milieu dit désaéré (pour lequel la teneur en [O₂] est significativement diminuée, voir §3.1), le métal au niveau de la blessure apparaît entièrement et systématiquement corrodé.

Dans le milieu contenant les ions phosphate, aucune trace de corrosion n'est observée au niveau de la blessure et indépendamment de la teneur en dioxygène. Le faciès de l'éprouvette reste inchangé à l'issue de l'essai (en violet sur la Figure 5).

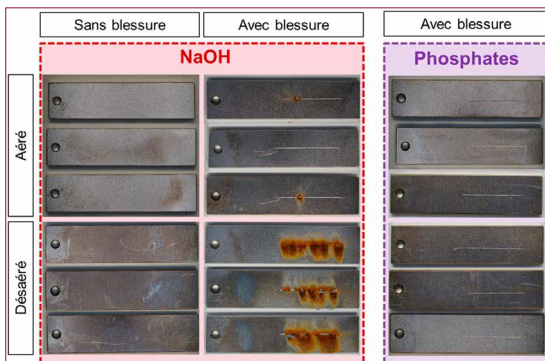


Figure 5 : Faciès des éprouvettes de perte de masse au terme des 1000 h de vieillissement dans les différentes solutions (aéré/désaéré).

Des examens métallographiques en coupes transverses ont été réalisés dans le but d'observer l'aspect de l'acier au niveau de la blessure après la période de vieillissement. Une image d'une éprouvette vieillie en milieu NaOH désaéré et une image d'une éprouvette vieillie en milieu phosphates désaéré sont illustrées respectivement en Figure 6-(a) et Figure 6-(b).

D'après la Figure 6-(a), l'épaisseur du revêtement de nickel est d'environ 32 µm (pour une épaisseur visée comprise entre 30 et 35 µm), ce qui laisse suggérer qu'il n'y a pas eu de dissolution du revêtement durant l'essai. La corrosion a lieu préférentiellement au niveau du défaut et il est constaté un liseré de produits de corrosion d'une épaisseur d'environ 70 µm. D'après un pointé EDS (non présenté ici), cette couche d'oxyde est composée majoritairement de Fe et O. Par ailleurs, la profondeur la plus élevée est d'environ 180 µm. La blessure ayant une profondeur de l'ordre de 80 µm (§ 2.1), la profondeur

d'acier corrodé peut atteindre localement jusqu'à 100 µm au bout de 1000 h d'essai. Cet ordre de grandeur représente une vitesse de corrosion maximale en cas de défaut de revêtement d'environ 880 µm/an. Cette valeur est près de 500 fois supérieure à la vitesse estimée à partir des essais de perte de masse. Comme expliqué au paragraphe § 3.2, les essais de perte de masse donnent une mesure globale de la perte de masse sur l'ensemble de l'éprouvette. L'examen métallographique, ici, nous renseigne sur la vitesse de corrosion locale, à l'endroit de la blessure.

En ce qui concerne l'éprouvette non corrodée (immergée 1000 h en milieu phosphates désaéré), la vue en coupe de l'éprouvette ne montre en effet pas d'altération particulière ni au niveau du revêtement, ni au niveau du substrat (voir Figure 6-(b)). L'épaisseur du revêtement de nickel est similaire à l'autre éprouvette et vaut environ 30 µm.

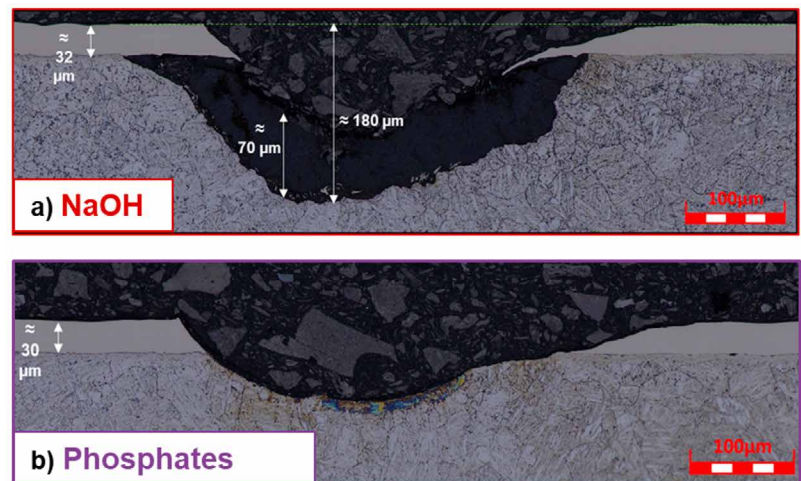


Figure 6.

Vues en coupe au niveau de la blessure d'éprouvettes vieillies dans (a) la solution de NaOH désaéré et (b) la solution de phosphates désaéré.

Le Tableau 2 synthétise les résultats des mesures ICP-MS visant à détecter la présence de cations métalliques dans les solutions après vieillissement. Les ions Fe²⁺ proviennent du substrat en acier tandis que les ions Ni²⁺ sont issus très majoritairement du revêtement (un peu de nickel étant aussi présent dans la composition de l'acier). Il est, en ce sens, logique de constater l'absence de Fe (< 10 µg/L) dans les solutions contenant des éprouvettes non blessées.

Solution	Aération	Défaut éprouvette	[Fe ²⁺] (µg/L)	[Ni ²⁺] (µg/L)
NaOH	Aéré	Non	< 10	32 580
		Oui	1299	34 888
	Désaéré	Non	< 10	1991
		Oui	7644	7592
Phosphates	Aéré	Oui	17	8388
	Désaéré	Oui	26	126

Tableau 2.

Teneurs en cations métalliques (Fe, Ni) mesurées par ICP-MS dans les solutions à l'issue du vieillissement de 1000 h.

Dans la solution de NaOH aérée, la teneur en nickel est importante (> 30 000 µg/L), traduisant le fait que le revêtement est actif et se dissout dans son environnement. La teneur en fer est en revanche relativement faible dans cette configuration (1299 µg/L). Lorsque la solution de NaOH est désaérée, la teneur en Ni est plus

faible que dans la condition précédente (7592 µg/L avec défaut) alors que celle du Fe augmente (7644 µg/L). Dans la solution de phosphates les teneurs en cations métalliques sont négligeables, excepté en condition aérée où la teneur en Ni²⁺ vaut 8388 µg/L.

3.4 Caractérisations électrochimiques

Les courbes de polarisation acquises dans les différents milieux sont présentées sur la Figure 7.

Tout d'abord, il est possible de remarquer que l'aération de la solution de NaOH déplace le potentiel de corrosion E_{corr} vers des valeurs plus positives (décalage vers la droite de la courbe bleu par rapport à la courbe orange), traduisant un milieu plus oxydant.

Par ailleurs, la réponse d'un défaut sur la courbe de polarisation est minime. Comme attendu, avec blessure, E_{corr} en milieu NaOH désaéré est légèrement plus négative ce qui est cohérent du point de vue de la réactivité des matériaux en présence (décalage vers la gauche de la courbe verte par rapport à la courbe orange) : l'acier est moins noble que le nickel. Néanmoins la diminution du potentiel de corrosion n'est que de 30 mV/ECS environ. Une explication de cette faible diminution réside dans le fait que la courbe de polarisation sur éprouvette blessée a été enregistrée à partir d'une éprouvette des essais de perte de masse dont les produits de corrosion n'ont pas été desquamés. Il est ainsi probable que les produits de corrosion aient protégé le substrat en acier.

Indépendamment de la typologie des éprouvettes et des conditions physico-chimiques de l'environnement, les courants de corrosion i_{corr} déterminés par la méthode de Tafel sont faibles, de l'ordre de 0,1 à 1 µA/cm². En supposant une corrosion uniforme, un rendement faradique unitaire et une stœchiométrie parfaitement connue, il est possible de calculer la vitesse de corrosion via la loi de Faraday. La vitesse de corrosion v_{corr} s'exprime comme $v_{\text{corr}} = i_{\text{corr}} \cdot M / n \cdot F \cdot \rho$ avec M la masse molaire, n le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday et ρ la masse volumique. Les courants de corrosion mesurés correspondent à des vitesses de corrosion de l'ordre de 1 à 12 µm/an pour le fer et de 1 à 11 µm/an pour le nickel. Ces valeurs sont donc cohérentes avec les essais de perte

de masse montrant des vitesses de corrosion globales également faibles (voir §3.2).

D'après la Figure 7, le milieu contenant les ions phosphate permet à la fois d'obtenir un palier de passivation stable sur une large gamme de potentiels anodiques ainsi qu'une valeur réduite d'une décade. Ce résultat atteste de leur propriété d'inhibiteurs de corrosion. Le décalage de potentiel de corrosion observé entre le milieu phosphate aéré et le milieu NaOH aéré est, quant à lui, lié à un effet pH de la solution.

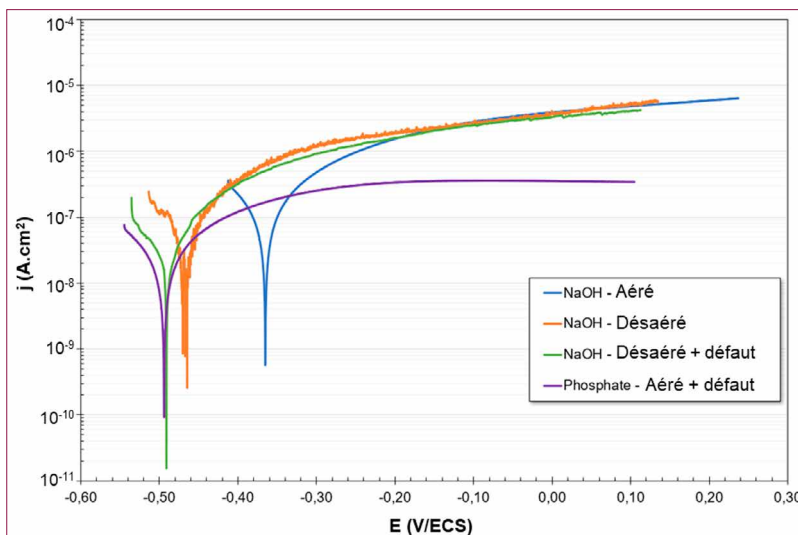
4. DISCUSSIONS

Afin de mieux appréhender l'effet du milieu sur les matériaux, les diagrammes de Pourbaix des systèmes Ni-eau et Fe-eau sont rappelés en Figure 8 à $T = 25$ °C et $P = 1$ atm. Dans un cas idéal, le diagramme de Pourbaix^{[3],[4]} permet de prédire, en fonction du pH et du potentiel du matériau, si le matériau se situe dans son domaine d'immunité, de passivité ou de corrosion. Sur chaque diagramme, la gamme de pH relevée au cours de cette étude est matérialisée par des pointillés rouges (9,4 à 7,5 en milieu NaOH et 11,4 à 8,5 en milieu phosphates). Il en va de même pour la gamme de potentiel (déterminée par la mesure du potentiel de corrosion d'après les courbes de polarisation) : cette dernière s'établit entre -500 mV/ECS et -350 mV/ECS, soit environ -250 mV/ENH et -100 mV/ENH.

Dans le cas du dépôt de nickel-phosphore (revêtement exempt de défaut), le diagramme potentiel-pH (Figure 8-(a)) semble indiquer une région en dessous de pH 9 où le nickel se trouve dans un domaine de corrosion ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+}$). L'analyse des solutions post vieillissement montre en effet la présence d'ions nickel dans la solution de NaOH et tout particulièrement en condition aérée. En effet, la carbonatation du milieu conduit à une valeur de pH < 9 (domaine de corrosion). Néanmoins, la cinétique de corrosion du revêtement semble faible car l'épaisseur ne semble pas avoir diminuée après exposition (autour de 30-32 µm avant et après exposition). Au-delà de pH 9 et dans la gamme de potentiel étudiée, le nickel est dans son domaine de passivité. Les travaux de la littérature montrent que l'hydroxyde passivant en milieu alcalin est majoritairement $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ^[5].

En ce qui concerne le fer (cas où le revêtement de nickel présente une blessure), une diminution du pH vers des valeurs autour de 8,5 expose le substrat en acier à un risque de corrosion (Figure 8-(b)). Les observations expérimentales corrélient d'ailleurs cette approche théorique car dans en solution NaOH où le pH tend vers un pH de 8-8,5 indépendamment de l'aération, il a été observé des produits de corrosion typiques du fer sur les éprouvettes blessées. Comme vu en Figure 5, le type de corrosion peut être distingué entre le milieu aéré et désaéré : une corrosion localisée dans la solution aérée et une corrosion généralisée dans la solution désaérée. La teneur en dioxygène pouvant avoir un effet sur le potentiel redox, cette différence de comportement peut à nouveau trouver une explication à la lecture du diagramme potentiel-pH du fer. En effet, en raison d'un pouvoir oxydant plus important, la solution aérée

Figure 7. Courbes de polarisation dans différents milieux avec vitesse de balayage de 0,2 mV/s.



permet d'augmenter le potentiel de corrosion de l'acier (Figure 7) et de l'amener dans son domaine de passivité (voir point orange sur la Figure 8-(b)). Le film passif formé est toutefois peu protecteur et peut être sensible à des phénomènes de piqûration^[6]. À l'inverse, lorsque le milieu est désaéré, le potentiel de corrosion de l'acier est plus négatif, l'amenant dans son domaine d'activité, où la corrosion a lieu uniformément sur toute la longueur de la blessure (voir point orange sur la Figure 8-(b)).

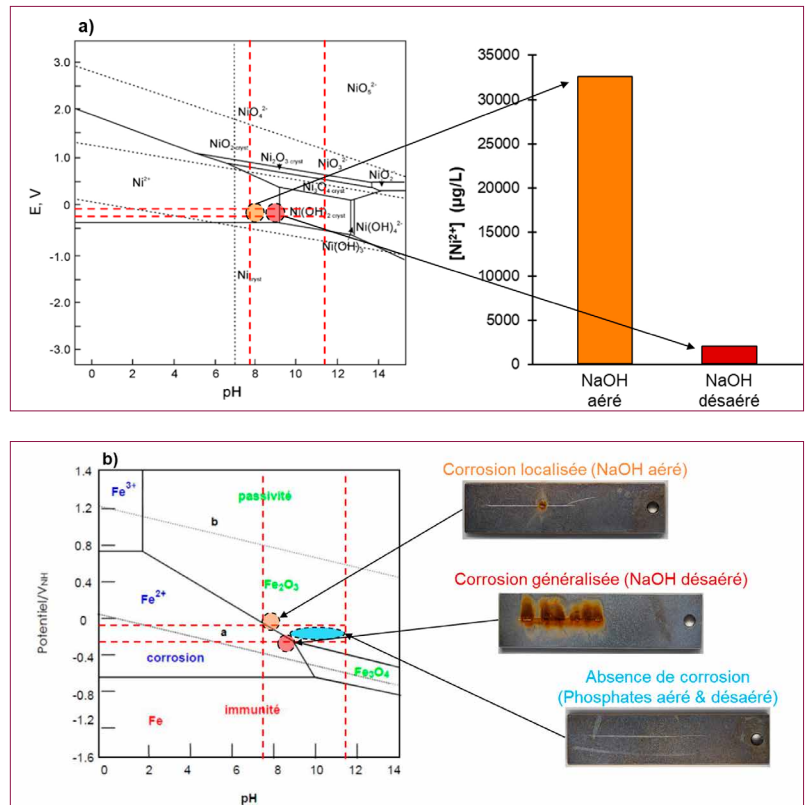
Le diagramme Fer-eau permet d'expliquer également qu'en milieu phosphates, aucune trace de corrosion n'est observée sur les éprouvettes blessées. Le pH est en effet stabilisé autour de 11 (en milieu désaéré) et 8,5 (en milieu aéré), ce qui éloigne considérablement le fer de son domaine d'activité et le place plutôt dans son domaine de moindre corrosion (passivité). De plus, les phosphates possèdent un rôle d'inhibiteurs de corrosion où l'anion PO_4^{3-} forme avec le cation métallique Fe^{3+} le composé FePO_4 ^[1]. Ce dernier recouvre la surface de l'acier et le protège de la dissolution même lorsque le pH se rapproche de la plage 8-8,5.

CONCLUSION

Cette étude s'est attachée à investiguer les mécanismes de corrosion dans des systèmes mettant en jeu deux moyens de lutte contre la corrosion : un revêtement cathodique couplé à un environnement alcalin pouvant, selon le cas, contenir des inhibiteurs de corrosion. Les mécanismes de corrosion tendent également à se complexifier sous l'effet de l'atmosphère environnante. D'une part le CO_2 présent dans l'air contribue à diminuer le pH via la réaction de carbonatation. D'autre part, l'atmosphère riche en O_2 tend à augmenter le potentiel redox de la solution. Les évolutions de pH et de potentiel redox ont alors une répercussion directe sur l'état des matériaux prédit par la thermodynamique.

Tout d'abord, en milieu alcalin sans inhibiteur de corrosion (solution de soude) et en l'absence de défaut dans le revêtement, ce dernier est davantage susceptible de se dissoudre lorsque la solution est aérée. La cinétique de corrosion du revêtement de Ni est cependant si faible qu'une diminution de l'épaisseur est imperceptible expérimentalement. En revanche, en cas de défaut dans le revêtement (acier « à nu »), il semble plus favorable d'être en présence d'une solution aérée favorisant l'augmentation du potentiel de corrosion du métal et in fine de le positionner dans son domaine de passivité. Dans cette condition particulière, la corrosion sera uniquement localisée (déstabilisation locale du film passif). À l'inverse, un environnement désaéré sera plus néfaste vis-à-vis du risque de corrosion puisque les conditions de pH et de potentiel favorisent la corrosion de l'acier. La cinétique de corrosion peut alors être importante et le rapport des surfaces cathodique et anodique est également très défavorable dans le contexte d'un couplage galvanique revêtement de nickel sur acier.

Par ailleurs, les travaux montrent qu'un traitement aux phosphates au profit de la soude est doublement bénéfique. D'une part, sans action de l'atmosphère extérieure, le pH d'une telle solution est plus basique



(environ 11,5 contre 9,0 pour la soude) : cela permet de s'éloigner considérablement du domaine d'activité de l'acier. D'autre part, bien que les phosphates restent sensibles à l'acidification engendré par le CO_2 (pH pouvant diminuer jusqu'à 8,5), ces derniers jouent leur rôle d'inhibiteurs de corrosion. Aussi, même pour des valeurs de pH basses, l'acier restera protégé grâce à la mise en place d'une fine couche passive de FePO_4 . En somme, en cas de défaillance du premier système de protection contre la corrosion de l'acier (défaut dans le revêtement), le traitement de la solution aux phosphates assurera réellement son rôle de seconde protection, là où l'efficacité du traitement à la soude est davantage dépendante de l'aération. ■

BIBLIOGRAPHIE

1. C. Fiaud, « Inhibiteurs de corrosion », Editions T.I., 1990
2. D. Fonseca *et al.*, « Carbon Dioxide Corrosion Mechanisms: Historical Development and Key Parameters of CO_2 - H_2O Systems », *Int. J. Corros.*, 2024
3. Thèse de S. Chakri, « Compréhension des mécanismes d'inhibition de la corrosion des armatures métalliques des bétons par des molécules d'origine biologique », 2015
4. F. Ciesielczyk *et al.*, « Adsorption of Ni(II) from model solutions using co-precipitated inorganic oxides », *Adsorption*, 2013
5. R.S. Schrebler Guzman *et al.*, « Rate processes related to the hydrated nickel hydroxide electrode in alkaline solutions », *J. Electrochem. Soc.*, 1978
6. W. S. Li *et al.*, « Electrochemical investigations on formation and pitting
7. susceptibility of passive films on iron and iron-based alloys », *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2007

Figure 8.

Diagramme de Pourbaix du système (a) $\text{Ni-H}_2\text{O}$ ^[3] et (b) $\text{Fe-H}_2\text{O}$ ^[4]. Les plages de pH et de potentiel balayées dans cette étude sont précisées en pointillés rouges.

Impact de la modification de la surface d'un acier inoxydable sur la résistance à la corrosion

La modification laser de la surface des aciers inoxydables, qu'il s'agisse de décapage ou de texturation, constitue une alternative pertinente aux procédés traditionnels, avec des performances variables selon la nuance d'acier inoxydable et les paramètres de laser utilisés. Nos résultats démontrent que les procédés laser peuvent améliorer ou ajuster sélectivement les propriétés des aciers inoxydables comme la résistance à la corrosion, mais que les performances finales nécessitent une optimisation fine des paramètres en fonction de la nuance et de l'application visée.

Jorge Arturo Soto Puente, David Plelan, Cyril Fayolle, Pierre-François Cardey,
Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM)

1. CONTEXTE

Une concentration relativement élevée de chrome permet aux aciers inoxydables de former une couche passive d'oxyde de chrome de très faible épaisseur (de l'ordre de quelques nanomètres). Les conditions environnementales (humidité relative ou immersion, présence d'oxygène ou pH) ainsi que l'état de surface de l'acier (impuretés, rugosité) ont un impact sur la formation de la couche de passivation. Les propriétés de cette couche, notamment en termes de résistance à la corrosion, sont également altérées par les procédés subis par l'acier inoxydable comme l'assemblage par soudure ou les traitements thermiques.

Lors des procédés de soudage, des oxydes colorés sont parfois formés à la surface du cordon de soudure et des

zones affectées thermiquement (ZAT). Ces oxydes sont principalement fonction de deux paramètres : la température et la teneur en oxygène. Ils apparaissent du fait que les zones en aval de la torche de soudure ne sont plus protégées par le gaz de protection tout en restant à des températures au-delà de 200°C^[1]. Le gradient de couleur observé est proportionnel à l'épaisseur de cette couche d'oxyde.

La présence d'une telle zone provoque une altération de la tenue en corrosion du matériau en dégradant la couche passive de Cr₂O₃ au profit des oxydes de fer. Il est donc nécessaire d'appliquer un traitement de décapage pour rétablir une couche riche en chrome et par conséquent, améliorer la résistance à la corrosion.

La technologie laser consiste à concentrer une quantité importante d'énergie sur un faisceau qui peut être continu ou pulsé. Pour les lasers avec des impulsions, la durée de chaque impulsion est une caractéristique du laser et a un impact sur les phénomènes d'interaction lumière-matière. Comme décrit dans la Figure 1, lorsque la durée d'impulsion est supérieure à la nanoseconde, l'ablation de matière (pollutions superficielles, oxydes) est accompagnée d'une large zone affectée thermiquement. De plus, autour de la zone d'impact, des débris peuvent se resolidifier^[2]. En revanche, des impulsions ultra-courtes, de l'ordre de la femtoseconde, limitent l'étendue de la zone affectée thermiquement.

À noter que les surfaces modifiées par le laser peuvent aussi être fonctionnelles : superhydrophobes, auto-nettoyantes, antiadhérentes ou apportant des performances tribologiques.

Par ailleurs, d'après la littérature, le potentiel de piqûre des aciers inoxydables est directement lié à leur PREN (Pitting Resistance Equivalent Number, ou nombre équivalent de résistance aux piqûres) (Figure 2), et la microstructure a également un impact puisque les aciers ferritiques comme le 430 (1.4016) ont des valeurs de potentiel de piqûre nettement inférieures aux grades austénitiques comme le 304L et le 316L. Il est donc important de s'assurer que la tenue à la corrosion de diverses nuances est maintenue lorsqu'une nouvelle méthode de décapage est étudiée.

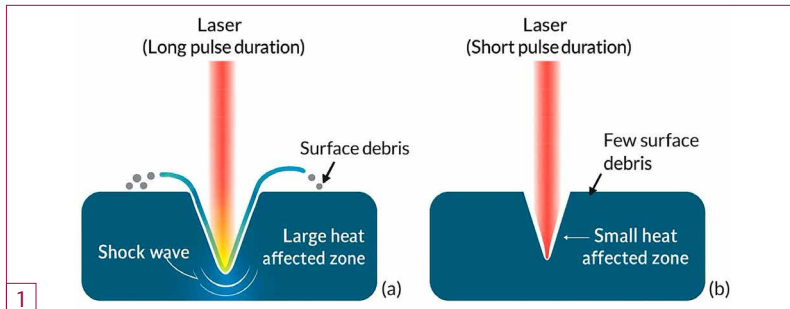


Figure 1. Effet de la durée d'impulsion sur l'interaction laser-matière, a) laser nanoseconde et b) laser femtoseconde.

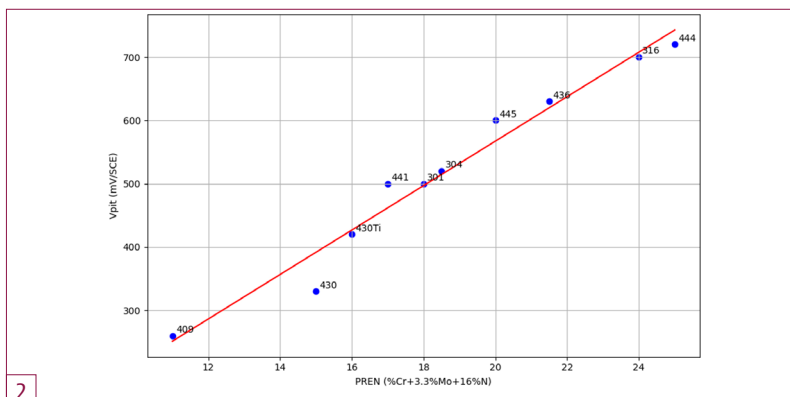


Figure 2 : Potentiel de piqûre des aciers inoxydables en fonction du PREN dans une solution 0.02 M NaCl à 23°C et pH=6.6. Valeurs issues de^[3].