

وزارة التربية الوطنية
MINISTERE DE L'EDUCATION NATIONALE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT: *Métallurgie*



PROJET DE FIN D'ETUDES

SUJET

*Etude du Comportement
électrochimique des aciers au
Carbone*

Proposé par : M. KERKAR

Etudié par : A. CHOUKRANE

Dirigé par: M. KERKAR

PROMOTION:

Juin 93

à mes parents

adehdus lxedma agi iy mewlaniw

↓ PRAUNIW

REMERCIEMENTS



Je tiens à exprimer ma plus grande gratitude à mon promoteur Mr M. KERKAR pour m'avoir aidé et dirigé durant mon travail et pour m'avoir inculqué une méthode de travail qui me sera bénéfique à l'avenir. Je remercie Mr A. HALILALI de l'institut d'électronique de l'U.S.T.H.B. pour avoir mis à ma disposition le matériel informatique nécessaire à mon travail, l'équipe du centre de développement des matériaux (CDM) du HCR, pour m'avoir aidé à réaliser mon étude métallographique ainsi que tout les enseignants du département de métallurgie qui ont contribué à ma formation.

Je remercie également les membres du Jury qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

Je n'oublierais pas de remercier tous les membres de ma famille qui m'ont encouragé durant la préparation de ce mémoire.

SOMMAIRE

	PAGE
Dédicaces	I
Remerciements	II
Résumé	III

CHAPITRE 1

Introduction générale

1.1 Le Fer et l'Acier dans l'Industrie.....	1
1.2 Définition de la Corrosion.....	2
1.2.1 La Corrosion Electrochimique.....	
1.3 Méthodes d'étude du Comportement	
Electrochimie des Métaux.....	2
1.3.1 Introduction.....	4
1.3.2 Méthodes Thermodynamiques.....	5
i - Diagramme de Pourbaix.....	6
1.3.3 Techniques Utilisées pour l'Etude	
de la Passivité.....	8
i - Introduction.....	8
ii - Méthodes <i>ex-situ</i>	8
iii - Méthodes <i>in-situ</i>	10
1.4 But de ce Travail.....	11
1.5 Plan de ce mémoire.....	11

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 Introduction	12
2.2 Structure des Aciers au Carbone.....	12
2.3 Etude Micrographique.....	14
2.4 Courbes Intensité-Potentiel.....	15

CHAPITRE 3

PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 Introduction.....	20
3.2 Etude Métallographique.....	20
3.3 Etude Electrochimique.....	21
3.3.1 Préparation des Electrodes.....	24
3.3.2 Préparation de L'électrolyte.....	25

CHAPITRE 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

4.1 Introduction.....	27
4.2 Résultats de l'Etude Métallographique.....	27
4.3 Résultats de l'Etude Electrochimique.....	31
4.3.1 Milieu désaéré.....	31
i - Fer Pur.....	31
ii - Influence du Carbone	34
iii - Influence de la Microstructure.....	38

4.3.2 Milieu Aéré.....	38
i - Fer Pur.....	38
ii - Influence du Taux de Carbone.....	38

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	43
Références Bibliographiques.....	45

CHAPITRE 1

INTRODUCTION GENERALE

1.1 - Le fer et l'acier dans l'industrie

La place privilégiée qu'occupent aujourd'hui le fer et l'acier dans de multiples secteurs de l'industrie est justifiée par plusieurs raisons, notamment l'abondance relative des minerais et la maîtrise des techniques et coûts de production. De plus un choix judicieux d'éléments d'alliages et de traitements thermiques permettent de conférer à l'acier une large gamme de propriétés.

Le problème majeur qui se pose dans l'utilisation de l'acier est sa vulnérabilité vis-à-vis de la corrosion, d'où la nécessité d'oeuvrer dans le sens de l'amélioration progressive de la tenue de l'acier contre cette insuffisance.

1.2 Définition de la Corrosion

La majorité des processus d'élaboration étant basée sur la réduction des minerais, la corrosion n'est autre qu'un processus au cours duquel un métal retourne à sa forme originelle qui est thermodynamiquement plus stable. Dans le cas particulier du fer il s'agit essentiellement des formes d'oxydes ou d'hydroxydes[1]. La conséquence de ce processus est une modification profonde des propriétés physico-chimiques du matériau. Les processus de corrosion sont multiples et les plus fréquents sont de nature chimique, biochimique ou électrochimique. La nature électrochimique de ce phénomène est importante dans ce travail, et fera donc l'objet d'une description plus détaillée ultérieurement.

1-2-1- La corrosion électrochimique

La figure 1-1 illustre un exemple type de corrosion électrochimique. Quand deux plaques métalliques de nature différente, telles que le cuivre et le fer, sont reliées électriquement dans un milieu conducteur, les électrons perdus par le fer vont être captés par le cuivre et les réactions anodiques et cathodiques vont se produire à la surface de ces plaques respectivement. Ce transfert d'électrons va se matérialiser par le passage d'un courant électrique et une f.e.m va s'établir entre les deux plaques. Cet ensemble va donc constituer une pile, ainsi le

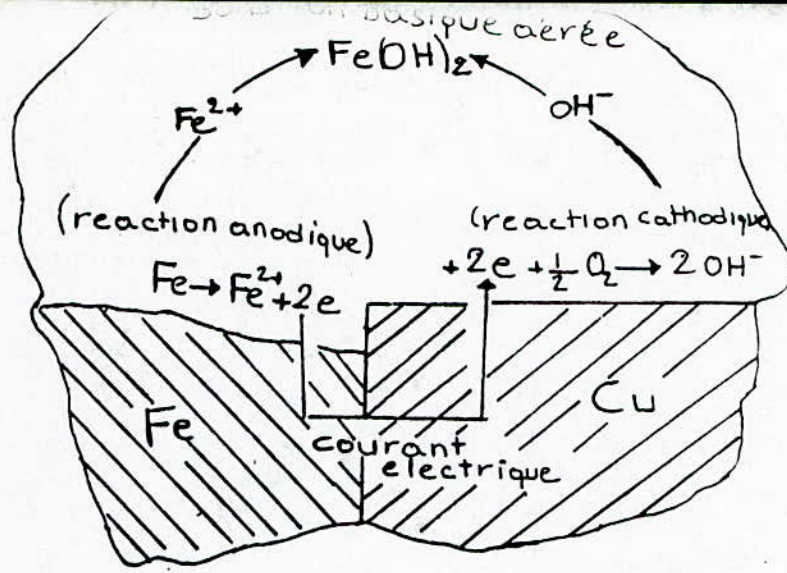


Fig1.1 Illustration schématique d'un cas typique de corrosion électrochimique

cuiivre sera protégé cathodiquement tandis que le fer sera corrodé. Le même processus peut aussi se développer dans un métal dont la matrice contient des hétérogénéités de composition. Le fer contenant des sulfures de fer est l'un des exemple qui peut illustrer ce phénomène, dans ce cas, les sulfures vont jouer le rôle de microanodes[1].

1-3 Méthodes d'étude du comportement électrochimique des métaux

1-3-1 Introduction

L'étude de la corrosion est basée sur la mesure des évolutions de certaines grandeurs intervenant lors de ce phénomène. Ces grandeurs sont essentiellement l'énergie libre et les variations de masse et de volume des espèces réagissantes. Les réactions électrochimiques mettent en jeu des variations de courants électriques en fonction des potentiels. Les méthodes électrochimiques basées sur l'étude de la variation du courant en fonction du potentiel, constituent une source d'information importante sur le comportement électrochimique d'un métal donné. La réaction de corrosion d'un métal peut s'accompagner de sa dissolution ou de la formation d'un film solide à sa surface. Selon la nature du produit de corrosion, plusieurs techniques peuvent être utilisées pour étudier ce phénomène.

1-3-2 Méthodes thermodynamiques

La corrosion constitue une branche de la chimie puisqu'elle correspond à des réactions intervenant entre un métal et un réactif liquide ou gazeux. Cependant, pour résoudre les problèmes qu'elle pose, on ne peut se contenter d'appliquer les lois classiques de la thermodynamique chimique[2]. Ainsi on aboutirait à des conclusions erronées, si, pour classer les métaux suivant leur aptitude à l'oxydation, on ne tenait compte que de la variation d'enthalpie libre intervenant au cours de la réaction de corrosion. On sait par exemple que le chrome s'oxyde moins vite que le fer à température élevée, alors que la variation d'enthalpie libre accompagnant la formation de Cr_2O_3 est beaucoup plus grande que celle qui intervient pour la formation de FeO . Cette contradiction apparente traduit le fait que la thermodynamique indique simplement l'affinité du métal pour l'oxygène, mais ne tient pas compte d'un certain nombre de facteurs qui interviennent souvent simultanément dans les phénomènes de corrosion et qui peuvent présenter un caractère chimique, électrochimique, métallurgique, structural ou mécanique. Il importe de connaître leur existence avant d'aborder l'étude de tout problème de corrosion [1].

i- Diagramme de POURBAIX

En se basant sur l'équation de Nerst, POURBAIX a établi des diagrammes de tension en fonction du pH ($E-pH$) qui permettent d'illustrer le comportement électrochimique d'un métal en fonction du milieu. La figure 1-2 [3] représente le diagramme de POURBAIX simplifié du fer. Les lignes de ce diagramme représentent des équilibres thermodynamiques. Les lignes horizontales correspondent à des équilibres redox purs, ces équilibres ne font pas intervenir d'ions H^+ donc E est indépendant du pH. Par contre les lignes verticales correspondent à des équilibres acido-basiques purs faisant intervenir uniquement des échanges de protons H^+ , et les lignes obliques correspondent à des équilibres mixtes. Ces diagrammes définissent ainsi des zones d'immunité, des zones de passivité et des zones de corrodabilité. Pour éviter la corrosion, l'idéal serait de choisir la zone d'immunité où la corrosion est thermodynamiquement impossible ; cependant, les conditions d'immunité ne sont pas toujours adéquates, surtout dans la région d'instabilité de l'eau où on obtient un dégagement d'hydrogène à la surface du métal. Une alternative pour protéger un métal contre la corrosion, serait de le maintenir dans la zone de passivité. Dans cette zone, la passivité est assurée grâce à la formation d'un film solide à la surface du métal, qui diminue considérablement sa vitesse de corrosion. Les diagrammes de Pourbaix étant d'origine thermodynamique, ils donnent une

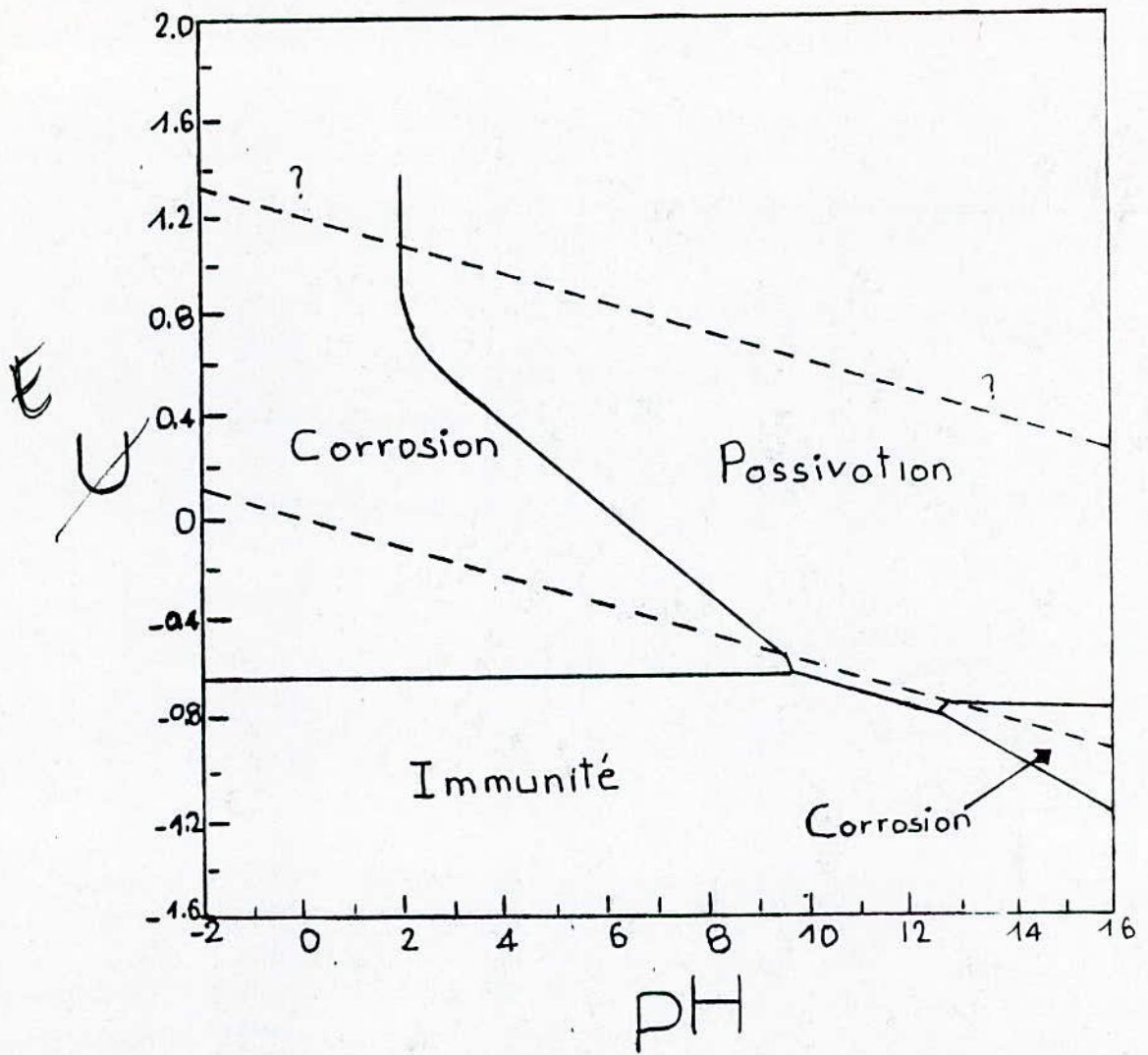


Fig 1.2 Diagramme de Pourbaix simplifié du fer [3]

approche rapide sur le comportement électrochimique d'un métal donné en fonction du milieu d'utilisation. Ceci nous permet de choisir le milieu pour une étude plus détaillée du comportement électrochimique de ce métal.

1.3.3 - Techniques utilisées pour l'étude de la passivité

i - Introduction

La passivité d'un métal est assurée par la formation d'un film mince à sa surface. Ce film passif a généralement une épaisseur de l'ordre de 20 à 50Å [4], la faible épaisseur de ces films rend l'étude de leur structure difficile. De plus, leur structure amorphe[4] introduit des difficultés supplémentaires. Il existe deux groupes de techniques d'investigation pour étudier les films passifs; il s'agit des méthodes *ex-situ* et *in-situ*. Chacune de ces méthodes présentent des avantages et des inconvénients.

ii - Méthode *ex-situ*

Les techniques *ex-situ*, qui ont été utilisées pour l'investigation des films passifs sont la diffraction des électrons et la X.P.S (X-ray Photoelectron Spectroscopie). La technique de diffraction des électrons peut fournir des informations sur la structure des films en mesurant des grandeurs, telles que les paramètres de

maille, tandis que la technique X.P.S peut être utilisée pour obtenir des informations concernant la composition chimique du film. Mosbauer spectroscopy et l'EXAFS sont deux techniques qui peuvent être utilisées aussi bien en *in-situ* qu'en *ex-situ*. Les techniques *ex-situ* présentent certaines insuffisances telles que la possible recristallisation du film passif sous l'effet du bombardement électronique, et une possible déshydratation de la structure des films superficiels en raison de leur retrait du milieu de leur formation. La diffraction électronique est la technique *ex-situ* la plus utilisée pour l'étude de la structure des films passifs. Nagayama et Cohen[5] ont obtenu un cliché de diffraction des électrons d'un film passif anodique sur un monocristal(112) de fer dans une solution de borate(pH 8.4). Ce cliché a indiqué que le film avait une structure cubique avec un paramètre moyen de maille de $a = 8.37 \pm 0.04 \text{ \AA}$. Comme les paramètres de maille de Fe_2O_3 et de Fe_3O_4 sont $8.35 \pm 0.04 \text{ \AA}$ et $8.39 \pm 0.04 \text{ \AA}$ respectivement, ils ont suggéré que le film passif était essentiellement constitué de Fe_2O_3 extérieurement et Fe_3O_4 intérieurement. Konno et Nagayama[6] ont abouti aux mêmes résultats en utilisant l'XPS mais avec une faible adsorption d'eau à la surface du métal.

ii - Méthodes *in-situ*

Les techniques spectroscopiques *in-situ* sont essentiellement basées sur la mesure des fréquences optiques. Elles peuvent être utilisées pour caractériser les films passifs tout en respectant leurs propriétés moléculaires et électroniques. Les méthodes *in-situ* les plus utilisées sont l'ellipsométrie, la spectroscopie Raman et la spectroscopie à photocourants. On rappellera que la spectroscopie mossbauer et la technique EXAFS pouvaient être utilisées *in-situ* pour obtenir des informations sur la structure des films passifs. L'avantage des méthodes *in-situ* est la possibilité d'identifier fidèlement la nature du film, vu que l'étude se fait dans le milieu même où il se forme. l'inconvénient est d'une part la complexité des dispositifs et d'autre part l'absorption d'une partie des rayonnements par le milieu. Des études basées sur la technique de l'ellipsométrie ont montré que le film passif formé dans le borate de pH 8.4 était constitué de fer avec des degrés d'oxydation 2 et 3[7]. O'Grady[8], sur la base de la technique Mossbauer a trouvé que le film passif formé était constitué de FeOOH , ce résultat a été confirmé par d'autres travaux [9],[10]. Au vu de ces deux techniques (*ex-situ* et *in-situ*), il est évident que les méthodes *in-situ* fournissent des résultats plus probants.

1.4 - But de ce travail

Le but de notre travail est l'étude du comportement électrochimique des aciers au carbone; plus précisément nous allons mettre en évidence l'influence du taux de carbone, ainsi que la forme de la perlite (lamellaire ou globulaire) sur les courbes intensité-potentiel. Pour ce faire, nous avons réalisé une étude métallographique et une étude électrochimique. Cette dernière ayant consisté en le tracé des courbes de polarisation. Nous allons aussi étudier le rôle de l'oxygène dissous, et ce, en opérant en milieu aéré et en milieu désaéré.

1.5 Plan de ce mémoire

Le reste de ce mémoire comporte quatre chapitres. Le deuxième chapitre sera consacré à une présentation des fondements théoriques gouvernant les structures des phases des aciers ordinaires, ainsi que des techniques expérimentales de caractérisation. Il comportera aussi une présentation de la théorie et technique expérimentale relative aux courbes intensité-potentiel. Le troisième chapitre sera consacré à une description détaillée de l'appareillage utilisé durant notre travail, ainsi que la préparation des électrodes, le l'électrolyte et de la cellule électrochimique. Les résultats expérimentaux seront présentés et discutés dans le chapitre quatre. Le dernier chapitre sera consacré aux conclusions et recommandations.

CHAPITRE 2

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2-1 INTRODUCTION

Ce chapitre traite des aspects théoriques ainsi que des techniques expérimentales utilisées pour l'étude du comportement des aciers au carbone. Nous avons utilisé deux techniques expérimentales, la métallographie a été utilisée dans le but d'identifier les microstructures et de mettre ainsi en évidence l'influence de ces dernières sur le comportement électrochimique. La deuxième technique utilisée est le tracé des courbes intensité-potentiel.

2.2 Structure des Aciers au Carbone

L'étude du diagramme fer-carbone montre les différentes phases et structures en fonction de la température et du taux de carbone (fig 2.1)[11]. A température ambiante, les aciers au carbone présentent une structure ferrito-perlitique pour les aciers hypoeutectoides et une structure perlite plus cémentite pour les aciers hypereutectoides. Des traitements thermiques spécifiques permettent de modifier la morphologie, la nature et la dispersion de ces phases et ce, en combinant temps de maintien et vitesse de refroidissement.

ACIERS AU CARBONE. POINTS DE TRANSFORMATION (1)

La position des lignes A_1 , A_2 , A_3 , A_{cm} varie avec la teneur en Mn, Si, P, Ni, Cu...
 celle des lignes Ac et Ar varie de plus avec la vitesse de refroidissement et avec la «propreté» de l'acier.

- Acier à 0,04 % C :
ferrite + cémentite tertiaire.
- Acier à 0,2 % C :
ferrite + perlite lamellaire + cémentite tertiaire.
- Acier à 0,6 % C :
perlite lamellaire + ferrite.
- Acier à 0,8 % C :
État recuit : perlite lamellaire.
État coalescé : perlite globulaire (globules fins de cémentite sur fond ferritique).
- Acier à 1,2 % C :
État recuit : perlite lamellaire + cémentite secondaire en réseau.
État coalescé : perlite globulaire + cémentite secondaire en gros globules.

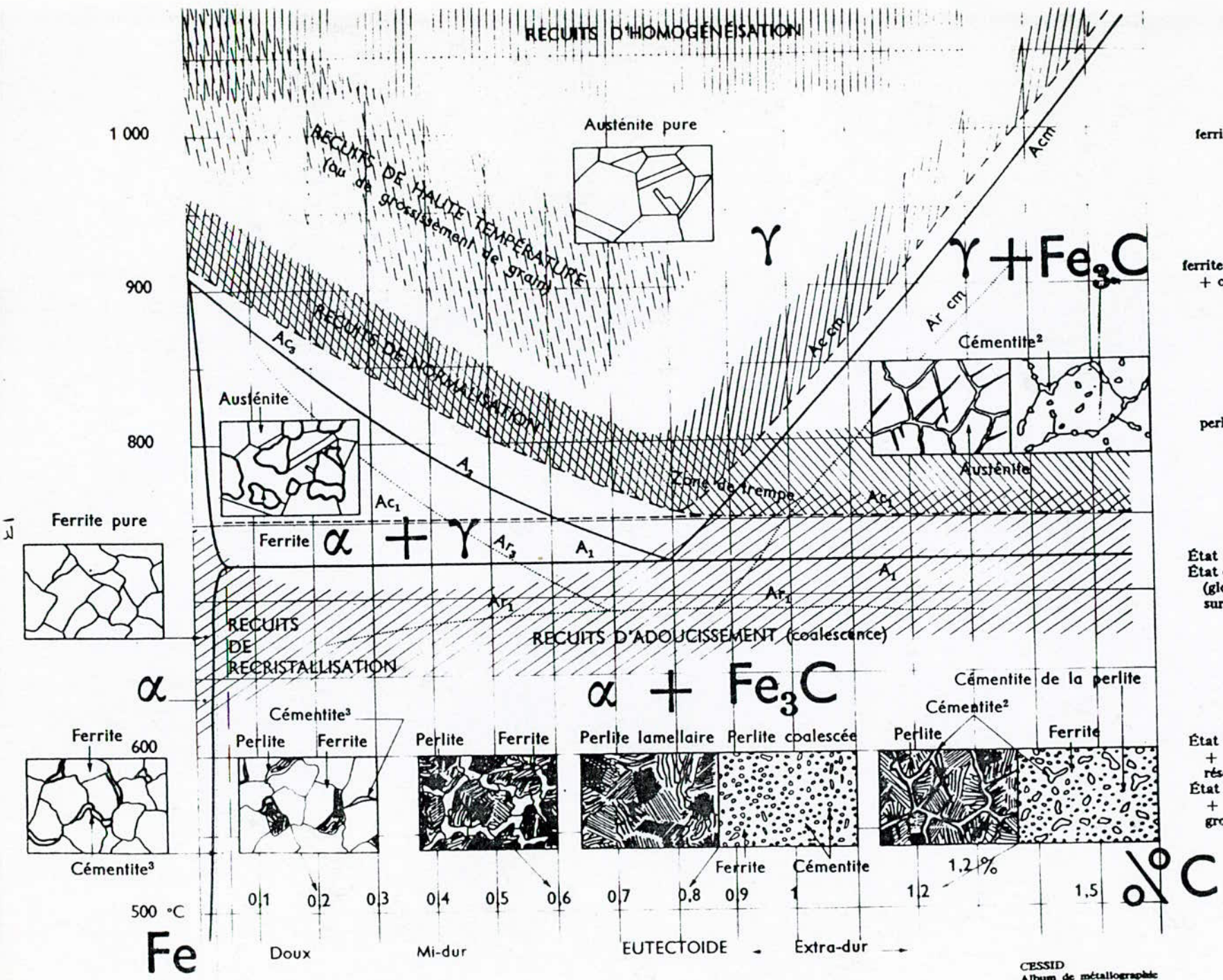


Fig 2 c

2.3 - Etude Micrographique

L'étude micrographique des surfaces métalliques se fait par réflexion avec un microscope métallographique. Les surfaces à étudier doivent être préalablement polies, il existe différentes méthodes de polissage les plus courantes étant le polissage mécanique avec des papiers abrasifs de granulométrie croissante. Le polissage électrolytique par contre repose sur le principe de la dissolution anodique de la surface du métal dans un électrolyte approprié.

Avant de procéder à l'observation des échantillons, il est nécessaire de procéder à une attaque chimique, cette opération a pour but de colorer différentiellement les différentes structures et de mettre en évidence les joints de grains.

2.4 - Courbe intensité-potentiel

Le but de la cinétique électrochimique est l'étude de la vitesse v , donc de la densité de courant i en fonction des différents paramètres qui peuvent influencer sur elle.

$$i = nFv \quad \text{Avec :}$$

i = Densité de courant

F = Le Faraday

v = Vitesse de réaction

n = Valence

Le plus important de ces paramètres est le potentiel E de l'électrode. On sera donc renseigné sur la vitesse d'une réaction électrochimique en étudiant la variation de la densité de courant en fonction de la tension ou réciproquement. Ces variations sont représentées par des courbes $E = f(i)$ ou $i = F(E)$ dites courbes de polarisation. [12]

Les courbes intensité-potentiel donnent la variation de l'intensité de courant qui circule entre l'électrode à étudier et une contre-électrode généralement en platine et ce, en fonction du potentiel existant entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Ces courbes peuvent être obtenues de plusieurs façons différentes, selon que l'on impose une variation linéaire au potentiel ou à l'intensité, on parlera alors de montage potentiostatique ou potentiocinétique, mais si la variation du potentiel ou de l'intensité se fait point par point, on parlera de montage potentiostatique ou potentiostatique. La figure 2.2 [13] représente le schéma d'un montage potentiocinétique décrit au début du paragraphe. L'avantage de ce dispositif à trois électrodes est qu'il permet l'élimination des courants parasites et l'enregistrement continu des valeurs du potentiel et du courant, et ce, depuis le domaine cathodique jusqu'au domaine anodique. On obtient ainsi des courbes de polarisation globales, somme de plusieurs courbes élémentaires anodique et cathodique, ces deux dernières étant généralement inaccessibles à l'expérience. On peut distinguer essentiellement deux types de courbes de polarisation, selon que le métal soit passivable ou non. La figure 2.3.a. [1] représente une courbe $I = f(E)$ pour un métal passivable et la figure 2.3.b [1] celle d'un métal non passivable.

L'exploitation des courbes de polarisation permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement électrochimique d'un métal dans un réactif donné, en particulier en ce qui concerne son aptitude à la passivation, qui se manifeste par la présence d'un palier, ou à la corrosion par piqûres qui fait apparaître des oscillations de l'intensité de courant. Cependant, il importe de signaler que la forme des courbes intensité-potentiel est très sensible à un certain nombre de facteurs comme la vitesse de balayage, l'état de surface, l'agitation de la solution et la présence d'impuretés dans le réactif. La méthode des courbes intensité-potentiel ne constitue donc pas une méthode infaillible [1], elle doit toujours être complétée par d'autres méthodes d'étude telles que la micrographie, la détermination de la perte de masse en fonction du temps....etc.

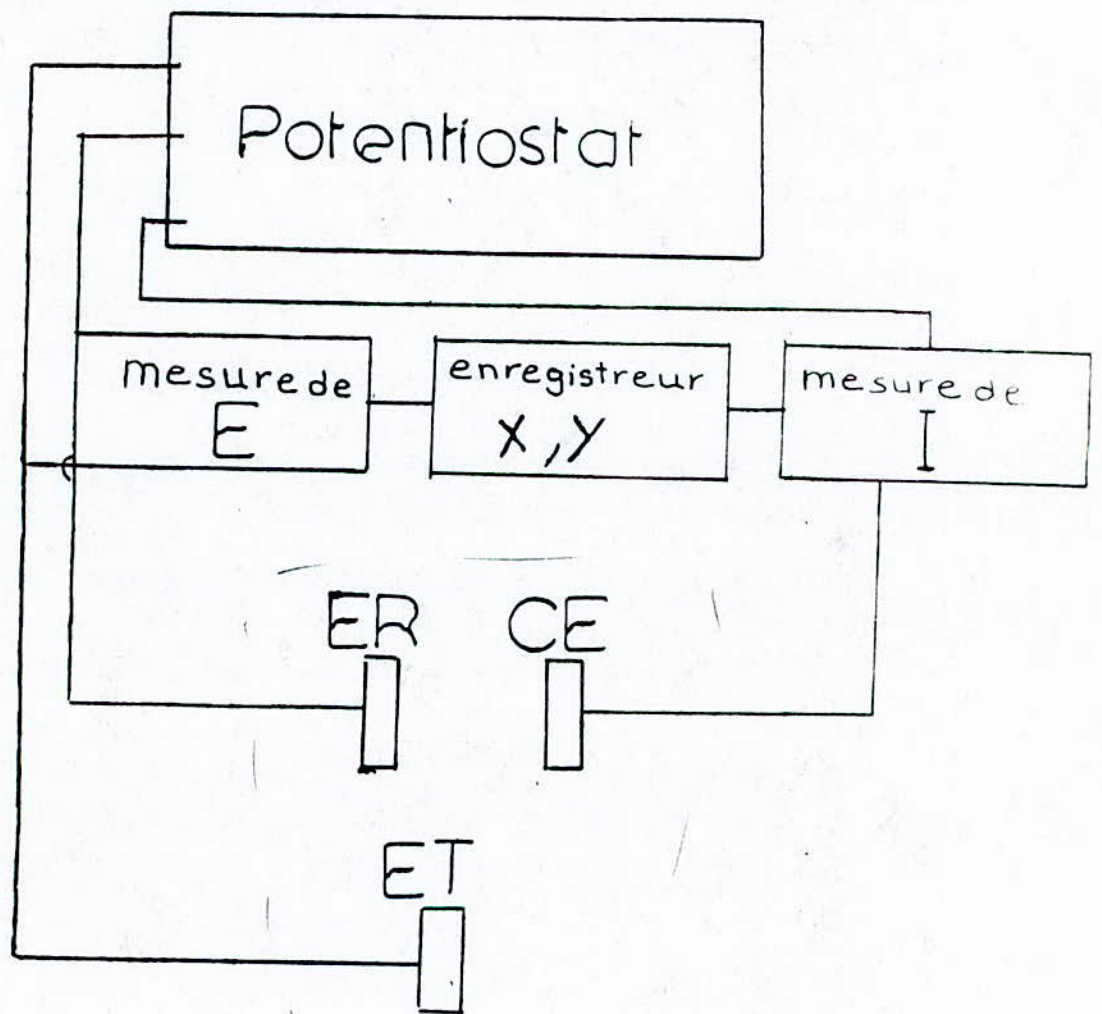


Fig 2.2 Représentation schématique d'un montage potentiocinetique [13]

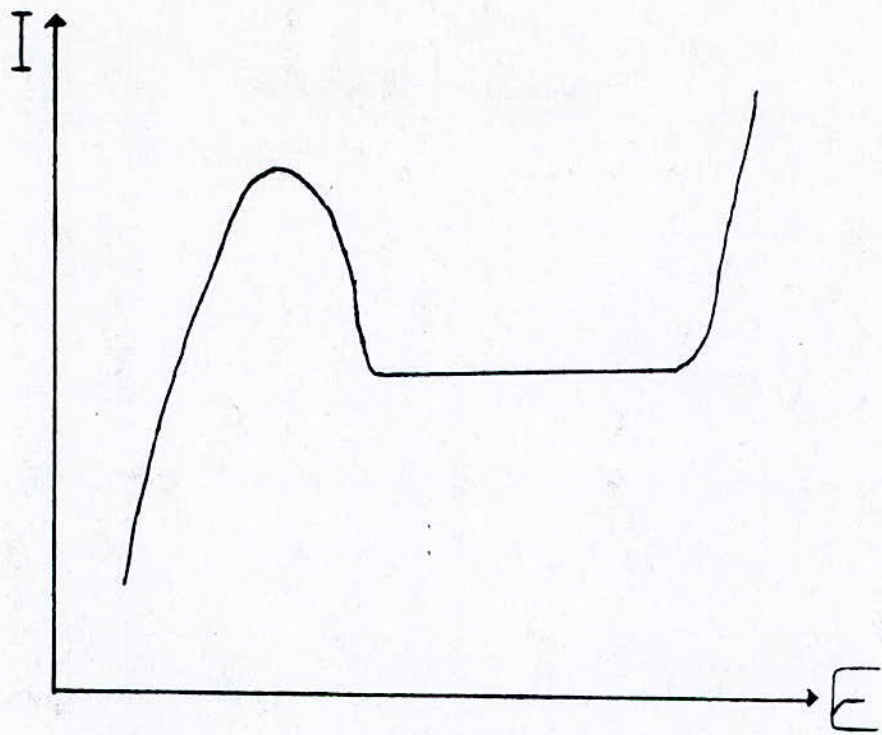


Fig 2.3a Courbe intensités-potentiels pour un métal passivable [1]

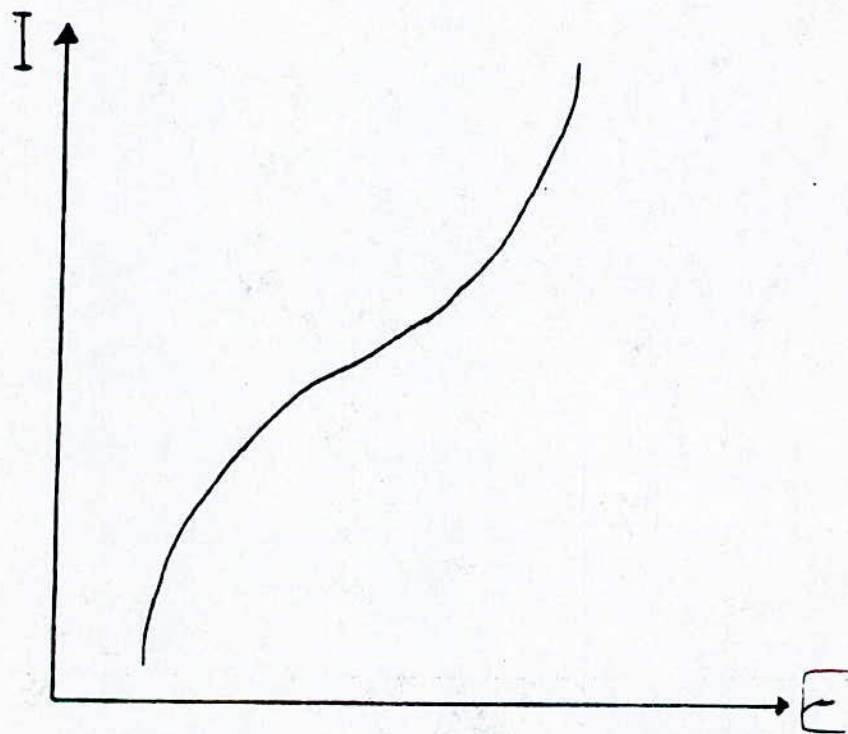


Fig 2.3b Courbe intensités-potentiels pour un métal non passivable [1]

CHAPITRE 3

PARTIE EXPERIMENTALE

3.1 - Introduction

Ce chapitre est constitué de deux parties, une première partie où nous décrirons les différentes étapes de l'étude métallographique, et une seconde où nous présenterons les différents éléments de la chaîne électrochimique.

3.2 - Etude Métallographique

Les échantillons d'acier ont été prélevés sur des barreaux circulaires bruts de coulée, puis usinés au tour jusqu'à obtenir une section de 1 cm^2 . Ils ont subi un traitement d'homogénéisation à 1050°C , la durée du maintien étant de 30 mn et le refroidissement s'effectuant dans le four. Une fois le traitement thermique réalisé, les échantillons sont polis mécaniquement avec une série de papiers abrasifs du granulométrie allant de 120 jusqu'au 1000, puis subissent une finition au feutre et à l'alumine. L'attaque chimique a été réalisée avec le nital à 3% ($3 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ avec $100 \text{ cm}^3 \text{ C}_2 \text{ H}_5 \text{ OH}$). L'observation microscopique s'est faite grâce à un microscope optique de type OLYMPUS. Cette étape a été ponctuée par une prise de photos.

3.3 Etude Electrochimique

Les courbes de polarisation $I = f(E)$ ont été obtenues grâce à une chaîne électrochimique (fig 3.1) constituée de :

- Un potentiostat/galvanostat de type EGG PRINCETON MODEL362 cet appareil, dans le cadre du montage potentiocinétique que nous utiliserons, imposera à l'électrode de travail un potentiel qui variera linéairement en fonction du temps avec des vitesses de balayage différentes. Ce potentiostat est équipé de deux sorties analogiques, la première pour l'acquisition des potentiels et la seconde pour l'acquisition des intensités. Le potentiostat transmet les tensions imposées à :

- Une cellule électrochimique, la figure 3.2.a est une représentation schématique de la cellule électrochimique utilisée, elle est constituée d'une bêche de 250 ml, auquel on a adapté un bouchon hermétique en plexiglas muni de deux orifices circulaires pour y disposer l'électrode de référence et la contre-électrode. Sur le bouchon on a également prévu une fente pour introduire l'électrode de travail. Pour la manipulation en milieu désaéré, l'élimination de l'oxygène s'est faite grâce à un barbotage à l'azote pendant 30 mn. l'acquisition des valeurs de l'intensité et du potentiel se fait grâce à :

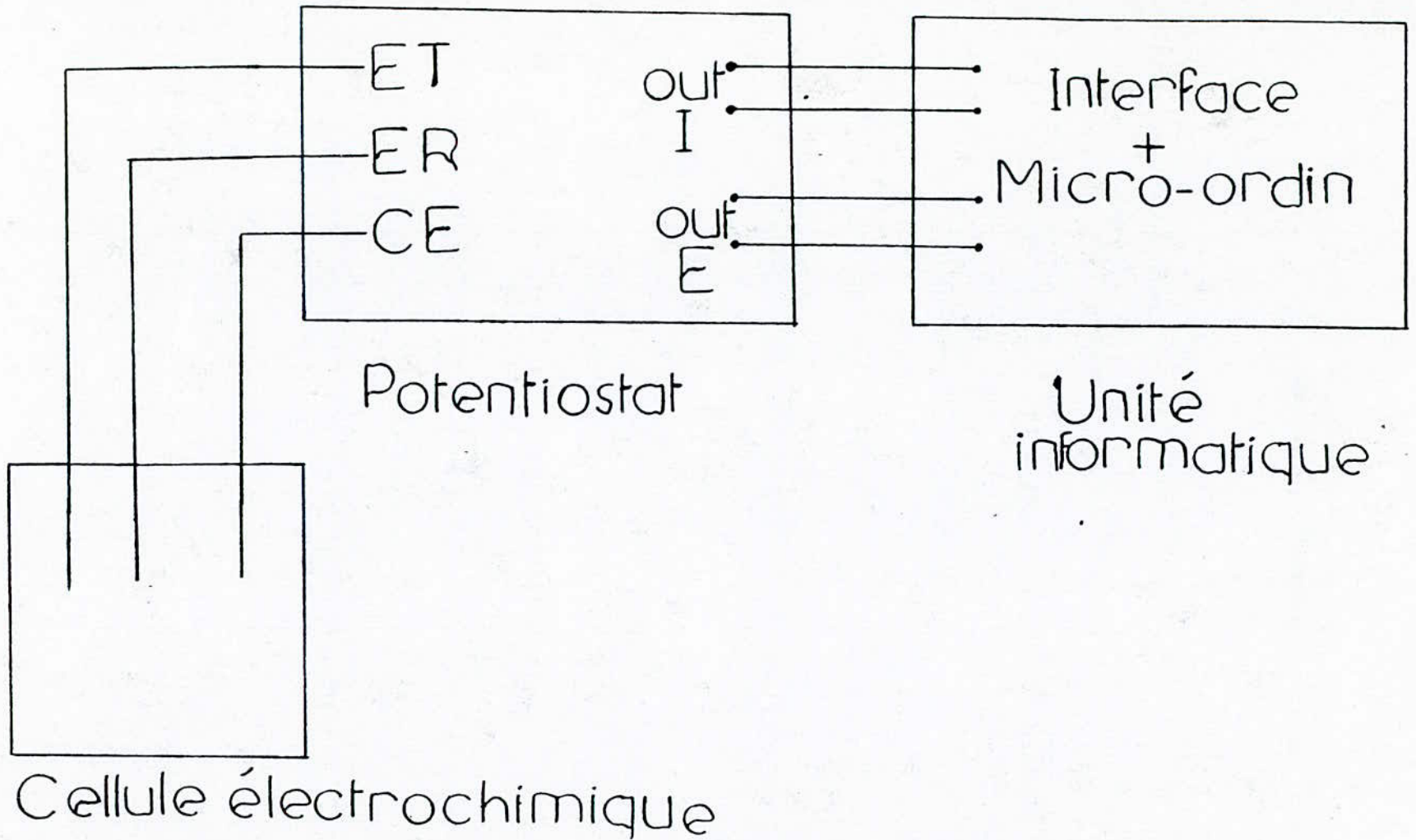


Fig 3.1: Représentation schématique de la chaîne électrochimique

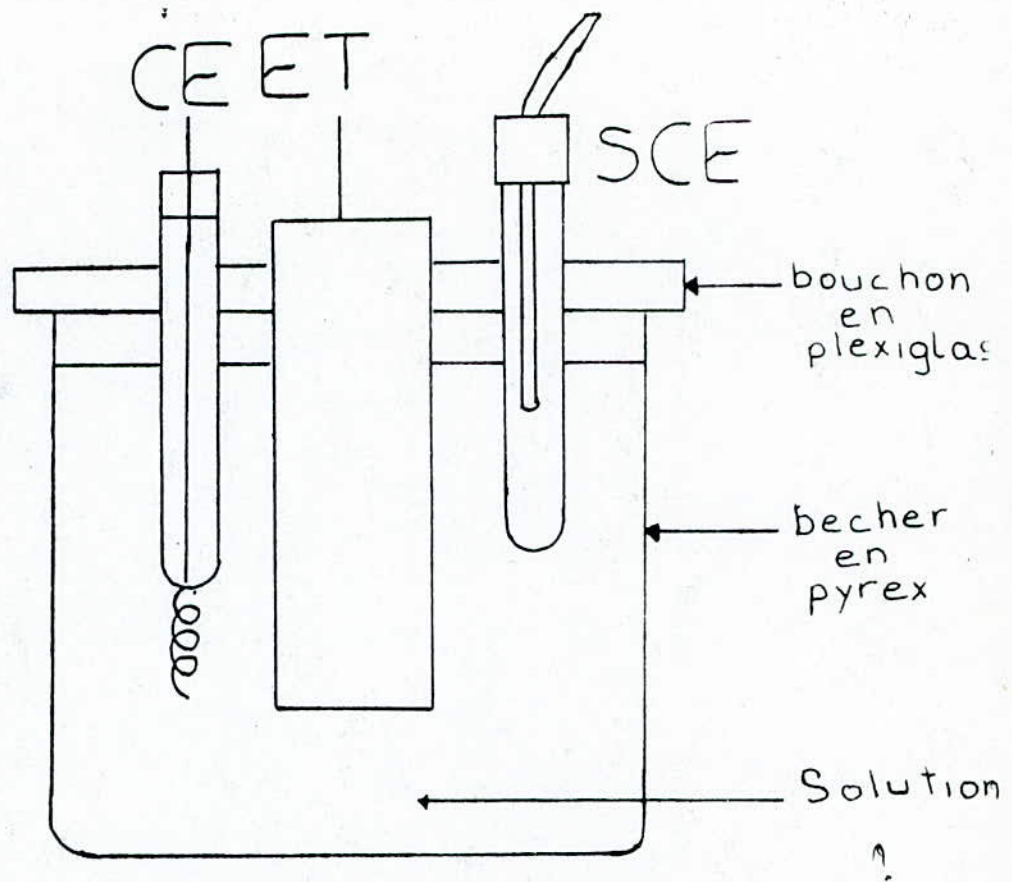


Fig 3.2a Illustration schématique de cellule électrochimique

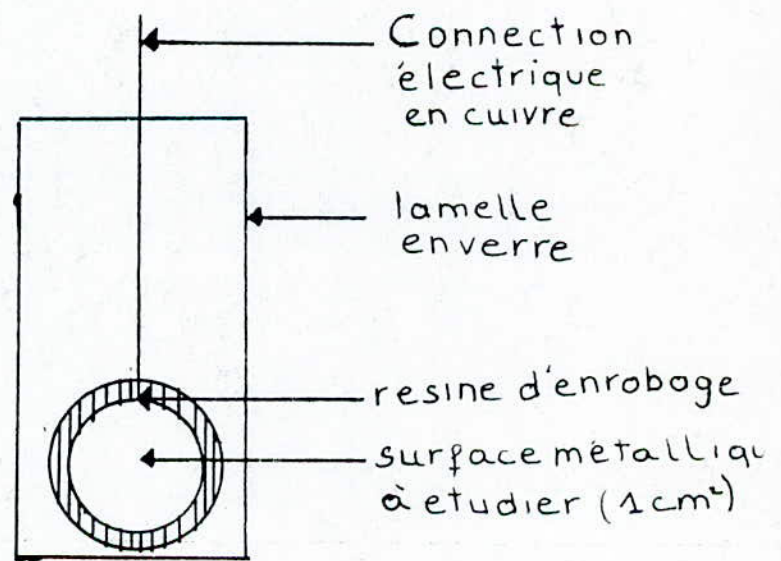


Fig 3.2.b Illustration schématique de l'électrode de travail

- Une Unité Informatique d'aquisition des données constituée d'une interface E.R.S 322. ADS (analogique - numérique - convertisseur) pilotée par un micro-ordinateur SINCLAIR, ce qui permet une visualisation sous forme numérique des valeurs instantanées du potentiel et de l'intensité.

3.3.1 - Préparation des Electrodes

Une fois l'étude métallographique achevée, les échantillons vont être utilisés pour la préparation des électrodes. Pour ce faire, nous avons d'abord réalisé sur la périphérie des échantillons, une rainure sur laquelle nous avons solidement attaché un fil de cuivre, ce dernier assurera la connection électrique. Les échantillons sont enrobés à froid dans une résine de type MECAPEX. MA puis sont collés sur une lamelle en verre avec de la colle "Araldite". La lamelle en verre servant à la fixation des électrodes dans le cellule électrochimique (fig 3.2.b). Les électrodes subissent un polissage de finition en dernière étape avant d'être soumises à l'étude potentiocinétique.

3.3.2 - Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte que nous avons utilisé est une solution tampon de pH 8.4 préparée à partir du borate de sodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 0.0375 M et de l'acide borique (H_3BO_3) 0.10M[14]

3.4 - TEST DE FIABILITE DU POTENTIOSTAT ET DE L'UNITE INFORMATIQUE

Avant de réaliser le montage potentiocinetique, nous avons réalisé un test dont le but est de s'assurer de la fiabilité du matériel, ce test a consisté à remplacer la cellule électrochimique par une résistance morte de valeur connue $R = 10^4$ ohm. Nous avons imposé à la résistance un potentiel variant de 0,1 jusqu'à 1V avec une vitesse de balayage de 0,5 mv/s. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 3.1. L'allure de la courbe $E=f(I)$ (fig 3.3) est quasiment linéaire avec une pente $R = 10^4$. Ce résultat confirme la loi d'ohm $U = RI$, donc notre dispositif est fiable et se prête bien au type de manipulations qu'on on veut réaliser.

E (v)	0.09	0.21	0.33	0.42	0.64	0.72	0.82	0.91
$I \times 10^{-4}$ (A)	0.09	0.21	0.31	0.41	0.62	0.72	0.82	0.94

TABLEAU 3.1

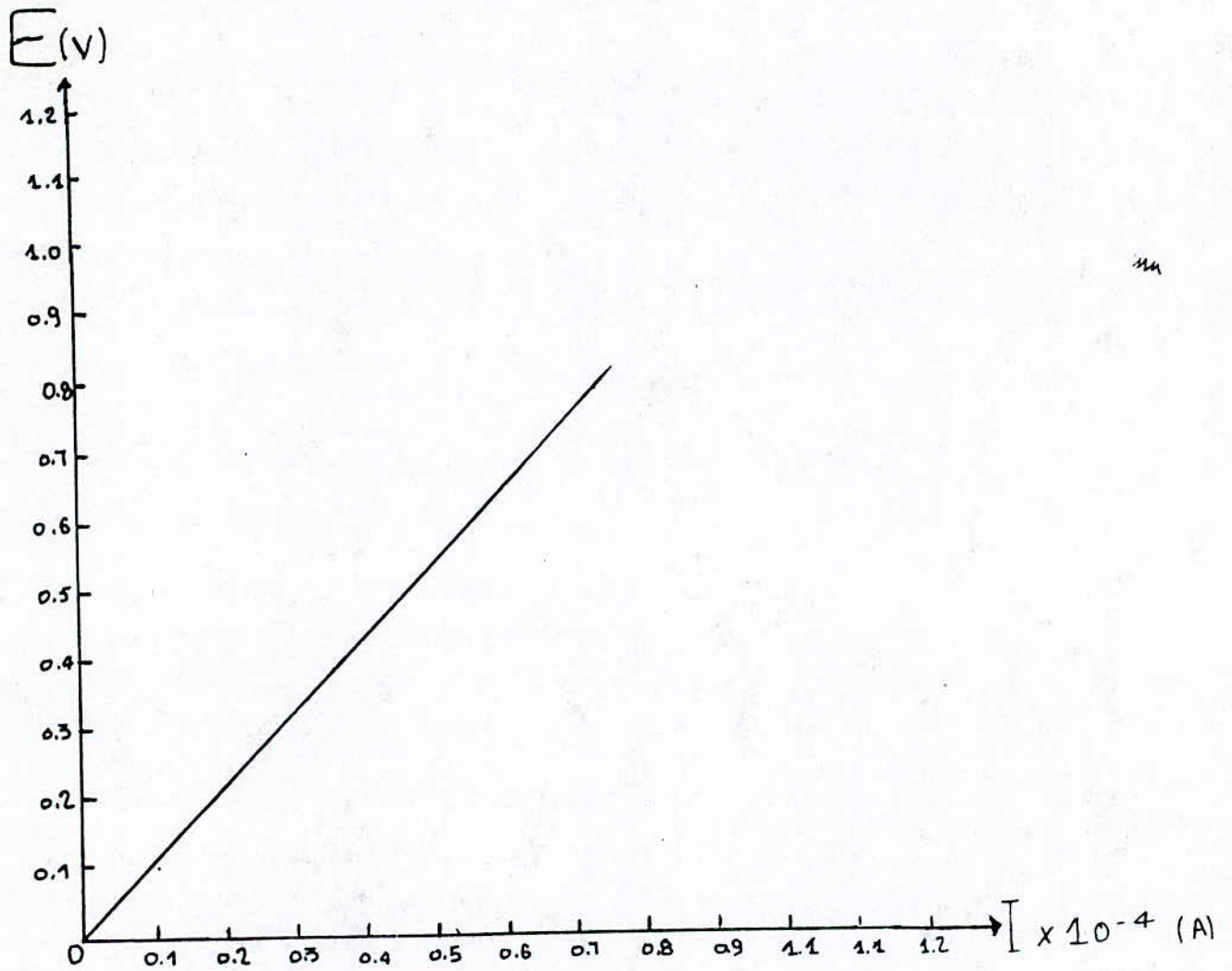


Fig 3.3 Courbe $E = f(I)$ aux bornes de la resistance morte

CHAPITRE 4

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ET

DISCUSSIONS

4.1 Introduction

Deux techniques expérimentales ont été utilisées, nous présenterons et discuterons le résultats de l'étude métallographique, ensuite nous aborderons l'étude électrochimique.

4.2 - Résultats de l'étude métallographique

Les figures 4.1a, 4.1b, 4.1c, 4.1d représentent les micrographies respectives des échantillons d'aciers à 0%, 0,1%, 0,5% et 1,1% de carbone que nous désignerons dans tout le reste du travail par les lettres "a", "b", "c" et "d". Les échantillons "b", "c", et "d" ont subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 minutes[15], suivi d'un refroidissement lent. Les structures obtenues sont en accord avec le diagramme d'équilibre, ce traitement thermique nous a permis d'obtenir une structure perlite lamellaire plus ferrite pour les échantillons "b" et "c" et une structure perlite lamellaire plus cémentite pour



Fig 4.1.a micrographie de Fe pur x 400



Fig 4.1. b micrographie acier à 0.1% C x 400

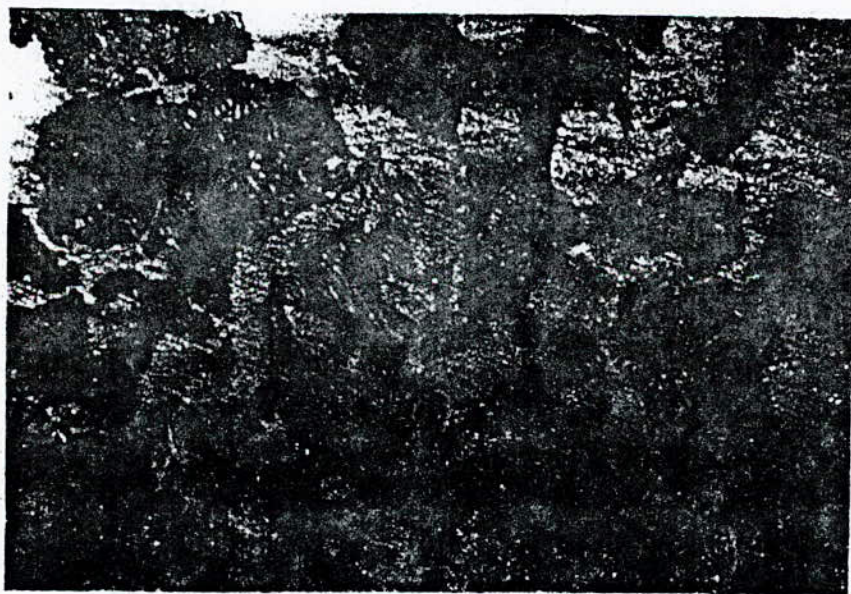


Fig 4.1. c micrographie acier à 0.5% C x 400

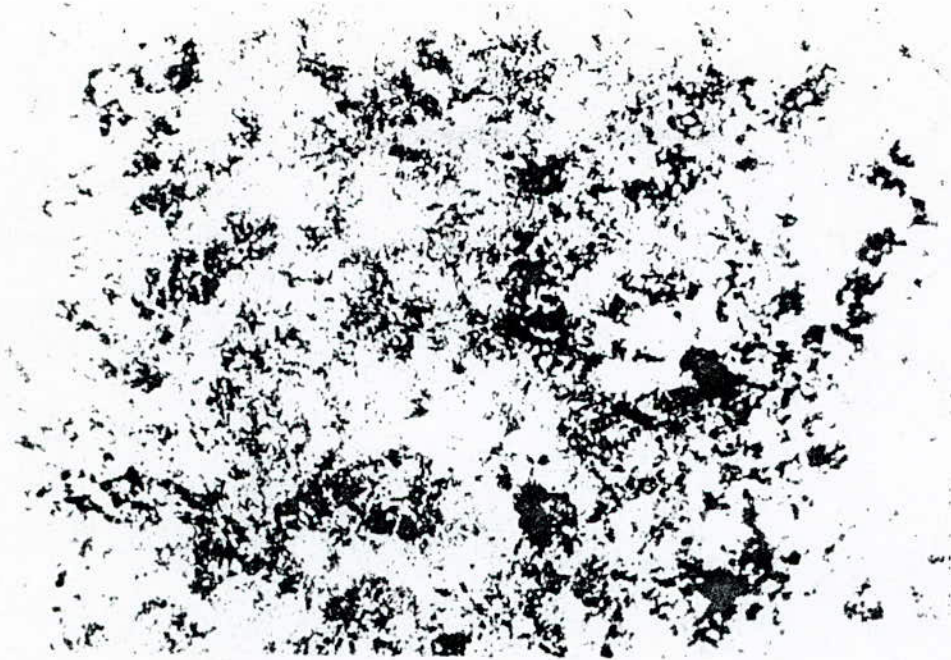


Fig 4.1.d micrographie acier a 1.1% C
(perlite lamellaire) x400

G X

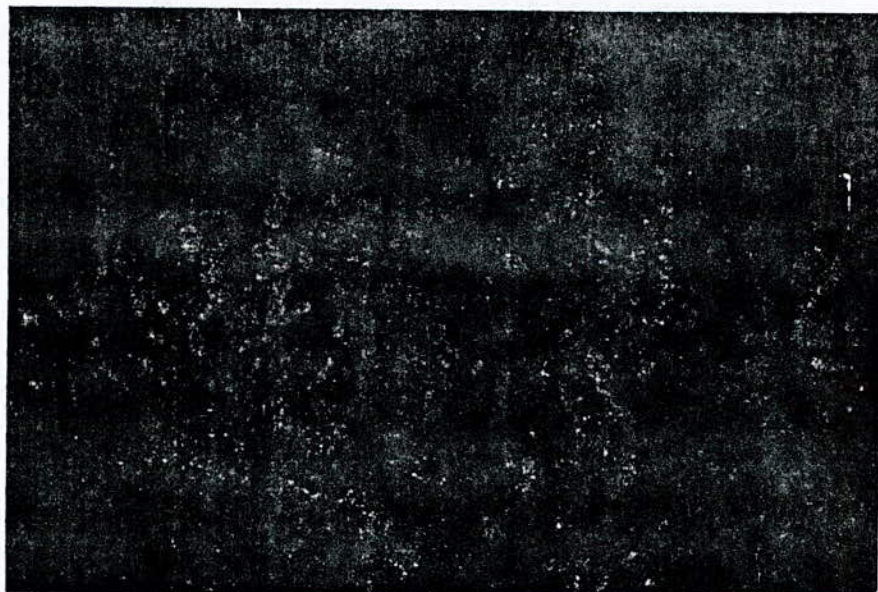


Fig 4.1.e micrographie acier à 1.1% C x400
(perlite globulaire)

l'échantillon "d". Sur la micrographie de l'échantillon "a" on observe une structure quasiment ferritique. La micrographie 4.1.e représente la structure d'un échantillon à 1,1% de carbone que nous désignerons dans tout ce qui suit par la lettre "e", ce dernier a subi un traitement qui a consisté en un maintien de six heures à une température légèrement supérieure à A1, suivi d'un refroidissement lent [16]. C'est ce traitement qui est à l'origine de la coalescence de la perlite.

4.3 - Résultats de l'étude électrochimique

L'étude a pour but de mettre en évidence l'influence de l'oxygène, de la microstructure et du taux de carbone. Nous présenterons séparément les résultats de l'étude en milieu désaéré et ceux obtenus en milieu aéré.

4.3.1 - Milieu désaéré

i - Fe pur

La figure 4.1 représente la courbe de polarisation du fer pur en milieu désaéré, elle présente quatre régions distinctes. La première région s'étalant de -0.76 jusqu'à -0.45V correspond à une zone de dissolution active, où le fer passe en solution sous forme d'ions Fe^{2+} . Dans cette zone un dégagement d'hydrogène est observé pour des densités de courants cathodiques, et, on note que l'évolution de l'hydrogène est plus intense pour les valeurs les plus cathodiques du courant de polarisation. La

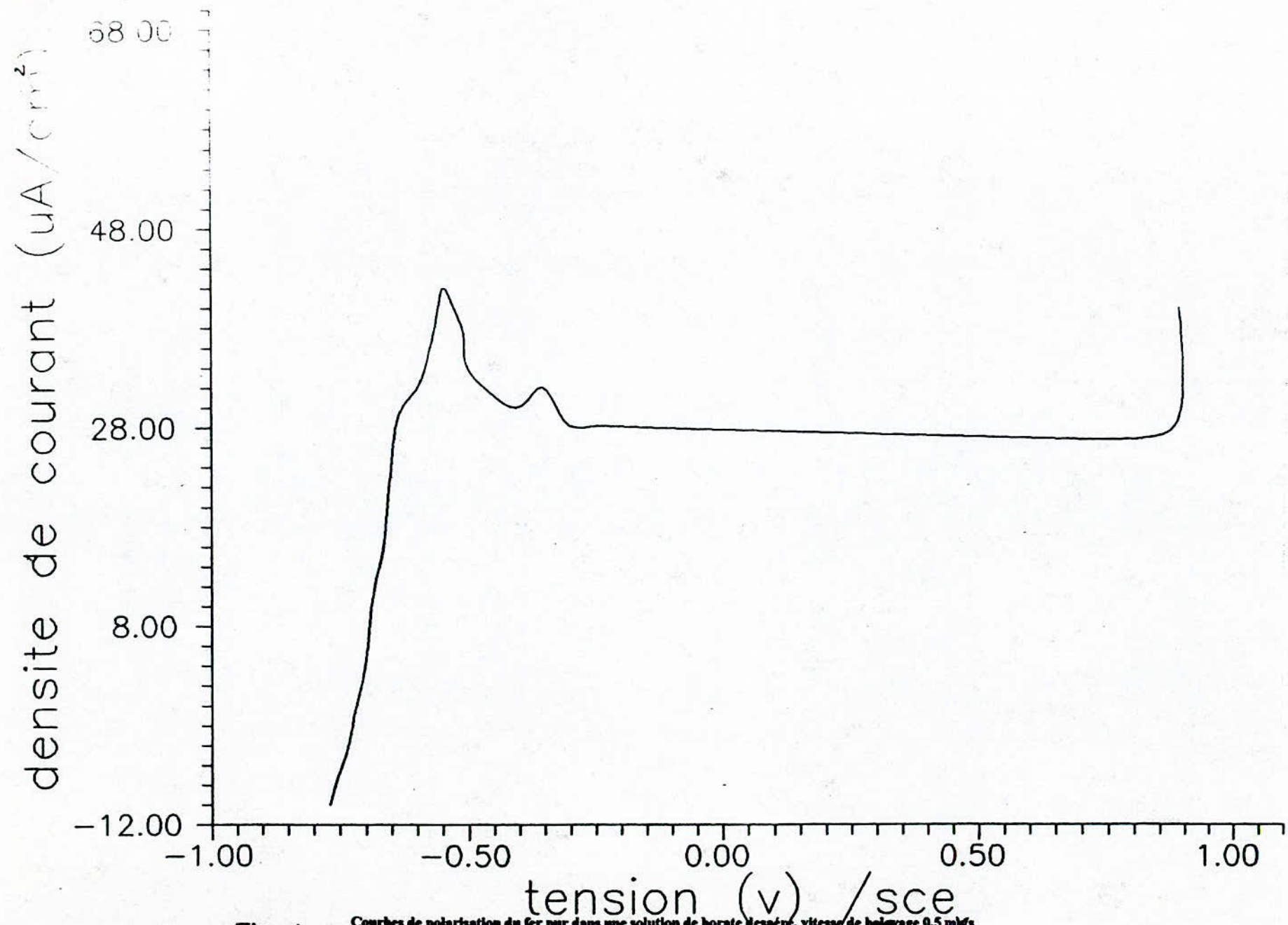


Fig.4. 1

Courbes de polarisation du fer pur dans une solution de borate Mesuré. vitesse de balayage 0.5 ml/s

valeur de la densité de courant continue à augmenter dans cette zone jusqu'à atteindre un maximum relatif correspondant à une densité de courant de l'ordre de 42 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dans le reste du texte on désignera cette valeur particulière de la densité du courant par le terme de densité de courant critique I_c . De -0.45 jusqu'à -0.3V on constate une brusque chute de la valeur de la densité de courant, cette diminution est le signe précurseur d'une passivation, cette zone est qualifiée de zone de passivation progressive. De -0.3 jusqu'à +0.88V on note que la courbe présente un palier de passivation où la corrosion du fer est ralentie, dans cette zone la valeur de la densité de courant est constante et est voisine de 28 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dans tout le restant du texte on désignera cette valeur de la densité de courant de passivation par I_p . La formation d'un film passif à la surface du métal semble être à l'origine du ralentissement de la corrosion [17].

Des études basées sur la diffraction des électrons ont montré que ce film passif était probablement constitué intérieurement de Fe_2O_3 et Fe_3O_4 extérieurement [5], Alors qu'en utilisant la XPS le film a été identifié comme étant constitué de FeOOH en présence d'ions Fe^{2+} en solution et, de Fe_2O_3 en l'absence de ces ions [18]. O'Grady [9], sur la base des résultats de la technique Mosbauer à suggéré que ce film était constitué de FeOOH [8], la première confirmation à cette suggestion utilisant une méthode *in-situ* a été apportée par M.KERKAR [4].

Les nombreuses études consacrées à cette région témoignent de son importance particulière. Au delà de 0.88V on

remarque une région où la densité de courant croît rapidement. Cette région connue sous le nom de domaine de transpassivité est accompagnée d'un dégagement d'oxygène.

i.i - Influence du carbone

En examinant la figure 4.2 illustrant les courbes de polarisation des échantillons "a", "b", "c" et "d" en milieu désaéré, on note une grande similitude entre les comportements électrochimiques de ces différents aciers dans la mesure où les quatre régions décrites précédemment sont retrouvées. On note cependant, que les valeurs de I_c et I_p sont légèrement déplacées vers des valeurs plus élevées avec l'augmentation du taux de carbone. Par contre si on normalise la valeur de la densité de courant de passivation I_p à la valeur de la densité de courant maximale I_c (Tab 4-1), on remarque que les valeurs du rapport $\frac{I_p}{I_c}$ sont pratiquement similaires, ce qui laisse penser que le carbone n'influe pas, ou d'une façon négligeable sur le mécanisme et la cinétique de passivation.

L'idéal aurait été d'exploiter les zones de dissolution active et de transpassivité afin d'obtenir des informations sur l'influence du carbone sur les cinétiques de corrosion par la technique de Tafel, mais ceci n'était pas l'objectif de notre travail.

échantillon	a	b	c	d
I_p/I_c	0,66	0,65	0,66	0,70

TABLEAU 4.1

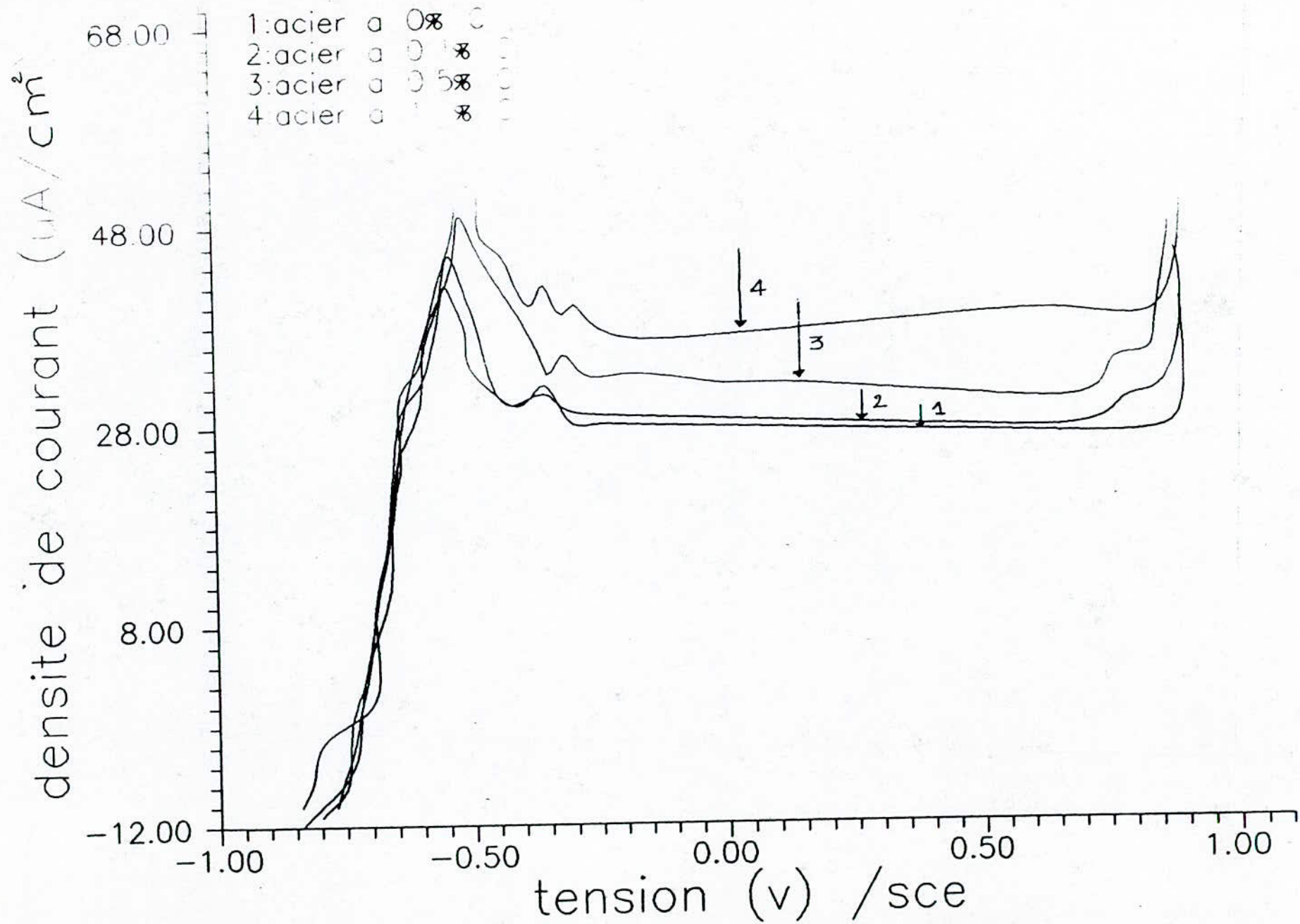


Fig.4.2 Courbes de polarisation des différents aciers dans une solution de borate désaéré. vitesse de balayage 0.5 mV/s

Beaucoup d'études ont été faites dans ce contexte et font état d'une large controverse, certains auteurs [19],[20],[21],[22], [23] ont admis que la vitesse de corrosion augmentait avec le taux de carbone. Une expérience de couplage galvanique de deux aciers de teneurs en carbone différentes a montré la présence d'un effet galvanique, l'acier à haute teneur en carbone se corrodant plus rapidement que l'acier à bas carbone [19],[20],[21] l'explication est que le carbone participe dans la formation des particules de cémentite dans les aciers. Celles-ci forment des cathodes actives et efficaces pour l'évolution de l'hydrogène surtout dans les aciers riches en carbone.

D'autres auteurs ont trouvé des résultats contraires et ont avancé que la corrosion des aciers dépendait d'autres facteurs que le taux de carbone [25]; d'autres travaux montrent que le taux de carbone n'influe pas de la même manière selon le milieu agressif [26],[27].

iii Influence de la microstructure

Au regard de la figure 4.3 (courbes représentatives de la polarisation des échantillons "d" et "e") il est clair que le passage de la microstructure lamellaire de la perlite à la microstructure globulaire n'introduit pas les changements prévus [24], bien au contraire ces structures présentent de très grandes similitudes dans leur comportement électrochimique.

4.3.2 Milieu aéré

i - Fer pur

La figure 4.4 représente la courbe de polarisation du fer pur en milieu aéré. On constate que la présence de l'oxygène provoque la disparition du pic d'activité et que le courant de passivation est déplacé vers une valeur plus élevée (40 uA/cm^2). Les zones de dissolution active et de transpassivité existent, mais en notera les valeurs relativement élevées des densités de courant.

i.i - Influence du carbone

Les courbes intensité-potentiel des échantillons "a", "b", "c", et "d" en milieu aéré sont illustrées par la

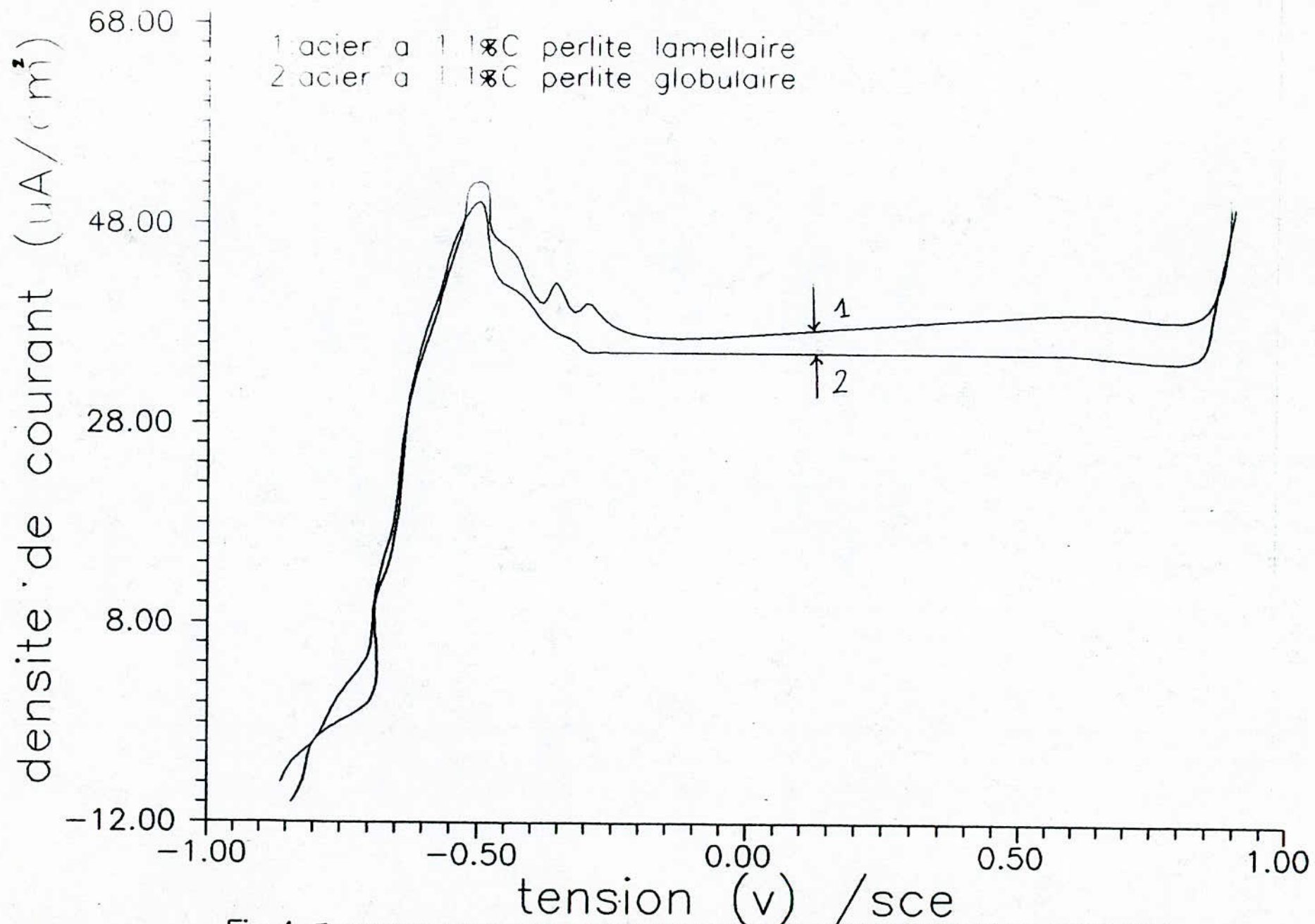


Fig.4. 3. Courbe de polarisation des aciers à perlite lamellaire et globulaire dans une solution de borate désaéré. vitesse de balayage 0.5 mV/s

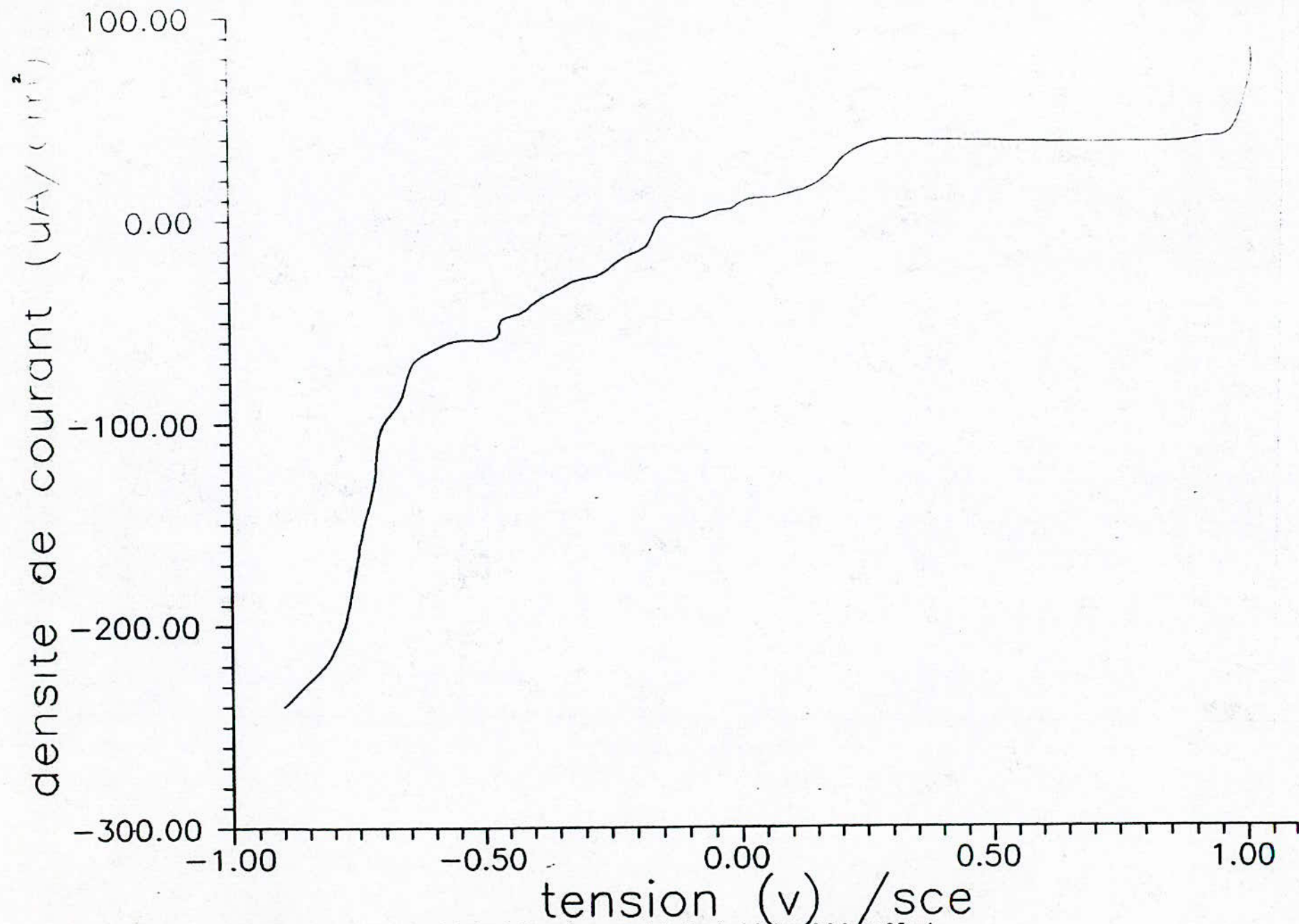


Fig.4.4. Courbe de polarisation du fer pur dans une solution borate aéré. vitesse de balayage 0.5 mV/s

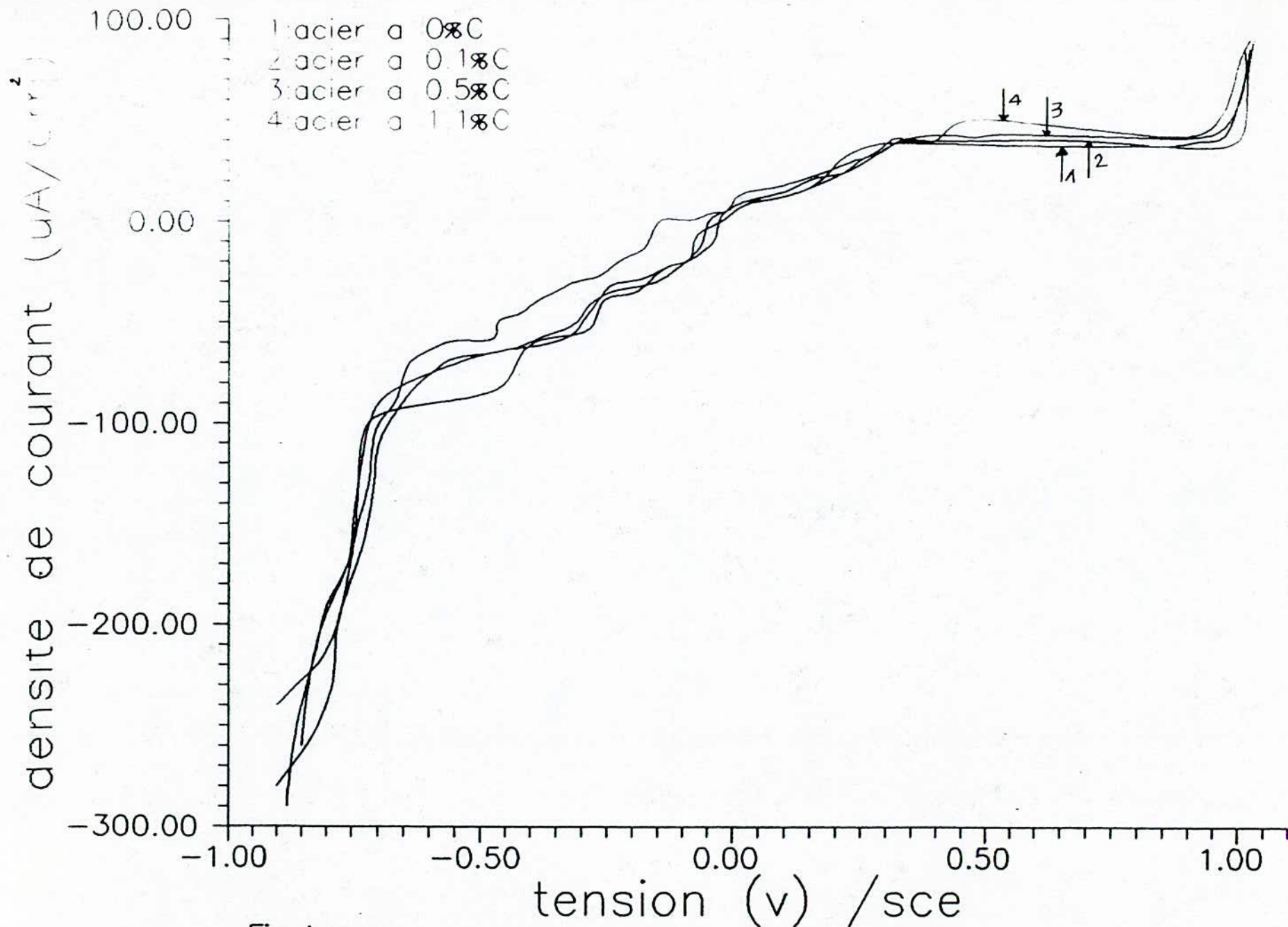


Fig.4.5 . Courbes de polarisation des différents aciers dans une solution de borate aéré. vitesse de balayage 0.5 mV/s

figure 4.5. On remarque que les aciers au carbone ont un comportement électrochimique identique à celui du fer pur décrit précédemment. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs[19], ces chercheurs pensent qu'en milieu aéré, la nature physico-chimique des surfaces n'influe pas sur les courbes de polarisation, en effet ils ont trouvé que des alliages Fe-C, Fe-Cu et Fe-Ni avaient exactement le même comportement en milieu aéré, ils ont justifié ça par le fait que le système est contrôlé cathodiquement par l'oxygène, ce qui limite la diffusion du courant, l'autre raison avancée est le rôle dépolarisant de la surface joué par l'oxygène.

CHAPITRE 5

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

A l'issue de ce travail, trois conclusions peuvent être tirées. Les courbes de polarisation obtenues en milieu aéré et en milieu désaéré mettent en évidence l'influence de l'oxygène dissous. En effet, deux différences significatives ont été introduites en passant du milieu aéré au milieu désaéré, il s'agit de la disparition du pic d'activité et du déplacement du palier de passivation vers une valeur plus élevée de la densité de courant. Le taux de carbone ne semble pas avoir d'effet remarquable sur le comportement électrochimique des aciers ordinaires, et ce en raison de la grande similitude observée entre les courbes intensité-potentiel obtenues pour les différentes nuances d'aciers étudiés. La transformation perlite lamellaire - perlite globulaire n'a pas eu d'impact sensible sur les courbes de polarisation, ce qui nous laisse penser que la morphologie de la perlite n'influe pas de manière remarquable sur le comportement électrochimique.

Dans la perspective d'une étude ultérieure, nul doute que l'addition d'autres techniques à l'étude potentiocinetique telles que la méthode de TAFEL ainsi que

d'autres méthodes électrochimiques ou non électrochimiques nous éclaireraient plus sur le comportement électrochimique des aciers ordinaires. Afin de mieux cerner l'influence du carbone, il serait intéressant de préparer au laboratoire les échantillons d'études et ce, afin de mieux maîtriser leur composition. Les échantillons, objets de notre étude expérimentale étant d'origine industrielle, il n'obéissent pas à toute la rigueur que l'expérimentation exige. On n'exclut pas donc que le taux de carbone et sa répartition dans la matrice aient une influence, mais que celle-ci nous ait été masquée par la présence d'autres éléments.

Références bibliographiques

- 1 - J.Bernard, A.Michel, J.Philibert et J.Talbot
Métallurgie Générale, Masson and Cie, édition 1965, Paris.
- 2 - H.H.Uhlig, R.W Revie corrosion and corrosion control,
an introduction to corrosion control, J.Wiley and sons,
New-York, London 1985.
- 3 - U.R. Evans, An Introduction to metallic corrosion 3ème
édition 1981.
- 4 - M.Kerkar, A structural Investigation of the Passive Film
on Iron and Iron Chromium Alloys, thèse de Ph.D, Université
de Warwick, u.k 1989.
- 5 - M.Nagayama et M Cohen, J.Electrochem.S, 1962, vol 781,
P 109.
- 6 - H.Konno M.Nagayama, dans corrosion and oxydation of
métaux, U.R.Evans, 1968.
- 7 - Z.Syklarska et W.kozlowsky, dans "passivity of métaux
and semi-conductions", M.Froment, 1983 P89.
- 8 - W.O'Grady, J.Electrochem.S, 1979, vol 555, P 127.

- 9 - M.Kerkar and J.Robinson, Faraday Discuss.Chem.Soc, 1990, Vol 89, P 337 to 347
- 10 - A.J Forty, M.Kerkar, J.Robinson and M.Ward J de Physique, Colloque C8, Tome 47, 1986 P 1077.
- 11 - J.Pokorny, Album de métallographie, 1971 Cessid
- 12 - F.Kermiche, cinétique électrochimique, communication faite lors de la deuxième école Magrébine de corrosion, 1993.
- 13 - I.N.S.A, La lutte contre la corrosion et l'usure les dépôts chimiques en phases gazeuses, Masson, 1970.
- 14 - S.Mark Wilhem et Norman Hacker, J.Electrochm.S, 1981, vol 1668, P128.
- 15 - J.Barallis, G.Maeder, Precis de Métallurgie Afnor, Nathan, 5ème edition 1990.
- 16 - Habraken, Base de la Métallographie, Presse academiques Européene SC, 1968.
- 17 - G.V.Akimov, Théorie et Méthodes d'essais de la corrosion des métaux, dunod, 1957.

18 - M.E.Brett, KM Parkin et MJ Graham, J.Electrochem.S,
1986, vol 203, P 133.

19 - H.J.Cleary et N.D Greene, corrosion science, 1967
vol7, P821 to 831.

20 - E.Heyne and O.Bauer, J.Iron Steel inst, 1979, Vol109,
P 37.

21 - W.E White and R.J King, Microstructural sciences,
1983, vol 11, P821 to 831.

22 - A.Saarineu et K.Onnella, corrosion science, 1970,
vol10, P809 to 815.

23 - L.N. Petrov and O.I.P Osadehuk, Protection of métaIs,
1982, vol 18, P 425 to 428.

24 - G.Wranglen et Inamkhar, corrosion science, 1969, vol 9
P 439 to 441.

25 - A.A Abdulhazin et SH. Sanad, corrosion science, 1972,
vol 12 P 337 to 347.

26 - M.E Komp et H.E.Trout, corrosion, 1968, P 439 to 441.

27 - A.A.Abdulazim, M.M Anawar et SH.Sanad, corrosion
science, 1969, vol 9, P 405 to 441.