

Comportement électrochimique d'alliages Cu-Ni-Cr microcristallins en milieu chlorure

M. ELBOUJDAÏNI, E. GHALI, R. ANGERS

Département de Mines et Métallurgie, Université Laval, Québec, Canada G1K 7P4

Received 11 January 1989; revised 10 November 1989

La résistance à la corrosion des alliages Cu-Ni-Cr en milieu de NaCl dépend de leur taux de solidification, du rapport Ni/Cr et de la quantité de Cr. La solidification rapide ($\sim 10^5 \text{ K s}^{-1}$) améliore considérablement la résistance à la corrosion de ces alliages. Cette amélioration est attribuable à leur homogénéité chimique et à la nature de la couche superficielle d'hydroxyde de chrome. La grande stabilité de cette couche passive, qui recouvre les rubans solidifiés rapidement, permet d'atteindre une diminution de 80% de la vitesse de corrosion comparativement à des lingots solidifiés lentement ($\sim 100 \text{ K s}^{-1}$).

The corrosion resistance of Cu-Ni-Cr alloys in a NaCl environment depends on their solidification rate, the Ni/Cr ratio and the Cr content. Rapid solidification ($\sim 10^5 \text{ K s}^{-1}$) considerably improves the corrosion resistance of Cu-Ni-Cr alloys. This improvement is attributed to the chemical homogeneity and the nature of the chrome hydroxide layer. The stability of this passive layer for rapidly solidified ribbons results in an 80% drop in the corrosion rate compared to ingots conventionally solidified ($\sim 100 \text{ K s}^{-1}$).

1. Introduction

Les alliages microcristallins sont produits par densification de poudres solidifiées rapidement et leurs applications se retrouvent surtout dans le domaine de l'aéronautique (superalliages). Plusieurs études montrent toutefois que la solidification rapide permet aussi d'améliorer les propriétés des alliages d'aluminium, de titane et de certains aciers tels que les aciers inoxydables ou les aciers rapides [1-4]. L'aspect métallurgique des structures de ces alliages microcristallins (affinement des grains, extension des limites de solubilité et obtention de phases métastables) a servi de motif à ces recherches.

Les études que nous avons effectuées au cours du présent travail, ont pour objet d'évaluer le comportement électrochimique et la résistance à la corrosion de divers alliages Cu-Ni-Cr solidifiés soit rapidement (microcristallins $\sim 10^6 \text{ K s}^{-1}$) ou soit de façon conventionnelle ($\sim 100 \text{ K s}^{-1}$). Le comportement électrochimique de ces alliages a été déterminé en fonction de certaines propriétés électrochimiques comme le potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion et les caractéristiques de passivation.

2. Techniques expérimentales

De petits lingots d'alliages Cu-Ni-Cr de diverses compositions (20-30% poids Ni et 1-6% Cr) ont été initialement préparés dans un four à induction sous atmosphère d'argon. Des échantillons ont été prélevés directement de ces lingots solidifiés conventionnellement pour des mesures ultérieures alors que le reste de

lingots a été utilisé pour la fabrication de rubans solidifiés rapidement. Ces rubans solidifiés rapidement ont été produits sous atmosphère d'hélium en éjectant les alliages liquides sur un tambour rotatif en cuivre ("melt spinning") tournant à 2130 rpm. Les rubans obtenus avaient une largeur de 3 mm et une épaisseur de 0.06 mm. Le taux de solidification a été estimé à 10^5 K s^{-1} .

Des essais de polarisation potentiodynamique ont été réalisés en utilisant les lingots de départ et les rubans solidifiés rapidement. Les échantillons prélevés des lingots de départ ont d'abord été polis mécaniquement au papier émeri 600, puis à l'alumine $0.3 \mu\text{m}$, et ensuite nettoyés à l'eau désionisée et, enfin, dans un bain d'alcool trichloroéthylène soumis aux ultrasons. Les rubans ont été nettoyés dans un bain d'alcool sous ultrasons puis lavés à l'eau désionisée.

Les essais de polarisation potentiodynamique sont menés à la température ambiante dans une solution aqueuse de 3% NaCl, pH 5.5 ± 0.5 à une vitesse de balayage de potentiel égale à 16.7 mV min^{-1} . L'électrode auxiliaire est un graphite et l'électrode de référence est une électrode au calomel (KCl saturé). Toutes les expériences sont réalisées avec un potentiostat PAR, modèle 276. Avant d'effectuer les essais, l'électrolyte est désoxygéné par barbotage d'argon pur durant au moins une heure. Ce dégazage est maintenu durant toute la durée de l'expérience. De plus, la solution est agitée à l'aide d'un barreau magnétique durant tout l'essai. L'écart moyen entre les résultats ne dépasse pas 10%.

L'étude de la morphologie des surfaces des électrodes après les essais de polarisation a été effectuée

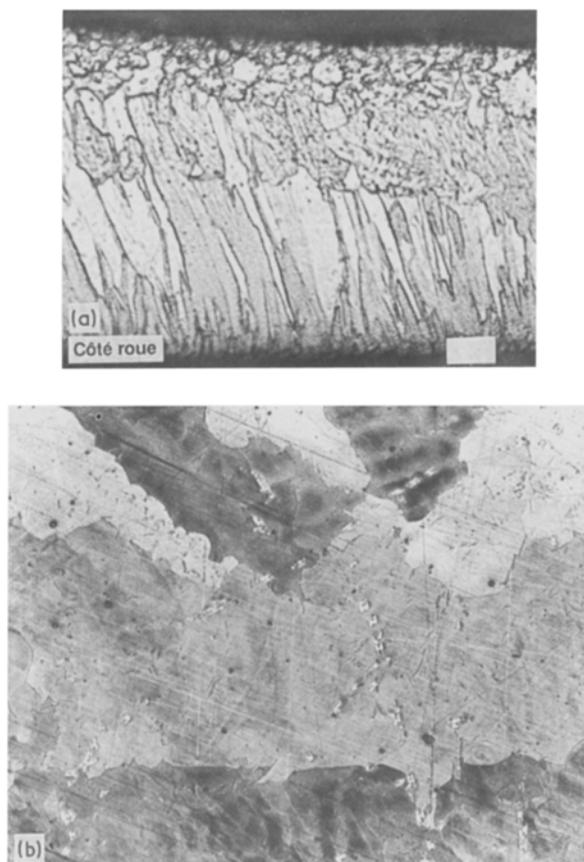


Fig. 1. Micrographies optiques: (a) ruban solidifié rapidement; (b) lingot de départ (barre = 100 μm).

par microscopie électronique à balayage et par micro-analyse par dispersion de rayons-X (EDS).

3. Résultats et discussions

La Fig. 1 illustre la microstructure de lingots de départ et celle des rubans solidifiés rapidement. On peut noter l'affinement considérable de la microstructure causé par la solidification rapide. Les Figs 2 et 3 regroupent une série de courbes potentiodynamiques obtenues avec des rubans et des lingots de diverses compositions. L'allure des courbes de la Fig. 2 ne révèle aucune différence significative entre les rubans de diverses compositions. Quant aux courbes de la Fig. 3, elles ont une allure générale similaire à celles de la Fig. 2, mais elles montrent que les potentiels de corrosion des lingots varient de façon substantielle en fonction de la composition. En particulier, les lingots de composition Cu-30Ni-3Cr révèlent de façon très évidente l'existence d'un palier de passivation relativement bien défini. Malgré un courant faible dans le domaine de passivation comparativement aux autres nuances, il demeure que cette composition offre une région active très étendue et un courant critique moyen de passivation 4 fois plus élevé par rapport à d'autres compositions (Fig. 3). En résumé, l'aptitude à la passivation des lingots est relativement très faible.

Les courbes cathodiques ont des pentes de Tafel qui

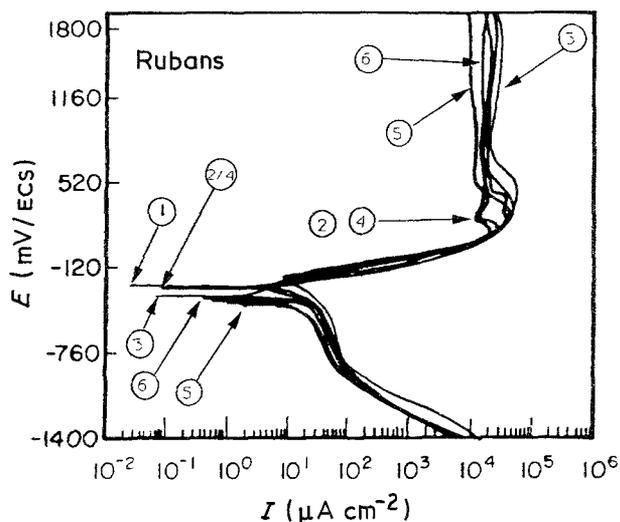


Fig. 2. Influence du rapport Ni/Cr sur les courbes de polarisation à température ambiante des rubans solidifiés rapidement dans une solution 3% NaCl pH 5.5, avec $dE/dt \sim 17 \text{ mV min}^{-1}$. (1): 20Ni-1Cr; (2): 20Ni-3Cr; (3): 20Ni-6Cr; (4): 30Ni-1Cr; (5): 30Ni-3Cr; (6): 30Ni-6Cr.

varient entre 180 et 400 $\text{mV}(\text{décade})^{-1}$ pour les rubans (Fig. 2) et entre 200 et 450 $\text{mV}(\text{décade})^{-1}$ pour les lingots (Fig. 3). Les pentes de Tafel anodiques varient entre 80 et 170 $\text{mV}(\text{décade})^{-1}$ pour les rubans alors qu'elles sont entre 80 et 280 $\text{mV}(\text{décade})^{-1}$ pour les lingots. Les plus faibles pentes de Tafel anodiques sont atteintes avec les compositions Cu-20Ni-1Cr pour les rubans et Cu-30Ni-1Cr pour les lingots. Les pentes élevées sont enregistrées avec Cu-30Ni-1Cr (170 $\text{mV}(\text{décade})^{-1}$) pour les rubans et avec Cu-20Ni-6Cr (285 $\text{mV}(\text{décade})^{-1}$) pour les lingots. De façon générale, les pentes de Tafel anodiques sont plus faibles pour les rubans.

Dans le but d'obtenir une meilleure évaluation du comportement électrochimique des rubans obtenus par solidification rapide et des lingots coulés de façon conventionnelle, les Figs 4 à 8 illustrent une série d'histogrammes décrivant chacun l'évolution d'un

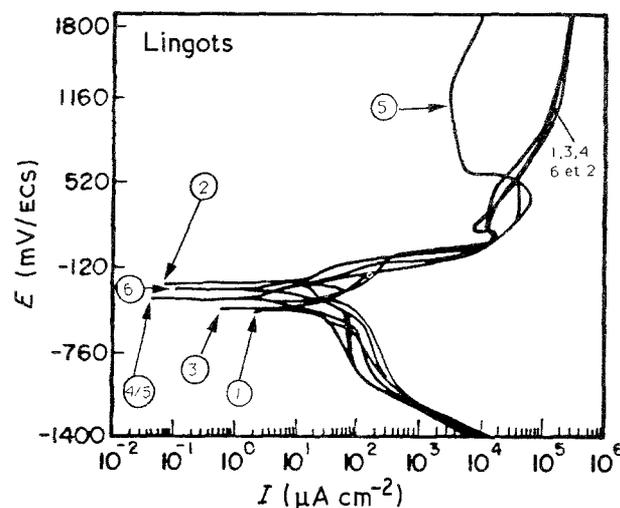


Fig. 3. Essais pour les lingots solidifiés lentement ($\sim 100^\circ \text{C s}^{-1}$). Mêmes conditions que pour la Fig. 2. Les numéros de (1) jusqu'à (6) ont la même signification que ceux de la Fig. 2.

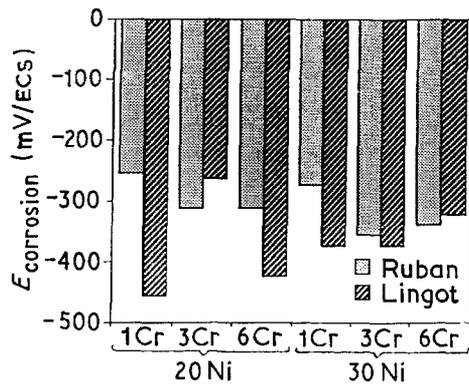


Fig. 4. Histogramme des potentiels de corrosion à courant nul obtenu à partir des courbes potentiocinétiques.

paramètre électrochimique par rapport à la composition en Ni-Cr. Sur la Fig. 4, les potentiels de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation potentiocinétiques révèlent des différences substantielles entre les lingots et les rubans de diverses compositions. Pour quatre alliages, les rubans sont plus nobles que les lingots de même composition. Il est aussi utile de noter l'influence de la concentration du % Cr sur le potentiel de corrosion. Celui-ci est généralement décalé vers des valeurs positives ou négatives en fonction de l'augmentation du contenu en chrome, du rapport Ni/Cr et aussi de la méthode de préparation de l'alliage.

La Fig. 5 présente le domaine des potentiels actifs ($\Delta E_{\text{actif}} = E_{\text{corr}(i=0)} - E_{\text{critique}}$). De façon générale, l'étendue du domaine de corrosion uniforme (domaine actif) est plus importante lorsque le contenu en chrome est plus élevé que 1%, à l'exception du lingot 20Ni-3Cr. La croissance du domaine de corrosion avec le contenu en chrome est généralement marquée pour les rubans 20Ni-Cr. Il est également constaté qu'un maximum, i.e. un domaine actif plus élevé est obtenu avec l'alliage 30Ni-3Cr, aussi bien pour les rubans que pour les lingots. Ce maximum dépend probablement du rapport Ni/Cr. Il est aussi constaté que les lingots exhibent une zone active plus faible que les rubans aux compositions 20Ni-3 et 6Cr. Le phénomène s'inverse en faveur des rubans pour la tranche de

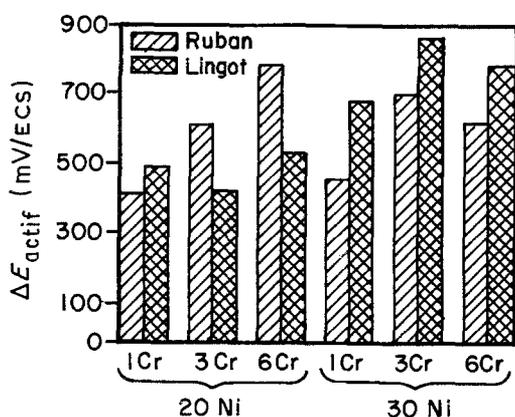


Fig. 5. Histogramme de l'étendue du domaine actif obtenu à partir des courbes potentiocinétiques.

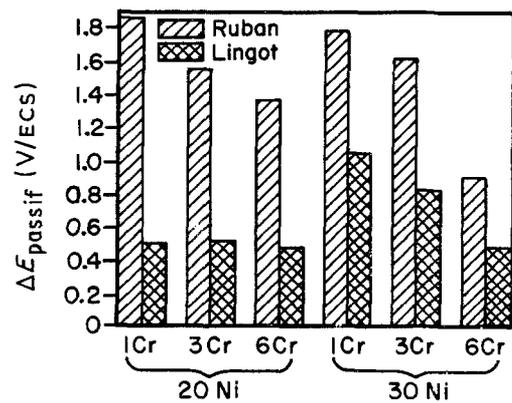


Fig. 6. Histogramme de l'étendue du domaine passif.

compositions à 30Ni (Fig. 5). Il ressort donc de ces résultats l'existence probable d'un rapport Ni/Cr favorable à l'amélioration de la résistance à la corrosion. Une tentative d'identification de la composition Ni-Cr des rubans ou des lingots qui présente le meilleur comportement vis-à-vis de la solution corrosive sera présentée subséquentment.

La Fig. 6 montre que l'étendue du palier de passivation est largement plus grande pour les rubans que pour les lingots de même composition. Il est nécessaire de souligner que le palier de passivation des rubans est obtenu à 10 mA cm^{-2} et qu'aucun potentiel de piqûres (ou de rupture) n'a été décelé jusqu'à $+2.0 \text{ volts/ECS}$ (Fig. 2). Pour les lingots, aucune passivation évidente n'a été distinguée, à part un léger pic vers de faibles valeurs de courant suivi rapidement d'une augmentation progressive vers les valeurs élevées. Pour les lingots, cependant, un palier de potentiel entre 10 et 15 mA cm^{-2} a été considéré afin de permettre une comparaison relative avec les rubans. Il est utile de noter que pour la composition 30Ni-3Cr, la passivation est apparue avec un domaine actif plus large et un courant critique très élevé.

La Fig. 6 montre une relation entre l'étendue du domaine passif et le contenu en Cr. Dans la série 20Ni-Cr, les lingots demeurent insensibles à l'augmentation du % Cr, alors que les rubans subissent une diminution importante de l'étendue du domaine passif lorsque leur teneur en Cr augmente. Dans la série 30Ni-Cr, les rubans montrent la même tendance que dans la série 20Ni-Cr.

Ces résultats font ressortir pour une série donnée, l'effet favorable d'un rapport Ni/Cr élevé dans les rubans, i.e. une diminution du courant de passivation et un élargissement du domaine de passivation (Fig. 6). En général, le comportement des rubans est meilleur comparativement aux lingots, notamment en ce qui concerne la vitesse de corrosion (pénétration de la corrosion en mm/an) mesurée selon la méthode de Tafel (Fig. 7). La vitesse de corrosion des rubans est à peu près constante quelle que soit la composition dans la tranche 20Ni-Cr. Cependant, pour les lingots, la vitesse de corrosion est plus élevée et sensible à la quantité de chrome, diminuant ainsi avec la proportion de cet élément. Dans la série 30Ni-Cr, les rubans montrent une nette diminution de la vitesse de

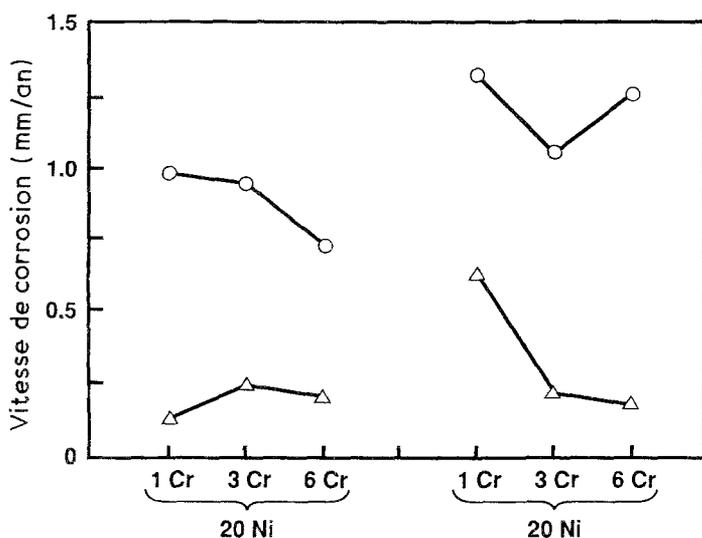


Fig. 7. Évolution de la vitesse de corrosion en fonction de rapport Ni/Cr. ○ Lingot, △ Ruban.

corrosion avec l'augmentation du % Cr. Le même phénomène est constaté pour les lingots, sauf qu'à 6% Cr une augmentation de la vitesse de corrosion s'est manifestée (Fig. 7).

Dans le but d'effectuer une meilleure évaluation de cette différence très importante de vitesse de corrosion entre les rubans solidifiés rapidement et les lingots conventionnels, la Fig. 8 regroupe des histogrammes correspondant aux rapports des vitesses de corrosion suivants:

$$\frac{\text{mm/an}_{(\text{ruban})} - \text{mm/an}_{(\text{lingot})}}{\text{mm/an}_{(\text{lingot})}} \times 100$$

Ces histogrammes révèlent une résistance à la corrosion de 50 à 85% plus élevée pour les rubans solidifiés rapidement par rapport aux alliages de même composition solidifiés lentement de façon conventionnelle. Les vitesses de corrosion varient approximativement entre 0.15 et 0.6 mm/an pour les rubans et entre 0.75 et 1.3 mm/an pour les lingots. Ces résultats indiquent clairement la stabilité de la couche d'hydroxyde à la surface des rubans et leur bonne résistance à la corrosion (Fig. 7) ainsi que l'aptitude supérieure des rubans à la passivation (Fig. 6).

Une augmentation du rapport Ni/Cr ou du contenu en Cr entraîne un accroissement substantiel de la résistance à la corrosion de ces différents alliages, en particulier pour les rubans. Cette résistance accrue des rubans comparativement aux lingots est très probablement attribuable à la nature protectrice de l'hydroxyde de chrome constituant la couche passive. La diminution de la corrosion la plus remarquable est observée en présence d'un taux élevé de Cr. Au-dessus d'une certaine quantité de chrome, l'alliage solidifié rapidement devient relativement immunisé contre la corrosion. Ces résultats concordent avec les travaux de Hashimoto *et al.* [5-6].

Les potentiels d'abandon d'un ruban et d'un lingot de même composition (Cu-20Ni-3Cr) sont consignés à la Fig. 9. Une chute substantielle du potentiel vers des valeurs cathodiques est enregistrée pour le lingot alors qu'une tendance à l'anoblissement du potentiel est constaté pour le ruban après quelques minutes d'immersion. Ces résultats illustrent l'influence de la solidification rapide sur le potentiel de corrosion, celui-ci étant largement déplacé vers des valeurs nobles pour les rubans solidifiés rapidement comparativement au potentiel enregistré pour les lingots

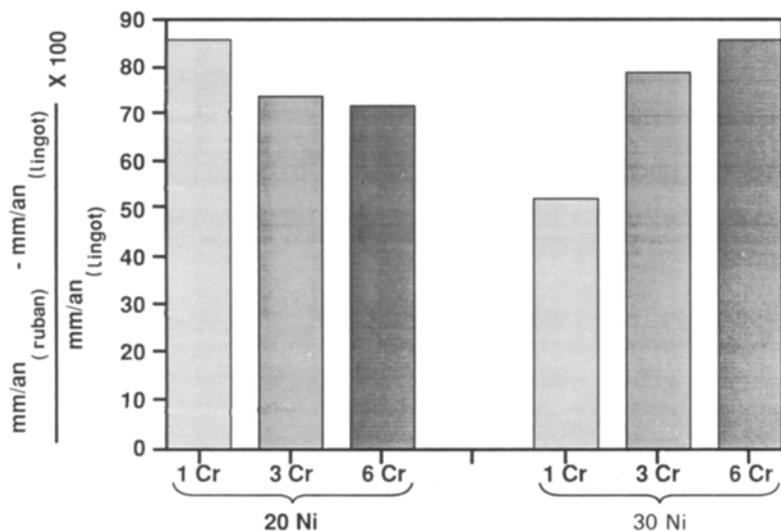


Fig. 8. Histogramme du rapport des vitesses de corrosion rubans/lingots obtenues par la méthode de Tafel.

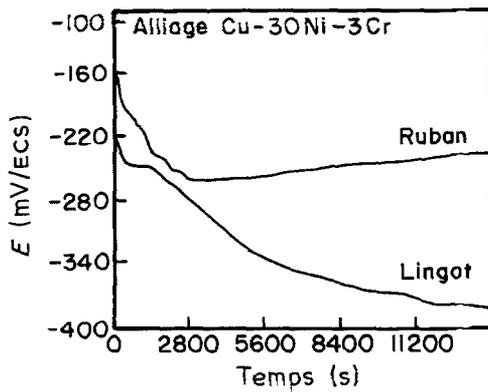


Fig. 9. Évolution du potentiel à l'abandon.

refroidis conventionnellement. Les rubans développent rapidement une couche protectrice sur la surface, alors que les lingots subissent une attaque continue de la corrosion. Après 4 h d'immersion, l'écart entre le ruban et le lingot est de 160 mV.

Un essai potentiostatique a été effectué avec un ruban et un lingot de même composition (Cu-20Ni-6Cr). Le potentiel imposé durant 15 min était de 100 mV/ECS (Fig. 10). Un courant anodique plus élevé est observé pour le lingot que pour le ruban. Une évolution importante est également observée pour le courant anodique du lingot durant les premières

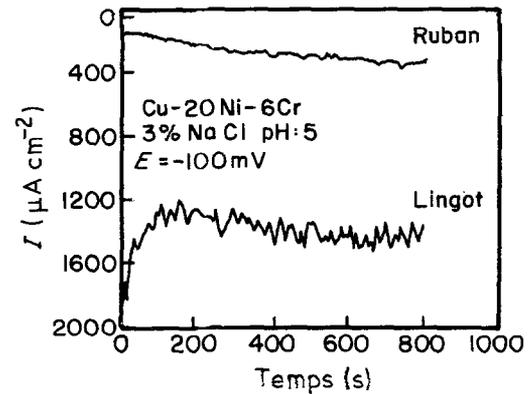
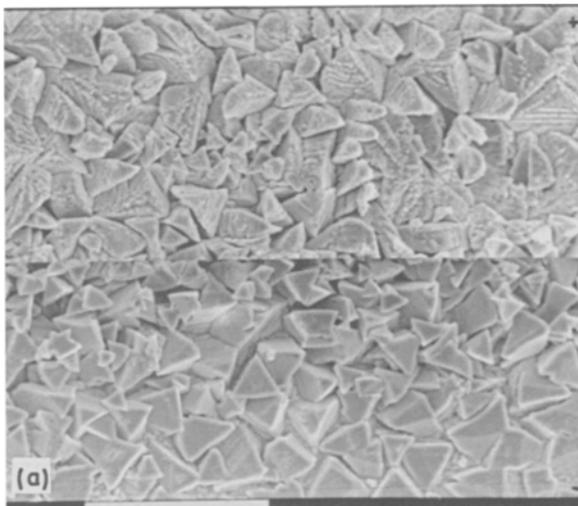


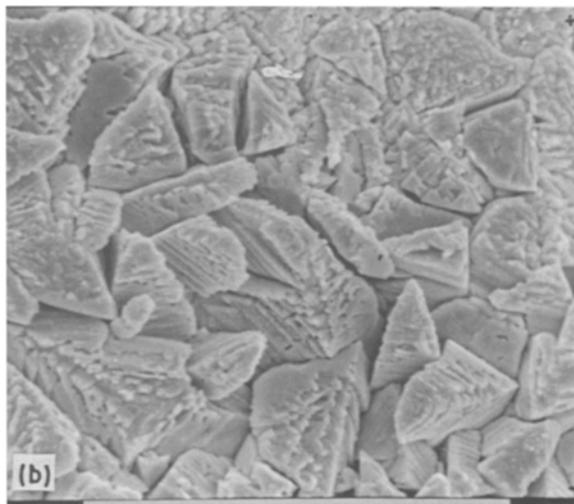
Fig. 10. Évolution du courant de corrosion.

secondes de l'immersion alors que le courant passe de 2 mA au début de l'essai pour se stabiliser à 1.3 mA cm⁻² après 15 min. Pour le ruban, de faibles courants anodiques ont été enregistrés de l'ordre de 0.3 mA cm⁻² durant tout l'essai. Comparativement au lingot, le ruban est donc caractérisé par un courant 4 fois plus faible.

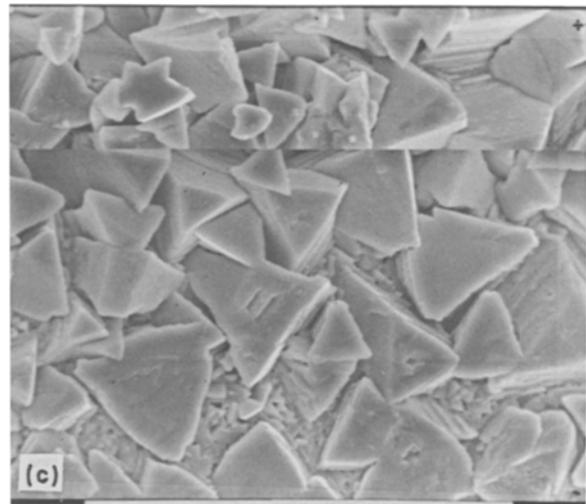
Des analyses de surface au microscope électronique à balayage sur des échantillons de composition Cu-30Ni-3Cr après polarisation potentiodynamique entre -1400 et +1500 mV/ECS, ont permis de clarifier le comportement à la corrosion des rubans et des



(a)



(b)



(c)

Fig. 11. Micrographies d'un ruban Cu-30Ni-3Cr après un essai potentiodynamique entre -1400 et 1500 mV/ECS dans une solution 3% NaCl pH 5.5 et avec $dE/dt \sim 17 \text{ mV min}^{-1}$. (MEB): (a) vue générale de la microstructure de la spinelle NiCr_2O_4 ; (b) région périphérique du ruban; (c) région centrale du ruban. (Barres = 100 μm).

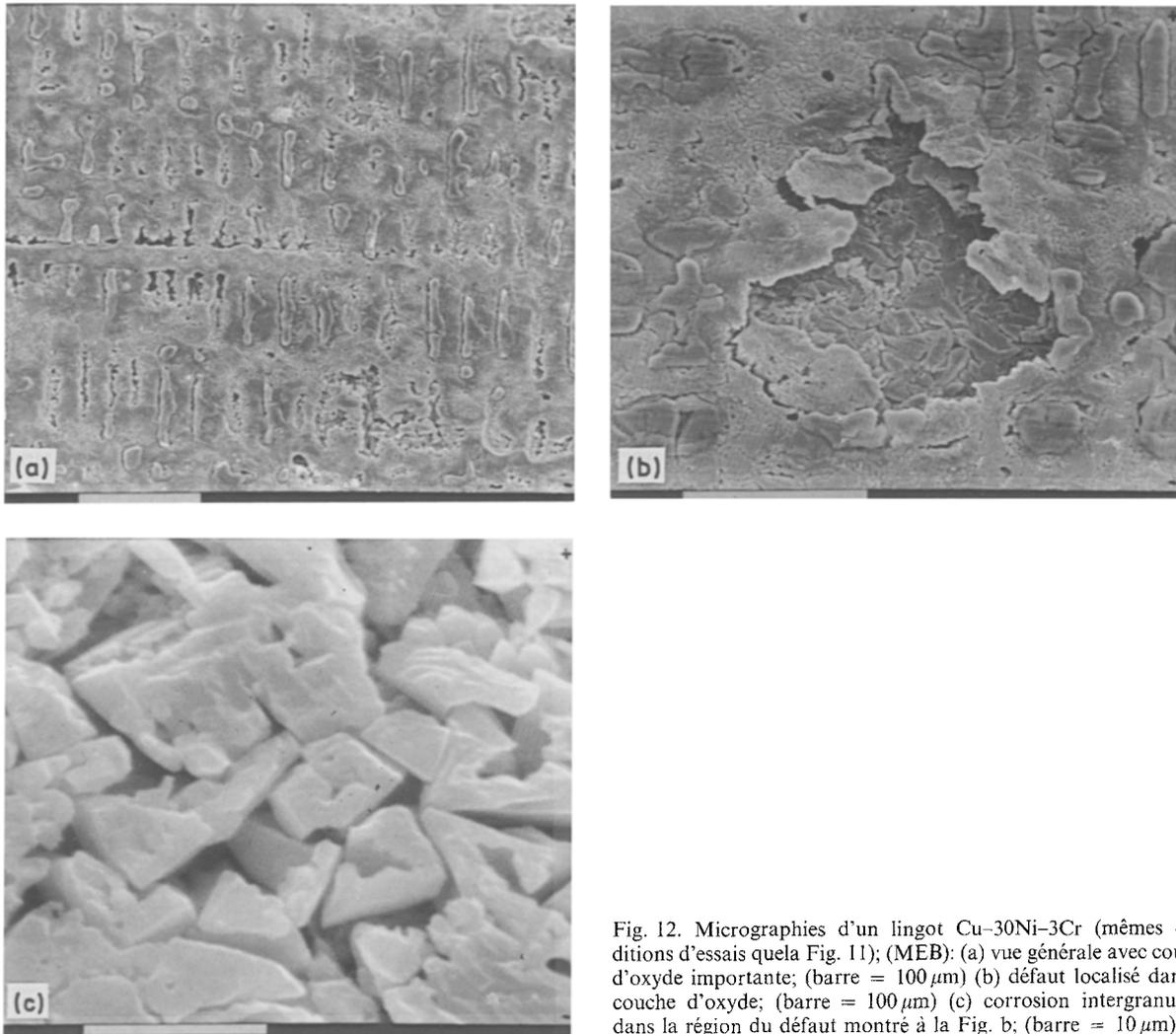


Fig. 12. Micrographies d'un lingot Cu-30Ni-3Cr (mêmes conditions d'essais quela Fig. 11); (MEB): (a) vue générale avec couche d'oxyde importante; (barre = 100 μ m) (b) défaut localisé dans la couche d'oxyde; (barre = 100 μ m) (c) corrosion intergranulaire dans la région du défaut montré à la Fig. b; (barre = 10 μ m).

lingots. Pour les rubans (Fig. 11), l'attaque s'est avérée extrêmement difficile. Les observations ont montré des grains exempts de microségrégation et de précipités, une parfaite cohésion et l'absence d'une attaque intergranulaire importante. À fort grossissement, les facettes de grains dévoilent une dissolution lamellaire plus ou moins profonde (Fig. 11c), qui est probablement due à la corrosion et la dissolution des éléments anodiques du grain. À la surface du ruban qui était en contact avec le tambour rotatif lors de la solidification rapide, les grains sont plus petits qu'au centre.

Pour un lingot Cu-30Ni-3Cr solidifié conventionnellement, l'analyse de la surface révèle une morpho-

logie totalement différente. Une épaisse couche d'oxyde parsemée d'ilots d'origine dendritique a ainsi été observée (Fig. 12). L'examen microscopique révèle une attaque localisée et de multiples zones rupturées de la couche d'oxyde (Fig. 12b). Le détail d'une zone attaquée montre une corrosion intergranulaire sévère due à la présence d'hétérogénéités aux joints de grains (Fig. 12c). La micro-analyse de ces ilots par énergie dispersive aux rayons-X (EDS) révèle une importante concentration de Ni et de Cr (Fig. 13). À certains endroits où la couche d'oxyde est arrachée, on distingue les grains et une corrosion intergranulaire (Fig. 12c) plus importante que dans les rubans.

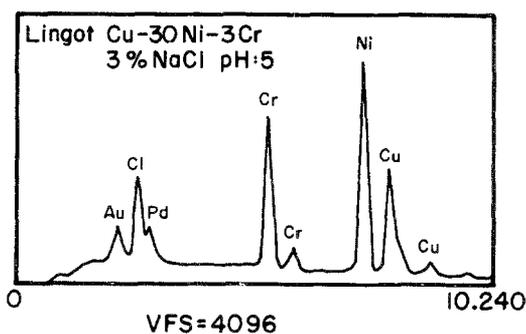


Fig. 13. Répartition des éléments dans la couche d'oxyde d'un lingot Cu-30Ni-3Cr après essais potentiodynamiques (EDS).

4. Conclusions

Les alliages obtenus par solidification rapide ont une taille de grain de l'ordre du micron. De plus, ils sont chimiquement très homogènes par rapport aux alliages obtenus de façon conventionnelle de même composition. Ces matériaux sont souvent remarquablement stables en ce qui concerne la croissance des grains et sont caractérisés par une microségrégation faible aux joints des grains. Les rubans ont également une très faible vitesse de corrosion, une très grande résistance à la corrosion et à la piqûration avec une grande

aptitude à la passivation, et un courant de corrosion très faible comparativement aux lingots. La solidification rapide permet donc d'atteindre une très grande homogénéité, caractéristique considérée responsable de l'obtention d'une grande résistance à la corrosion.

Remerciements

Les auteurs remercient monsieur Zi-Cheng Qin de L'Institut de Physique, Académie des Sciences de Beijing en Chine, qui a fabriqué les rubans solidifiés rapidement lors de son séjour à l'Université Laval au Département de Mines et Métallurgie.

References

- [1] E. R. Slaughter et S. K. Das, Rapid solidification processing, principles and technologies, II, Reston (1980) (ed. R. Mehrabian) Claiton's Publishing Division, Bâton Rouge, p. 354.
- [2] T. F. Kelly et J. B. Van Der Sande, *ibid.* p. 100.
- [3] J. Megusar, L. Arnberg, J. B. Van Der Sande et N. J. Grant, *J. Nucl. Mat.* **103** (1981) 1103.
- [4] R. Ray, V. Panchanathan et S. Isserow, *J. Metals* (1983) 30.
- [5] K. Hashimoto et T. Masumoto, *Mater. Sci. Eng.* **23** (1976) 285.
- [6] R. M. Latanision, A. Saito, R. Sandenbergh et S. X. Zhang Chemistry and Physics of Rapidly Solidified Materials (eds B. J. Berkowitz and R. O. Scattergood) (The Metallurgical Society of AIME, Warrendale, USA, 1983), p. 153.