

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la recherche scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



وزارة التعليم العالي
والبحث العلمي
المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات

Département de Métallurgie

Projet de fin d'études pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Métallurgie

Thème

Caractérisations électrochimiques de fils destinés à l'électroérosion

Proposé et dirigé par :

Pr. F. HELLAL

Réalisé par :

Yagoub BENMERADI

Juin 2012

Ecole Nationale Polytechnique, Hacem Badi, B.P, El-Harrach, 16200 Alger
Tél: 021.52.53.01-03, Fax: 021.52.29.73, www.enp.edu.dz.

Dédicaces

A ceux qui m'ont appris la vie, à ceux qui m'ont appris à affronter les difficultés, à ceux qui m'ont convaincu que l'éducation ce n'est pas une destination, à mes chères parents qui ont été toujours là pour me soutenir et m'encourager, merci ma mère pour votre amour, merci mon père pour votre patience, tous les mots du monde ne sauraient exprimer l'immense amour que je vous porte. C'est par vos encouragements que j'ai eu cette prestigieuse profession, et c'est à travers vos critiques que je me suis réalisé.

J'espère avoir répondu aux espoirs que vous avez fondés en moi.

Je dédie ce travail à mes frères et mes sœurs qui ont supporté mes dépenses, et qui m'ont aidé comme personne n'a jamais fait.

A mes amis Hamza, Mohamed et Amine.

A mes amis de Polytech.

A toute personne qui porte de l'estime pour moi.

Yakoub

Remerciements

Au terme de ce travail, je tiens à remercier mon encadreur P^r F.HELLAL pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse ;

Je tiens à remercier également M^r S.SALHI pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, M^r M.CHITROUB et M^r A.DAIMELAH d'avoir accepté de juger mon humble travail ;

Je tiens à remercier vivement l'ORFFE (BCR) de nous avoir procuré le fil de laiton, objet de notre étude. Je remercie Messieurs ZOUATI et ABDALLAH d'avoir bien voulu participer au jury.

Je remercie aussi M^r M.SIDIMOUSSA, M^r M.GUENOUNE et M^{lle} F.MEZIANE pour leurs aide et suggestions ;

Je n'oublie pas de remercier les enseignants du département de Métallurgie à l'école nationale polytechnique pour m'avoir offert, ainsi qu'à tous mes camarades de la promotion, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département ;

Finalement, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail trouvent ici l'expression de notre sincère gratitude.

تهدف هذه الدراسة الى معرفة التصرف الكهروكيميائي للخليط CuZn37 مع الماء المتزوع الايونات و هذا خلال عملية قطع المعادن باستعمال تقنية التآكل الكهربائي.

حيث يستعمل خيط معدني من الخليط المذكور آتفا مع القطعة المراد قطعها متصلين بمولد كهربائي و مغمورين في الماء المتزوع الايونات مما يسمح بتكوين شرارة كهربائية بواسطتها تم عملية القطع. لهذا يحتمل ان يؤثر الماء على تآكل الخيط CuZn37.

لهذا قمنا باجراء تجارب كهروكيميائية على الخليط المعدني داخل الماء المتزوع الايونات في حالتين لكل منها : مستعملة و غير مستعملة اثناء عملية القطع.

و تمت هذه التجارب في درجة حرارة عادية و بتسخين للوسط المستعمل حتى 40 درجة مئوية و في تجربة ثالثة تحت قوة جذب ميكانيكي.

اظهرت النتائج ان الكون الكهربائي للتآكل لا يتأثر بدرجة الحرارة بينما يتناقص بصفة ملحوظة تحت تأثير القوة الميكانيكية. اما سرعة التآكل فتتناسب طرديا مع هذه العوامل.

الكلمات المفاتيح: التآكل الكهربائي، تآكل المعادن، الخليط CuZn37، الاستقطاب الكمي.

Résumé

La présente étude a pour objectif de connaître le comportement électrochimique de l'alliage CuZn37 dans l'eau déminéralisée et ce pendant la découpe à l'électroérosion. Pour ce faire, on utilise le fil comme conducteur électrique et l'eau déminéralisée comme diélectrique au courant de l'opération sus-citée. Pour cela, on a effectué des essais électrochimiques dans une cellule appropriée sur ce fil qui se trouve en contact avec ce milieu et ce dans deux états, chacun, à savoir neuf et usagé.

Ces essais ont été effectués à température ambiante et à 40°C et dans un autre essai sous sollicitation mécanique. Ces tests ont montré que l'échauffement du milieu n'a aucun effet sur le potentiel de corrosion, mais ce dernier subit un influence remarquable qui diminue brusquement. Quant à la vitesse de corrosion, elle est proportionnelle avec les effets intrinsèques.

Mot clés : électroérosion, corrosion, laiton CuZn37, polarisation potentiostatique.

Abstract

This study aims to know the electrochemical behavior of brass CuZn37 in deionized water and during the cutting EDM. To do this, use the wire as an electrical conductor and demineralized water as dielectric aware of the above-mentioned operation. For this, we conducted tests in an electrochemical cell suitable on this thread that is in contact with this medium and in two states, each, including new and used.

Table des matières

Introduction générale	1
Première partie : Synthèse bibliographique	4
I L'électroérosion	4
I.1 principe	5
I.2 Influence de la polarité	6
I.3 Paramètres	7
I.3.1 Matériaux pour fils	7
I.3.2 Le diélectrique	8
I.4 Aplications	9
II Comportement à la corrosion des alliages du laiton	10
II.1 Composition chimique	10
II.2 Microstructure	11
II.3 Propriétés mécaniques	12
II.4 Propriétés physiques	13
II.5 Phénomènes de corrosion	14
II.5.1 Comportement du zinc en milieu neutre	14
II.5.2 Comportement du cuivre en milieu neutre	15
II.5.3 Comportement de l'alliage cuivre-zinc en milieu neutre	16
III Etude électrochimique	17
III.1 Interface métal/solution	17
III.2 Etat d'équilibre	19

III.3 Etat hors équilibre	19
III.4 Techniques électrochimiques	20
III.4.1 Méthode de Tafel	20
III.4.2 Méthode de la polarisation linéaire	22
III.4.3 Détermination des vitesses de corrosion	23
Deuxième partie : Expériences et résultats	26
IV Matériau et procédures expérimentales	26
IV.1 Matériau et caractérisation de l'électrode de travail	27
IV.1.1 Composition chimique	27
IV.1.2 Observation métallographique	27
IV.2 Etude de la sensibilité à la corrosion de l'alliage CuZn37	28
IV.2.1 Essais électrochimiques	29
IV.2.2 Essais conventionnels par immersion	31
IV.2.3 Matériels utilisés pour les essais électrochimiques	31
IV.2.4 Electrode de travail et choix de la forme	33
V Résultats et discussion	36
V.1 Présentation des résultats	36
V.1.1 Mesures du pH et de la conductivité électrique du milieu	36
V.1.2 Résultats du potentiel à l'abandon en fonction du temps	37
V.1.3 Résultats des polarisations potentiostatiques	38
V.1.4 Résultats des essais conventionnels par immersion	41
V.2 Exploitation et analyse des données électrochimiques	42
V.3 Corrélations entre les paramètres	48
V.4 Discussion	49
Conclusion et perspectives	51
Bibliographie	53

Table des figures

I.1	Principe de la découpe par l'électroérosion par fil [DAN].	4
I.2	Enlèvement de matière (a :ionisation, b :fusion-vaporisation de la matière, c :éjection de la matière)[DAN]	6
II.1	Diagramme d'équilibre des laitons binaires.	11
II.2	Structure biphasée $\alpha + \beta$ (α en clair et β en foncé).[TUT88]	12
II.3	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C [POU63].	15
II.4	Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C [POU63].	15
III.1	Interface métal-solution représentée par deux modèles [BOU93].	18
III.2	Détermination du potentiel de corrosion à partir des droites de Tafel [WAN00].	22
III.3	Mesure de la vitesse de corrosion par la résistance de polarisation [REV00].	23
IV.1	Montage du dispositif de travail au laboratoire.	27
IV.2	Micrographie optique du laiton CuZn37 ($\times 1000$).	28
IV.3	représentation schématique du fil sous contrainte.	31
IV.4	Géométries des électrodes de travail.	33
IV.5	Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnées semi-logarithmique du cuivre en différentes formes polarisées dans la solution NaCl (3,5%) aérée et agitée à 20°C.	34
V.1	Evolution du potentiel à l'abandon du laiton dans l'eau neuve.	38
V.2	courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé) . .	39
V.3	courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé) . .	39
V.4	courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé) . .	40
V.5	courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé) . .	40

V.6	courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique du fil neuf	40
V.7	courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique du fil neuf.	41
V.8	Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnée semi-logarithmique du fil neuf dans l'eau neuve à différents états.	43
V.9	Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnée semi-logarithmique du fil neuf dans l'eau usagée à différents états.	44
V.10	Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnée semi-logarithmique du fil usagé dans l'eau neuve à différents états.	46
V.11	Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnée semi-logarithmique du fil usagé dans l'eau usagée à différents états.	47
V.12	Corrélation E_{corr} -Température des fils neuf et usagé (a :dans l'eau veuve, b :dans l'eau usagée)	48
V.13	Superposition des courbes $E_{\text{corr}} - \sigma$ d'un fil neuf.	48

Liste des tableaux

II.1	Caractéristiques mécaniques des laitons [HAN64].	13
II.2	Caractéristiques physiques des laitons [BAR].	14
IV.1	Composition chimique du laiton CuZn37 en % massique.	27
IV.2	Paramètres de corrosion du cuivre dans NaCl (3,5%) à 20°C à différentes formes	34
V.1	Valeurs des pH avant et après essais électrochimiques à 20°C.	36
V.2	Mesure de la conductivité électrique avant et après essais électrochimiques à 20°C.	37
V.3	Pertes de masses et la vitesse de corrosion après immersion dans l'eau neuve	42
V.4	Pertes de masses et la vitesse de corrosion après immersion dans l'eau usagée	42
V.5	Résultats des essais électrochimiques du fil neuf dans l'eau neuve.	44
V.6	Résultats des essais électrochimiques du fil neuf dans l'eau usagée.	45
V.7	Résultats des essais électrochimiques du fil usagé dans l'eau neuve.	46
V.8	Résultats des essais électrochimiques du fil usagé dans l'eau usagée.	47

Introduction générale

Il est à constater que la concurrence en matière d'industrie est rude et en pleine effervescence. Elle demeure à la base de la montée en puissance et de la perpétuelle évolution des sciences et des technologies. L'ingénierie des métaux constitue en soi une ramification importante de cette industrie. Partant, celle-ci requiert de la minutie et de la précision dans le choix des pièces ou des méthodes mises en œuvre. Néanmoins, elle semble présenter des insuffisances notoires notamment dans les procédés conventionnels de découpe, une lacune qui nous amène, d'ailleurs, à recourir à des procédés modernes tels que la découpe par laser ou l'électroérosion.

En 1943, les scientifiques russes B.R et N.I Lazarenko mettent au point la première technique d'usinage de métaux par étincelage, utilisant une succession de décharges électriques opérées entre deux conducteurs immergés dans un liquide isolant.

Le processus d'électroérosion (EDM) a été découvert dans les années cinquante. Il a été utilisé en construction mécanique. Depuis, d'énormes progrès ont été faits pour le rendre fiable et capable à faire les usinages les plus complexes dans les matériaux les plus avancés. Deux procédés principaux utilisent l'électroérosion. Il s'agit d'une part de l'EDM par enfonçage qui réalise l'empreinte, dans la pièce, d'une électrode déplacée selon un axe généralement vertical, et d'autre part de l'EDM au fil qui utilise un fil comme électrode et permet d'accomplir des opérations de découpe.

Ce faisant l'entreprise *ORFEE* (ex BCR) de BORDJ-MENAIEL fait partie des sociétés algériennes qui utilisent ce procédé pendant la découpe des matrices métalliques. Elle utilise un fil en laiton CuZn37, fabriqué par la société Allemande *DACOCUT*, et de l'eau déminéralisée, laquelle est utilisée comme un diélectrique pendant la découpe.

L'objectif de la présente étude est de suivre le comportement électrochimique du laiton CuZn37 destiné à l'électroérosion disponible sous forme d'un fil de 0,25 mm de diamètre par le biais de techniques de caractérisation par polarisation potentiostatique. Les critères de choix des milieux électrolytiques pour les expériences reposent sur la simulation des conditions réelles de la découpe des métaux par l'électroérosion. De ce fait, nous avons effectué les travaux suivants :

- Une analyse chimique, microstructurale et mécanique de notre échantillon ;
- Une étude du comportement électrochimique du fil en présence d'une eau déminéralisée, en utilisant différentes méthodes d'investigation : Potentiel à l'abandon E_{corr} et la polarisation linéaire. Tous ces essais ont été effectués à température ambiante et avec échauffement du milieu à 40°C. Dans certaines expériences, nous avons lesté le fil avec une masse de 650g qui permet d'obtenir une contrainte de 130 MPa.

Ce mémoire est réparti en deux parties principales :

- La partie théorique comprend une synthèse bibliographique portant sur les caractéristiques métallurgiques des laitons ainsi que leurs mécanismes de détérioration électrochimique. L'accent a été porté ensuite sur la corrosion en milieu neutre, par la présentation des phénomènes liés à l'emploi de ces alliages dans ce milieu.
- La partie expérimentale décrit, quant à elle, le matériau et les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre. Un dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus qui seront par la suite analysés et discutés tout en se référant aux travaux réalisés auparavant dans le cadre d'un projet nationale de recherche portant sur l'optimisation du comportement électrochimique du fil à l'électroérosion.

PREMIERE PARTIE
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

L'électroérosion

Introduction

L'usinage par électroérosion ou EDM (Electrical Discharge Machining) est une technique procédant par fusion, vaporisation et éjection de la matière. L'énergie est apportée par des décharges électriques passant entre deux électrodes, la pièce et l'outil. Cette technique se caractérise par son aptitude à usiner tous les matériaux conducteurs de l'électricité (métaux, alliages, carbures, graphites, etc.) et quelle que soit leur dureté. Quatre éléments sont nécessaires pour effectuer un usinage par électroérosion : une électrode, une pièce, un diélectrique et de l'électricité comme indiqué sur la figure (I.1).

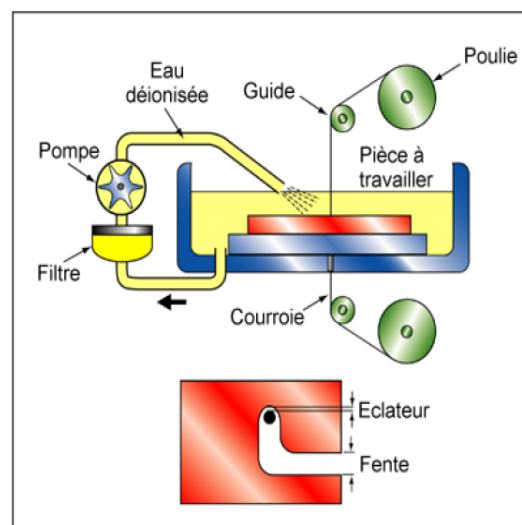
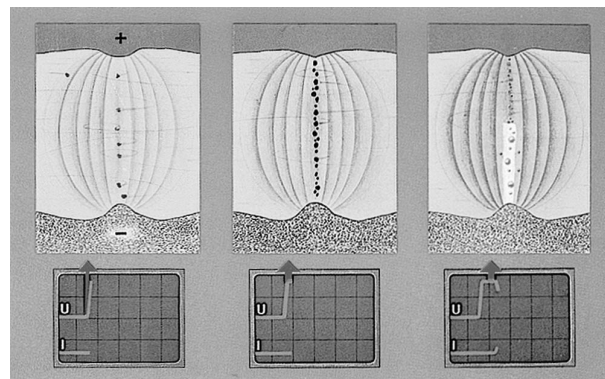


Fig. I.1 – Principe de la découpe par l'électroérosion par fil [DAN].

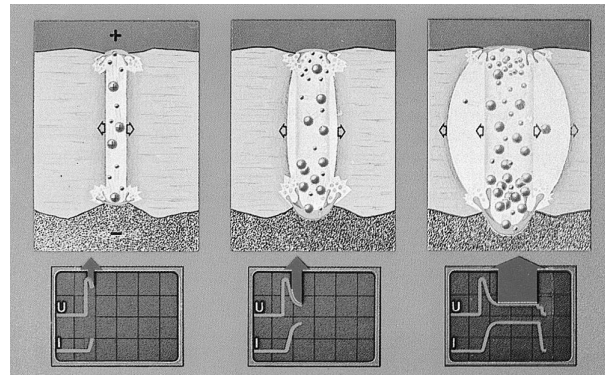
I.1 principe

L'usinage par électroérosion s'opère dans un liquide diélectrique où on applique entre les électrodes une tension, qui doit être suffisante pour créer un champ électrique, fixée par le pouvoir isolant du diélectrique et la distance des électrodes. On observe trois phases [DAN] :

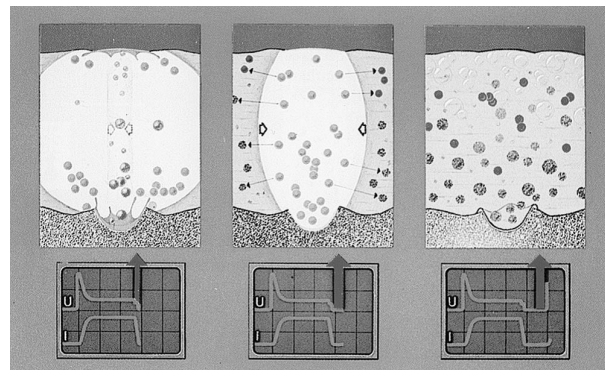
- **Initiation de la décharge (figure I.2a)** : Sous l'action du champ électrique, il se forme, par ionisation du diélectrique, un canal conducteur entre les deux électrodes. Le canal conducteur est formé d'un plasma, gaz qui subit une ionisation à très haute température (3 000 à 12 000 K). Ce plasma est constitué par des atomes métalliques évaporés aux électrodes. Ces particules sont créées par les chocs violents que subissent les atomes portés à haute température.
- **Fusion et vaporisation de la matière (figure I.2b)** : Pendant quelques microsecondes à quelques millisecondes, les particules attirées par les deux électrodes vont y libérer leur énergie cinétique et y provoquer un échauffement très important. Les particules positives et négatives se dirigent respectivement vers la cathode et l'anode. La décharge est fortement concentrée dans un canal de petite section, et il en résulte des densités de courant très élevées, de l'ordre de $106 A/cm^2$. Celles-ci entraînent des effets physico-thermiques importants tels que l'échauffement local des électrodes, la fusion et la vaporisation des matériaux qui les constituent et la dégradation du diélectrique.
- **Ejection de la matière (figure I.2c)** : le circuit électrique est coupé, la bulle de vapeur se trouve entourée de liquide et de solides froids. A ce moment, la température dans la bulle de plasma est de (3 000 à 20 000 K). Le front de fusion des matériaux des électrodes régresse. Les deux bulles implosent. Une partie du métal encore à l'état liquide est éjectée sous l'impact du liquide diélectrique qui a acquis une grande énergie cinétique durant l'implosion de la cavité. Le métal fondu éjecté se retrouve au sein du diélectrique sous la forme de petites sphérules.



(a)



(b)



(c)

Fig. I.2 – Enlèvement de matière (a :ionisation, b :fusion-vaporisation de la matière, c :éjection de la matière)[DAN]

I.2 Influence de la polarité

En général, les matériaux à usiner et l'électrode outil sont de natures différentes. L'enlèvement de matière inégal, sur l'électrode et sur la pièce, recherché par l'électroérosion,

résulte à la fois des propriétés différentes des matériaux constituant la pièce et l'électrode et de la polarité à laquelle l'une et l'autre sont portées. L'influence de la polarité peut être expliquée qualitativement en s'appuyant sur le mécanisme d'initiation à la décharge et sur le mode d'action de l'étincelle. L'enlèvement résulte en partie de la fusion et de l'évaporation des matériaux sous l'effet de l'apport de chaleur dû à l'étincelle; cet échauffement provient du bombardement de la surface de l'électrode et de la pièce, par des particules dont l'énergie cinétique, qui dépend de leur masse et de leur vitesse, est convertie en chaleur. L'élévation de température et par conséquent l'enlèvement de matière consécutif, est plus grand sur l'électrode positive. Par conséquent, c'est principalement la polarité négative qui est utilisée de manière à minimiser l'usure de l'électrode outil [JOS05].

I.3 Paramètres

La découpe par fil est utilisée pour l'usinage de formes complexes, à condition qu'elles soient formées de surfaces réglées. En effet, le fil doit être tendu pour que l'on évite des débattements trop importants (le fil est, en fait, une corde vibrante soumise à des sollicitations électriques à haute fréquence).

I.3.1 Matériaux pour fils

Deux événements peuvent interrompre les décharges ou les perturber : la rupture du fil qui arrête le phénomène; et un mauvais "lavage" de l'espace entre pièce et fil qui peut conduire à la création d'un courant continu [DAN]. Pour éviter la rupture du fil, il faut utiliser un matériau à haute résistance à la traction. Cette qualité permet aussi une meilleure rigidité du fil entre les guide-fils.

Pour fournir l'énergie nécessaire, il faut considérer la conductivité électrique du matériau. Le cuivre est un matériau à haute conductivité, souvent pris comme référence. L'argent est légèrement plus conducteur, les autres matériaux sont nettement moins bons. Le premier matériau utilisé fut le cuivre. Il fut très vite remplacé par d'autres, qui avaient une moins bonne conductivité, mais donnaient de meilleurs résultats, par exemple le laiton, qui a une bonne résistance mécanique et un meilleur pouvoir de fusion et vaporisation. Il y a, en effet, deux autres caractéristiques extrêmement importantes et qui permettent un

bon lavage de la zone pièce-fil : la température de fusion et la pression de vapeur.

Une température de fusion basse est intéressante car elle favorise l'usure du fil, qui augmente la section utile pour évacuer les débris.

La pression de vapeur est très importante : on préfère que le fil soit vaporisé plutôt que fondu, car, dans ce cas, il se produit des gouttelettes (des gaz sont plus faciles à évacuer que des sphérules solides).

Par conséquent, les matériaux pour les fils ont des caractéristiques utiles :

- haute résistance à la traction (limite élastique, charge de rupture) ;
- haute conductivité électrique ;
- basse température de fusion.

Pour des usinages plus fins, avec une très haute précision, il faut choisir des matériaux à très haute limite élastique, tels que molybdène et tungstène, à cause du très petit diamètre du fil 0,025 à 0,1mm. Mais, ces fils sont bien sûr moins performants à cause de leurs mauvaises caractéristiques électriques et de fusion/vaporisation.

Le diamètre du fil est bien, évidemment, un paramètre important. Le diamètre optimal est un compromis entre la quantité de matière à enlever et la tenue mécanique du fil. Donc, pour minimiser la quantité de matière à enlever, on souhaite un fil de petit diamètre. Mais alors, il n'est pas possible de le tendre suffisamment fort et il vibre plus facilement, conduisant à des courts-circuits qui ralentissent l'avance et peuvent casser le fil. A l'inverse, un fil plus gros en diamètre peut être tendu très fortement, mais la quantité de matière à enlever est plus grande, la vitesse de découpe est alors plus faible. Le diamètre donnant le plus fort enlèvement de matière est 0,2 à 0,25mm (fil en laiton).

I.3.2 Le diélectrique

Le but du diélectrique est de réduire la température dans la zone d'usinage, d'enlever les particules métalliques résiduelles et de permettre la création des étincelles. Il est, en effet nécessaire d'utiliser un fluide à très faible viscosité pour évacuer correctement les particules et remplir l'espace inter-électrode, qui est très étroit. L'eau déminéralisée est le fluide le mieux indiqué, pour sa faible viscosité et son bas prix [JOS05].

I.4 Applications

Les caractéristiques du procédé sont :

- son aptitude à découper les matériaux conducteurs de l'électricité et certains semi-conducteurs ;
- son aptitude à produire des formes complexes à partir d'un fil et de déplacements à commande numérique ;
- son aptitude à fournir une très grande précision de $3\mu m$ à $0,02mm$;
- son aptitude à fournir un excellent état de surface.

C'est donc un procédé plutôt lent, qui fournit une surface d'excellente qualité et qui ne nécessite pas la fabrication d'un outil de forme. Les applications sont donc plutôt dans le domaine de la fabrication unitaire ou de petite série. Nous citons quelques exemples d'applications :

- outillage de frappe pour barquette en aluminium : hauteur découpée 30mm, précision $5\mu m$;
- outillages de frittage avec inserts en carbure, pour la fabrication de boîtes de vitesses synchronisées pour l'automobile ;
- l'électroérosion à fil est aujourd'hui utilisée pour l'usinage de matériaux divers : cuivre, graphite, alliages métalliques réfractaires (à bases nickel, cobalt, titane, diamants polycristallins...)
- matériaux difficiles à usiner par les procédés conventionnels, tels que des métaux purs (chrome, zirconium, molybdène, béryllium...) ou des alliages exotiques.

Conclusion

L'électroérosion est donc un procédé d'usinage moderne offrant quantité d'avantages. Il est de plus en plus utilisé par l'industrie afin de pouvoir usiner avec la plus grande précision toutes sortes de matériaux conducteurs, indépendamment, de leur dureté.

Chapitre II

Comportement à la corrosion des alliages du laiton

Introduction

Les alliages de cuivre et de zinc portent le nom de laitons. Ils forment une grande série d'alliages ayant de bonnes propriétés mécaniques associées à une bonne résistance à la corrosion. Ils offrent une large gamme de propriétés intéressantes qui dépendent de la concentration en zinc. Néanmoins, ces alliages subissent, dans certain cas, une corrosion sélective. Lors de cette corrosion, le zinc est le siège d'une réaction anodique, alors que le cuivre est le siège de la réaction cathodique. Les produits de corrosion forment une couche poreuse et friable de cuivre. La susceptibilité de ces alliages vis-à-vis de cette corrosion augmente avec la teneur en zinc. Les alliages cuivre-zinc (70/30) et (60/40) (laiton jaune) sont très sensibles à cette corrosion [ABD90].

II.1 Composition chimique

Les laitons sont des alliages cuivre zinc où le principal élément d'alliage est le zinc. Ils sont préparés par fusion du cuivre dans lequel on ajoute le zinc. Il existe plusieurs types de laiton dont les plus courants sont ceux qui contiennent de (37 à 40)% de Zinc qui sont des laitons duplex dont la microstructure (α/β) à une excellente ductilité aux températures chaudes [BAB08]. Le diagramme de phase du système cuivre-zinc (figure.II.1) montre que

le comportement à la solidification de cet alliage dépend de la concentration en zinc par rapport à celle de la composition péritectique.

Les principaux types de laitons à diverses teneurs en zinc sont :

- **Les laitons simples :** Les laitons simples sont ceux qui ne renferment que du cuivre et du zinc. La gamme des laitons simples couramment commercialisés comprend principalement quatre alliages : CuZn15, CuZn30, CuZn36 et CuZn40.
- **Les laitons complexes :** Un certain nombre d'éléments d'addition peuvent être introduits dans les laitons simples en quantités suffisamment faibles pour qu'ils soient dissous dans les phases α et β . Le principal de ces éléments est le plomb qui donne à l'alliage une excellente usinabilité. Parmi les plus utilisés, on trouve les alliages suivants : CuZnPb, CuZnAl, CuZnSn, CuZnAs.

Les laitons contiennent en général moins de 40 % de zinc.

II.2 Microstructure

Par rapport à la teneur en zinc, on distingue en général en tenant compte du diagramme d'équilibre CuZn (figureII.1) de la microstructure (figureII.2) :

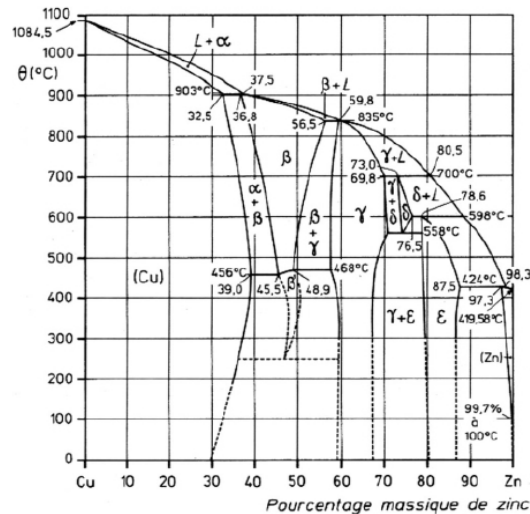


Fig. II.1 – Diagramme d'équilibre des laitons binaires.

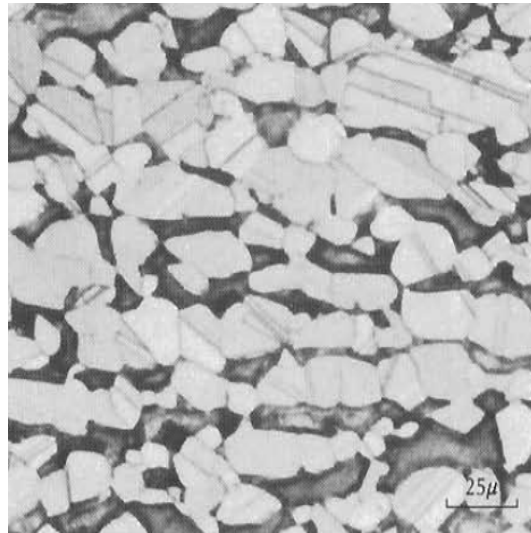


Fig. II.2 – Structure biphasée $\alpha + \beta$ (α en clair et β en foncé).[TUT88]

- **Les laitons α** : à moins de 35% de zinc, c'est une solution solide de zinc dans le cuivre cubique à faces centrées ;
- **Les laitons β** : contenant entre 40 et 50% de zinc, ils ont une structure cubique centrée, dite β ;
- **Les laitons $\alpha - \beta$** : les laitons duplex, contenant entre 35 et 40% de zinc, ils sont composés de cristaux phase α et de cristaux de phase β .

La structure β est une structure désordonnée. Lors du refroidissement, vers 450°C, il se produit une transformation désordre \rightarrow ordre ; la structure β est une structure CuZn ordonnée [LAN97].

II.3 Propriétés mécaniques

La plupart des caractéristiques mécaniques des laitons sont croissantes avec la teneur en zinc comme illustré dans le tableau (II.1) suivant :

Tableau. II.1 – Caractéristiques mécaniques des laitons [HAN64].

	Etat	Charge de rupture (MPa)	Limite élastique à 0.2% (MPa)	Allongement (A%)	Dureté Vickers
CuZn10	Recuit	275	100	45	65
	H11	320	250	25	85
	H12	370	320	12	105
	H14	430	380	5	127
CuZn33	Recuit	340	120	60	80
	H11	375	280	42	105
	H12	430	360	22	125
	H14	525	430	8	125
CuZn36	Recuit	350	120	60	80
	H11	375	280	43	105
	H12	430	350	23	122
	H14	520	425	8	150
CuZn40	Recuit	370	160	40	90
	H11	390	265	30	120
	H12	440	314	25	135
	H14	510	440	8	162

II.4 Propriétés physiques

La plupart des Propriétés physiques des laitons sont influencées par la teneur en zinc en prenant par exemple les propriétés des principaux laitons qui sont rassemblées dans le tableau suivant (II.2) :

Tableau. II.2 – Caractéristiques physiques des laitons [BAR].

Propriété à 20°C	Masse volumique (kg/dm^3)	Capacité thermique ($J/kg.K$)	Conductivité thermique ($W/m.K$)	Conductivité électrique (%IACS)	Risistivité électrique ($10^{-8}\Omega.m$)
CuZn10	8,80	377	188	44	3,9
CuZn33	8,50	377	117	28	6,2
CuZn36	8,45	377	117	28	6,2
CuZn40	8,39	377	121	28	6,2

II.5 Phénomènes de corrosion

Le processus de corrosion est le résultat des réactions intervenant entre un métal et son environnement. En milieux aqueux, les phénomènes de corrosion des métaux et alliages sont principalement de nature électrochimique, un échange de charges électriques libres a lieu à l'interface métal/électrolyte. Cet échange implique obligatoirement l'action simultanée de deux réactions élémentaires : réaction anodique et réaction cathodique.

II.5.1 Comportement du zinc en milieu neutre

Du point de vue thermodynamique, l'absence de domaine de stabilité du zinc commun avec celui de l'eau fait ressortir le caractère peu noble du métal qui se dissout spontanément dans les solutions neutres ; le diagramme de Pourbaix illustré par la figure (II.3) montre que cette réaction est associée à la réduction des protons H^+ avec dégagement d'hydrogène. Cependant cette réaction est, souvent, extrêmement, lente en raison de la forte surtension d'hydrogène sur le zinc, elle ne représente pas la réaction cathodique prédominante [ASS02].

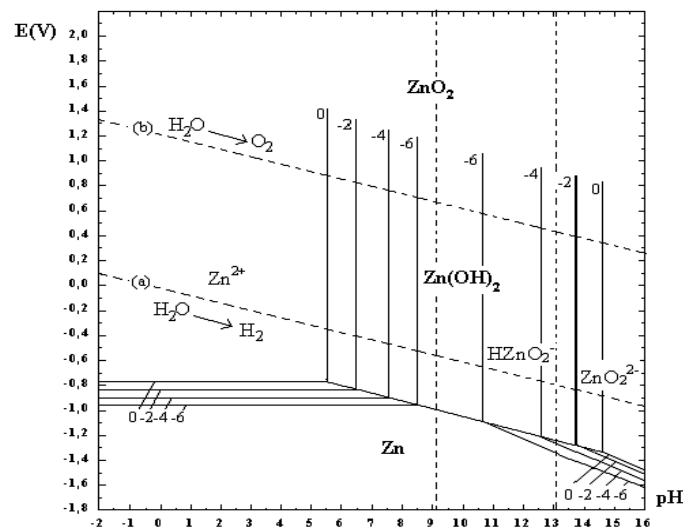


Fig. II.3 – Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système zinc-eau, à 25°C [POU63].

II.5.2 Comportement du cuivre en milieu neutre

Contrairement au zinc, l'existence d'un domaine de stabilité du cuivre commun avec celui de l'eau fait apparaître le caractère noble du métal (figure II.4). En présence d'oxydant il est passivé en solutions, sensiblement, neutres. En présence d'oxygène dissous, le cuivre se recouvre d'oxydes. Cette couche d'oxyde devient poreuse de couleur brune-verte. Une oxydation prolongée rend le cuivre vulnérable à la corrosion [ASS02].

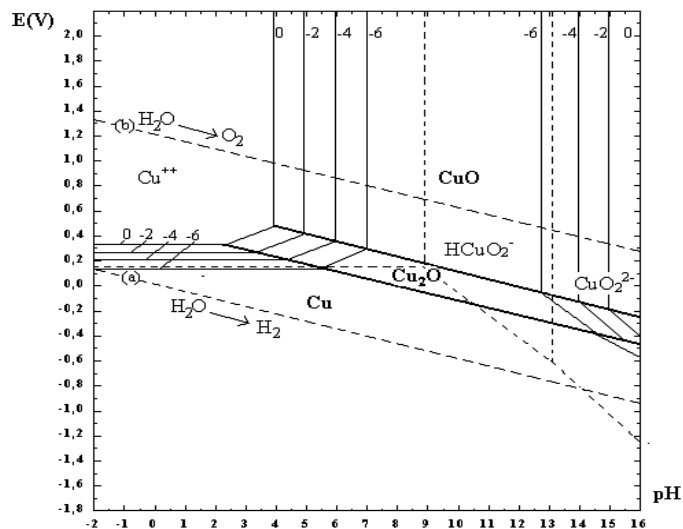


Fig. II.4 – Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système cuivre-eau, à 25°C [POU63].

II.5.3 Comportement de l'alliage cuivre-zinc en milieu neutre

Dans le cas des alliages cuivre-zinc, la superposition de leurs diagrammes d'équilibre potentiel-pH, montre l'existence d'une zone dans laquelle le zinc peut se dissoudre alors que le cuivre est dans son état d'immunité ou de passivité, il s'agit, en particulier, du milieu neutre, cette attaque préférentielle résulte du caractère amphotère de l'hydroxyde de zinc. On souligne aussi que le domaine de passivation du zinc est très sensible à la nature du milieu; l'élévation de température et le manque d'aération, sont autant de facteurs aggravant la dézincification des alliages cuivre-zinc [ASS02].

Dans la littérature, deux mécanismes ont été proposés pour décrire la corrosion des alliages cuivre-zinc [ASS02] :

- Dissolution simultanée du cuivre et du zinc suivie de la redéposition du cuivre sous forme d'une couche poreuse. Le zinc reste soit à l'état dissous, soit reprécipite sous forme d'hydroxyde, ce qui conduit à une dézincification uniforme ou localisée.
- Dissolution préférentielle du zinc avec création de lacunes en surface, permet d'expliquer l'apparition de gradients de concentration avec enrichissement progressif en cuivre, voire la formation de nouvelles phases riches en cuivre.

Dans le cas des alliages cuivre-zinc, la dissolution sélective du zinc ne nécessite pas obligatoirement la présence d'oxygène puisque la réaction directe du zinc avec l'eau est possible avec un dégagement d'hydrogène. La présence d'oxygène ne peut qu'accélérer le mécanisme en introduisant une réaction cathodique supplémentaire accompagnée de formation d'oxyde de cuivre poreux et conducteur permettant ainsi la poursuite de la réaction.

Conclusion

le zinc se dissout préférentiellement (dissolution sélective), ce qui cause une corrosion accélérée. Pour éviter ce problème, on peut ajouter un peu d'étain ou d'arsenic. L'aluminium améliore la résistance à la corrosion [HAN64].

Chapitre III

Etude électrochimique

Introduction

Du fait que la corrosion en milieu aqueux est considérée comme un phénomène purement électrochimique, il est donc rationnel de chercher à appliquer des méthodes électrochimiques d'essai pour étudier le comportement des métaux et alliages dans des milieux corrosifs.

Pour mieux comprendre la théorie électrochimique de la corrosion, il va falloir rappeler les grandes lignes de cette théorie.

III.1 Interface métal/solution

Quand une électrode métallique est plongée dans un électrolyte, il apparaît à la surface du métal une répartition de charges électriques assimilables à un condensateur : c'est la double couche électrique, zone d'interface contenant une séparation de charges (figureIII.1).

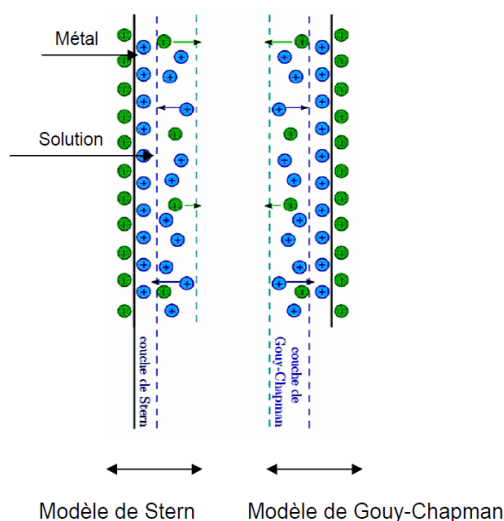


Fig. III.1 – Interface métal-solution représentée par deux modèles [BOU93].

La composition de la double couche dépend du potentiel et de la nature chimique des ions présents [LAN93]. Plusieurs modèles ont été proposés et développés pour décrire les propriétés électriques de la double couche, à savoir le modèle de Helmholtz, le modèle de Gouy-Chapman et le modèle de Stern.

Le comportement électrique d'une interface métal-électrolyte peut être assimilé à une capacité branchée en parallèle avec une résistance, appelée résistance de transfert de charges.

A un potentiel donné, l'électrode métallique porte une charge q^M et la solution porte une charge q^S . La charge sur le métal négative par rapport à la solution, dépend du potentiel à travers l'interface et la composition de la solution [GIR04] :

$$q^M = -q^S$$

La charge sur le métal q^M représente un excès ou un défaut d'électrons et elle est localisée dans une couche extrêmement mince ($< 0.1\text{\AA}$) à la surface du métal. La charge en solution q^S est constituée d'un excès soit de cations, soit d'anions au voisinage de la surface de l'électrode [LAN93].

III.2 Etat d'équilibre

Le potentiel d'équilibre ou le potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre. L'électrochimie permet de calculer le potentiel réversible d'une électrode en utilisant la relation de NERNST. Cette équation sert à calculer le potentiel réversible à partir du potentiel standard en fonction des activités et de la température. Prenant la réaction d'oxydo-réduction telle que [LAN93] :

$$\sum v_{ox,i} \cdot \beta_{ox,i} + \frac{n}{2} = \sum v_{red,i} \cdot \beta_{red,i} + nH^+ + e^- \quad (III.1)$$

Le potentiel réversible de la réaction d'oxydo-réduction :

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_{H_2}^{n/2} \prod a_{ox,i}^{v_{ox,i}}}{a_{H^+}^n \prod a_{red,i}^{v_{red,i}}} \quad (III.2)$$

A l'état standard, l'activité $a_{H^+} = 1$, la pression $P_{H_2} = 1atm$

$$E_{rev} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_{ox,i}^{v_{ox,i}}}{\prod a_{red,i}^{v_{red,i}}} \quad (III.3)$$

où :

a_{ox} , a_{red} : expriment les activités des espèces oxydées et des espèces réduites ;

R : constante des gaz parfaits ;

T : température absolue ;

F : constante de Faraday = 96485 C/mol.

III.3 Etat hors équilibre

Lorsque dans un système métal/milieu, une seule réaction d'électrode se produit à la surface, il s'agit d'un système d'électrode simple. En l'absence de courant externe, l'électrode prend spontanément un potentiel dit potentiel à l'abandon (repos), équivaut au potentiel réversible E_{rev} . Au passage de courant, le potentiel de l'électrode diffère de celui au repos. L'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction désigne la surtension η :

$$\eta = E - E_{rev}$$

Lorsque plusieurs réactions d'électrode ont lieu simultanément dans un système métal/électrolyte, il s'agit d'un système d'électrode mixte. Dans le cas d'électrode mixte, le potentiel

au repos équivaut au potentiel de corrosion E_{corr} . Au passage de courant, le potentiel que prend l'électrode diffère du potentiel de corrosion. Cet écart de potentiel est appelé polarisation ζ :

$$\zeta = E - E_{\text{rev}}$$

Généralement le processus électrochimique est caractérisé par trois types distincts de polarisation. La polarisation totale est la somme de ces polarisations :

$$E_{\text{app}} - E_{\text{eq}} = \eta_{\text{act}} + \eta_{\text{conc}} + iR \quad (\text{III.4})$$

où :

η_{act} est la polarisation d'activation, qui correspond aux variations de niveaux d'énergie existant à l'interface métal/solution. Elle décrit la cinétique du transfert de charge des processus électrochimiques.

η_{conc} est la polarisation de concentration qui intervient lorsque la vitesse de diffusion d'un ion vers l'électrode limite la vitesse de réaction à l'électrode.

On obtient alors un courant limite i_l dépendant beaucoup de l'agitation de la solution. Les courbes représentant ce type de polarisation ont une équation de la forme :

$$E' = E + \frac{RT}{nF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_l}\right) \quad (\text{III.5})$$

i_R est la polarisation de résistance, elle correspond à la formation d'un film à la surface de l'électrode. Cette polarisation est souvent assimilée à une chute ohmique [ROB07].

III.4 Techniques électrochimiques

III.4.1 Méthode de Tafel

Si on impose un potentiel E_{imp} différents de E_{corr} à l'électrode de travail, on pourra alors, suivant le domaine où l'on se place, favoriser l'une des deux réactions précédentes par rapport à l'autre, ce qui conduit à un changement dans la vitesse de corrosion.

Le courant (I) qui circule à travers le système (électrode/solution) est relié à la surtension de transfert de charge par l'équation de Butler-Volmer et le tracé de la courbe $I = f(E)$ d'un tel système correspond à cette équation (III.6) [GAT66].

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(2,3 \frac{E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}}}{b_a}\right) - \exp\left(-2,3 \frac{E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}}}{b_c}\right) \right] \quad (\text{III.6})$$

où :

i_{corr} : densité de courant d'échange (mA/cm^2);

E_{imp} : potentiel imposé à l'électrode de travail par rapport à l'électrode de référence (mV);

b_a, b_c : respectivement les pentes de Tafel anodique et cathodique, comptées positivement ($\text{V}/\text{décade}$).

L'équation précédente ne peut être utilisée que si la réaction électrochimique anodique n'est pas contrôlée par un phénomène de transfert de matière, c'est-à-dire si elle est sous contrôle de transfert de charge pur. La courbe globale ($I = f(E)$) ne permet pas de déterminer directement la valeur de i_{corr} puisqu'on ne doit pas tracer les courbes élémentaires anodique et cathodique [GAT66]. La détermination de la valeur de i_{corr} passe par des cas particuliers d'application de la loi de Tafel. Cette loi utilise les portions de la courbe ($I = f(E)$) éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire pour $E_{\text{imp}} \gg E_{\text{corr}}$ (domaine anodique) ou $E_{\text{imp}} \ll E_{\text{corr}}$ (domaine cathodique).

$$i = i_{\text{corr}} \left[\exp\left(2,3 \frac{E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}}}{b_a}\right) \right] \quad (\text{III.7})$$

Cette équation indique que la courbe $\log |i| = f(E)$ doit présenter une partie linéaire appelée couramment droite de Tafel, elle met en évidence la relation entre $\log |i|$ et la surtension η . On prenant le logarithme, on obtient :

$$E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}} = \frac{b_a}{2,3} (\log |i| - \log i_{\text{corr}}) \quad (\text{III.8})$$

où

$$\eta = a + b \log |i|$$

avec

$$\eta = E_{\text{imp}} - E_{\text{corr}}$$

Cette dernière équation représente la loi de Tafel sous sa forme généralisée. La détermination expérimentale des paramètres E_{imp} , E_{corr} , V_{corr} et des constantes de Tafel anodique et cathodique (b_a et b_c) se fait à partir d'une représentation potentiodynamique (figure III.2). Le coefficient directeur de la droite de Tafel est la pente de Tafel. Sa valeur est donnée par :

$$b_a = 2,3 \times \frac{RT}{\alpha_a \cdot n_a \cdot F} \quad (\text{pente de Tafel anodique})$$

Le même raisonnement reste valable pour les simplifications concernant la pente cathodique :

$$b_c = 2,3 \times \frac{RT}{\alpha_c \cdot n_c \cdot F} \quad (\text{pente de Tafel cathodique})$$

Les droites de Tafel permettent de visualiser la tension de transfert et aussi de déduire le courant de corrosion après extrapolation des droites anodique et cathodique d'un matériau. Jusqu'au potentiel égal au potentiel de corrosion $E = E_{\text{corr}}$ autrement dit pour $\eta = 0$, la valeur du courant déterminée ainsi correspond alors au courant de corrosion i_{corr} [WAN00].

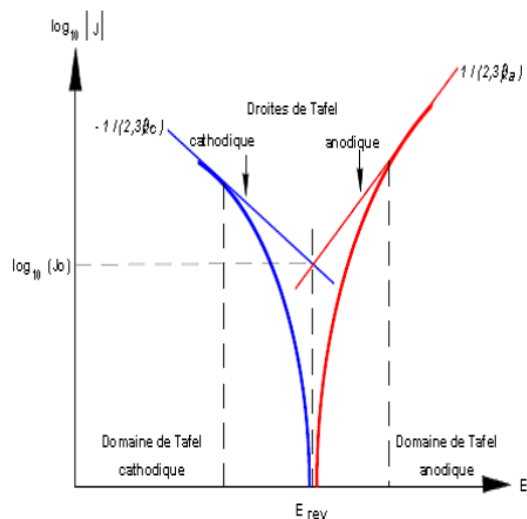


Fig. III.2 – Détermination du potentiel de corrosion à partir des droites de Tafel [WAN00].

III.4.2 Méthode de la polarisation linéaire

Cette méthode consiste à mesurer la pente de la courbe intensité-potentiel. Cette pente a les dimensions d'une résistance et pour cette raison, elle est désignée sous le nom de résistance à la polarisation R_p . Pratiquement on impose à l'électrode de travail par balayage de potentiel une surtension, alternativement, anodique et cathodique de très faible amplitude (quelques millivolts) autour du potentiel de corrosion et on mesure le courant (I) résultant, la résistance à la polarisation peut être déterminée sur plusieurs cycles. Elle permet au moyen de la relation de Stern-Geary d'atteindre la vitesse de corrosion en connaissant les constantes de Tafel b_a et b_c :

$$i_{\text{corr}} = \frac{b_a \times b_c}{2,3(b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} \quad (\text{III.9})$$

Dans le cas de la réaction cathodique est contrôlée par la vitesse de diffusion (oxygène), la valeur de b_c peut être considérée comme infinie, l'équation précédente se réduit alors à :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

où B est le constante de Stern et Geary.

Le point faible de cette méthode est qu'il faut connaître les valeurs des pentes de Tafel pour calculer le courant de corrosion, généralement ces valeurs sont déterminées par la première méthode de Stern (avec toutes les réserves qui peuvent être faites sur sa précision) [ALO08].

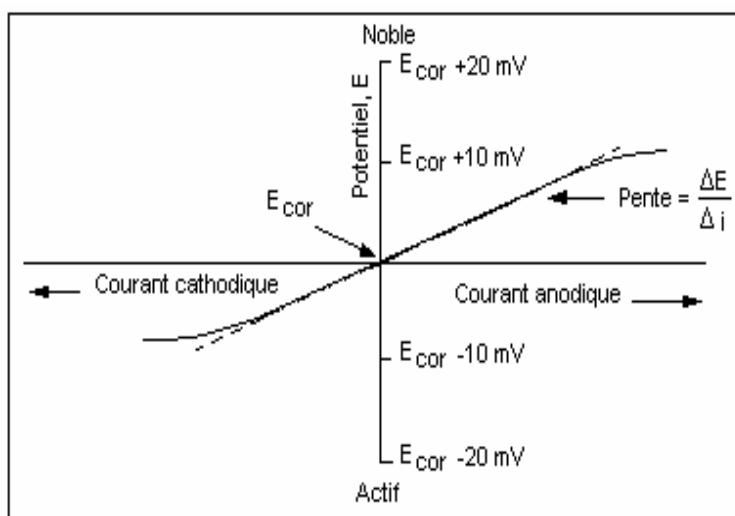


Fig. III.3 – Mesure de la vitesse de corrosion par la résistance de polarisation [REV00].

III.4.3 Détermination des vitesses de corrosion

Les techniques électrochimiques utilisées dans le cadre de notre travail, trouvent une large application dans l'évaluation de la vitesse de corrosion, ces techniques estiment le courant de corrosion qui sera converti en vitesse de corrosion par application de la loi de Faraday. Les courbes de polarisation linéaire obtenues nous ont permis d'évaluer la R_p , qui représente la pente de ces courbes à l'aide de la loi d'Ohm (équation III.10).

$$R_p = \frac{dE}{dI} \quad (\text{III.10})$$

Les valeurs de R_p mesurées servent à calculer les courants de corrosion en appliquant la loi :

$$i_{\text{corr}} = \frac{B}{R_p}$$

B : est estimée à 21,71 à partir de l'hypothèse de Pourbaix relative aux coefficients de transfert anodique et cathodique ($b_a=100$ mV/décade, $b_c=100$ mV/décade) [ALO08].

Les courants de corrosion sont convertis en vitesses de corrosion par l'utilisation de loi de Faraday :

$$V_{\text{corr}} = \frac{M.i}{n.F.d}$$

où :

F : constante de Faraday ;

i_{corr} : densité de courant de corrosion ;

M : masse molaire du métal ;

d : la masse volumique ;

n : la valence.

Conclusion

On retiendra que les lois de la Thermodynamique nous indiquent les évolutions possibles et celles qui ne le seront pas. Dans le cas d'une réaction thermodynamiquement possible, il ne faudra pas oublier que sa réalisation effective ne sera constatée que si la cinétique le permet.

DEUXIEME PARTIE
EXPERIENCES ET RESULTATS

Chapitre IV

Matériau et procédures expérimentales

Introduction

Afin de comprendre et d'étudier l'influence de l'eau déminéralisée et le comportement en corrosion d'un fil en laiton dans ce milieu, des essais d'immersion et électrochimiques, avec ou sans sollicitation mécanique et avec ou sans échauffement du milieu, ont été réalisés au niveau du Laboratoire des Sciences et Génie des Matériaux (LSGM) à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger. Le matériau sujet de la présente étude est le laiton CuZn37, fabriqué par la société Allemande *DACOCUT*, et le milieu utilisé est l'eau déminéralisée dont le but est donné au début de cette étude, cette dernière nous a été fournie par l'entreprise *ORFEE* (ex BCR) de *Bordj-Menaïel*. Cette étude a été employée en utilisant le dispositif expérimental représenté sur la figure (IV.1).



Fig. IV.1 – Montage du dispositif de travail au laboratoire.

IV.1 Matériau et caractérisation de l'électrode de travail

IV.1.1 Composition chimique

L'alliage étudié, est le laiton CuZn37 qui se présente sous forme d'un fil destiné à l'électroérosion, de 0,25mm de diamètre. Sa composition chimique est représentée dans le tableau (IV.1).

Tableau. IV.1 – Composition chimique du laiton CuZn37 en % massique.

Element	Cu	Zn	Pb	Fe	Ni	Si	Al
% moy	62,75	37,00	≤0,05	≤0,05	≤0,02	≤0,05	≤0,02

IV.1.2 Observation métallographique

Pour examiner la microstructure de l'alliage, on a réalisé un faisceau de fils afin d'agrandir la surface examinée, ce faisceau est enrobé dans une résine à froid. La surface de l'alliage subit une préparation métallographique commençant par un polissage au papier émeri de grades : 180, 400, 600, 800 puis 1000, ensuite un polissage de finition à la suspension d'alumine de $3\mu m$. L'attaque chimique est faite avec l'acide Nitrique HNO_3 à 68% dans

l'eau distillée.

L'observation de la microstructure a été faite par notre collègue M. TERHA -qui travaille sur la partie structurale du même métal-, grâce au microscope optique *Zeiss Universal*, équipé d'une caméra *Cohu* et relié à un système de traitement et d'analyse d'images, *Aphelion*.

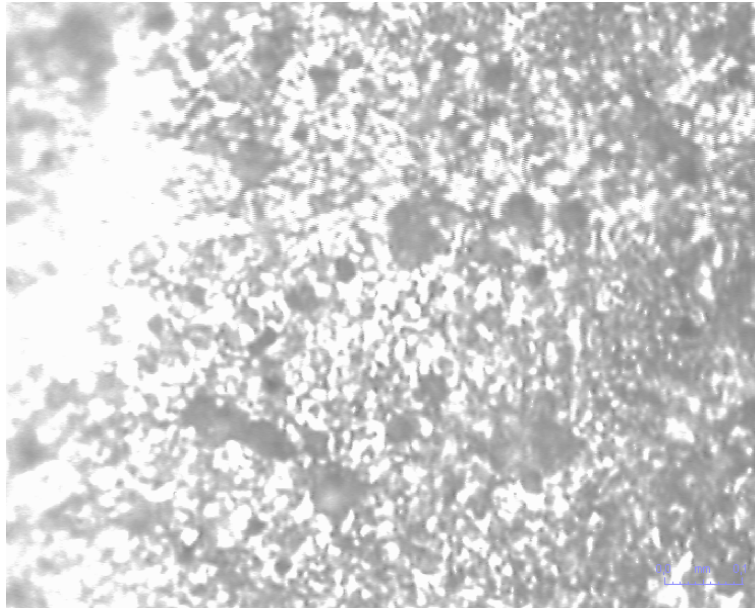


Fig. IV.2 – Micrographie optique du laiton CuZn37 ($\times 1000$).

IV.2 Etude de la sensibilité à la corrosion de l'alliage CuZn37

Les techniques électrochimiques ont pris, depuis quelques décennies, une position dominante car elles sont basées sur des quantités électriques (courant, potentiel) et une manipulation aisée et ces quantités sont directement porteuses d'informations liées à la corrosion. Les mesures électrochimiques donnent une information moyennée dans l'espace, provenant de la surface de l'électrode [BEN04].

IV.2.1 Essais électrochimiques

Pour comprendre l'influence de tous les effets qui peut influencer sur les caractéristiques de corrosion de notre alliage, des essais électrochimiques ont été réalisés selon différentes procédures sur un fil en laiton CuZn37 dans un milieu convenable à deux états différents pour chacun : neuf et usagé.

Les essais électrochimiques effectuées sont :

- fil neuf dans l'eau neuve et l'eau usagée ;
- fil usagé dans l'eau neuve et l'eau usagée.

Ces essais ont été effectués à la température ambiante de 20°C pour le premier, 40°C pour le deuxième et sous contrainte pour le troisième.

le mot neuf désigne que l'eau ou le fil n'ont pas encore été exploités ; par contre le mot usagé signifie que l'un des deux a déjà servi à l'électroérosion.

IV.2.1.1 Suivi du potentiel à l'abandon

Entre un métal plongé dans une solution et cette dernière, il existe une différence de potentiel *d.d.p.* égale à la différence des potentiels internes des deux phases, appelée tension absolue d'électrode ; cette *d.d.p.* est localisée à l'interface (électrode/solution), sur une faible distance.

Pour mesurer le potentiel d'une électrode de travail plongée dans une solution, il faut introduire une sonde de potentiel électrique dans cette solution. Mais cette sonde au contact de la solution, joue le rôle d'une seconde électrode. On ne peut donc mesurer que la différence des potentiels internes des deux conducteurs électroniques. Lorsque la sonde du potentiel constitue une référence (électrode dont le potentiel est invariant dans le temps, quel que soit l'électrolyte), il est alors possible de déterminer le potentiel interne de l'électrode de travail par rapport à cette électrode de référence.

Lorsqu'aucun courant ne passe par l'électrode de travail, le potentiel mesuré entre l'électrode de travail et l'électrode de référence est appelé potentiel d'abandon ou potentiel de repos, noté $E_{I=0}$. Dans le cas d'une électrode métallique, $E_{I=0}$ porte le nom de potentiel de corrosion, désigné par E_{corr} . On dit alors que le métal est dans les conditions de corrosion spontanée.

Ces tests nous ont permis de déterminer le temps de stabilisation du potentiel sans imposition de courant. Ainsi, le suivi du potentiel à l'abandon est indispensable avant n'importe

quelle mesure électrochimique [LAR07].

IV.2.1.2 Polarisation de l'électrode à température ambiante

Cette technique repose sur le fait de déséquilibrer l'échantillon en favorisant soit le comportement anodique, soit le comportement cathodique. Donc, on applique un potentiel autre que le potentiel naturel d'abandon et le métal est ainsi parcouru par un courant global non nul. La valeur de l'écart ΔE entre les potentiels imposé rapporté au potentiel d'abandon est appelée *polarisation*.

Tous les potentiels sont référencés à l'électrode de calomel saturée (ECS). Le potentiel appliqué à l'échantillon varie de $-1000mV/ECS$ jusqu'à $+3000mV/ECS$.

La surface initiale du métal est alors, en principe, totalement accessible aux réactions électrochimiques.

IV.2.1.3 Polarisation de l'électrode à 40°C

Comme il a été évoqué précédemment (Chapitre I.1), un échauffement du fluide se manifeste durant la découpe par l'EDM, et vu l'impact de la température sur la corrosion, nous avons réalisé un test à 40°C similaire à celui effectué à la température ambiante.

Cette température est purement éventuelle, car le fluide pendant la découpe, subit des échauffements et des refroidissements successifs et très rapides. Le choix d'une température précise et adéquate nécessite une étude thermique complexe.

IV.2.1.4 Polarisation de l'électrode sous contrainte

Les derniers essais ont consisté à rajouter une contrainte de tension sur le fil, de façon à simuler l'effort de traction qui a lieu effectivement sur le fil en conditions de découpe. Nous avons, pour cela, lesté le fil avec une masse de 650gs comme illustré sur la figure (IV.3) qui provoque une contrainte de $130N/mm^2$ environ. Cette expérience a été effectuée à une température ambiante.

Il est à noter que la contrainte appliquée durant ces essais reste loin de la limite élastique du laiton CuZn37 qui vaut $400N/mm^2$ [TECFIL].

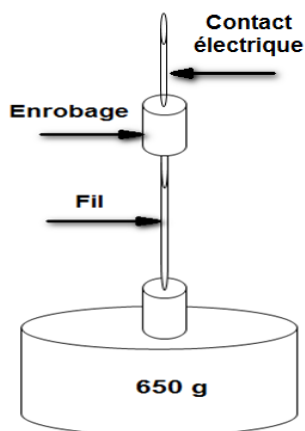


Fig. IV.3 – représentation schématique du fil sous contrainte.

IV.2.2 Essais conventionnels par immersion

Des tests conventionnels d'immersion en milieu neuf et usagé ont été réalisés sur des échantillons d'alliage CuZn37 dans le but d'en extraire la vitesse de la corrosion uniforme. Les essais sont menés sur des échantillons de poids différents pendant 35 jours à la température ambiante. La face de l'échantillon qui est étudiée lors des essais d'immersion est préalablement nettoyée afin d'avoir un état de surface convenable.

IV.2.3 Matériels utilisés pour les essais électrochimiques

La chaîne électrochimique utilisée est composée de :

- **Potentiostat/Galvanostat** : Le potentiostat utilisé est de type *EGG Princeton 263*, il permet d'imposer et de mesurer des potentiels et des courants stables dans les domaines cathodiques et anodiques.
- **Cellule électrochimique** : Elle est en Pyrex de type *EGG PARC*, modèle K47. Son volume est de 1000 ml, elle est munie de 5 orifices rodés pour supporter les accessoires suivants :
 - Une électrode de travail ;
 - Une électrode de référence au calomel saturée (ECS) ;
 - Thermomètre de l'agitateur chauffant ;

- Deux contre-électrodes en graphites de 6mm de diamètre et 30cm de longueur.
- **L'électrode de référence** : C'est une électrode au calomel saturé, elle est très stable et bien reproductible, sa constitution et sa composition sont constantes, donc son potentiel est fixe, il est de 0,2412 V à 25°C par rapport à l'électrode normale d'hydrogène (ENH)[BOU93]. L'électrode de référence est reliée au milieu de travail par l'intermédiaire d'un pont rempli d'une solution saturée de chlorure de potassium (KCl). L'extrémité de cette électrode se termine par un tube capillaire fin en verre fritté appelé "capillaire Luggin-Haber" conçu de façon à être placé à proximité de l'électrode de travail à une distance d'environ 2mm pour minimiser l'influence de la chute ohmique.
- **Les électrodes auxiliaires** : Les électrodes auxiliaires ou les contre-électrodes sont formées par deux tiges en graphite immergées dans la solution. Elles sont en court-circuit et placées symétriquement de part et d'autre de l'axe de l'électrode de travail et l'électrode de référence pour assurer une meilleure répartition des lignes de courant.
- **L'électrolyte** : Les essais sont effectués dans l'eau déminéralisée à deux états différents qui sont l'eau neuve (non encore utilisée) et l'eau usagée après la découpe par électroérosion. Les deux milieux nous ont été fournis par l'entreprise *ORFEE*. La solution est aérée et agitée à 250 tours par minute. Dans certains essais, elle a été chauffée à 40°C afin de se rapprocher de la réalité de la découpe industrielle de l'EDM. Les différentes solutions ont également été caractérisées du point de vue de leur conductivité électrique et de leur acidité et ce, au début et à la fin des expériences électrochimiques. L'objectif est de déceler une éventuelle évolution des milieux après polarisation.
- **Agitateur** : Un agitateur chauffant *IKA RET* basic permet de maintenir le milieu agité (250 tours par minute) et règle la température au voisinage de 40°C pendant l'essai qui dure environ 2 heures.
- Pour les mesures du pH et de la conductivité électrique, nous avons utilisé un pH-mètre de type *HANNA instruments 211* et un conductimètre de type *HANNA instruments EC215*.

IV.2.4 Electrode de travail et choix de la forme

Dans notre étude, il s'agit de caractériser le comportement électrochimique du fil en laiton, soumis à différents milieux et sollicitations. Pour connaître l'influence de la forme et de la surface du métal sur le potentiel et le courant de corrosion, nous avons travaillé, dans un premier temps, sur des échantillons de cuivre immergés dans une solution de NaCl (3,5%).

Deux géométries ont été considérées : (i) un fil enroulé en hélice de $1,452\text{cm}^2$ et, (ii) un fil droit de $0,829\text{cm}^2$. la figure (IV.4) montre les géométries considérées des électrodes de travail.

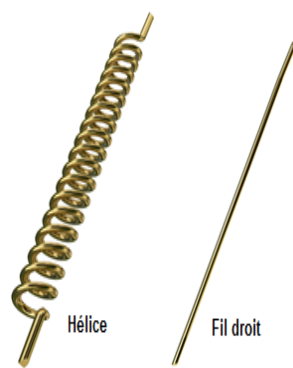


Fig. IV.4 – Géométries des électrodes de travail.

Les courbes de polarisation obtenues sont relativement voisines (figure IV.5), mais nous avons opté pour le fil sous forme d'une hélice afin d'augmenter la surface exposée aux lignes de courant.

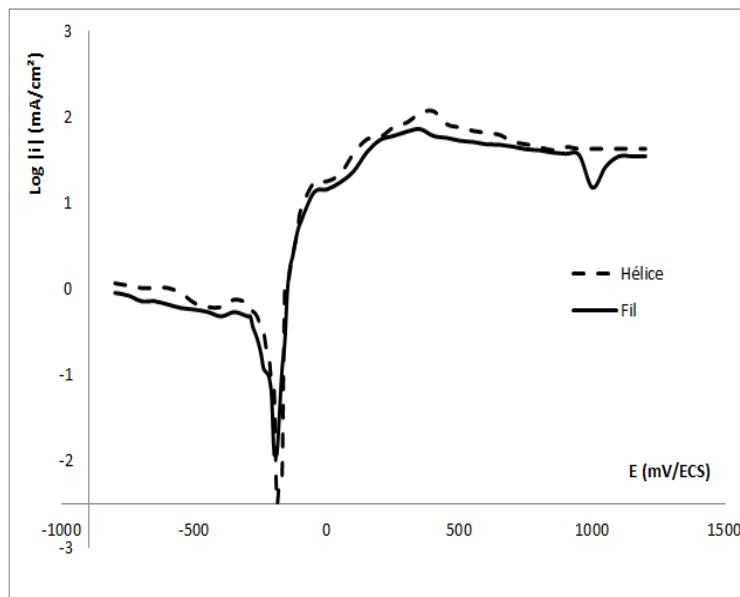


Fig. IV.5 – Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnées semi-logarithmique du cuivre en différentes formes polarisées dans la solution NaCl (3,5%) aérée et agitée à 20°C.

Les paramètres électrochimiques de cet essai sont donnés dans le tableau (IV.2).

N.W.Farro *et al* ont trouvé une vitesse de 0,032mm/an pour une immersion complète et 0,071mm/an pour une demi-immersion pour un essai effectué sur des échantillons en cuivre dans l'eau de mer [Far09]. Alors on peut constater que plus la surface de l'électrode de travail augmente plus les résultats seront proche de la réalité, ce qui justifie le choix de cette forme pour notre étude destinée au fil en laiton.

Tableau. IV.2 – Paramètres de corrosion du cuivre dans NaCl (3,5%) à 20°C à différentes formes

La forme	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)
Hélice	-190	0,0079	0,091
Fil droit	-200	0,0316	0,36

Dans un deuxième temps, nous avons effectué une préparation de notre fil en laiton destiné à l'électroérosion. Le fil subit un nettoyage mécanique à la main avec un papier

abrasif, puis, il est rincé à l'acétone et à l'eau distillée, selon la méthode présentée par P.SINGH *et al* [SIN86]. Le contact électrique avec le potentiostat est assuré par l'intermédiaire d'un fil en cuivre.

Chapitre V

Résultats et discussion

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des tests électrochimiques réalisés sur un laiton sous forme d'un fil fournie par l'entreprise *ORFEE* en deux états différents tels qu'un fil neuf et usagé. Ces derniers sont immergés dans l'eau déminéralisée neuve et usagée, dans différentes conditions opératoires.

V.1 Présentation des résultats

V.1.1 Mesures du pH et de la conductivité électrique du milieu

Pour voir l'influence de l'acidité et de la conductivité électrique des milieux sur le comportement électrochimique de notre matériau, deux tests ont été menés avant et après deux essais qui sont : l'essai du fil neuf dans l'eau neuve et celui du fil neuf dans l'eau usagée. Ces tests sont les mesures du pH et de conductivité électrique. Les résultats obtenus sont illustrés dans les tableaux ci-après (V.1) et (V.2).

Tableau. V.1 – Valeurs des pH avant et après essais électrochimiques à 20°C.

Milieu	pH initial	pH final
Eau neuve	6,61	6,82
Eau usagée	6,88	6,94

Tableau. V.2 – Mesure de la conductivité électrique avant et après essais électrochimiques à 20°C.

Milieu	σ initiale ($\mu S/cm$)	σ finale ($\mu S/cm$)
Eau neuve	18.5	71,7
Eau usagée	82.	206

On note ici que la conductivité électrique de l'eau distillée est de $16.8 \mu S/cm$ à 20°C ce qui montre la di-électricité de l'eau neuve utilisée.

Nous constatons que l'état des milieux (neuf ou usagé) n'a qu'une influence négligeable sur le pH qui augmente de plus en plus, contrairement à la conductivité électrique, où il y a une augmentation importante passant de $18.5 \mu S/cm$ avant l'essai à $71.7 \mu S/cm$ après l'essai, d'un rapport de 3.87 pour une eau neuve.

Pour l'eau usagée, le même constat est observé mais avec un rapport de 2.5 environ.

La hausse de la conductivité est à relier à la formation de particules ionisées, issus aussi bien du métal du fil à l'électroérosion que du métal de la matrice à usiner.

V.1.2 Résultats du potentiel à l'abandon en fonction du temps

L'évolution du potentiel à l'abandon au cours du temps revêt une importance primordiale. Sa mesure doit être poursuivie jusqu'à ce qu'un état stationnaire soit atteint. Un potentiel libre qui reste constant au cours du temps est le signe que l'interface métal/solution a atteint un état stationnaire.

Le potentiel à l'abandon du laiton a été enregistré pendant 60min d'immersion dans l'eau neuve et ce en utilisant les deux états d'échantillons évoqués précédemment avec un enregistrement toutes les 10 secondes.

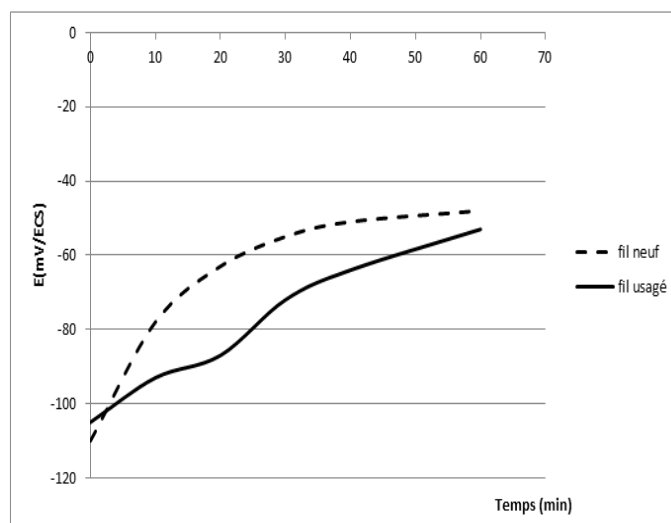


Fig. V.1 – Evolution du potentiel à l’abandon du laiton dans l’eau neuve.

L’évolution en fonction du temps du potentiel libre de chacun des deux fils a été enregistrée et reportée sur la figure (V.1). Ces courbes montrent que pendant un certain temps après l’immersion, 40min pour le fil neuf et plus de 50min pour l’autre, le potentiel libre est relativement stable.

L’étude électrochimique réalisée dans le milieu neuf, montre que le potentiel du laiton devient de plus en plus noble, dans ce cas, le métal a subi une attaque suivie d’une passivation. Ce phénomène est de nature électrochimique pure, il est fortement lié à la formation d’un film passif sur la surface métallique. Ce dernier résulte de la précipitation des produits de corrosion insolubles. L’allure de la courbe de l’évolution temporelle du potentiel à l’abandon obtenue avec un fil neuf révèle une fluctuation du potentiel de corrosion, qui tend vers des valeurs plus nobles que celles obtenues avec un fil usagé. Ceci montre que le métal a subi une passivation qui s’explique par la formation à la surface d’un film de produits de corrosion insolubles.

V.1.3 Résultats des polarisations potentiostatiques

Les mesures du potentiel de corrosion sont insuffisantes pour évaluer l’effet corrosif du milieu. Il est nécessaire de déterminer, en parallèle, le courant de corrosion I_{corr} et la vitesse de corrosion V_{corr} . Pour cela, on utilise souvent la méthode de la polarisation potentiostatique [PEN94].

Les figures (V.2a) jusqu'à (V.7) illustrent les courbes densité de courant-potentiel ($i - E$) mesurées par essais de polarisation en mode potentiostatique, tenant compte de plusieurs variables influençant sur ces essais tels que la nature du milieu, l'état du fil, la température du milieu et la contrainte appliquée sur le fil.

i) Essais dans l'eau neuve aérée et agitée à 20°C :

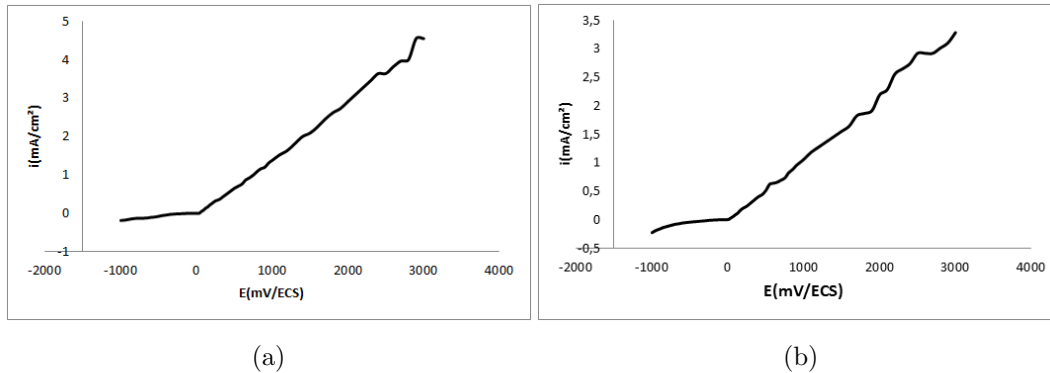


Fig. V.2 – courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé)

ii) Essais dans l'eau usagée aérée et agitée à 20°C :

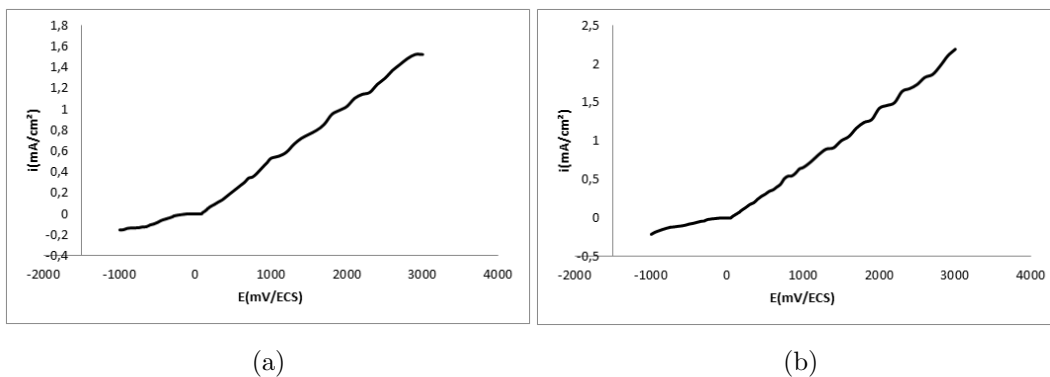


Fig. V.3 – courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé)

iii) Essais dans l'eau neuve aérée et agitée à 40°C :

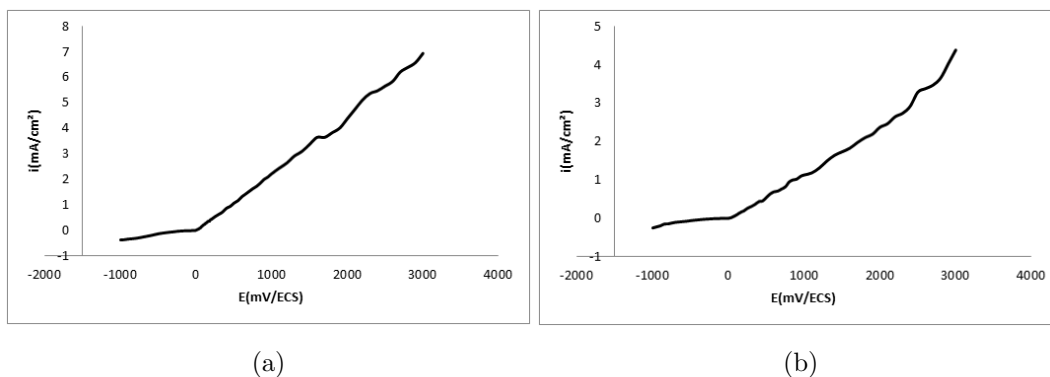


Fig. V.4 – courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé)

iv) Essais dans l'eau usagée aérée et agitée à 40°C :

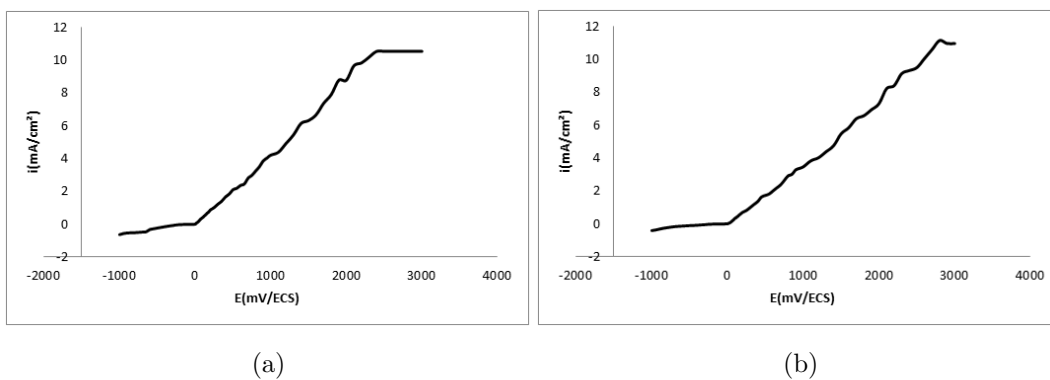


Fig. V.5 – courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique(a :fil neuf, b :fil usagé)

v) Essai dans l'eau neuve aérée sous contrainte à 20°C :

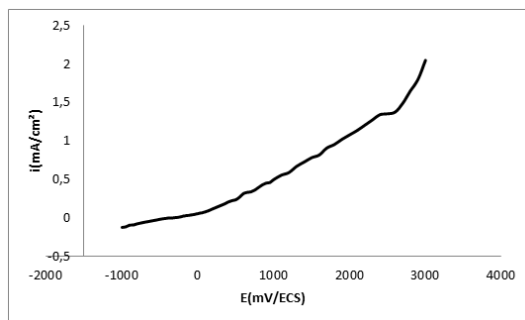


Fig. V.6 – courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique du fil neuf .

vi) Essai dans l'eau usagée aérée sous contrainte à 20°C :

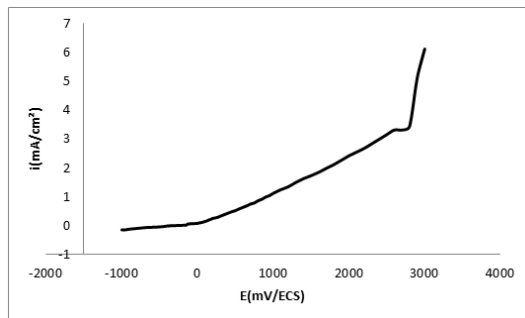


Fig. V.7 – courbe $i - E$ de la polarisation potentiostatique du fil neuf.

Pour toutes les figures, et pour chacune des variables citées, nous constatons des courbes semblables, présentant d'abord une croissance limitée du courant dans le domaine cathodique, et à partir du domaine anodique, l'augmentation du courant devient importante avec quelques fluctuations notamment en dépassant 2000 mV/ECS.

V.1.4 Résultats des essais conventionnels par immersion

Chaque échantillon fini, a été pesé. Sa masse, sa surface totale ainsi que la nature de la solution et la durée du test ont été mentionnées dans ce qui suit.

L'échantillon a été suspendu dans un bêcher contenant 100 ml de solution. La durée de l'immersion a été fixée à 35 jours pour tous les tests. Après chaque période de test choisie, l'échantillon est retiré de la solution puis nettoyé à l'eau. Les produits de corrosion ont été éliminés de la surface du métal à l'aide d'une brosse à dent souple. Ensuite, après rinçage à l'eau distillée et séchage, l'échantillon a été repesé, sa nouvelle masse a été également reportée dans les tableaux (V.3) et (V.4).

La vitesse moyenne de corrosion V_{corr} est évaluée à partir de la perte de masse en $mg/(cm^2 \cdot jour)$ et traduite en mm/an selon l'équation (V.1).

$$V_{\text{corr}} = 432.46 \times \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (\text{V.1})$$

où :

t : est le temps d'exposition en *jours* ;

S : la surface des échantillons en cm^2 ;

Δm : la perte de masse en g .

Tableau. V.3 – Pertes de masses et la vitesse de corrosion après immersion dans l'eau neuve

Echantillon	$m_{initial}(g)$	$m_{final}(g)$	$\Delta m(g)$	$V_{corr}(mm/an)$
Fil neuf	0,1567	0,1554	0,0013	0,0058
Fil usagé	0,1564	0,1542	0,0022	0,0099

Tableau. V.4 – Pertes de masses et la vitesse de corrosion après immersion dans l'eau usagée

Echantillon	$m_{initial}(g)$	$m_{final}(g)$	$\Delta m(g)$	$V_{corr}(mm/an)$
Fil neuf	0,1440	0,1429	0,0011	0,0049
Fil usagé	0,1614	0,1597	0,0017	0,0073

L'ensemble des résultats montre que pour un milieu donné, nous remarquons clairement que la vitesse de corrosion d'un fil neuf est inférieure à celle d'un fil usagé ce qui conforte notre constat précédent à savoir la formation plus importante d'un film passif sur la surface du fil neuf que sur le fil usagé et ceci dans les deux cas de figures. Ce film insoluble ralentit la vitesse de corrosion. A ce sujet, de nombreux auteurs ont déduit que la passivation d'un métal correspond à la formation spontanée d'un film d'oxyde protecteur sur la surface du métal qui agit comme une barrière entre le métal et le milieu environnant.

V.2 Exploitation et analyse des données électrochimiques

Afin de mieux exploiter les données électrochimiques, il est indispensable de passer aux tracés des courbes $\log |i| - E$.

Les mesures du potentiel de corrosion sont insuffisantes pour évaluer l'effet corrosif du milieu. Il est nécessaire de déterminer, en parallèle, le courant de corrosion I_{corr} et la

vitesse de corrosion V_{corr} . Pour cela, on utilise souvent la méthode de la résistance à la polarisation linéaire [PEN90]. Cette dernière consiste à mesurer la pente de la courbe intensité du courant en fonction du potentiel de corrosion autour du potentiel libre de corrosion. Cette pente a les dimensions d'une résistance R_p .

Les figures (V.8) et (V.9) comprennent les courbes de polarisation du fil neuf traité dans les deux milieux (eau neuve et usagée) à deux températures (20°C et 40°C) et sous contrainte de 130 MPa à froid.

Ces courbes sont suivies par les principales caractéristiques électrochimiques de ces essais qui sont présentées aux tableaux (V.5) et (V.6).

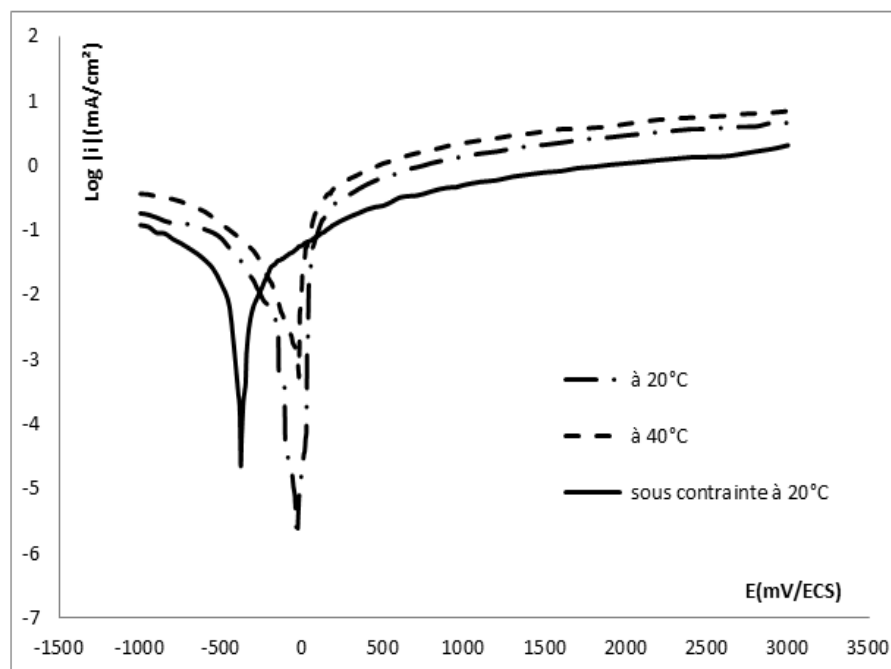


Fig. V.8 – Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnée semi-logarithmique du fil neuf dans l'eau neuve à différents états.

Tableau. V.5 – Résultats des essais électrochimiques du fil neuf dans l'eau neuve.

Paramètres	Par Extrapolation			Par Résistance de Polarisation	
	$E_{\text{corr}} \text{ (mV/ECS)}$	$i_{\text{corr}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$	$V_{\text{corr}} \text{ (mm/an)}$	$R_p \text{ (}\Omega\text{.cm}^2\text{)}$	$i_{\text{corr}} \text{ (mA/cm}^2\text{)}$
à 20°C	-31,25	0,0019	0,023	4659,39	0,0046
à 40°C	-39,06	0,0081	0,10	2597,59	0,0083
sous contrainte	-378,78	0,0060	0,074	4470,08	0,0048

On constate des courbes de fil neuf en milieu neuf ayant une allure similaire dans les régions du comportement cathodique et anodique. Le point de corrosion est, facilement, repéré par un pic caractéristique. Toutefois, l'échantillon traité sous contrainte présente une allure exceptionnelle avec un potentiel de fin de passivation le plus bas, en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles (-340mV/ECS environ). On constate, ensuite, une lente et évolution stable du courant qui met en évidence une diminution de la vitesse de corrosion.

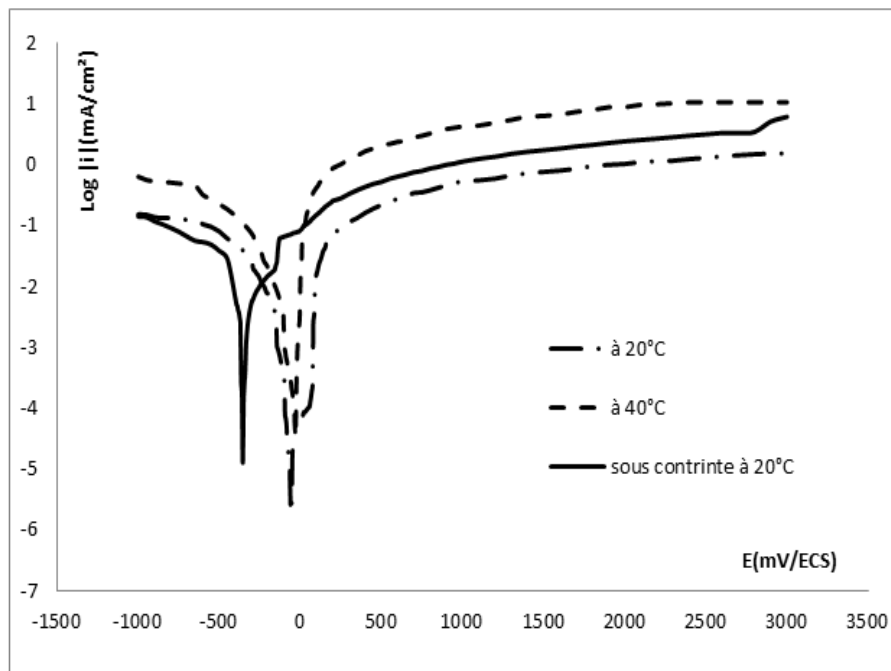


Fig. V.9 – Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnée semi-logarithmique du fil neuf dans l'eau usagée à différents états.

Tableau. V.6 – Résultats des essais électrochimiques du fil neuf dans l'eau usagée.

Paramètres	Par Extrapolation			Par Résistance de Polarisation	
	$E_{\text{corr}} (mV/ECS)$	$i_{\text{corr}} (mA/cm^2)$	$V_{\text{corr}} (mm/an)$	$R_p (\Omega.cm^2)$	$i_{\text{corr}} (mA/cm^2)$
à 20°C	-62,50	0,0012	0,014	6213,68	0,0034
à 40°C	-54,68	0,0027	0,034	1550,78	0,014
sous contrainte	-367,28	0,004	0,049	4908,69	0,0044

Pour le fil neuf dans l'eau usagé, on peut déduire le même constat que le précédent, sauf qu'ici l'échauffement du milieu a un effet très important sur le courant de corrosion qui diminue ($0.0027mA/cm^2$) par rapport au milieu neuf ($0.0081mA/cm^2$). Aussi, le potentiel de corrosion devient davantage moins noble dans ce milieu en comparaison avec le milieu neuf.

Les figures (V.10) et (V.11) suivantes représentent les courbes de la polarisation potentiostatique du fil usagé dans l'eau neuve et usagée à 20°C et à 40°C sans aucun effet de contrainte, car le fil ne subit la force de traction qu'à l'état neuf, pour cela, nous n'avons pas utilisé l'effet de la contrainte dans cette partie. Ces courbes sont suivies par leurs caractéristiques électrochimiques comme indiqués dans les tableaux (V.7) et (V.8).

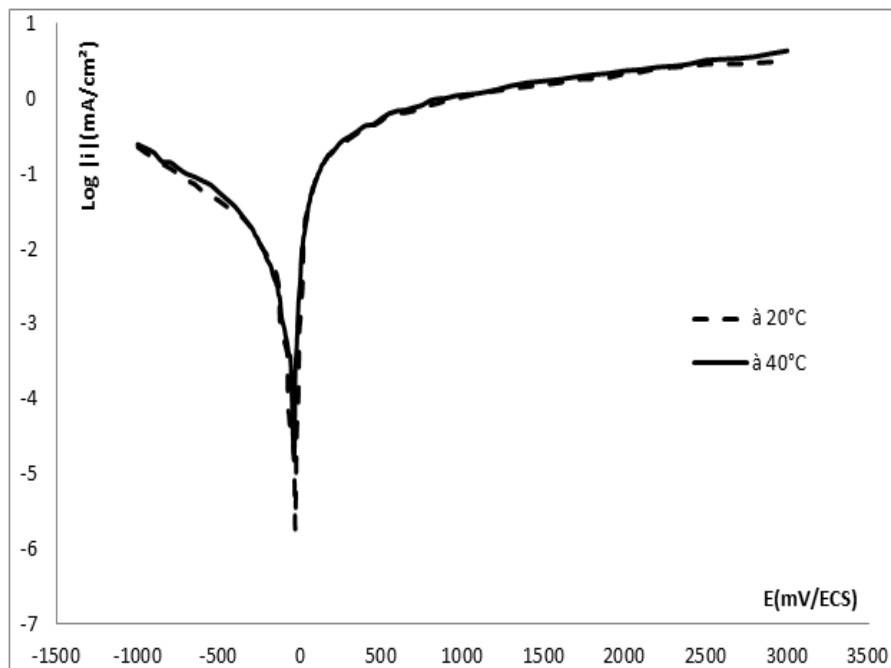


Fig. V.10 – Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnée semi-logarithmique du fil usagé dans l'eau neuve à différents états.

Tableau. V.7 – Résultats des essais électrochimiques du fil usagé dans l'eau neuve.

Paramètre	Par Extrapolation			Par Résistance de Polarisation	
	$E_{\text{corr}}(\text{mV}/\text{ECS})$	$i_{\text{corr}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$	$V_{\text{corr}}(\text{mm}/\text{an})$	$R_p(\Omega.\text{cm}^2)$	$i_{\text{corr}}(\text{mA}/\text{cm}^2)$
à 20°C	-31,25	0,00074	0,0091	4363,80	0,0049
à 40°C	-33,03	0,00085	0,010	4000,81	0,0055

Dans cet essai, les courbes de polarisation sont identiques avec une légère différence mentionnée par le courant de corrosion. Ce qui signifie que l'échauffement n'a aucun effet sur le comportement du métal dans cette solution.

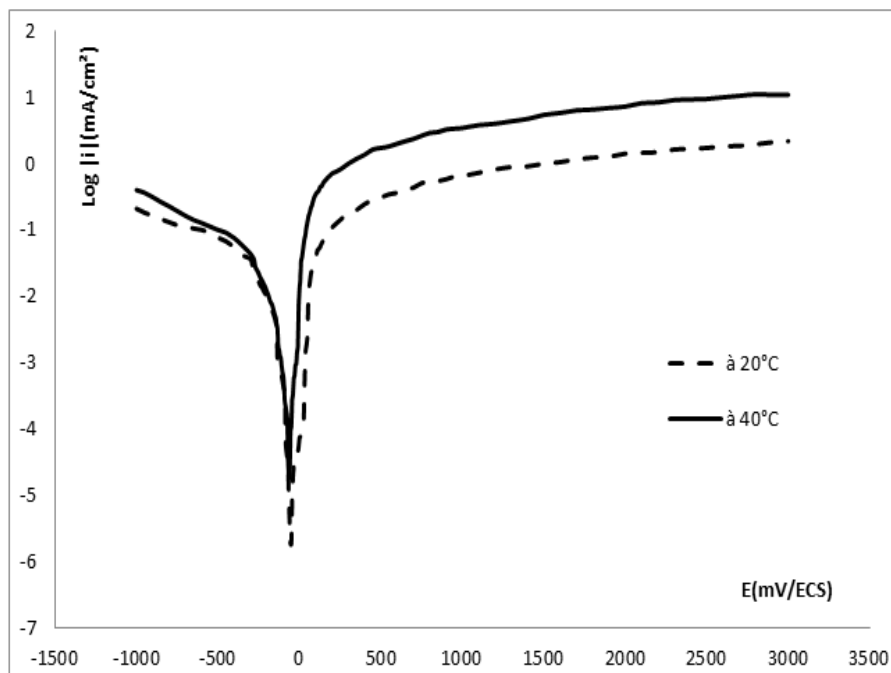


Fig. V.11 – Superposition des courbes de polarisation potentiostatique en coordonnées semi-logarithmiques du fil usagé dans l'eau usagée à différents états.

Tableau. V.8 – Résultats des essais électrochimiques du fil usagé dans l'eau usagée.

Paramètres	Par Extrapolation			Par Résistance de Polarisation	
	E_{corr} (mV/ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} (mm/an)	R_p (Ω.cm ²)	i_{corr} (mA/cm ²)
à 20°C	-56,25	0,0013	0,016	4763,56	0,0045
à 40°C	-66,95	0,0020	0,024	2415,17	0,0089

Par contre, si on chauffe ici le milieu, la résistance chute brusquement de de 4800 à 2500 Ω.cm² environ, par conséquent la vitesse de corrosion augmente, traduisant par là une dissolution rapide du métal par un processus de corrosion purement électrochimique. Quant au potentiel de corrosion, l'échauffement n'a aucun effet sur la noblesse du métal.

V.3 Corrélations entre les paramètres

Les figures suivantes illustrent la relation entre le potentiel de corrosion avec la température des milieux pendant la polarisation des deux états de fils (neuf et usagé) dans ces milieux, ainsi celle du potentiel de corrosion avec la contrainte appliquée sur le fil neuf.

i) Relation entre E_{corr} et la température :

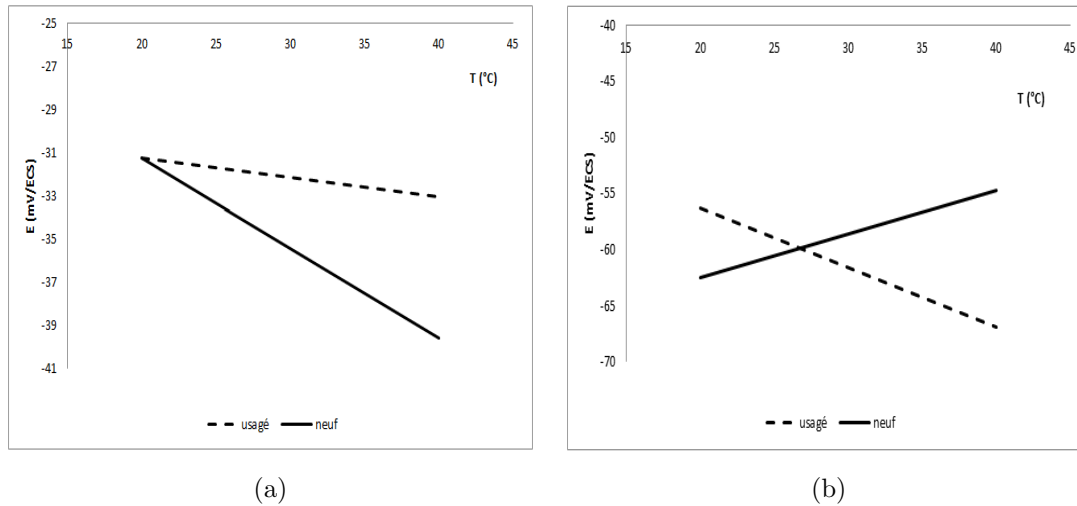


Fig. V.12 – Corrélation E_{corr} -Température des fils neuf et usagé (a :dans l'eau veuve, b :dans l'eau usagée)

ii) Relation entre E_{corr} et la contrainte appliquée :

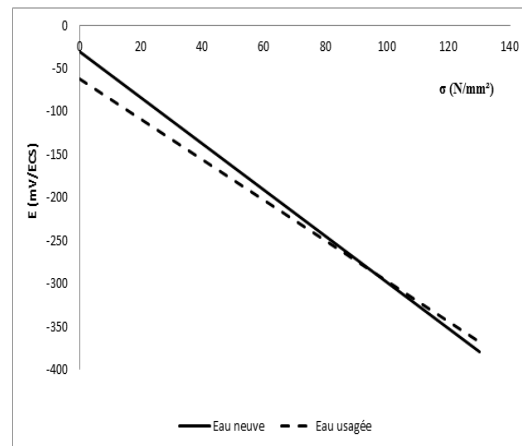


Fig. V.13 – Superposition des courbes $E_{\text{corr}} - \sigma$ d'un fil neuf.

V.4 Discussion

La présente étude tente de valoriser l'influence de certains paramètres intrinsèques (état de l'électrode) et extrinsèques (état du milieu, la température du milieu et la contrainte appliquée sur l'électrode de travail) sur la tenue de la corrosion du laiton CuZn37 dans l'eau déminéralisée. La discussion sur les résultats, obtenus sur la continuité des travaux antérieurs sur le même matériau, englobera toutes les données électrochimiques ainsi que leurs éventuelles interrelations dont on peut citer :

- Influence de l'état du fil et du milieu ;
- Influence de la température du milieu ;
- Influence de la contrainte appliquée sur le fil.

On peut donc conclure d'après les résultats que nous avons obtenus :

- L'évolution du potentiel de corrosion des deux fils (neuf et usagé) en fonction du temps est présentée dans la figure (V.1). La valeur initiale du potentiel de corrosion du fil neuf est de -110mV/ECS . Celle-ci augmente en fonction du temps d'immersion et elle se stabilise après 2400 secondes (40 minutes) d'immersion dans l'électrolyte constitué de l'eau neuve. Après ce temps d'immersion, le potentiel de corrosion de ce fil atteint la valeur de -48 mV/ECS .

Le même comportement est observé avec le fil usagé puisque au début de la mesure, le potentiel de corrosion de celui-ci est de -105 mV/ECS . Après 3000 secondes d'immersion, il atteint une valeur stationnaire de -55 mV/ECS . Après un temps d'immersion de 1 heure environ dans l'électrolyte, on remarque que les valeurs du potentiel de corrosion des deux fils deviennent très proches. Ceci montre que le laiton CuZn37 est un matériau passivable dans le milieu considéré.

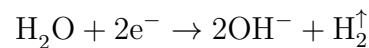
- Dès le début de la polarisation à -1000 mV/ECS , la dissolution sélective du zinc n'est pas exclue en vertu du fait que le potentiel standard du zinc est très bas, alors que le cuivre se trouve dans son domaine d'immunité en tenant compte des diagrammes de Pourbaix (figures II.3 et II.4). Cette observation est confirmée par le déplacement progressif vers des valeurs plus élevées du potentiel d'abandon avec le temps d'immersion.
- Les courbes de polarisation du laiton ($i=f(E)$) représentées par les figures (V.2a) jusqu'à (V.7) sont caractérisés par une augmentation linéaire de la densité de courant

de dissolution dans la plage du potentiel situé entre 0mv/ECS et +2500mV/ECS et pour des densités de courant inférieures à $12mA/cm^2$ en générale.

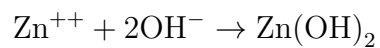
- A l'examen des branches cathodiques des courbes de polarisation, il semble qu'il n'y a pas de différence notable entre les courbes obtenues avec et sans échauffement du milieu ou sous contrainte appliquée sur le fil.

Dans le domaine anodique, la température et la contrainte modifient légèrement l'allure des courbes notamment à partir de 2500mv/ECS.

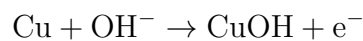
- Une élévation légère du pH est constatée, elle est due probablement à la réduction de l'eau suivant la réaction :



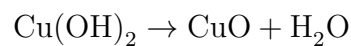
et celle de la consommation des ions OH^- pour la formation de la couche $Zn(OH)_2$ suivant la réaction :



- Dans le domaine anodique, il y a probablement la formation des oxydes de cuivre (Cu_2O ; CuO) et les hydroxydes ($CuOH$; $Cu(OH)_2$) sur la surface du laiton. Dans notre cas, entre -40mV/ECS jusqu'à 160 mV/ECS, le film Cu_2O est dominant, et à partir de 160mV/ECS celui de CuO est dominant. le cuivre peut s'oxyder suivant la réaction :



Ainsi, il est important de mentionner que les espèces Cu(II) sont CuO parce qu'ils sont plus stables thermodynamiquement que $Cu(OH)_2$ [ANT08] suivant la réaction :



Conclusion et perspectives

Le travail proposé dans ce mémoire a été devisé en deux parties. La première concerne la partie théorique, la seconde l'étude pratique.

Dans la première partie, nous avons rappelé les concepts de base de l'électroérosion, suivis par des généralités sur le laiton et ses propriétés mécaniques et physiques, puis, nous avons abordé la corrosion du laiton qui est une étude indispensable dans notre étude.

A la fin de cette partie nous avons entamé l'étude électrochimique et ses méthodes utilisées dans ce mémoire.

Dans la seconde partie, nous avons jugé utile d'effectuer une série de tests sur les températures et la contrainte de traction à savoir l'état du fil et du milieu.

Ces séries de tests ont abouti aux résultats suivants :

- Il n'y a qu'un léger changement entre le fil usagé et le fil neuf par rapport au potentiel de corrosion, qui s'explique par la formation d'une couche passive sur la surface du métal, mais on voit un changement remarquable concernant le courant ainsi la vitesse de corrosion.
- Pour un changement du milieu (neuf ou usagé) on a remarqué un effet sur toutes les caractéristiques électrochimiques, lequel est causé par la présence des impuretés dans l'eau usagée venant du fil ou bien des pièces à usiner pendant la découpe.
- Afin de tester l'influence de la température sur la corrosion du fil, nous avons fait un test à température ambiante estimée à 20°C et un deuxième à une température de 40°C, on a remarqué qu'il n'y pas de changement par rapport au potentiel de corrosion, par contre on remarque une augmentation proportionnelle entre la température et la vitesse de corrosion, ce phénomène s'explique par l'agressivité du milieu due à l'augmentation de la mobilité des ions.
- Enfin, le dernier test a consisté à ajouter une charge de 650gs qui provoque une

contrainte de traction de 130MPa, qui fait diminuer le potentiel d'une façon remarquable, ce dernier a montré que le métal devient moins noble à cause des défauts dus à la traction.

En ce qui concerne les perspectives de recherche, et pour une étude ultérieure plus exhaustive, il serait intéressant de :

- procéder par une analyse spectroscopique de notre alliage afin de mieux visualiser et distinguer les éléments d'alliage.
- échauffer davantage le milieu.
- effectuer une série de tests vis-à-vis des contraintes allant de petites valeurs jusqu'à des valeurs limites en-dessous de la charge maximale de rupture.
- prendre en considération l'effet du courant à haute fréquence pendant le processus de l'électroérosion où il serait, à notre sens, indispensable d'étudier le comportement du fil par mesure d'impédance.

Bibliographie

- [ABD90] A.ABDELRAHMAN, “Passivation and pitting corrosion of α -brass (Cu/Zn :63/37) in neutral buffer solutions containing chloride ions”, *Werkstoffe und Korrosion, Vol.4, n°11, pp.635-639*, 1990.
- [ALO08] K. ALOUACHE, “Etude de la biocorrosion dans les circuits d’injection des puits de pétrole”, *Thèse de magistère, Ecole nationale polytechnique d’Alger*, 2008.
- [ANT08] M.M.ANTONIJEVIC *et al*, “Influence of pH and chlorides on electrochemical behavior of brass in presence of Benzotriazol”, *Int.J.Electrochem.Sci.4(2009) 1719-1743*, 2009.
- [ARN] D.ARNAUD, “Propriétés du cuivre et de ses alliages”, *Technique d’ingénieur M430*.
- [ASS02] B. ASSOULI, “Etude par émission acoustique associée aux méthodes électrochimiques de la corrosion et de la protection de l’alliage cuivre-zinc (60/40) en milieux neutre et alcalin”, *Thèse de Doctorat, l’université IBN TOAFAIL (KENITRA-MAROC)*, 2002.
- [BAB08] L. BABOURI, “Etude de la résistance à la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin”, *Thèse de magistère L’UNIVERSITE DU 20 AOUT 1955-SKIKDA*, 2008.
- [BAR] J. BARBERY, “Données numériques sur le cuivre et ses alliages corroyés”, *Technique d’ingénieur M433*.
- [BEN04] BENARD. J, RICHARD. C, PENE BRE. N, WERY. M, “Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique”, *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes* , 2004.
- [BER02] BERANGER. G, MAZILLE. H, “Corrosion des métaux et alliages”, *Hermes Science Publications* , 2002.

- [BOU93] Bounoughaz. M, "Contribution à l'étude de l'influence de l'argent et du sélénium sur la passivation des anodes de cuivre dans l'électro-raffinage", *Université de Laval*, 1993.
- [DAN] D.KREMER, "Usinage par électroérosion", *Technique d'ingénieur BM7251*.
- [FEK10] H. E. El-Feky, N. H. Helal and M. R. Negem, "Electrochemical behaviour of some copper alloys in sodium chloride solutions containing different inorganic additives ", *Journal of Chemical Engineering and Materials Science Vol. 1(1)*, pp. 8-22, May 2010.
- [FAR09] N.W. Farro1, L. Veleva,2 and P. Aguilar, "Copper Marine Corrosion : I. Corrosion Rates in Atmospheric and Seawater Environments of Peruvian Port", *The Open Corrosion Journal*, 2, 130-138 ,2009.
- [GIR04] H. H, Girault, "Electrochimie physique et analytique", *Ed PPUR*, 2004.
- [GAT66] GATELLIER. C, "Méthode d'énumération des bactéries sulfato-Réductrices", *Chambre syndicale de la recherche et de la production du pétrole et du gaz naturel, rapport n°6925*, 1966.
- [HAN64] "Standard Handbook, Cu and Cu alloys", *Wrought Mill Products, 5th ed. Copper development Association, Inc. New York*, 1964.
- [JOS05] C. JOSEPH, "Contribution à l'accroissement des performances du processus de l'EDM par l'utilisation d'un robot à dynamique élevée et de haute précision", *Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne*, 2005.
- [LAN97] D. LANDOLT, "Corrosion et chimie des surfaces des métaux", *Lausanne : presses polytechniques et universitaires romandes*, 552 p, 1997.
- [LAR07] L. LARTUNDO-ROTAS, "Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de la surface d'un alliage Fe17Cr en solution aqueuse", *Thèse de doctorat, l'université Pierre et Marie Curie (Paris VI)*, 2007.
- [MOU05] M. LEBRINI, "Synthèses et études physicochimiques de nouveaux Thiadiazoles inhibiteurs de corrosion de l'acier en milieu acide", *Thèse de doctorat, l'université des sciences et technologies de Lille*, 2005.
- [PEN94] Peng C.G et Park J.K, "Electrochemical mechanisms of corrosion", *Department of civil and environment engineering wat.ves. Vol 28 nb 8. p (1681-1692)*, 1994.
- [POU63] POURBAIX. M, "Atlas d'équilibres électrochimiques à 25°C", *Paris : Gauthier Villars*, 644 p, 1963.

- [REV00] R.W.REVIE, "corrosion handbook", *Ed. John Wiley and sons (2ème édition)*, , 2000.
- [ROB08] P. R. ROBERGE, "Corrosion engineering, principles and practice", *Ph.D, P.Eng. The McGraw-Hill Companies*, , 2008.
- [SEM01] SEMINAIRE, "Double couche électrique (Spectroscopie d'impédance électrochimique (principe, instrumentation et applications) ", décembre 2001.
- [SIN86] P.SINGH *et al*, "Electrochemical behavior of brass (CuZn 63 :37) in binary mixtures of N,N-Dimethylformamide and water", *National association of corrosion engineers*, 1986.
- [TECFIL] fiche technique du fabricant du fil THERMO BRASS.
- [TUT88] A.H.TUTHILL, "Guidelines for the use of Copper alloys in Seawater", , *NiDI Publication 12003* , 1988.
- [WAN00] J.WANG, "Analytical electrochemistry", *second edition Wiley-VCH* , 2000.