

**EUR 1735.f**

Vol. II

LIBRARY COPY

**COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM**

**INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE SUR LA CORROSION  
D'ACIERS AU CARBONE ET INOXYDABLE DANS L'EAU ET LA  
VAPEUR A HAUTE TEMPERATURE**

**Deuxième partie : Evaluation de la corrosion par la mesure de  
l'hydrogene formé dans la réaction**

par

**C. SONNEN, M. WARZEE  
(S.E.R.A.I.)**

**1967**



**Accord de Coopération EURATOM/U.S.A.**

**Rapport EURAEC N° 1764 établi par la S.E.R.A.I.,  
Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie  
Bruxelles, Belgique**

**Contrat EURATOM N° 089-62-7 RDB**

## AVERTISSEMENT

Le présent document a été élaboré sous les auspices de la Commission de la Communauté Européenne de l'Energie Atomique (EURATOM) en application du programme commun défini par l'Accord de coopération, signé le 8 novembre 1958, entre le gouvernement des Etats-Unis d'Amérique et la Communauté Européenne de l'Energie Atomique.

Il est précisé que la Commission d'EURATOM, le gouvernement des Etats-Unis, la United States Atomic Energy Commission, leurs contractants, ou toutes personnes agissant en leur nom :

Ne garantissent pas explicitement ou implicitement l'exactitude, le caractère complet ou l'utilité des informations contenues dans le présent document, ni que l'utilisation d'une information, d'un équipement, d'une méthode ou d'un procédé quelconques divulgués dans le présent document ne porte pas atteinte à des droits privés.

N'assument aucune responsabilité quant à l'utilisation d'informations, d'équipements, de méthodes ou de procédés quelconques décrits dans le présent document, ni quant aux dommages résultant de ladite utilisation.

Ce rapport est vendu dans les bureaux de vente indiqués en 4e page de couverture.

au prix de FF 5.-

FB 50

DM 4.-

Lit. 620

Fl. 3.60

**Prière de mentionner, lors de toute commande, le numéro EUR et le titre qui figurent sur la couverture de chaque rapport.**

Imprimé par SMEETS  
Bruxelles, février 1967

Le présent document a été reproduit à partir de la meilleure copie disponible.

**EUR 1735.f**

Vol. II

**COMMUNAUTE EUROPEENNE DE L'ENERGIE ATOMIQUE - EURATOM**

**INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE SUR LA CORROSION  
D'ACIERS AU CARBONE ET INOXYDABLE DANS L'EAU ET LA  
VAPEUR A HAUTE TEMPERATURE**

Deuxième partie : Evaluation de la corrosion par la mesure de  
l'hydrogene formé dans la réaction

par

**C. SONNEN, M. WARZEE**  
(S.E.R.A.I.)

1967



Accord de Coopération EURATOM/U.S.A.

Rapport EURAEC N° 1764 établi par la S.E.R.A.I.,  
Société d'Etudes, de Recherches et d'Applications pour l'Industrie  
Bruxelles, Belgique

Contrat EURATOM N° 089-62-7 RDB

## **RESUME**

La méthode décrite permet l'étude de la cinétique d'oxydation des métaux et alliages de la famille du fer par l'eau et la vapeur à température élevée, en présence de tensions mécaniques.

Les possibilités et les limites d'application de cette méthode sont définies sur la base de résultats obtenus dans le cas d'un acier pour chaudières et d'un acier inoxydable austénitique, type AISI 304L, oxydés par l'eau et la vapeur entre 300 et 450° C. Les graphiques donnant l'évolution en fonction du temps de la corrosion totale et du taux de corrosion confirment l'influence de l'état de surface établie antérieurement par des essais en autoclaves. Cette influence se manifeste dès les premiers instants de la réaction et se maintient généralement au cours d'essais de longue durée.

## S O M M A I R E

	<u>Pages</u>
1. INTRODUCTION	4
2. PRINCIPE DE LA METHODE	5
3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET CONDITIONS DE MESURE	6
3.1 Description de l'appareil	6
3.2 Conditions de mesure	7
3.3 Etalonnage de l'appareil	9
4. PREPARATION DES ECHANTILLONS	10
5. DONNEES EXPERIMENTALES	12
5.1 Conditions générales	12
5.2 Etude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux	12
5.2.1 L'hydrogène occlus dans le métal	12
5.2.2 L'épaisseur des parois des échantillons	13
5.2.3 La qualité de l'eau	13
5.2.4 Le conditionnement chimique de la surface intérieure des échantillons	14
5.2.5 Influence de l'état de surface extérieur des échantillons	15
5.3 Le phénomène de retard à la diffusion de l'hydrogène	16
5.4 Résultats des essais	16
5.4.1 Valorisation et présentation des résultats	16
5.4.2 Acier pour chaudières	17
5.4.3 Acier inoxydable type AISI 304L	19
6. CONCLUSIONS	24
6.1 Utilité de la méthode	24
6.2 Limites de la méthode	25
BIBLIOGRAPHIE	26

INFLUENCE DU TRAITEMENT DE SURFACE SUR LA CORROSION  
D'ACIERS AU CARBONE ET INOXYDABLE DANS L'EAU ET  
LA VAPEUR A HAUTE TEMPERATURE

DEUXIEME PARTIE : EVALUATION DE LA CORROSION PAR LA  
MESURE DE L'HYDROGENE FORME DANS LA REACTION

I. I N T R O D U C T I O N (\*)

Les essais de corrosion des métaux et alliages dans l'eau et la vapeur à haute température sont habituellement effectués en autoclaves. Ces essais en autoclaves, s'ils constituent un moyen très valable de comparer divers échantillons après une période d'essai fixée, ne donnent généralement qu'un aperçu très sommaire de l'évolution de la corrosion en fonction du temps. Une étude cinétique précise s'avère extrêmement laborieuse par cette méthode.

M.C. BLOOM, M. KRULFELD et al. ont, dès 1957 (1) (2), développé une méthode convenant aux aciers qui permet la détermination précise de la cinétique d'oxydation dans l'eau exempte d'oxygène, à haute température.

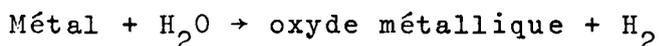
Dans le cadre de recherches dont le sujet général est l'étude de l'influence du traitement de surface sur la corrosion par l'eau et la vapeur à haute température de matériaux d'intérêt nucléaire (3) (4) (5) (6) (7), nous avons appliqué le principe de cette méthode et développé les possibilités qu'elle présente. Ses limites d'utilisation ont été définies sur la base des résultats obtenus.

---

(\*) Manuscrit reçu le 17 janvier 1967.

## 2. P R I N C I P E D E L A M E T H O D E

En présence d'eau pure, désoxygénée, la réaction de corrosion de l'acier se réduit au schéma suivant :



Si l'échantillon affecte la forme d'une capsule à paroi mince, étanche et contenant l'eau pure, l'hydrogène formé au cours de la réaction d'oxydation de la surface interne diffuse à travers les parois et s'accumule dans l'enceinte de mesure entourant l'échantillon. Pour autant que la cinétique de diffusion de l'hydrogène résultant de la réaction soit largement plus rapide que la cinétique d'oxydation de l'acier par l'eau et pour autant que tout l'hydrogène formé diffuse à travers les parois, on dispose d'un moyen très précis d'évaluation de la corrosion en fonction du temps.

Dans l'application originale de cette méthode (1) (2), la mesure de la quantité d'hydrogène accumulée dans l'enceinte d'essai préalablement évacuée, s'effectuait par détermination de la variation de pression à volume constant. L'application décrite dans ce rapport fait usage de la chromatographie en phase gazeuse pour la détermination de la quantité d'hydrogène présente dans l'atmosphère d'argon contenue dans l'enceinte. Cette technique de mesure offre l'avantage d'identifier formellement les gaz présents et, en particulier, d'avertir l'opérateur d'une entrée d'air éventuelle dénoncée par la présence d'azote dans les gaz analysés.

Pour transposer les résultats expérimentaux en valeurs de corrosion, il est nécessaire de connaître la formule de l'oxyde formé ou de faire une hypothèse à son sujet.

Dans la conception de ces essais, les échantillons sont soumis à la pression du fluide corrodant. La méthode décrite permet donc d'étudier la cinétique d'oxydation des aciers par l'eau ou la vapeur à température élevée et sous contrainte.

### 3. DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX ET CONDITIONS DE MESURE

#### 3.1 DESCRIPTION DE L'APPAREIL

Le schéma de principe de l'appareil est représenté dans la figure 1. L'ensemble comporte dix volumes tubulaires verticaux en verre pyrex, de 3 cm de diamètre intérieur. Le choix du matériau est fixé par la température des essais; le verre pyrex peut être utilisé sans danger jusque 450°C. Pour des températures d'essai plus élevées, l'emploi d'un autre matériau est nécessaire. Ces dix volumes tubulaires constituent les enceintes de mesure destinées chacune à contenir un échantillon cylindrique de 2 cm de diamètre et de 6 cm de hauteur. Chaque échantillon est supporté par une tige en verre pyrex et maintenu au centre de l'enceinte de mesure. Le chauffage est assuré par une résistance électrique enroulée sur la paroi extérieure de l'enceinte de mesure. La hauteur de la zone chauffée (30 cm) excède largement celle de l'échantillon afin de garantir le caractère isotherme des essais. Le contrôle de la température s'effectue à l'aide d'un thermomètre à mercure placé dans l'enceinte de mesure et dont le bulbe est en contact avec l'échantillon. La tension appliquée aux bornes du filament de chauffage est ajustée à l'aide d'un auto-transformateur variable dont l'alimentation est stabilisée. Un écran cylindrique en verre pyrex isole thermiquement chaque enceinte de mesure du milieu ambiant. Ces conditions permettent d'obtenir une grande stabilité de température à l'endroit des échantillons sans qu'il soit nécessaire de faire appel à une alimentation régulée.

Les autres organes de l'installation : chromatographe en phase gazeuse, pompe de circulation, débitmètre sont disposés dans un circuit susceptible d'être fermé "en boucle" par l'une quelconque des enceintes de mesure ou par un "by-pass".

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé est automatique et de grande sensibilité. La pompe de circulation étanche est d'un type développé dans nos laboratoires. Son rôle est d'homogénéiser le mélange gazeux avant la mesure.

Le circuit principal est complété par les éléments suivants montés en dérivation :

- rampe à vide raccordée à une pompe à diffusion d'huile
- manomètre à mercure raccordé à l'installation à travers un piège réfrigéré à la température de sublimation du  $\text{CO}_2$
- alimentation en gaz (argon très pur : teneur en impuretés totales < 20 vpm)
- sortie de purge (compte-bulles avec sécurité anti-retour)
- alimentation en mélanges gazeux étalons (hydrogène dans l'argon).

L'argon pur qui sert de gaz vecteur pour le circuit de mesure et pour le chromatographe, de même que les mélanges étalons sont contenus dans des bouteilles métalliques équipées de détendeurs "haute pureté".

La figure n° 2 montre une photographie des dix enceintes de mesure.

### 3.2 CONDITIONS DE MESURE

Les mesures des quantités d'hydrogène dégagées par les dix échantillons dont l'appareil permet l'étude simultanée sont faites successivement.

Le mode opératoire a été fixé par une série d'essais systématiques.

L'enceinte contenant l'échantillon à la température de l'essai est normalement isolée du circuit de mesure et de la rampe à vide depuis la mesure précédente à la fin de laquelle elle a été remplie d'argon à la pression atmosphérique. L'hydrogène produit par la corrosion de l'échantillon a diffusé à travers les parois

pour se répandre dans l'enceinte de mesure et s'y mélanger à l'argon. La présence d'argon dans l'enceinte plutôt que le maintien sous vide ne contrarie pas la diffusion de l'hydrogène à travers les parois de l'échantillon et diminue le risque de fuite aux robinets.

La première opération consiste à fermer les deux robinets qui se trouvent à l'entrée et à la sortie du chromatographe. On fait ensuite le vide dans le circuit de mesure. Le chromatographe qui ne peut être mis en dépression reste sous argon.

Ensuite, par la manoeuvre simultanée des deux robinets à deux voies en "T" qui raccordent l'enceinte au circuit de mesure, on détend dans la partie du circuit de mesure comprise entre le chromatographe et l'enceinte, le mélange argon-hydrogène contenu dans cette dernière. On ajuste ensuite la pression à la valeur de la pression atmosphérique en complétant par de l'argon pur.

Les deux robinets qui raccordent le chromatographe au circuit de mesure sont ouverts. La pompe de circulation est mise en fonctionnement et le mélange gazeux circule dans la boucle constituée par l'enceinte de mesure, le circuit de mesure et le chromatographe.

La durée de circulation a été fixée expérimentalement à 15 minutes. Ce laps de temps écoulé, le chromatographe prélève automatiquement un échantillon de  $4 \text{ cm}^3$  et procède à son analyse. Le résultat de celle-ci fournit la concentration en hydrogène du mélange gazeux. Cette concentration multipliée par le volume de l'installation préalablement déterminé à l'aide des mélanges étalons, donne la quantité totale d'hydrogène produit par la réaction de corrosion depuis la mesure précédente.

L'appareil est ensuite vidé et rincé à l'argon pur. L'enceinte dont le contenu vient d'être analysé est remplie d'argon et isolée du circuit de mesure. Le chromatographe est purgé par circulation perdue d'argon. L'installation est prête pour la mesure suivante. La durée complète de l'opération est de 35 minutes environ.

### 3.3 ETALONNAGE DE L'APPAREIL

L'étalonnage de l'appareil consiste à déterminer pour chaque enceinte de mesure le volume dans lequel le mélange d'hydrogène et d'argon sera amené à circuler lors des mesures.

Ce volume comprend : l'enceinte, la tuyauterie du chromatographe et la partie du circuit de mesure comprise entre l'enceinte et le chromatographe. Ce volume varie avec la position de l'enceinte dans le circuit de mesure. On le détermine en appliquant le mode opératoire décrit au paragraphe précédent à chaque enceinte remplie sous une pression connue d'un mélange étalon argon-hydrogène. Le volume de chacune des enceintes a lui-même été mesuré de façon classique avant son montage dans le circuit. Un calcul simple permet de déduire le volume de l'installation de la concentration mesurée au chromatographe.

Les mélanges étalons utilisés sont fournis par la S.A. L'AIR LIQUIDE et sont précis à  $\pm 1\%$ . Le volume de l'installation a été déterminé compte tenu de toutes les sources d'erreurs à  $\pm 5\%$ .

A titre indicatif, l'ordre de grandeur du volume de l'appareil est de  $1250 \text{ cm}^3$ .

## 4. P R E P A R A T I O N D E S E C H A N T I L L O N S

Les essais ont été réalisés sur un acier faiblement allié pour chaudières et sur un acier inoxydable austénitique, tous deux approvisionnés en tôles de 25,4mm pour permettre la fabrication des échantillons. La provenance et les caractéristiques de ces matériaux sont précisées ci-après .

- Acier pour chaudières

Provenance : Société des Forges et Ateliers du Creusot

Qualité : 1,2MD07

Analyse chimique :	C : 0,165%	Si : 0,260%	S : 0,010%
	P : 0,011%	Mn : 1,21%	Ni : 0,510%
	Mo : 0,410%		

- Acier inoxydable

Provenance : Acier KRUPP, laminé à chaud par KAPITO und KLEIN

Qualité : V2ASNK

Analyse chimique :	Cr : 17,31%	Ni : 10,50%	Mn : 1,37%
	Si : 0,51%	C : 0,021%	

Cet acier correspond à la norme DIN : X<sub>2</sub>CrNi 18-9. Cette composition est très voisine de celle renseignée dans la norme ASTM qui définit l'acier 304L (low carbon).

Les différents éléments qui seront assemblés suivant le schéma représenté à la figure n° 3 pour constituer une capsule sont extraits hors des tôles par usinage. Un traitement thermique destiné à régénérer la structure du métal est appliqué aux différentes pièces usinées avant de leur conférer l'état de surface à étudier. La soudure par bombardement électronique permet, moyennant certaines précautions, d'assembler la capsule sans modifier significativement la structure du métal et l'état de la surface intérieure de l'échantillon.

## II

Chaque échantillon est rempli à l'abri de l'air de la quantité d'eau déminéralisée et désoxygénée nécessaire.

Les caractéristiques de l'eau sont les suivantes :

Résistivité > 15 M $\Omega$  .cm

Teneur en  
oxygène < 15.10<sup>-6</sup> g/l

Le contrôle de la teneur en oxygène se fait par colorimétrie suivant BUCHOFF-INGBER-BRADY (8).

La fermeture finale de l'échantillon est effectuée par soudure à l'arc dans une enceinte étanche, sous argon.

Pour éviter l'influence des souillures de la surface extérieure apportées par les opérations de préparation, les échantillons scellés sont nettoyés par une immersion rapide dans un bain de polissage électrolytique.

## 5. DONNEES EXPERIMENTALES

### 5.1 CONDITIONS GENERALES

Les essais ont été conduits tant en phase liquide qu'en phase vapeur. Dans le cas des essais en phase liquide, la quantité d'eau introduite dans un échantillon est calculée, compte tenu du volume de la capsule et de la dilatation du liquide, pour occuper l'espace maximum. La pression subie par les parois de l'échantillon est celle de la tension de vapeur de l'eau à la température considérée.

Dans le cas des essais en phase vapeur, la quantité d'eau est calculée pour développer une pression élevée, compatible avec les propriétés mécaniques du matériau.

Les échantillons sont généralement préparés dans deux états de surface différents : un état poli électrolytiquement en bain acétoperchlorique suivant JACQUET et un état usiné mécaniquement. Le tournage a été choisi comme moyen d'usinage mécanique en raison de sa bonne reproductibilité.

Les caractéristiques de l'usinage sont les suivantes :

vitesse angulaire : 350 tours/min.

avance : 0,05 mm/tour

pas unique : 0,1 mm.

Les échantillons usinés sont soigneusement dégraissés avant assemblage.

Les températures d'essai s'échelonnent de 200 à 450°C.

### 5.2 ETUDE DE L'INFLUENCE DE QUELQUES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

#### 5.2.1 L'hydrogène occlus dans le métal

Le poids des échantillons est de 70 g environ. L'hydrogène

contenu à l'origine dans cette quantité de métal peut fausser les résultats dans la mesure où il est abandonné au système.

L'importance de ce dégazage a été déterminée avec des échantillons remplis d'argon et placés dans les conditions expérimentales. Les corrections qui en découlent seront mentionnées avec les résultats d'essais.

#### 5.2.2 L'épaisseur des parois des échantillons

Il était capital de vérifier dans quelles limites l'épaisseur des parois des capsules affecte la vitesse de diffusion de l'hydrogène.

Le comportement d'un échantillon en acier inoxydable AISI 304 L de 3 mm de paroi a été comparé, dans l'eau à 300°C, à celui d'un échantillon standard de 1 mm de paroi. Les résultats obtenus ont été en tout point identiques ce qui permet de conclure à l'absence d'influence de ce facteur sur les mesures, dans les limites examinées.

De cette identité de résultats on peut également déduire que l'hydrogène produit par corrosion ne reste pas occlus dans le métal. En effet, dans le cas contraire, des résultats identiques n'auraient pu être obtenus, l'échantillon à paroi épaisse ayant une masse approximativement double de celle de l'échantillon à paroi mince.

#### 5.2.3 La qualité de l'eau

L'eau utilisée dans ces essais de corrosion est désionisée par passages successifs sur trois lits de résines échangeuses d'ions: cationique, anionique et lit mixte.

L'influence de la présence éventuelle dans cette eau de poly-électrolytes abandonnés en traces par les résines a été contrôlée en comparant les résultats de corrosion, à 300°C, en phase liquide, obtenus avec de l'eau déminéralisée et distillée avec ceux fournis par les essais réalisés avec de l'eau simplement déminéralisée.

Aucune différence n'a été constatée entre les deux types d'essai. On peut en conclure que si l'eau contient des corps étrangers après son passage sur les lits de résines, les quantités en présence sont sans effet sur le phénomène étudié.

#### 5.2.4 L e c o n d i t i o n n e m e n t c h i m i q u e d e l a s u r f a c e i n t é r i e u r e d e s é c h a n t i l - l o n s

Le polissage électrolytique en bain acéto-perchlorique laisse sur les échantillons une couche liquide très visqueuse dont l'élimination par rinçage normal est souvent imparfaite.

Cette difficulté peut être vaincue aisément si on intercale un rinçage à l'eau bouillante dans les opérations de lavage que subissent les échantillons à la sortie du bain de polissage. La durée de ce rinçage a été normalisée à deux minutes.

Il est évident que ce traitement modifie l'état de surface chimique des échantillons et dès lors il devait être appliqué aux échantillons usinés mécaniquement à l'exception toutefois des échantillons usinés en acier pour chaudières, ceux-ci se corrodant ensuite trop rapidement au contact de l'air.

Des capsules en acier AISI 304 L tournées et polies électrolytiquement ayant subi d'autres conditionnements chimiques de surface ont été essayées dans l'eau à 300°C pour juger du rôle de ce facteur sur la corrosion des échantillons.

Aucune différence n'a été constatée entre les comportements d'échantillons polis électrolytiquement puis traités soit 2 minutes dans l'eau bouillante, soit 2 minutes dans l'acide nitrique concentré à température ambiante soit exposés un mois en salle conditionnée (21°C, 50% humidité relative).

Ceci démontre que, dans ce cas, l'état chimique conféré à basse température n'influence pas l'évolution de la corrosion à température élevée.

### 5.2.5. Influence de l'état de surface extérieur des échantillons

Les travaux de DADIAN et TALBOT-BESNARD (9) sur l'influence de la pureté du fer sur la diffusion de l'hydrogène cathodique tendent à démontrer que l'état de la surface extérieure influence d'une manière très importante le dégagement de l'hydrogène après diffusion dans le métal.

Ces auteurs réalisent un dégagement cathodique d'hydrogène sur du fer pur dans une cellule électrolytique dont le fond est constitué par l'échantillon. Cette disposition leur permet d'observer au microscope optique, avec un objectif à immersion, la surface de l'échantillon qui n'est pas en contact avec l'électrolyte. La diffusion de l'hydrogène produit un dégagement gazeux qui se traduit par la formation de bulles sur la surface extérieure de l'échantillon dans l'huile utilisée avec l'objectif.

Aucun dégagement gazeux n'est pratiquement remarqué si la surface observée est polie électrolytiquement. Il suffit de griffer cette surface pour qu'aussitôt des bulles d'hydrogène apparaissent, localisées à l'endroit de la griffe.

La surface extérieure de nos échantillons étant standardisée par polissage électrolytique rapide, il était de première importance de contrôler si cet effet est présent dans nos conditions, c'est-à-dire avec un alliage industriel et à haute température.

Le comportement dans l'eau à 300°C de capsules en acier AISI 304 L dont les surfaces extérieures initialement polies électrolytiquement portaient des griffes de longueurs variant de 4 à 27<sup>(\*)</sup> m environ a été comparé à celui d'un échantillon simplement poli électrolytiquement. Aucune différence ne fut constatée.

---

(\*) Une griffe de 27 m de longueur correspond à une surface d'échantillon entièrement tournée au pas de 0,12 mm.

### 5.3 LE PHENOMENE DE RETARD A LA DIFFUSION DE L'HYDROGENE

Au cours des essais il est rapidement apparu que la diffusion de l'hydrogène à travers les parois des échantillons en acier inoxydable AISI 304 L subissait un retard en début d'expérience.

L'erreur introduite par ce retard à la diffusion diminue dans le temps pour devenir négligeable après 1.000 heures. Son importance décroît rapidement quand la température d'essai augmente et s'annule pratiquement au-delà de 400°C.

L'hydrogène moléculaire occlus dans la capsule en début d'expérience diffuse ensuite très lentement. Ce point a été vérifié expérimentalement.

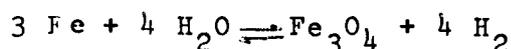
Il est vraisemblable que la forme d'oxyde produite durant les premières heures de la réaction et notamment durant la période transitoire de chauffage soit responsable de ce comportement. Ce phénomène ne s'est pas manifesté avec les échantillons en acier de chaudière.

Les corrections qui découlent de cette situation sont décrites avec les résultats des essais. Ces corrections résultent de la détermination de la quantité d'hydrogène moléculaire enfermé dans la capsule après des durées d'essai variables.

### 5.4 RESULTATS DES ESSAIS

#### 5.4.1 Valorisation et présentation des résultats

La méthode décrite ne permet qu'une évaluation indirecte de la corrosion et elle suppose la connaissance de la forme d'oxyde produit. Dans le cas des aciers de chaudière, à 300°C, l'oxyde formé est de la magnétite, suivant le schéma réactionnel global :



ce qui permet de déduire facilement la quantité de métal corrodé par-

tant de la mesure de la quantité d'hydrogène produit par la réaction.

Dans le cas de l'acier inoxydable AISI 304 L la situation est moins simple. L'étude aux rayons X de pellicules d'oxydes obtenues dans des conditions identiques en autoclave indique que ces oxydes ont une structure spinelle. L'analyse élémentaire de ces films d'oxyde dénote un enrichissement en chrome et un appauvrissement en nickel par rapport à l'alliage de base. Ces analyses ne sont toutefois pas suffisamment précises, en raison de la finesse des films d'oxyde, pour qu'une formule puisse être attribuée à l'oxyde spinelle formé. A défaut de formule précise, on a adopté également le rapport massique métal/oxygène de la magnétite dans le cas de l'acier inoxydable AISI 304 L. On a pu montrer dans le cas du même acier traité en autoclave dans des conditions identiques (10) que l'erreur introduite en utilisant ce coefficient arbitraire est négligeable.

Les quantités de métal corrodé déduites des quantités d'hydrogène mesurées sont exprimées en mg de Fe par  $\text{dm}^2$ . La sommation de ces quantités donne l'évolution de la corrosion totale en fonction du temps.

Chaque mesure permet de calculer une vitesse de corrosion moyenne exprimée en mg de Fe par heure  $\text{dm}^2$  valable pour l'intervalle de temps considéré.

Ces deux variables liées par une relation différentielle donnent l'évolution complète du phénomène, en fonction du temps, mesurée sur un même échantillon.

Compte tenu des diverses erreurs, la précision des mesures est estimée à  $\pm 10\%$ .

#### 5.4.2. A c i e r p o u r c h a u d i è r e s

L'acier pour chaudières n'a fait l'objet que d'essais dans l'eau à  $300^\circ\text{C}$ .

La diffusion de l'hydrogène ne subit aucun retard significatif. En conséquence, la seule correction à apporter est celle signalée en 5.2.1, qui concerne l'hydrogène initialement contenu dans le métal.

A titre documentaire le tableau suivant comporte les valeurs de cette correction.

Acier pour chaudières (1,2 MD07 Creusot)

-Quantité d'hydrogène dans le métal

-Dégazage dans les conditions d'essai : 300°C

Intervalle heures	Durée totale heures	Quantité d'hydrogène mesurée mm <sup>3</sup> (*)	Taux de dégazage d'hydrogène mm <sup>3</sup> /heure
25 1/2	25 1/2	112 (0,323)	4,39 (0,013)
23 1/2	49	63 (0,181)	2,68 (0,008)
26	75	54 (0,156)	2,07 (0,006)
142	217	78 (0,225)	0,55 (0,002)

(\*) à 25°C et à la pression atmosphérique.

Les valeurs entre parenthèses sont les quantités de Fe en mg.dm<sup>-2</sup> qui correspondraient à ces quantités d'hydrogène s'il s'agissait d'hydrogène formé par corrosion de l'acier par l'eau.

Après 200 heures environ le dégazage d'hydrogène devient tout à fait négligeable par rapport aux valeurs de corrosion.

Les figures n<sup>os</sup> 4 et 5 représentent respectivement la corrosion totale et la vitesse de corrosion, en fonction du temps, de deux échantillons tournés et de deux échantillons polis électrolytiquement examinés simultanément.

Tenant compte du fait qu'une mesure ne peut être répétée, le faible écart enregistré entre les deux échantillons de même espèce reflète la reproductibilité de la méthode.

Le tableau ci-après comporte quelques valeurs de corrosion mesurées sur ces échantillons.

Corrosion de l'acier pour chaudières 1,2 MDO7, dans l'eau à 300°C

Durée (jours)			1	2	3	9	21	42	63	84
Poli électroly- tique	Corrosion to- tale Fe mg dm <sup>-2</sup>	Ech.								
		1	12,2	15,3	17,8	27,2	37,7	49,4	56,4	61,2
	2	9,0	12,6	15,6	25,3	34,4	44,4	51,2	56,3	
	Vitesse de corrosion Fe mg dm <sup>-2</sup> H <sup>-1</sup>	1	0,53	0,13	0,093	0,050	0,028	0,013	0,011	0,010
2		0,37	0,15	0,11	0,047	0,026	0,013	0,012	0,011	
Tourné	Corrosion to- tale Fe mg dm <sup>-2</sup>	1	21,4	29,1	34,9	52,6	69,0	83,1	94,3	101
		2	25,0	30,9	35,8	52,4	69,0	84,3	97,8	106
	Vitesse de corrosion Fe mg dm <sup>-2</sup> H <sup>-1</sup>	1	0,99	0,34	0,21	0,090	0,040	0,024	0,020	0,014
		2	1,32	0,25	0,18	0,084	0,045	0,030	0,024	0,020

N.B. Les valeurs renseignées sont corrigées du dégazage du métal.

Le gain apporté par le polissage électrolytique est sensiblement voisin d'un facteur deux.

La méthode permet de constater que la différence dans le comportement des deux types d'échantillons se manifeste dès les premières 24 heures de la réaction. Après 2.000 h. les échantillons tournés se corrodent toujours plus que les échantillons polis électrolytiquement mais le taux de corrosion de ce dernier état de surface décroît alors moins rapidement que celui de l'état tourné. Il est vraisemblable qu'à très long terme on aboutisse à des taux de corrosion identiques pour ces deux états de surface.

#### 5.4.3 Acier inoxydable type AISI 304 L

##### 5.4.3.1 L'hydrogène dans le métal

La correction due au dégazage de l'hydrogène contenu dans le métal d'origine a été déterminée pour chaque type d'essai. Son importance

varie peu entre 300 et 450°C. Après trois cents heures elle atteint environ 360 mm<sup>3</sup> d'hydrogène ce qui correspond à une corrosion fictive de 1 mg par dm<sup>2</sup> environ. Au-delà, la correction devient négligeable.

Les valeurs de corrosion renseignées dans les paragraphes suivants sont corrigées de cette corrosion fictive due au dégazage de l'hydrogène contenu dans le métal.

#### 5.4.3.2 Essai dans l'eau à 300°C

A cette température, l'hydrogène produit par la corrosion en phase liquide subit un retard à la diffusion en début d'expérience qui modifie l'évolution apparente du phénomène.

La détermination, par des tests de ponction de l'hydrogène moléculaire enfermé de la sorte dans les capsules après 2, 21, et 42 jours permet de corriger les valeurs de la corrosion mesurée.

Les figures n<sup>os</sup> 6 et 7 représentent l'évolution des valeurs mesurées et corrigées.

Dans cet essai également la différence entre le comportement des deux états de surface se manifeste dès le début de la réaction et persiste durant l'expérience.

Après 1.000 heures, la corrosion totale atteint 7,5 mg/dm<sup>2</sup> pour l'échantillon poli électrolytiquement et 19,5 mg/dm<sup>2</sup> pour l'échantillon tourné, soit un bénéfice se traduisant par un facteur de 2,5 environ apporté par le polissage électrolytique.

Remarque : Le retard à la diffusion de l'hydrogène est la cause du maximum de la courbe qui traduit l'évolution du taux de corrosion en fonction du temps.

Le graphique corrosion totale = f (t) présente en ce cas une allure sigmoïde. Les corrections permettent de supprimer ces anomalies dans l'évolution du phénomène.

Dans tous les cas où ces anomalies n'ont pas été constatées dans les courbes, aucune rétention notable d'hydrogène à l'intérieur des capsules n'a pu être décelée.

#### 5.4.3.3 Essai dans l'eau à 350°C

La situation est identique en ce qui concerne le retard à la diffusion de l'hydrogène et les corrections qu'il impose. Les résultats obtenus sont représentés aux figures n<sup>os</sup> 8 et 9. Pratiquement, la corrosion par l'eau à 350°C de ce type d'acier est indépendante de l'état de surface.

Après 1.000 h. les valeurs de corrosion s'établissent comme suit :

- poli électrolytiquement : 8,2 mg/dm<sup>2</sup>
- tourné : 8,8 mg/dm<sup>2</sup>.

Quant aux vitesses de corrosion elles sont confondues à la précision du graphique.

Les différences entre les valeurs intégrées de corrosion ne sont pas significatives, elles sont comprises dans la zone d'imprécision de la méthode.

L'évolution de la corrosion de ce type d'échantillons par l'eau entre 300 et 350°C est singulière. En effet, la corrosion n'a pas sensiblement augmenté pour l'état poli électrolytiquement tandis qu'elle a fortement diminué pour l'état tourné. Il faut remarquer que la corrosion, dans ce domaine de température, d'un alliage industriel complexe ne peut pas être représentée par un schéma simple. La diffusion préférentielle de certains éléments constituant l'alliage peut concourir à la formation d'une couche d'oxydes à caractère plus protecteur et de ce fait diminuer l'importance quantitative de la réaction considérée globalement.

#### 5.4.3.4 Essai dans la vapeur surchauffée à 400°C-70 kg/cm<sup>2</sup>.

Contrairement à ce qui a été constaté dans l'eau à 300°C, dans les conditions de cet essai c'est l'échantillon usiné qui se corrode le moins. Le retard à la diffusion de l'hydrogène ne se manifeste plus pour cet échantillon tandis qu'il est presque totalement absent dans le cas

de la capsule polie électrolytiquement. La faible valeur de la correction se traduit par une zone d'incertitude dans laquelle se situent les valeurs de corrosion réelles pour cet échantillon.

Les évolutions des valeurs de corrosion totale et du taux de corrosion sont représentées aux figures n°s 10 et 11. Les quelques valeurs ci-après résument cette évolution.

Corrosion de l'acier inoxydable type AISI 304 L dans la vapeur surchauffée à 400°C - 70 kg/cm<sup>2</sup>.

Durée (jours)		1	2	3	21	42
Poli électrolytique	Corrosion totale Fe mg dm <sup>-2</sup>	2,8	4,4	5,4	12,2	16,2
	Vitesse de corrosion Fe mg dm <sup>-2</sup> H <sup>-1</sup>	0,10	0,052	0,040	0,010	0,008
Tourné	Corrosion totale Fe mg dm <sup>-2</sup>	0,7	1,5	2,0	4,9	6,3
	Vitesse de corrosion Fe mg dm <sup>-2</sup> H <sup>-1</sup>	0,034	0,032	0,018	0,004	0,002

Les deux types d'échantillons se comportent différemment dès le début de la réaction et cette différence n'est pas altérée après 1.000 heures d'essai. Les valeurs respectives des vitesses de corrosion et leurs décroissances indiquent que l'effet bénéfique de l'usinage superficiel n'est pas altéré après 1.000 heures d'expérience.

#### 5.4.3.5 Essais dans la vapeur surchauffée à 450°C - 70 kg/cm<sup>2</sup>.

Le phénomène de retard à la diffusion de l'hydrogène ne se manifeste plus du tout à cette température

L'évolution dans le temps des valeurs mesurées est régulière,

sans anomalie pour les deux échantillons. (figures n<sup>os</sup> 12 et 13).

L'effet bénéfique apporté par un usinage superficiel s'accuse à la température de 450°C. L'essai a été poursuivi durant 84 jours (2.000 h). Après cette période, la corrosion de l'échantillon poli électrolytiquement est toujours nettement plus rapide que celle de l'échantillon tourné. Une interprétation de ce phénomène a été communiquée antérieurement (6).

Les valeurs du tableau ci-après résument la comparaison des deux traitements de surface après diverses périodes d'exposition à la vapeur à 450°C.

Corrosion de l'acier inoxydable type AISI 304 L<sub>2</sub>  
Vapeur surchauffée à 450°C, 70 kg/cm<sup>2</sup>.

Durée (jours)		1	2	3	21	42	84
Poli électro- lytiquement	Corrosion totale Fe mg dm <sup>-2</sup>	14,1	18,6	22,8	62	92	136
	Vitesse de corrosion Fe mg dm <sup>-2</sup> H <sup>-1</sup>	0,59	0,20	0,16	0,074	0,052	0,040
Tourné	Corrosion totale Fe mg dm <sup>-2</sup>	3,2	4,2	4,9	9,6	12,7	16,1
	Vitesse de corrosion Fe mg dm <sup>-2</sup> H <sup>-1</sup>	0,14	0,040	0,028	0,008	0,004	0,003

Si l'on compare les résultats obtenus dans la vapeur à 400 et à 450°C, on remarque que la corrosion des échantillons tournés augmente moins rapidement en fonction de la température que celle des échantillons polis électrolytiquement. Ceci confirme les résultats obtenus par les essais en autoclaves et publiés antérieurement (6).

## 6. CONCLUSIONS

L'étude des différences de comportement des échantillons en fonction de l'état de surface a fait l'objet de publications antérieures (3) à (7). Les conclusions auxquelles elle a abouti ne seront pas reprises dans ce rapport. On notera simplement que l'utilisation de la méthode décrite dans ce rapport a permis de confirmer les résultats obtenus par des essais en autoclaves et de garantir que les différences de comportement observées ne résultent pas d'un effet initial de courte durée.

Les résultats communiqués illustrent les possibilités de la méthode dans le cas de la corrosion des aciers par l'eau et la vapeur à haute température. Ces possibilités et ces limites sont résumées ci-après.

### 6.1 UTILITE DE LA METHODE

La méthode décrite et testée constitue un moyen d'étude de la corrosion des métaux et alliages de la famille du fer. Elle présente l'avantage de fournir rapidement des renseignements nombreux sur l'évolution du phénomène sans exiger un travail excessif. Elle permet une étude quantitative globale des réactions qui conduisent à l'oxydation du métal ou de l'alliage et elle renseigne à tout instant les différences de comportement de plusieurs échantillons sans interrompre les essais.

La méthode, par son principe qui implique la présence de tensions mécaniques permanentes dans le métal, contretypé d'une manière plus réelle les conditions d'emploi des matériaux que les essais réalisés en autoclaves.

La réalisation de cyclages thermiques est possible. Les variations répétées de la pression par chauffage et refroidissement du fluide à l'intérieur de l'échantillon créent simultanément une fatigue du matériau. L'étude de l'influence de ces effets cumulés sur la corrosion est possible sans altérer la fréquence des mesures.

## 6.2 LIMITES DE LA METHODE

L'application de la méthode est limitée aux matériaux perméables à l'hydrogène dans les conditions des essais.

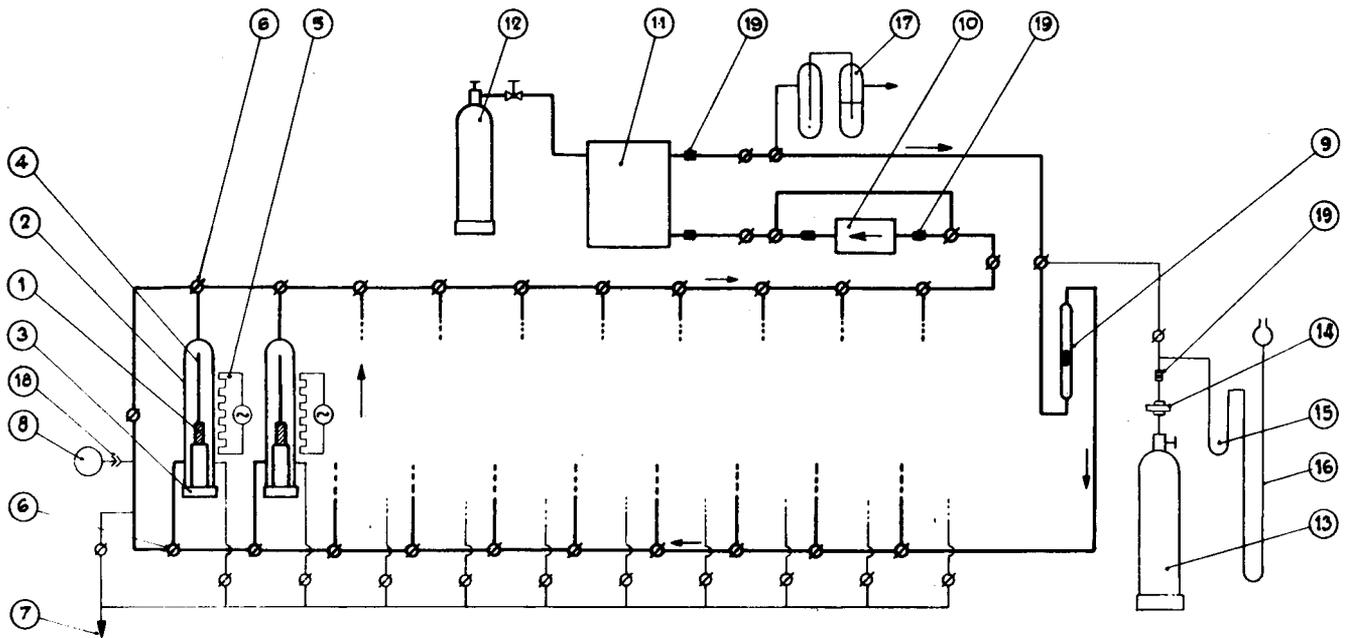
La configuration des échantillons doit être choisie en fonction des paramètres considérés dans l'étude.

La gamme de température d'applicabilité est limitée du côté inférieur par la perméabilité du matériau à l'hydrogène et du côté supérieur par la tenue des matériaux ou par l'importance de la corrosion qui consomme le fluide réactionnel. Une géométrie adéquate de l'échantillon peut reculer cette dernière limite.

La connaissance obligatoire de la nature des oxydes formés nécessite une étude parallèle des produits de la réaction par des moyens physiques et chimiques.

## B I B L I O G R A P H I E

- (1) M.C. BLOOM - M. KRULFELD - W.A. FRASER - P.N. VLANNES  
Corrosion 13, 27 (1957)
- (2) M.C. BLOOM - M. KRULFELD  
J. Electrochem. Soc. 104, 264 (1957)
- (3) M. WARZEE - Ph. BERGE - M. MAURICE - J. WATY  
C.R. Acad. Sc. Paris - t. 256, 5556 (1963)
- (4) M. WARZEE - J. HENNAUT - M. MAURICE - J. WATY - Ph. BERGE  
Eur 1735.f (1964)
- (5) M. WARZEE - M. MAURICE - C. SONNEN - J. WATY - Ph. BERGE  
Rev. Met. 61, 593 (1964)
- (6) M. WARZEE - J. HENNAUT - M. MAURICE - C. SONNEN - J. WATY  
Ph. BERGE  
J. Electrochem. Soc. 112, 670 (1965)
- (7) M. WARZEE - J. HENNAUT - M. MAURICE - Ph. BERGE  
Mém. Sci. Rev. Met., 62, 239 (1965)
- (8) L.S. BUCHOFF - N.M. INGBER - J.H. BRADY  
An. Chem. 27, 9, 1401 (1955)
- (9) M. DADIAN - S. TALBOT-BESNARD  
"Influence de la pureté du fer sur la diffusion de l'hydrogène  
cathodique"  
Communication aux Journées d'Automne de la Métallurgie Française  
Paris, octobre 1964
- (10) M. WARZEE - W.R. RUSTON - P. de DORLODOT - J. HENNAUT - Ph. BERGE  
Eur 2857.e



SCHEMA DE L'APPAREIL

FIG. 1

- |   |                                     |
|---|-------------------------------------|
| 1) échantillon                                | 11) chromatographe en phase gazeuse |
| 2) enceinte étanche                           | 12) gaz étalon                      |
| 3) bouchon de 1 <sup>o</sup> enceinte étanche | 13) argon pur                       |
| 4) thermomètre                                | 14) détendeur "haute pureté"        |
| 5) four électrique                            | 15) piège à Hg refroidi             |
| 6) robinet à 3 voies                          | 16) manomètre à mercure             |
| 7) rampe à vide                               | 17) sortie de gaz, compte bulles    |
| 8) jauge à vide                               | 18) rodage conique                  |
| 9) débitmètre                                 | 19) raccord verre-métal             |
| 10) pompe de circulation étanche              |                                     |

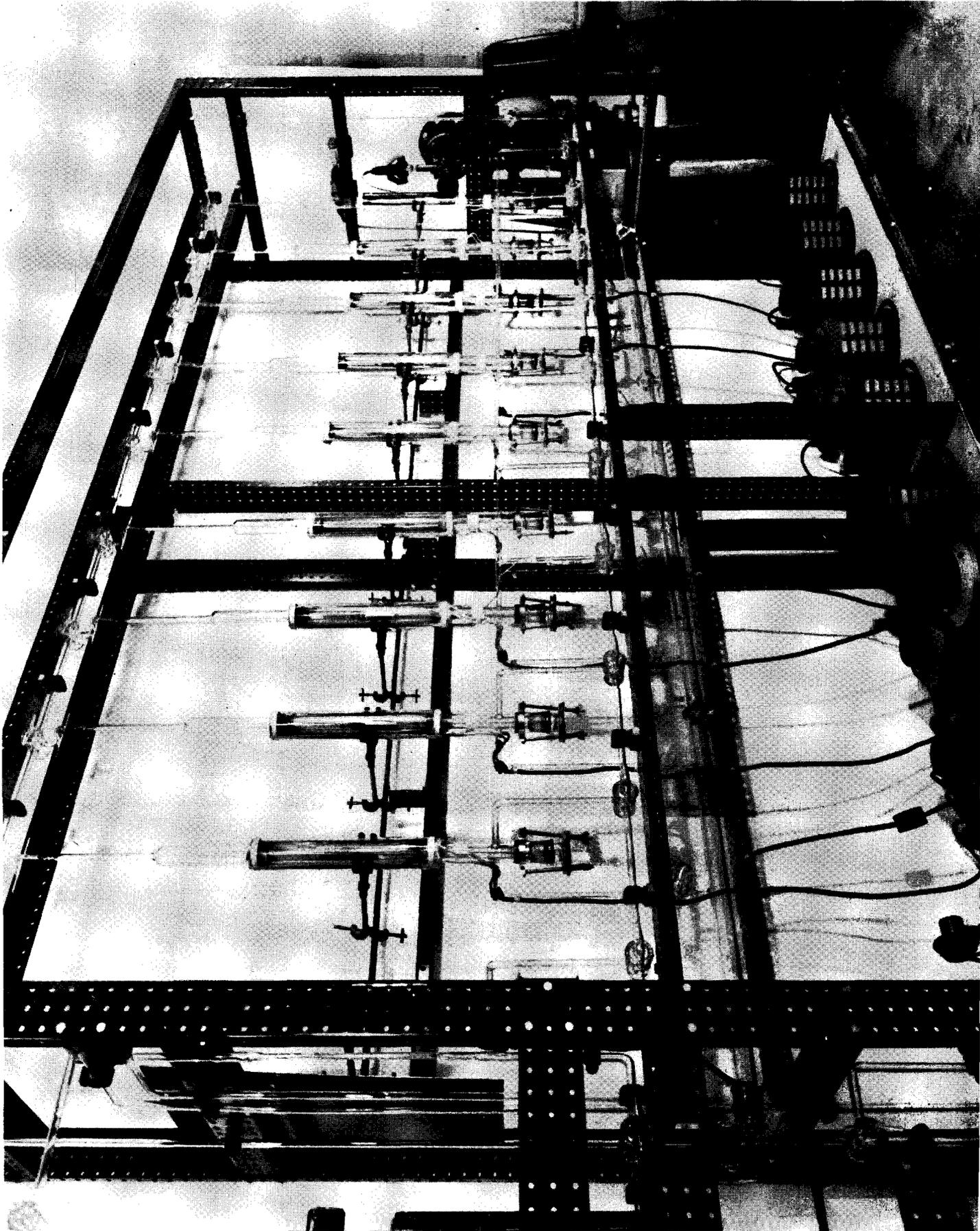
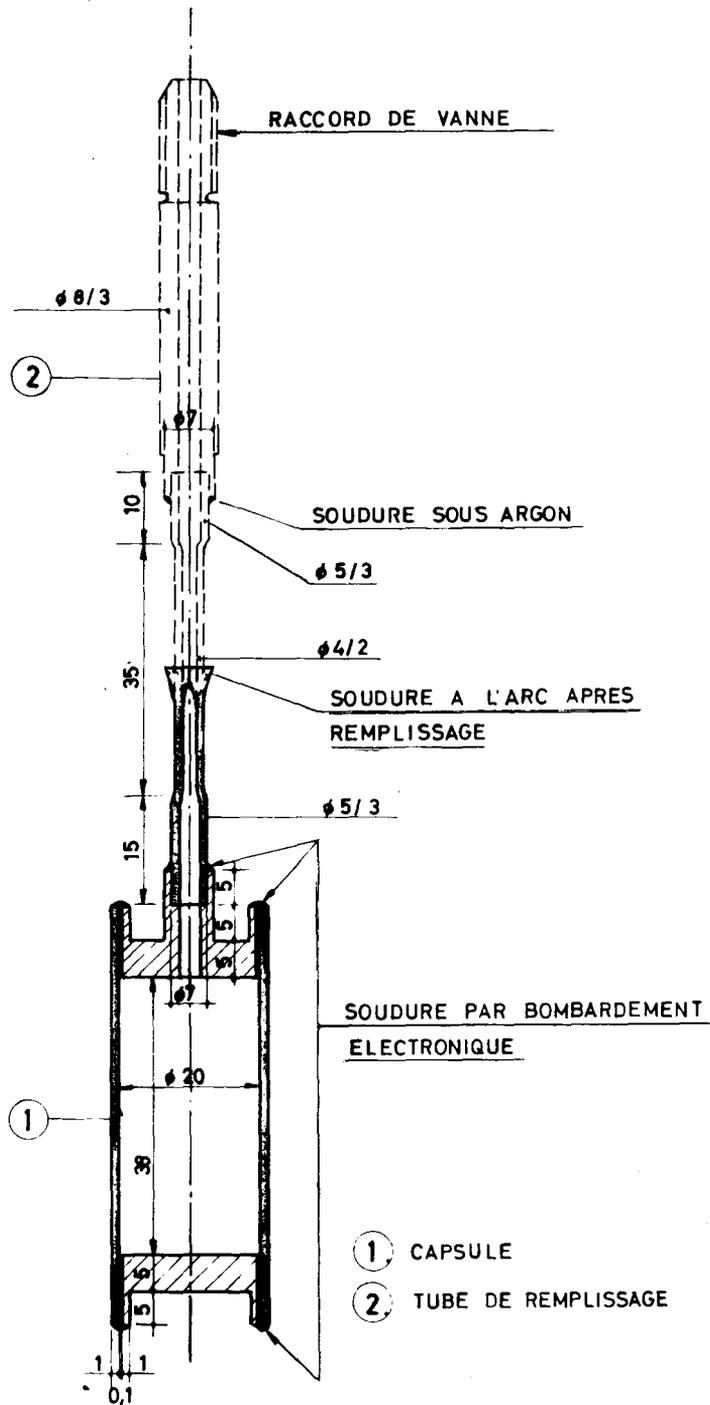
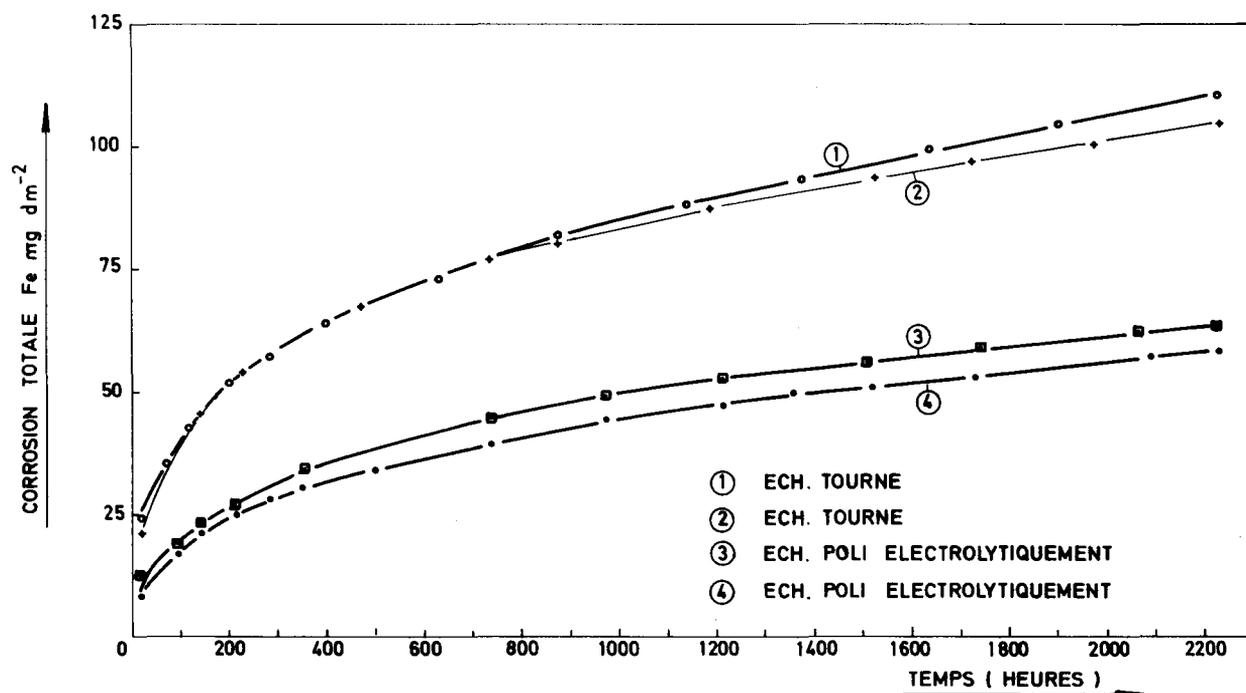


Fig. 2 - Photo de l'appareil



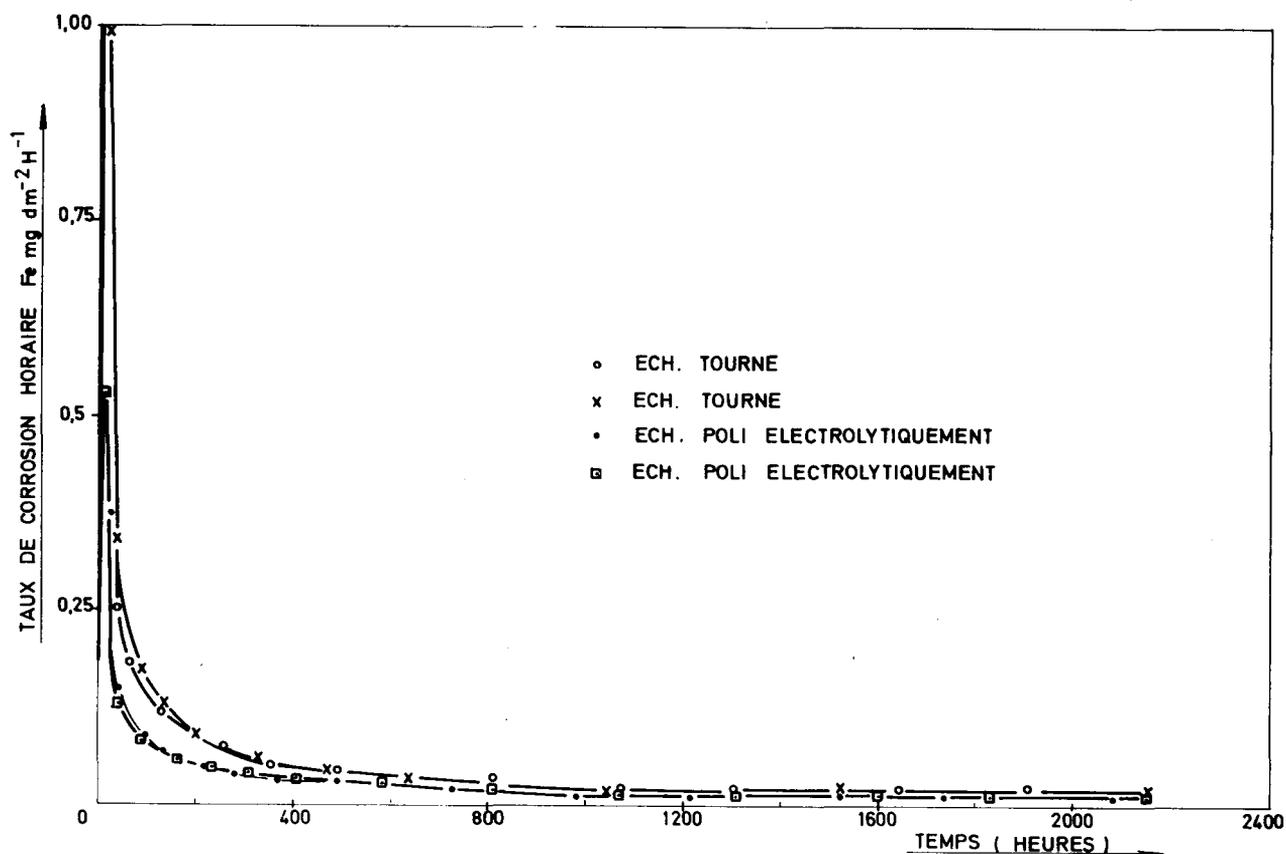
SCHEMA D'UN ECHANTILLON

FIG. 3



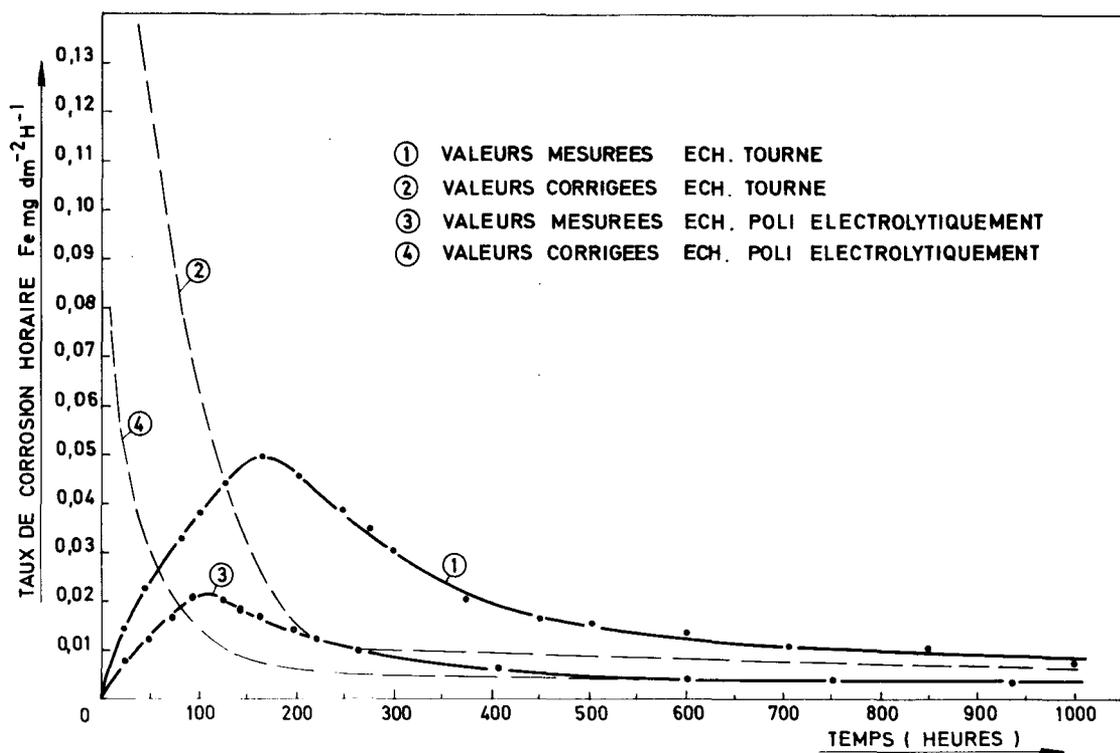
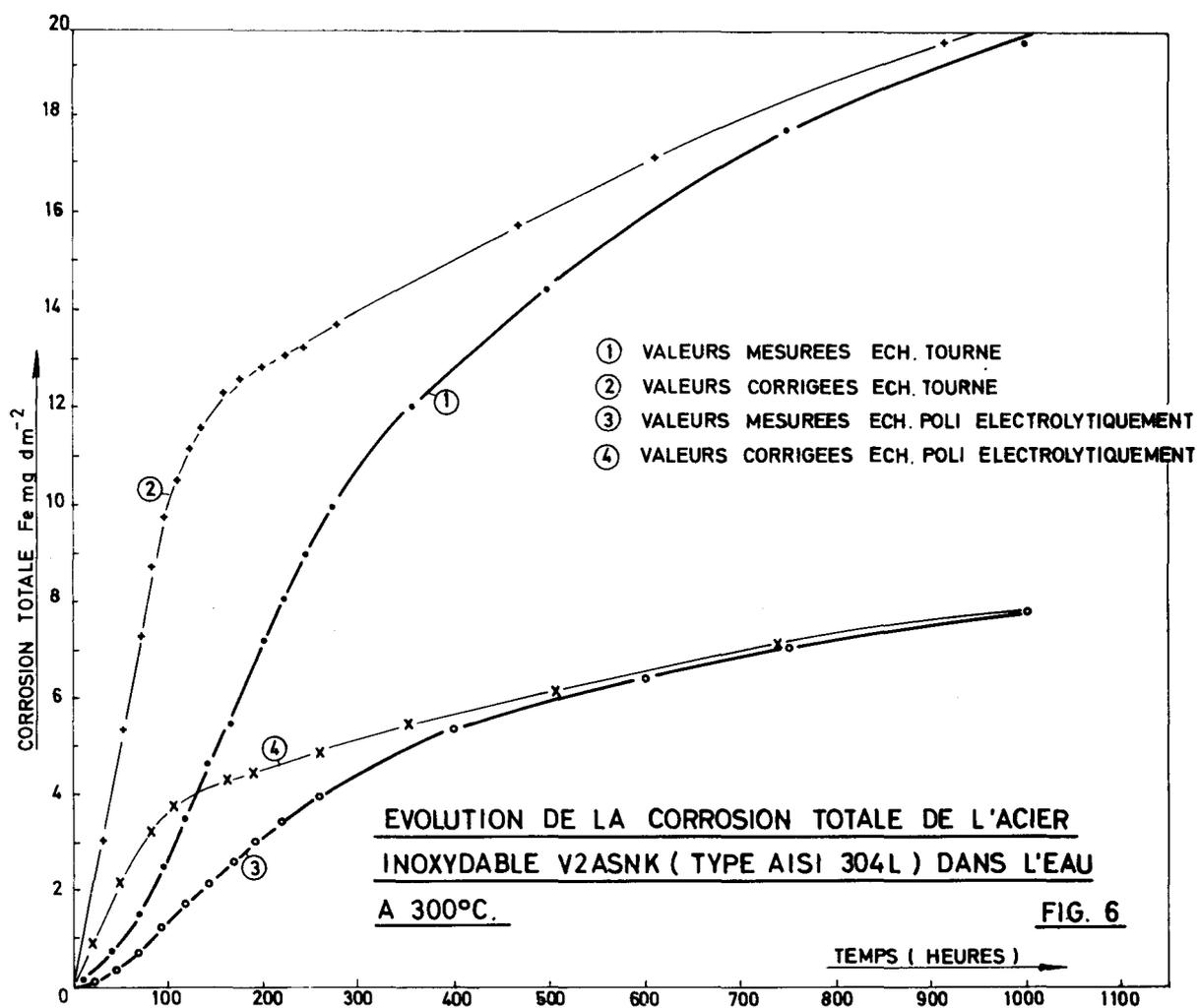
EVOLUTION DE LA CORROSION TOTALE DE L'ACIER POUR CHAUDIERES 1,2MD07  
 ( CREUSOT ) DANS L'EAU A 300°C.

FIG. 4

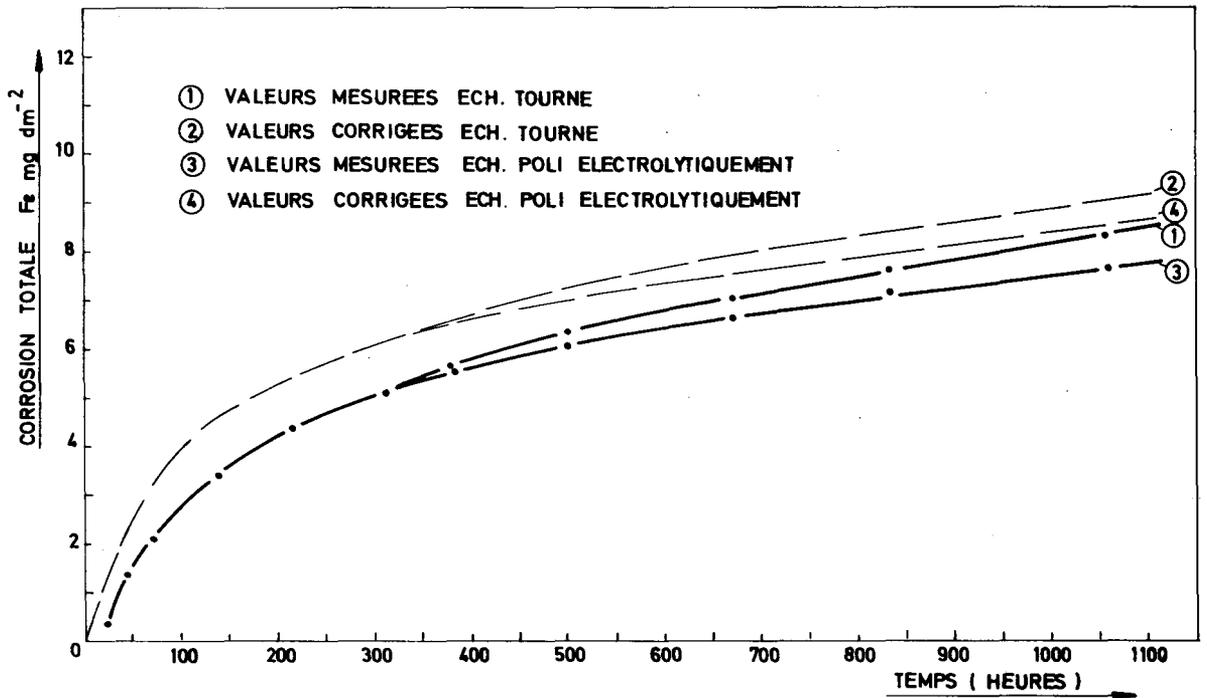


EVOLUTION DU TAUX DE CORROSION DE L'ACIER POUR CHAUDIERES 1,2MD07 ( CREUSOT )  
 DANS L'EAU A 300°C.

FIG. 5

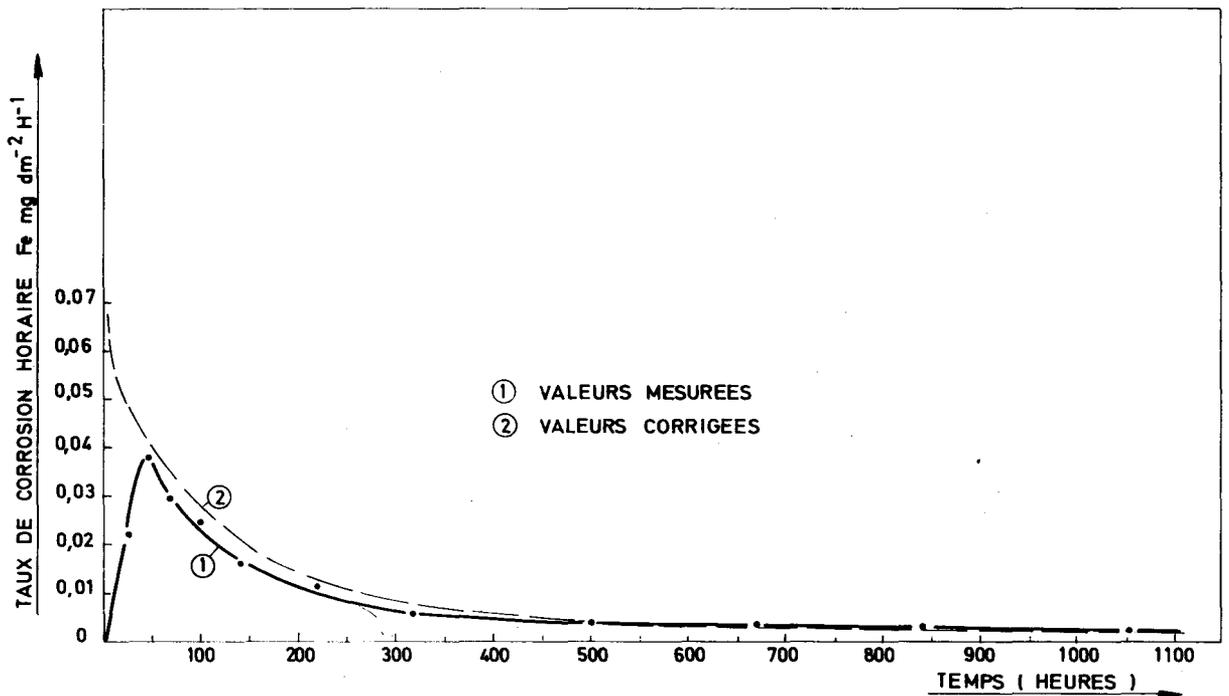


EVOLUTION DU TAUX DE CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE V2ASNK ( TYPE  
AISI 304L ) DANS L'EAU A 300°C.



EVOLUTION DE LA CORROSION TOTALE DE L'ACIER INOXYDABLE V2 ASNK (TYPE AISI 304L) DANS L'EAU A 350°C

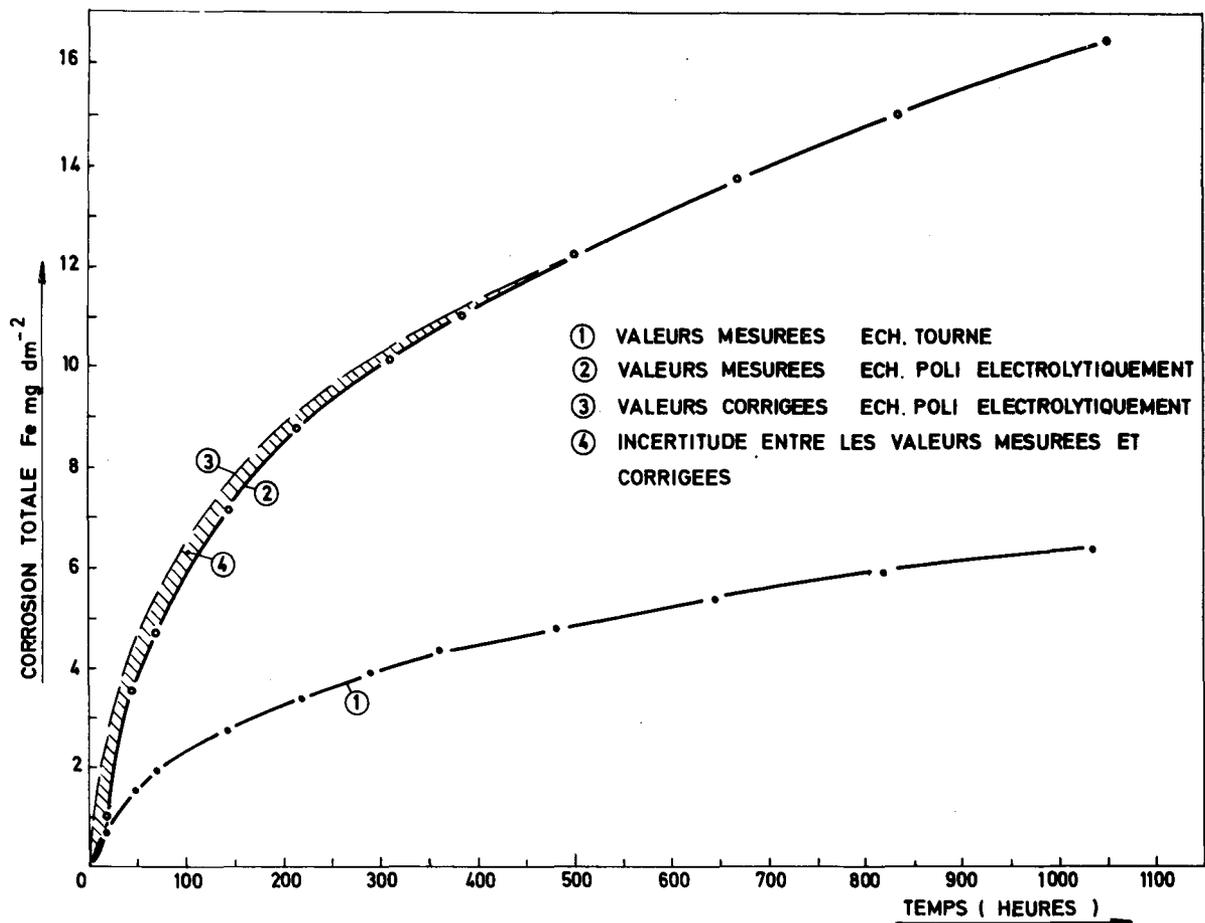
FIG. 8



N.B. - LES COURBES RELATIVES AUX ETATS DE SURFACE POLI ELECTROLYTIQUEMENT ET TOURNE SONT CONFONDUES A LA PRECISION DU GRAPHIQUE.

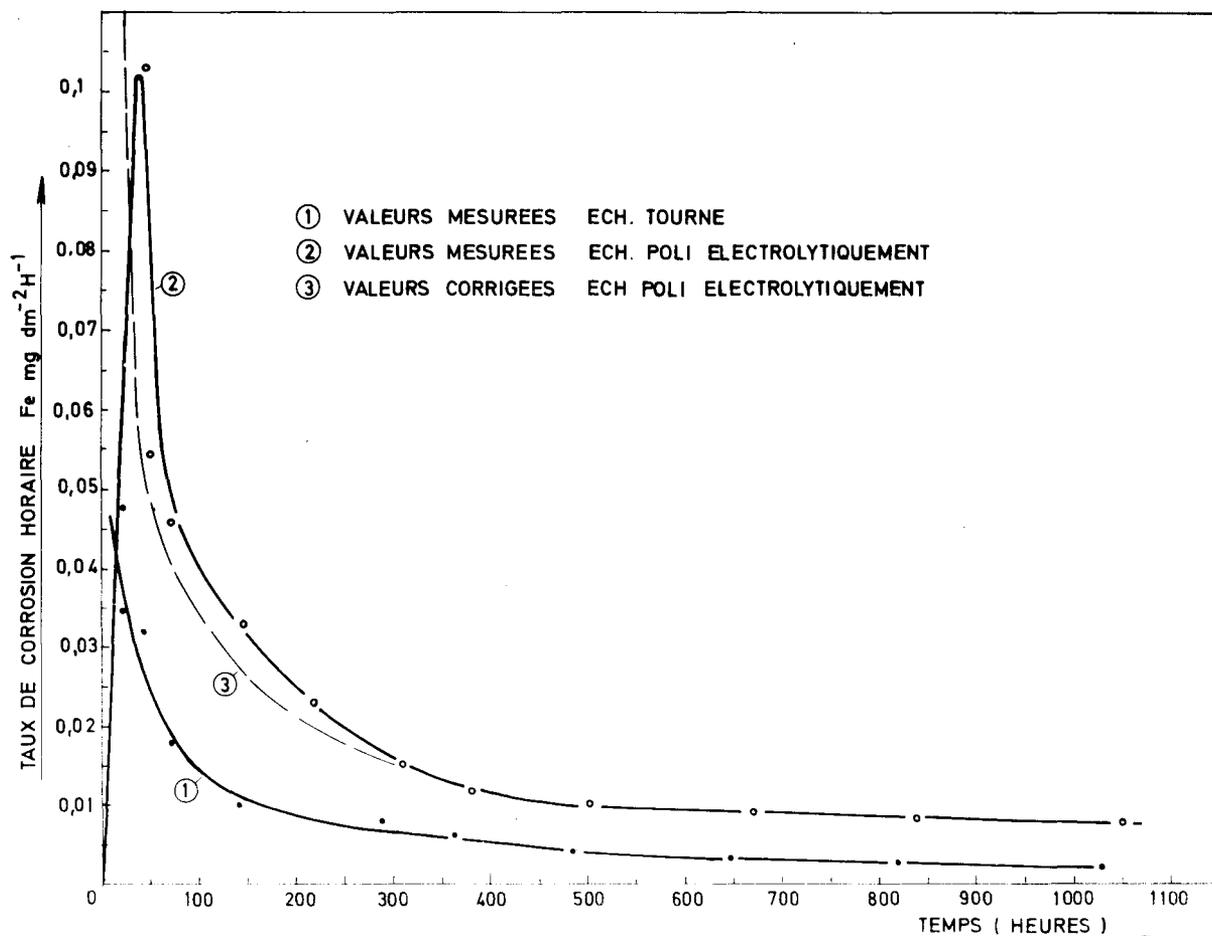
EVOLUTION DU TAUX DE CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE V2 ASNK (TYPE AISI 304L) DANS L'EAU A 300°C.

FIG. 9



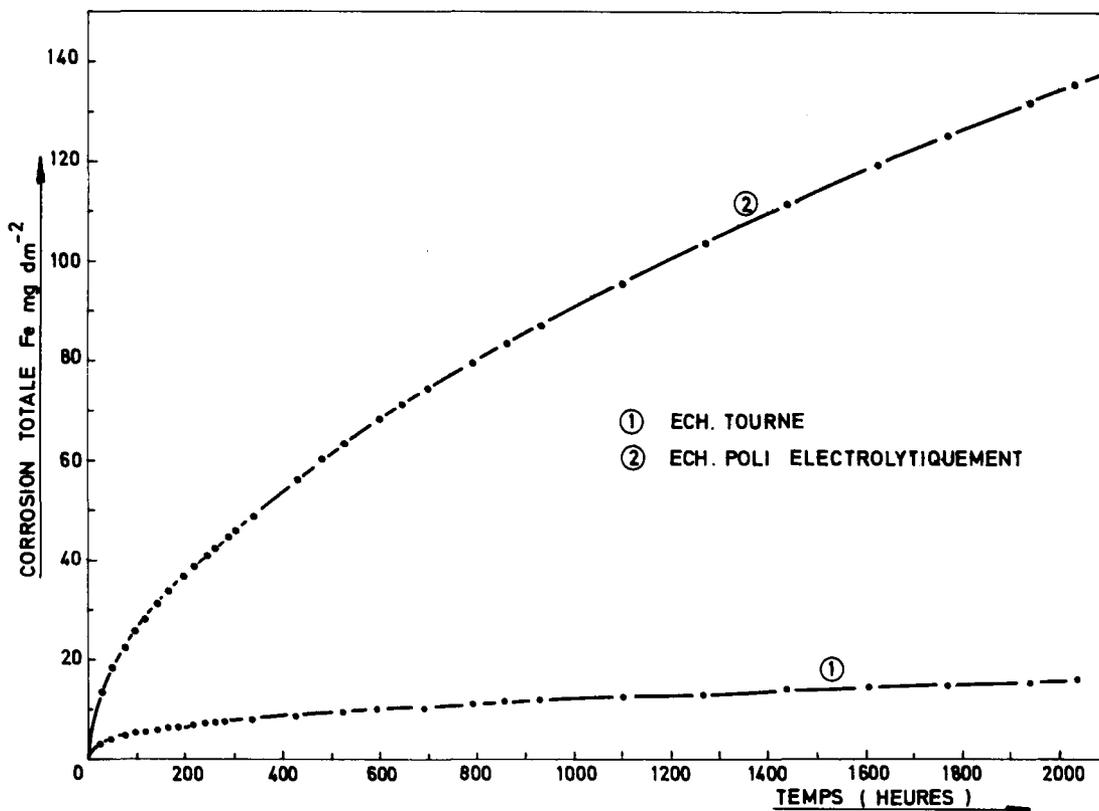
EVOLUTION DE LA CORROSION TOTALE DE L'ACIER INOXYDABLE V2 ASNK ( TYPE AISI 304L ) DANS LA VAPEUR A 400°C, 70 kg cm<sup>-2</sup>.

FIG. 10



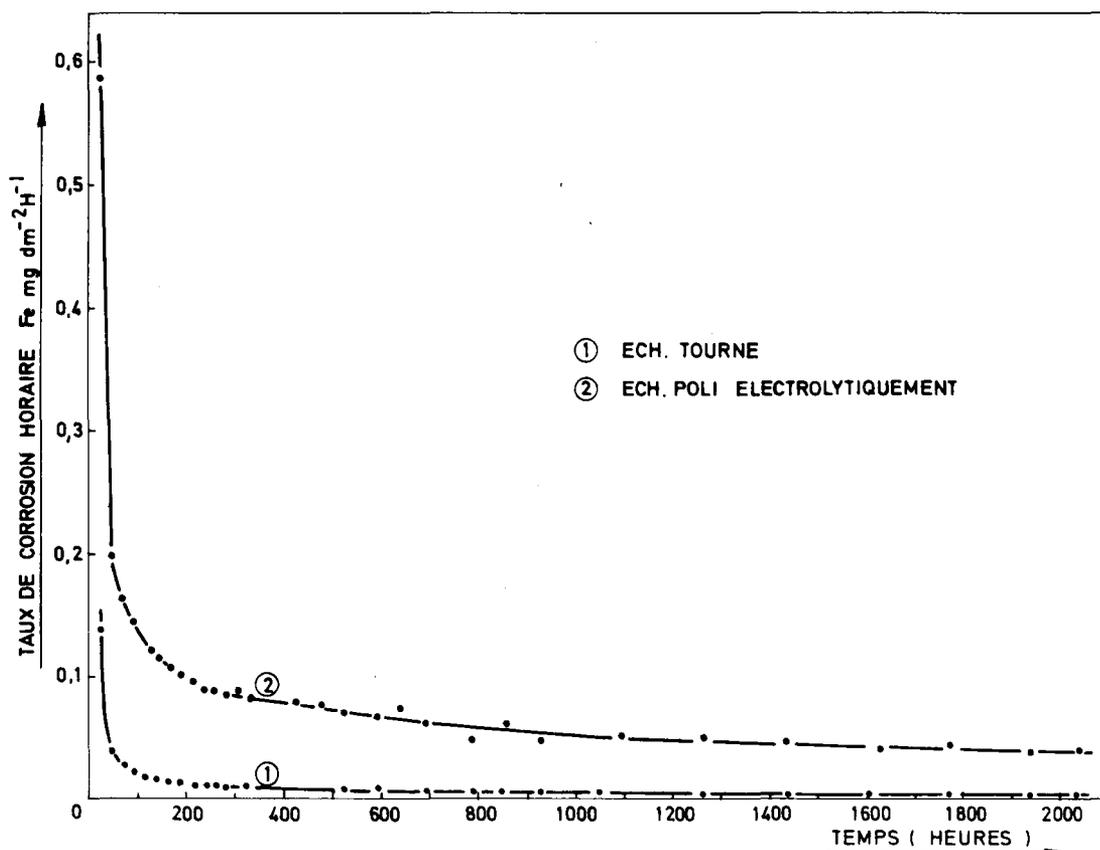
EVOLUTION DU TAUX DE CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE V2 ASNK ( TYPE AISI 304L ) DANS LA VAPEUR A 400°C, 70 kg cm<sup>-2</sup>

FIG. 11



EVOLUTION DE LA CORROSION TOTALE DE L'ACIER INOXYDABLE V2ASNK ( TYPE AISI 304 L ) DANS LA VAPEUR A 450°C, 70 kg cm<sup>-2</sup>

FIG. 12



EVOLUTION DU TAUX DE CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE V2 ASNK ( TYPE AISI 304 L ) DANS LA VAPEUR A 450°C, 70 kg cm<sup>-2</sup>

FIG. 13

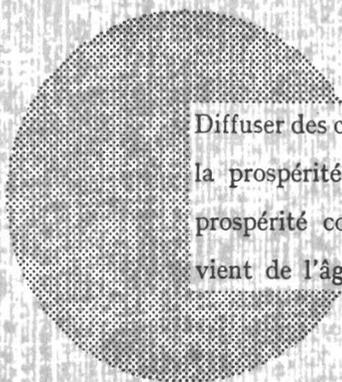
## AVIS AU LECTEUR

Tous les rapports Euratom sont signalés, au fur et à mesure de leur publication, dans le périodique mensuel **EURATOM INFORMATION**, édité par le Centre d'information et de documentation (CID). Pour souscrire un abonnement (1 an : FF 75, FB 750) ou recevoir un numéro spécimen, prière d'écrire à :

**Handelsblatt GmbH**  
**"Euratom Information"**  
**Postfach 1102**  
**D-4 Düsseldorf (Allemagne)**

ou à

**Office de vente des publications**  
**des Communautés européennes**  
**2, Place de Metz**  
**Luxembourg**



Diffuser des connaissances c'est distribuer de la prospérité — j'entends la prospérité collective et non la richesse individuelle — et cette prospérité contribue largement à la disparition du mal qui nous vient de l'âge des ténèbres.

**Alfred Nobel**

## BUREAUX DE VENTE

Tous les rapports Euratom sont vendus dans les bureaux suivants, aux prix indiqués au verso de la première page de couverture (lors de la commande, bien indiquer le numéro EUR et le titre du rapport, qui figurent sur la première page de couverture).

### OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

#### BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE  
40-42, rue de Louvain - Bruxelles  
BELGISCH STAATSBLAD  
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

#### LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
9, rue Goethe - Luxembourg

#### DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER  
Postfach - Köln 1

#### NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ  
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

#### FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE  
DES PUBLICATIONS DES  
COMMUNAUTES EUROPEENNES  
26, rue Desaix - Paris 15<sup>e</sup>

#### ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO  
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

#### UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE  
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.  
51-53, rue Belliard  
Bruxelles (Belgique)