

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



Département de Métallurgie

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de master en Génie des Matériaux

Thème

**Propriétés électrochimiques des couches
minces Al-Si dans l'eau de mer**

Proposé et dirigé par :

Pr. M. A. DJEGHLAL

Etudié par :

Mohamed Amine GUERBOUKHA

Soutenu publiquement le 29 Juin 2016, devant le jury composé de :

Président	K. ABADLI	M.A.A	ENP
Promoteur	M. A. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Examineur	M. KASSER	M.C.A	ENP

Promotion 2016

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



Département de Métallurgie

Mémoire de Master

Pour l'obtention du diplôme de master en Génie des Matériaux

Thème

**Propriétés électrochimiques des couches
minces Al-Si dans l'eau de mer**

Proposé et dirigé par :

Pr. M. A. DJEGHLAL

Etudié par :

Mohamed Amine GUERBOUKHA

Soutenu publiquement le 29 Juin 2016, devant le jury composé de :

Président	K. ABADLI	M.A.A	ENP
Promoteur	M. A. DJEGHLAL	Professeur	ENP
Examineur	M. KASSER	M.C.A	ENP

Promotion 2016

ملخص

مكافحة التآكل استلزام ذو أهمية اقتصادية وكذلك أمنية، في هذا السياق، تعتبر الحماية المهبطية بالتيار المُطبَّق من أكثر الطرق فعالية. يدرس هذا العمل إمكانية استخدام الطاقة الشمسية لتطبيق الحماية المهبطية على نظامين معدنيين يمكن وجودهما في البيئات الصناعية. إذن، يسمح التشخيص تحت بنيوي و الكهروكيميائي للمادتين بتقييم احتياجاتهما من الطاقة. من ناحية أخرى، يمكننا تشخيص النظام الضوئي من تكميم العرض الطاقوي. وأخيرا، ستُختم هذه الدراسة، بعد الموازنة بين العرض والطلب الطاقويين، بتطبيق حماية مهبطية كلية وجزئية.

كلمات المفتاح: التآكل , الكهروكيمياء , الاستقطاب الكهروكيميائي, الفولاذ النحاس، الحماية المهبطية، كثافة التيار، والألواح الشمسية والإضاءة، سرعة التآكل.

Abstract

Corrosion-control engages economic and security issues, in this context, impressed current cathodic protection stands as one of the most effective ways. This work investigates the feasibility of using solar energy to protect cathodically two metallic systems likely to be found in industrial environments. Thus, a microstructural and electrochemical characterization of both materials allows assessment of their energy needs. On the other hand, a characterization of the photovoltaic system quantifies the energy supply. Finally, this study leads, after matching the energetic supply with the demand, to the implementation of a total and a partial cathodic protection.

Key-words: carbon steel, brass, corrosion, electrochemistry, polarization, cathodic protection, current density, electrochemical potential, solar panel, light, corrosion rate.

Résumé

La lutte contre la corrosion est un besoin aussi bien économique que de sécurité, dans ce contexte, la protection cathodique à courant imposé se dresse comme l'un des moyens des plus efficaces. Ce travail étudie la faisabilité de l'utilisation de l'énergie photovoltaïque pour protéger cathodiquement deux systèmes métalliques susceptibles de se trouver en milieu industriel. Ainsi, une caractérisation microstructurale et électrochimique des deux matériaux permet l'évaluation de leurs besoins énergétiques. D'autre part, une caractérisation du système photovoltaïque permet de quantifier l'offre énergétique. Finalement, la présente étude aboutira, en faisant correspondre l'offre à la demande, à l'application d'une protection cathodique totale et partielle.

Mots-clés : acier au carbone, laiton, corrosion, électrochimie, polarisation, protection cathodique, densité de courant, potentiel électrochimique, panneau solaire, éclairage, vitesse de corrosion.

Remerciements

Tout d'abord, nous remercions le bon dieu de nous avoir donné la force et le courage d'atteindre nos objectifs.

Nous remercions notre promoteur, le professeur M.A.DJEGHLAL de nous avoir donné la chance et l'honneur de travailler à ses côtés, mais aussi pour sa disponibilité et ses précieuses explications lors de nombreuses discussions constructives qui nous ont permis de progresser dans notre projet.

Nous tenons également à exprimer notre profonde gratitude à l'égard de Mr S.HASSANI pour nous avoir permis de réaliser ce travail au sein de la division « milieux ionisés et laser » du centre de développement des technologies avancée (CDTA) et pour avoir accepté de nous encadrer et de nous guider tout au long de notre étude.

Nous tenons à témoigner notre grande reconnaissance au personnel des laboratoires du CDTA.

Nous remercions vivement Mr K. ABADLI et Mr M. KASSER professeurs à l'ENP d'avoir accepté d'examiner notre travail.

Il nous est agréable de remercier infiniment nos enseignants du département de métallurgie de l'ENP dont les enseignements sont la base de l'accomplissement de notre projet de fin d'étude.

Nous tenons aussi à exprimer notre sincère gratitude à tous ceux qui nous ont accompagnés, conseillés, soutenus ou aidés de près ou de loin durant ce travail.

Enfin, notre plus grande gratitude est à l'égard de nos parents qui nous ont toujours encouragés et qui sont la clé de toute réussite.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale.....	10
Partie A Synthèse Bibliographique	11
Chapitre 1 Notions de base sur la Corrosion.....	12
I. Introduction.....	13
II. Définition	13
III. Principaux facteurs de la corrosion.....	13
IV. Mécanismes de la corrosion.....	14
V. Types de corrosion électrochimique	15
V.1. Corrosion généralisée	15
V.2. Corrosion localisée	15
V.3. Corrosion intergranulaire	17
V.4. Corrosion sous tension	17
Chapitre 2 Nature Thermodynamique et électrochimique de la corrosion 18	
I. Introduction.....	19
II. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse	19
III. Thermodynamique électrochimique	20
III.1. Relation de Nernst.....	20
III.2. Diagramme de pourbaix E-pH	22
IV. Cinétique électrochimique	23
IV.1. Equation de Butler-Volmer	23
IV.2. Droites de Tafel.....	24
IV.3. Passivation et polarisation des aciers	25
IV.4. Loi de Faraday.....	26
Partie B Etude expérimentale	28
Chapitre 3 Matériaux et techniques expérimentales	29
I. Introduction.....	30
II. Matériaux et électrolytes	30
II.1. Matériaux	30
II.2. Electrolytes	34

II.3.	Préparation métallographique	34
II.4.	Microscopie électronique à balayage (MEB)	36
III.	Essais électrochimiques de polarisation potentiostatique	37
III.1.	Montage potentiocinétique	37
III.2.	Méthodes d'analyse électrochimique	38
IV.	Exploitation de la courbe de polarisation	39
IV.1.	Méthode de Tafel	39
IV.2.	Résistance de polarisation, relation de Stern et Geary	40
Chapitre 4	Résultats et discussions	41
I.	Essais électrochimiques de polarisation.....	42
I.1.	Système acier à outils 100C6 sans revêtement / eau de mer	42
I.2.	Système acier à outils Z155 CVD12.1 sans revêtement Al-Si / Eau de mer 46	
I.3.	Système acier à outils 100C6 avec revêtement Al-Si / Eau de mer	49
II.	Etude comparative des aciers à outils Z155 CVD12.1 et 100C6 avec et sans revêtement	53
Conclusion générale.....		57
Références.....		58

Table des figures

Figure 1-1 Réactions partielles dans une piqûre de corrosion [8].	15
Figure 1-2 Corrosion par effet de crevasse [11].	16
Figure 2-1 <i>Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène à 25°C</i> [19].	21
Figure 2-2 Diagramme de Pourbaix modifié et simplifié du fer[19].	22
Figure 2-3 Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox ^{z+} (Contrôlée par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique [22].	24
Figure 2-4 Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre[22].	25
Figure 2-5 Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [20].	26
Figure 3-1 Diffractogramme de l'acier Z155.	32
Figure 3-2 Diffractogramme de la cible Al-Si.	33
Figure 3-3 Enrobeuse modèle metkon METAPRESS-A.	34
Figure 3-4 Polisseuse semi-automatique.	35
Figure 3-5 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.	36
Figure 3-6 Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.	37
Figure 3-7 Dispositif expérimental (Le potentiostat et les électrodes utilisées).	38
Figure 3-8 Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique [17].	39
Figure 3-9 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.	40
Figure 4-1 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	43
Figure 4-2 L'état de surface attaquée de l'acier à outils sans revêtement après polarisation potentiostatique dans l'eau de mer de pH égal à 7.	44
Figure 4-3 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	45
Figure 4-4 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils Z155 CVD12.1 sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	46
Figure 4-5 L'état de surface attaquée de l'acier à outils sans revêtement après polarisation potentiostatique dans l'eau de mer de pH égal à 7.	47
Figure 4-6 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	48
Figure 4-7 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils avec revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	50
Figure 4-8 L'état de surface attaquée de l'acier à outils après polarisation potentiostatique dans l'eau de mer de pH égal à 7.	51
Figure 4-9 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils avec revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	52

Figure 4-10 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils 100C 6avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	53
Figure 4-11 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils 100C6 avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	53
Figure 4-12 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils Z155CVD 12.1 avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	54
Figure 4-13 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils Z155 CVD12.1 avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.	54

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Les principaux facteurs de corrosion [2].	13
Tableau 3-1 Tableaux des dimensions des échantillons d'aciers.	30
Tableau 3-2 Composition chimique de l'acier 100C6.....	31
Tableau 3-3 Composition chimique de l'acier Z155.	31
Tableau 3-4 Quelques chiffres clé de la cible utilisée de Al-Si	32
Tableau 3-5 propriétés de la couche mince Al-Si	33
Tableau 3-6 composition de l'eau de mer étudiée.	34
Tableau 4-1 Résultats des essais potentiostatiques de l'acier à outils 100C6 dans l'eau de mer.	45
Tableau 4-2 Résultats des essais potentiostatiques de l'acier à outils Z155CVD sans revêtement dans l'eau de mer.	48
Tableau 4-3 Résultats des essais potentiostatiques de l'acier à outils dans l'eau de mer.	52
Tableau 4-4 Récapitulatifs des paramètres de corrosion pour les aciers à outils et la couche de revêtement.	55

Introduction générale

La corrosion est définie comme étant la dégradation des matériaux métalliques par des réactions chimiques ou électrochimiques. Des processus analogiques peuvent se manifester pour les autres classes de matériaux (composites, céramiques et plastiques). Ce phénomène naturel complexe a toujours été un problème industriel majeur.

Malgré les avancées scientifiques et les progrès technologiques accumulés au cours de ces dernières décennies, la corrosion cause toujours un grand nombre de dommages et touche de nombreux domaines.

D'un point de vue économique, la corrosion est d'une importance primordiale, puisque son coût représente, selon l'Organisation Mondiale de la Corrosion, 3 à 4% du PIB des pays industrialisés. On estime, par exemple, que chaque année le quart de la production d'acier est détruit par la corrosion, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde.

Ce mal industriel peut revêtir des formes variées allant d'une simple corrosion uniforme à des aspects plus complexes, rencontrés dans les environnements industriels sévères. Selon les secteurs concernés, les remèdes varient, leur choix étant toujours le résultat d'un compromis tout à la fois technique, économique et souvent maintenant écologique.

En effet, l'ensemble des moyens de lutte contre la corrosion, le remplacement des pièces ou ouvrages corrodés et les conséquences directes et indirectes des accidents dus à la corrosion, constituent pour l'industrie une charge financière très élevée.

Les moyens d'anticorrosion d'ordre électrochimique se sont imposés au fil des années comme étant les moyens les plus efficaces. Dans le cadre de ce projet de fin d'études, nous nous intéressons à l'étude de la protection par revêtement.

Le présent mémoire se décompose en deux principales parties. La première partie est une synthèse bibliographique qui se divise en deux chapitres traitant des notions théoriques de bases relatives à la corrosion. La deuxième partie est expérimentale et comporte un premier chapitre traitant des matériaux et électrolytes étudiés, ainsi que des procédures expérimentales suivies durant les différentes manipulations. Le deuxième chapitre de la deuxième partie présente les différents résultats que nous avons obtenus ainsi que leurs interprétations et discussions.

Partie A

Synthèse Bibliographique

Chapitre 1

Notions de base sur la

Corrosion

I. Introduction

Le terme corrosion évoque pour la plupart des personnes, l'image de la rouille propre aux métaux ferreux, comme si seul le fer était susceptible de présenter ce phénomène. En réalité, la corrosion est la cause générale de l'altération de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré.

II. Définition

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique exercée sur le métal par son milieu environnant, entraînant des modifications de ses propriétés et très souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même causant des pertes. Peu de matériaux se trouvent à l'état natif dans la nature, ils offrent une grande résistance plus au moins grande à l'altération par l'air atmosphérique, quelques-uns se trouvent sous forme métallique comme l'or ou le platine.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau où réduit ses propriétés. Parfois la corrosion est un phénomène bénéfique et souhaitée, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature comme ceux des matériaux biodégradables qui sont utilisés dans la fabrication d'emballage laissés par insouciance [1].

III. Principaux facteurs de la corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Ces facteurs peuvent être classés en quatre groupes principaux [2].

Tableau 1-1.Les principaux facteurs de corrosion [2].

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> -Concentration du réactif. -Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂, NH₃, H₂S.). -Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité. -Température, Pression. -Présence de bactéries. - Addition d'inhibiteurs.
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> -Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines. -Procédés d'élaboration. -Impuretés dans l'alliage, inclusions. -Traitements thermiques, mécaniques

Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> -Etat de surface, défaut de fabrication. -Forme de pièces. -Sollicitations mécaniques. -Emploi d'inhibiteurs. -Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures, ...). -Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> -Vieillessement. -Tensions mécaniques internes ou externes. - Température - Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous. -Modification des revêtements protecteurs. -Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).

IV. Mécanismes de la corrosion

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels. La phase métallique solide comprend des ions métalliques M^{n+} disposés suivant un réseau cristallin, et les électrons de conduction libres se déplacent dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres, des ions positifs et des ions négatifs. A l'interface, lors des fluctuations aléatoires d'énergie liées à l'agitation thermique, un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution ; inversement, un ion métallique en solution peut venir au contact du métal et rester piégé sur certains sites préférentiels. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre. Contrairement aux ions qui peuvent passer d'une phase à l'autre, les électrons libres ne peuvent pas passer directement dans la phase aqueuse, ils se fixent sur des molécules ou sur des cations en réduisant leurs charges électriques. Là encore se produit un transfert de charges électriques d'une phase à l'autre. En électrochimie, on appelle habituellement [3]:

• **Réaction anodique** : toute réaction qui entraîne la libération d'électrons ; en terme chimique, il s'agit d'une réaction d'oxydation (1).



• **Réaction cathodique** : toute réaction qui entraîne la capture d'électrons ; en terme chimique, c'est une réduction cathodique (2).



V. Types de corrosion électrochimique

Les manifestations de corrosion électrochimique des aciers dans les milieux oxydants, acides et/ou chlorurés peuvent être subdivisées en deux groupes : localisée ou généralisée.

V.1. Corrosion généralisée

La corrosion généralisée correspond à une détérioration uniforme du métal à une vitesse de dissolution suffisamment basse [4, 5].

La corrosion uniforme se produit dans les acides et bases fortes non chlorurés quoique la passivation devienne plus difficile aux basses températures et au pH très acide. Dans de telles conditions.

V.2. Corrosion localisée

En revanche, la corrosion localisée découle d'un couplage galvanique de zones hétérogènes préexistantes dans l'acier inoxydable austénitique.

V.2.a. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre se caractérise par l'apparition d'attaques ponctuelles et rapides après une phase d'amorçage plus au moins longue. La piqûre s'amorce sur des surfaces présentant des défauts physiques (inclusions, hétérogénéités de composition), principalement les sulfures de manganèse (MnS) [6] mais aussi sur des surfaces polies. Sa propagation s'explique par une dissolution du métal (figure III. 3) au fond de la piqûre d'acidité élevée. La dissolution anodique du métal est équilibrée par la réduction cathodique de l'oxygène sur la surface adjacente d'après la réaction (2.4). Ce phénomène se produit principalement en milieux aqueux chlorurés neutres, contenant de l'oxygène qui est un agent oxydant, suite à des interactions entre la surface du métal et les espèces du milieu. La concentration ascendante des ions Cl^- dans la piqûre résulte de leur migration sous l'action d'un flux de transport afin de maintenir la neutralité électrique [7].

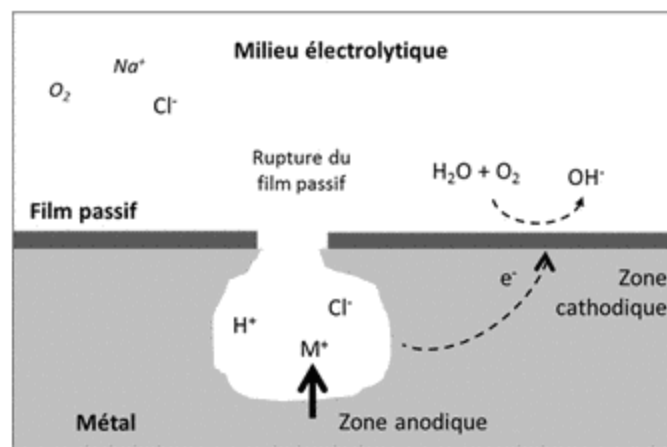


Figure 1-1 Réactions partielles dans une piqûre de corrosion [8].

La composition chimique de l'acier joue un rôle primordial dans sa résistance à la corrosion par piqûre. Une relation entre la résistance aux piqûres de corrosion et la teneur en molybdène a été établie [9]; une haute température critique de piqûre est associée à une grande teneur en molybdène.

V.2.b. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou par crevasse est un phénomène d'attaque rapide dans des zones confinées. Pour pouvoir fonctionner comme site de corrosion, une crevasse doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des corrodant, mais aussi suffisamment enfermée trois pour assurer que les corrodants restent dedans. [10].

La présence d'un dépôt à l'interface métal/solution peut constituer une zone d'aération différentielle qui entraîne des attaques corrosives localisées sous le dépôt (figure 1-2).

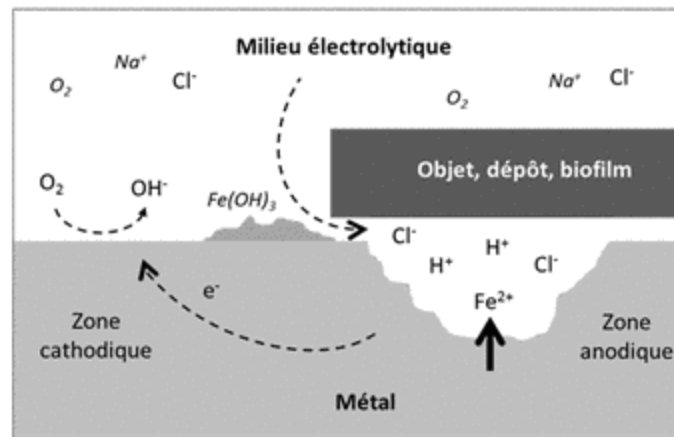


Figure 1-2 Corrosion par effet de crevasse [11].

Dans le cas d'un acier au contact d'une solution aérée de chlorures, le processus de corrosion est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ Diffusion limitée de l'oxygène vers la solution imprégnant la crevasse
- ✓ Déplacement à l'extérieur de la crevasse de la réaction cathodique de l'oxygène ($\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$) ; la crevasse devient la zone anodique et les ions Cl^- y affluent.
- ✓ Augmentation de l'agressivité de la solution interne à la crevasse par hydrolyse des sels conduisant à une chute importante du pH.
- ✓ Lorsque le pH de la solution caverneuse atteint une valeur critique, le film passif protégeant le matériau est détruit.
- ✓ Croissance rapide de la crevasse par dissolution du métal actif.

La corrosion caverneuse peut affecter les assemblages réalisés par rivetage ou par boulonnage de deux pièces métalliques entre lesquelles une zone occluse ou crevasse peut être créée. Elle peut aussi se produire sous des joints non étanches ou le métal est en contact avec un dépôt non métallique. Ce phénomène est accentué si le dépôt contient du chlore ou du soufre.

V.3. Corrosion intergranulaire

Les phénomènes de corrosion intergranulaire (CIG) sont dus à l'apparition, dans certains milieux d'une zone anodique suite à une ségrégation intergranulaire, à une variation de la matrice aux environs du joint de grains ou à l'existence de phases intergranulaires. La formation de pile de corrosion entre les zones intergranulaires et les grains ou entre les précipités et le reste de la matrice accroît la cinétique de la corrosion des zones anodiques [12, 13].

Pour les aciers inoxydables austénitiques, la germination et la croissance des carbures intergranulaires de type $M_{23}C_6$, riches en chrome affectent la composition chimique de la matrice au voisinage du joint de grains. En effet, les régions déchromisées adjacentes au joint de grains provoquent la sensibilisation à la corrosion de l'acier 316L en formant des zones de concentration en chrome différentes [13].

Ce phénomène n'a lieu que dans des conditions de température, de durée de chauffage et de composition spécifiques suite à un traitement thermique de « sensibilisation ». Dans le domaine de températures intermédiaires entre 500–850°C, la diffusion du carbone dans les aciers étant 100 à 300 fois plus rapide que celle du chrome ; le carbone précipité peut provenir de l'intérieur du grain mais le chrome ne peut provenir que du voisinage immédiat du joint [13].

V.4. Corrosion sous tension

Ce processus fait intervenir simultanément l'action d'une contrainte et celle d'un milieu corrosif généralement aqueux. La contrainte responsable peut être une contrainte de service ou une contrainte interne.

La corrosion sous tension se traduit par une fissuration des matériaux selon des trajets intergranulaires, transgranulaires ou mixtes qui s'orientent généralement perpendiculairement à la direction des contraintes. Cette corrosion n'est pas accompagnée d'une perte de masse appréciable du matériau [14].

Chapitre 2
Nature Thermodynamique
et électrochimique de la
corrosion

I. Introduction

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons à la corrosion des métaux qui est un phénomène naturel qui peut s'expliquer par un principe de thermodynamique qui stipule qu'un matériau cherche toujours à se situer dans l'état énergétique le plus bas possible. En effet, la majorité des métaux se rencontre naturellement dans des minerais sous forme d'oxydes, de sulfates, de sulfures, de carbonates, de carbures ou de chlorures : c'est leur état le plus thermodynamiquement stable. Une fois réduits à l'état métallique, ils ont tendance à revenir à l'état d'oxyde naturel (par le biais de réactions chimiques avec les espèces environnantes) qui est leur forme la plus stable du point de vue thermodynamique. La corrosion désigne justement le processus par lequel les métaux se convertissent en oxydes (ou autres composés chimiques) ayant un niveau énergétique plus bas.

II. Nature électrochimique de la corrosion aqueuse

La corrosion de la plupart des matériaux, aux températures proches de l'ambiante, prend place dans des environnements aqueux (c'est-à-dire contenant de l'eau) et est de nature électrochimique. L'environnement aqueux est aussi appelé « électrolyte » et, dans le cas de la corrosion d'un pipeline souterrain par exemple, est le sol humide [15].

Le processus de la corrosion implique l'arrachement d'électrons (oxydation) au métal [réaction (I.1)] et leur consommation dans une deuxième réaction de réduction, comme celle du dioxyde ou de l'eau [réactions (I.2) et (I.4)]. La corrosion aqueuse est donc le résultat de deux réactions électrochimiques simultanées :

- Réaction anodique : passage du métal en solution, ou oxydation, dans le cas du fer :



- Réaction cathodique : plusieurs réactions sont possibles :
 - Réduction de l'oxygène dissout dans l'eau :

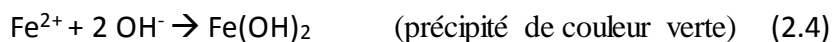


- Réduction de protons ou de l'eau avec dégagement de l'hydrogène :



La réaction d'oxydation est communément appelée réaction anodique, alors que la réaction de réduction est appelée réaction cathodique. C'est à l'anode que se fait l'altération du métal, mais il faut qu'il y ait une cathode (système réceptif d'électrons) où se consumeront les électrons cédés lors de l'oxydation afin de préserver la neutralité des charges [16].

Lorsque les concentrations en ions ferreux [réaction (I.1)] et en hydroxyde [réaction (I.2)] le permettent, les produits des deux demi-réactions réagissent entre eux pour former un hydroxyde ferreux insoluble :



L'étude de la corrosion est fondamentalement divisée en deux parties : la thermodynamique et la cinétique. La première sert à savoir si un processus de corrosion spécifique (sous des conditions définies) pourrait avoir lieu, alors que la deuxième sert à prévoir avec quelle vitesse le processus se ferait.

Dans ce qui suit, nous allons détailler ces deux aspects nécessaires à la maîtrise de toute étude de la corrosion.

III. Thermodynamique électrochimique

III.1. Relation de Nernst

Lorsqu'on plonge un métal M dans une solution conductrice telle que l'eau, les ions métalliques auront tendance à passer en solution. Il se crée alors un équilibre dynamique qui peut être schématisé par la réaction :



Où n est le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

Puisqu'il y a un échange d'électrons, l'énergie électrique nécessaire à la réaction peut se formuler comme suit :

$$W_E = - n F E \quad (2.6)$$

Où n est la valence du métal ou le nombre d'électrons mis en jeu par la réaction, F est le nombre de Faraday (égal à 96500 C.mol^{-1}) et E aussi appelé potentiel réversible de la réaction d'électrode, représente la différence de potentiel entre le métal M et la solution contenant les ions M^{n+} . D'autre part, en appliquant la relation exprimant la variation d'enthalpie libre de la réaction, on a :

$$\Delta G_{r,c} = \Delta G_{r,c}^0 + R T \ln \frac{[M^{n+}]}{[M]} \quad (2.7)$$

Où :

- $\Delta G_{r,c}$ est la variation d'enthalpie libre chimique produite par la réaction de dissolution ;
- $\Delta G_{r,c}^0$ est l'enthalpie libre chimique standard de réaction à la température considérée ;
- $[M]$ est l'activité des atomes métalliques dans le métal (égale par définition à 1) ;
- $[M^{n+}]$ la concentration en ions métalliques dans la solution ;
- R est la constante universelle des gaz parfaits (égal à $8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) ;
- T est la température exprimée en Kelvin.

Comme pour le cas d'une réaction chimique, l'enthalpie libre de la réaction électrochimique (qui est égale à la somme de l'enthalpie libre de la réaction chimique et de l'énergie électrique) est nulle. L'égalité des relations donne alors :

$$n F E = \Delta G_{r,c}^0 + R T \ln [M^{n+}] \quad (2.8)$$

Soit:

$$E = \frac{\Delta G_{r,c}^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}] \quad (2.9)$$

Et en posant :

$$E^0 = \frac{\Delta G_{r,c}^0}{nF} \quad (2.10)$$

On obtient la relation suivante :

$$E = E^0 + \frac{R T}{n F} \ln [M^{n+}] \quad (2.11)$$

La relation (I.12) exprime la tension d'équilibre d'une électrode en fonction du potentiel standard E^0 du couple redox mis en jeu et des activités des espèces chimiques concernées [17, 18, 19].

Les valeurs d' E^0 (potentiel standard de l'électrode de métal M) sont déterminées expérimentalement à partir d'une électrode de référence telle que l'électrode standard à l'hydrogène. C'est ainsi qu'on obtient l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur aptitude à passer en solution (figure I-1).

	Réaction	E_0 à 25° C (Volts)
↑ Noble	$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1.498
	$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1.200
	$Pd^{2+} + 2e^- = Pd$	+0.987
	$Ag^+ + e^- = Ag$	+0.799
	$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0.788
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401
	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0.337
	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000
	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- = Sn$	-0.136
	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0.250
	$Co^{2+} + 2e^- = Co$	-0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0.403
	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0.440
	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	-0.744
	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0.763
	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2.363
Vil	$Na^+ + e^- = Na$	-2.714
↓	$K^+ + e^- = K$	-2.925

Figure 2-1 Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène à 25°C [19].

Cette classification permet de mettre en relief les métaux dits « nobles » tels que l'or, le platine, l'argent ou le cuivre, qui ne seront pas attaqués par l'eau car ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. On y remarque aussi la présence d'éléments beaucoup moins nobles tels que l'étain, le plomb ou le fer, ils sont dits « vils » et ils présentent une grande aptitude à la corrosion aqueuse.

La stabilité d'un métal dans un électrolyte dépend alors de deux facteurs essentiels :

- Le pH, lié directement à la concentration des ions H^+ dans la solution (il traduit directement l'effet de l'électrolyte dans la corrosion) ;

Le potentiel électrique de la pièce métallique par rapport à la solution (il correspond à l'aptitude du matériau à se corroder) [20].

III.2. Diagramme de pourbaix E-pH

Les diagrammes de Pourbaix ont une importance capitale dans le domaine de la corrosion, puisqu'ils indiquent pour les différentes valeurs de tension et de pH les réactions qui sont possibles et celles qui sont théoriquement impossibles. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telle condition de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut se corroder ou s'immuniser, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution.

Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface [19].

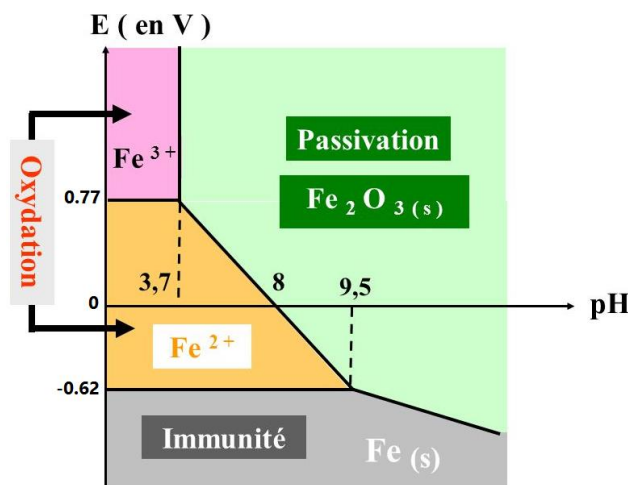


Figure 2-2 Diagramme de Pourbaix modifié et simplifié du fer[19].

On y distingue trois domaines :

- **Immunité** : zone de stabilité thermodynamique (prédominance) du métal ;
- **Corrosion** : zone où le métal est attaqué avec formation d'ions. On distingue la corrosion en milieu acide ou en milieu basique.

Passivation : zone où le métal est protégé par la formation d'oxydes (ou d'hydroxydes) à sa surface.

IV. Cinétique électrochimique

La thermodynamique n'explique pas à elle seule le processus de corrosion électrochimique. La corrosion est une réaction d'oxydoréduction avec deux processus cinétiques complémentaires : le transfert de charge et le transfert de matière [21].

IV.1. Equation de Butler-Volmer

D'un point de vue cinétique, la vitesse d'une réaction électrochimique correspond au transfert d'un certain nombre d'électrons à l'interface matériau métallique/ solution [22].

On peut donc l'évaluer à partir de la densité de courant et des cinétiques de chacune des réactions anodiques et cathodiques. La vitesse globale dépend de la cinétique de l'étape la plus lente qui contrôle l'ensemble du processus.

La vitesse d'une réaction dépend du transfert de charge, du transfert de matière (diffusion) et du transport de matière (convection).

En supposant qu'il n'y a pas d'agitation de l'électrode (pas de convection), la vitesse de la réaction électrochimique du système métal/électrolyte dépendra de la cinétique du transfert d'électrons et de la cinétique du transfert de masse qui contrôle les concentrations interfaciales [23].

Soit la réaction : $\text{Red} \leftrightarrow \text{Ox} + nF.e^-$

$$i_{\text{globale}} = \vec{i}_a + \vec{i}_c \quad i_{\text{globale}} = i_a - i_c \quad (2.12)$$

$$i = i_a - i_c = nFK_{\text{red}}C_{\text{red}}\text{Exp}\left(\frac{\alpha nF}{RT}E\right) - nFK_{\text{ox}}C_{\text{ox}}\text{Exp}\left(-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}E\right) \quad (2.13)$$

i : Courant global de la réaction ;

i_a : Courant anodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode ;

i_c : Courant cathodique de la réaction au niveau de la surface de l'électrode ;

α : Facteur de symétrie ;

n : nombre d'électrons échangés ;

F : Constante de Faraday ;

$K_{\text{Red}}, K_{\text{Ox}}$: Constantes de vitesse des réactions élémentaires au niveau de la surface de l'électrode ;

Hors équilibre, il existe une différence entre le potentiel E (lorsqu'un courant circule) et le potentiel de repos E^0 appelée surtension η [24].

A l'équilibre, $E = E_{\text{rev}}$ et le courant global est nul. $|i_a| = |i_c| = |i_0|$. I_0 est appelé courant d'échange du couple redox considéré. Avec $\eta = E - E_{\text{rev}}$, surtension ou écart de potentiel par rapport à la valeur d'équilibre E_{rev} , on a :

$$i_{\text{globale}} = i_0 \left(\exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right] \right) \quad (2.14)$$

IV.2. Droites de Tafel

Les droites de Tafel sont tirées du tracé de la courbe de polarisation à l'échelle semi-logarithmique. Pour ce faire, on démarre des courbes de polarisation potentiostatiques.

Dans le cas de fortes surtensions anodique (η_a) ou cathodique (η_c) (> 100 mV), l'un ou l'autre des courants anodique et cathodique de la relation de *Butler-Volmer* devient négligeable. Ceci est illustré par la figure I.3 qui représente la courbe de polarisation globale résultante de la somme des deux courbes élémentaires de polarisation [22,24].

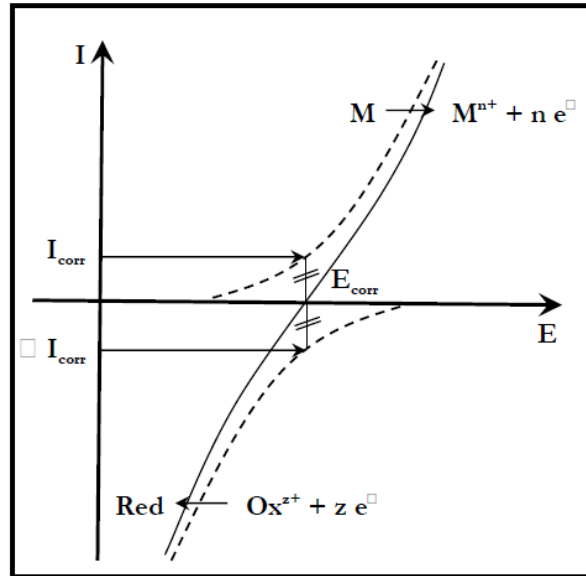


Figure 2-3 Courbe Intensité-potentiel relative au métal M dans une solution contenant Red/Ox^{z+} (Contrôlée par un processus de transfert de charges); en pointillés : courbes de polarisation partielles anodique et cathodique [22].

IV.2.a. Processus réactionnel cathodique

$$i = i_c = i_0 \exp\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT} \eta_c\right) \quad (2.15)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_c) - \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_0) \quad (2.16)$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique. On peut aussi l'écrire autrement :

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln\left(\frac{i_c}{i_0}\right) = \beta_c \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad \text{Avec} \quad \beta_c = \frac{-2.303 RT}{(1-\alpha)nF} > 0 \quad (2.17)$$

IV.2.b. Processus réactionnel anodique

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta_a\right) \quad (2.18)$$

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_a) + \frac{RT}{\alpha nF} \ln(i_0) \quad (2.19)$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique. On peut aussi l'écrire autrement :

$$\eta_a = \frac{RT}{\alpha n F} \ln\left(\frac{i_a}{i_0}\right) = \beta_c \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad \text{Avec} \quad \beta_a = \frac{2.303 RT}{\alpha n F} < 0 \quad (I.21)$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern-Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes :

$$i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303 R_p (\beta_a + \beta_c)} \quad (2.20)$$

Les coefficients β_a et β_c sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme $i(E)$ semi-logarithmique, respectivement positive et négative [25].

Soit encore pour la branche anodique :

$$\log(i_a) = \frac{\eta_a}{2.3\beta_a} + \log(i_0) \quad (2.21)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log(i_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log(i_0) \quad (2.22)$$

Les relations (I.23) et (I.24) sont les droites de Tafel qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de Butler-Volmer (I.13). Et leur intersection correspond à $|I_a| = |I_c| = |I_0|$ et à des surtensions nulles ce qui permet en effet, une détermination graphique (le diagramme obtenu est schématisé dans la figure I.4) de la valeur de la densité de courant d'échange à l'équilibre ainsi que les coefficients β_a et β_c .

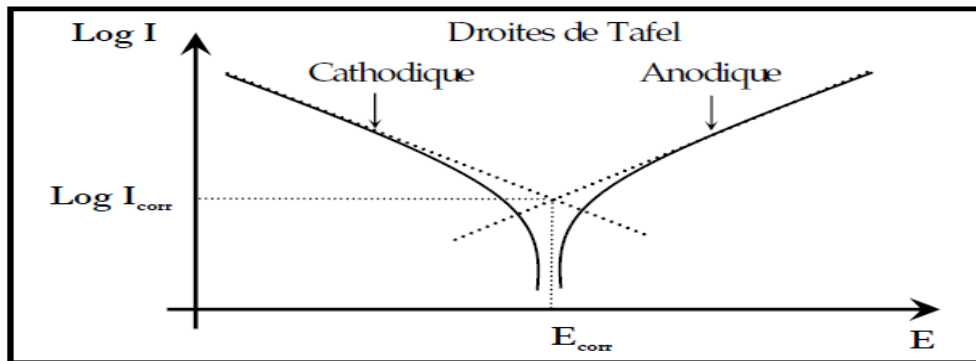


Figure 2-4 Courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmique et droites de Tafel d'un système redox à l'équilibre[22].

IV.3. Passivation et polarisation des aciers

La passivité est l'état d'un métal qui étant anode, donc théoriquement actif vis-à-vis d'un milieu, devient passif et se comporte dans ce milieu comme un métal plus noble. Cet état passif est dû à la formation, sur la surface du métal, d'une pellicule qui diminue considérablement l'intensité du courant de corrosion. Pour que cette pellicule puisse isoler efficacement le métal, il faut qu'elle soit insoluble et non fragile[19]

La figure I.6 rassemble schématiquement les caractéristiques principales de la courbe de polarisation anodique d'un métal (ou d'un alliage) passivable.

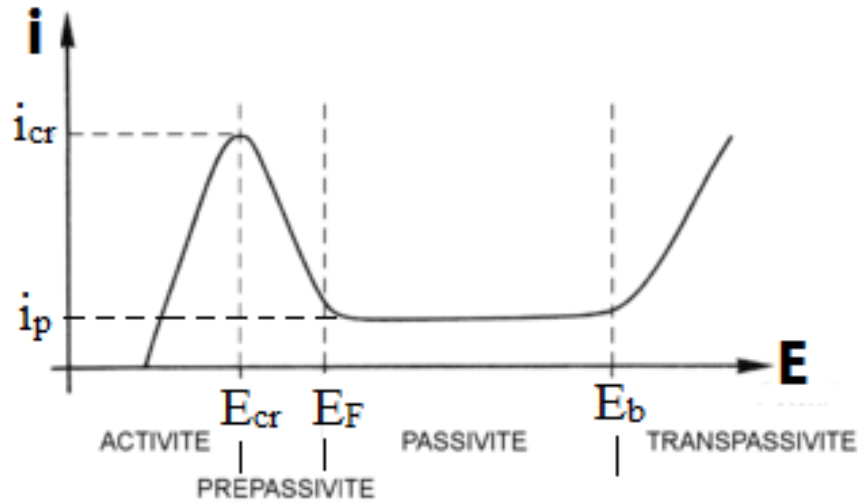


Figure 2-5 Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable [20].

- i_p : intensité passive ;
- i_{cr} : intensité critique ;
- E_F : tension de Flade ;
- E_b : tension de rupture du film.
- E_{cr} : tension critique ;

La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte trois domaines de potentiel :

- **Domaine actif** : le métal est à l'état actif, il subit une corrosion suivant la réaction anodique sous forme d'ion M^{n+} , l'intensité du courant croît lorsque le potentiel augmente, atteignant une valeur appelée potentiel de Flade (E_F). Pour $E=E_f$, la valeur maximale i_{cr} (courant de passivation) correspond à l'achèvement de la couche de passivation et l'intensité du courant subit une brutale variation jusqu'à i_p (courant passif) [26].
- **Domaine passif** : où $E > E_f$: le métal se couvre d'une couche protectrice, l'intensité I du courant conserve la valeur I_p dans le domaine de passivité et ne varie plus avec le potentiel.
- **Domaine transpassif** : la passivité cesse à partir du potentiel E_b et l'intensité I du courant croît de nouveau par dissolution du métal à l'état transpassif. Dans certains cas, la transpassivité peut être suivie d'une repassivation [26].

IV.4. Loi de Faraday

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passé en solution [17].

La loi de Faraday permet la détermination de cette perte de masse m (g) :

$$m = \frac{M i_{corr} t}{nF} \quad (2.23)$$

M : masse atomique du métal (g) ;
 i_{cor} : intensité du courant de corrosion (Ampère) ;
t : temps (s) ;
n : le nombre d'électrons de valence ;
F : la constante de Faraday égale à 96500C/mole.

Cette relation montre que pour un métal donné, la perte de masse est proportionnelle au courant de corrosion. Dans la pratique, la résistance d'un métal en service dans un électrolyte, se caractérise par la cinétique de corrosion exprimée en mm/an.

Partie B

Etude expérimentale

Chapitre 3

**Matériaux et techniques
expérimentales**

I. Introduction

Au cours de ce chapitre nous allons définir le système (matériaux/électrolytes) étudié. La composition chimique des alliages et solution considérés sera donc exposée.

Nous présenterons aussi le matériel utilisé au cours des manipulations ainsi que les différentes techniques et procédures suivies. Nous détaillerons ainsi les méthodes d'enrobage, de polissage, d'observation microscopique ayant permis une caractérisation microstructurale des échantillons étudiés.

Nous aborderons aussi la caractérisation électrochimique du système qui s'est faite suivant des essais de mesure du potentiel à circuit ouvert et des essais de polarisation potentiocinétique.

II. Matériaux et électrolytes

Nous avons considéré un système (matériau/électrolyte) dans cette étude :

_ Acier à outils dans l'eau de mer ;

Le choix du matériau et du milieu dans lequel il est étudié s'est fait de façon à ce que ce système se rapporte à des cas qu'on trouve dans les conditions d'emploi industrielles.

Ainsi, le système acier à outils/eau de mer peut être identifié au cas des échangeurs de chaleur.

Nous allons, dans ce qui suit, définir le matériau et le milieu en détail.

II.1. Matériaux

Nous avons étudié deux matériaux différents dans ce travail, dans ce qui suit nous allons les aborder un à un afin d'en avancer le maximum d'informations.

Nous avons utilisé deux acier à outils avec et sans revêtement (revêtus d'une couche d'aluminium silicium à 15% de silicium), les échantillons d'acier à outils ont été découpés par usinage (tour/fraiseuse) en pastilles de diamètre et d'épaisseur rapporté dans le tableau 3-1 :

Tableau 3-1 Tableaux des dimensions des échantillons d'aciers.

Acier à outils	100C6	Z155CVD12.1
Diamètre (mm)	18	15
Epaisseur (mm)	5	5

II.1.a. Acier 100C6

L'acier 100C6 est un acier faiblement allié dont la teneur en carbone est d'environ 1%. Il présente une bonne résistance à l'abrasion et l'enfoncement et est utilisé dans la

fabrication des outils de coupe. Sa composition chimique est résumée dans le tableau 3-2.

Tableau 3-2 Composition chimique de l'acier 100C6.

C	Cr	Mn	Si	P	S
0,95-1,05	1,35-1,60	0.3	0.15-0,35	≤0,025	≤0,015

Applications de l'acier 100C6

- Outils à fileter
- Jauges
- Calibres
- Cylindres pour laminage à froid à pas de pèlerin
- Outils d'étampage à gravure plate
- Rouleaux à rabattre
- Les collerettes
- Lames de cisailles
- Outils pour usinage de bois et de papier
- Roulement à billes, à rouleaux ou à aiguilles.

II.1.b. Acier Z155 CVD 12.1

L'acier Z155CVD12 est un acier fortement allié dont la teneur en carbone est de 1,55%. Il présente une bonne stabilité dimensionnelle et une grande résistance à l'usure, il est utilisé dans la fabrication des outils de coupe. Le tableau 3-3 donne la composition chimique de cet acier.

Tableau 3-3 Composition chimique de l'acier Z155.

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	W	V	S
1.55	0.3	0.3	12.0	0.18	0.7	0.18	0.8	0.013

Applications de l'acier Z155

- Outils de découpage, emboutissage (poinçons, matrices)
- Outils d'usinage
- Outils de formage (outils pour l'extrusion des alliages légers et des matières plastiques, outils pour compression des matières abrasives)
- Instruments de mesure (calibres, tampons, jauges).

Analyse DRX

La figure 3-1 représente le diffractogramme du substrat d'acier Z155. Ce diagramme ne montre qu'un seul pic et c'est celui du Fer.

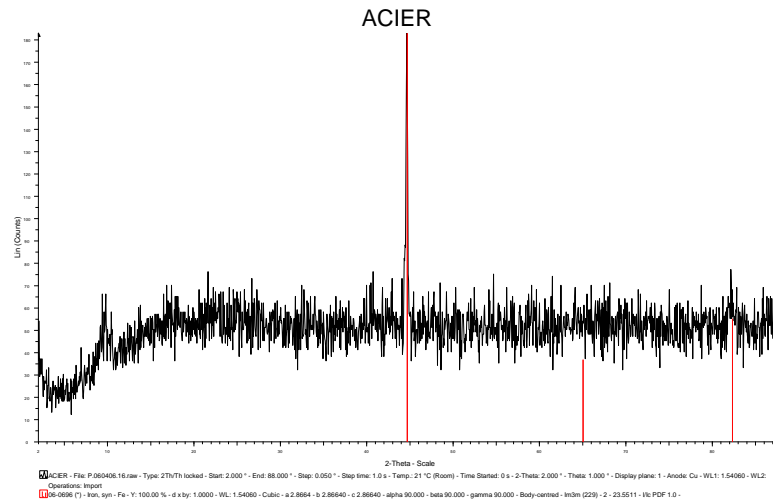


Figure 3-1 Diffractogramme de l'acier Z155.

II.1.c. Cible Al-Si

i. Propriétés

Notre cible est conçue à partir d'Aluminium-silicium reconnue pour :

- Dureté élevée.
- Conductivité thermique élevée.
- Microstructure homogène.
- Grande pureté des matériaux.
- Maintien des propriétés physiques et mécaniques à haute température
- Excellentes propriétés de coulabilité et soudabilité.

La Tableau 3-4 représente quelques chiffres de la cible Al-Si.

Tableau 3-4 Quelques chiffres clé de la cible utilisée de Al-Si.

Teneur en aluminium/silicium	85/15
Pureté [%]	99,9

ii. Analyse DRX de la cible Al-Si

L'analyse DRX de la cible par incidence rasante (figure 3-1) montre des pics correspondants à la phase d'aluminium-silicium, ce qui confirme la structure cristalline de la cible.

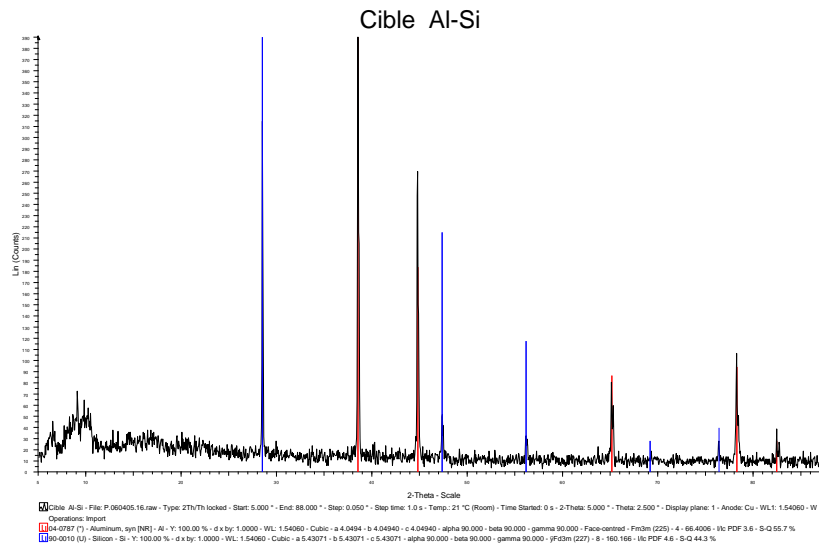


Figure 3-2 Diffractogramme de la cible Al-Si.

Dans notre étude nous avons deux échantillons, Le premier est un acier à outils 100C6 sans revêtement et le deuxième est un acier à outils 100C6 avec une couche mince d'aluminium silicium élaboré lors de notre projet de fin d'études déposée par le procédé pulvérisation cathodique diode DC. Les propriétés mécaniques, optiques ainsi que tribologiques de la couche mince sont rapportées dans le tableau 3-5:

Tableau 3-5 propriétés de la couche mince Al-Si

Épaisseur de la couche (nm)	700
Nano dureté (GPa)	19-35
Coefficient de frottement	0.67
Taux d'usure	0,0031
Transmittance	65%

II.2. Electrolytes

Nous avons utilisé un seul milieu dans ce travail, à savoir :

- De l'eau de mer prélevée dans la région de Chenoua – Tipaza ;

Des mesures nous ont permis de conclure que l'eau de mer étudiée est un milieu neutre de pH égal à 6.92, elle a aussi une salinité de 3.8% (soit 38 g/l de sels dissouts). Nous considérons que sa composition chimique est celle proposée par la littérature et rapportée sur le tableau 3-6.

Tableau 3-6 composition de l'eau de mer étudiée.

Ion chimique	Cl	Na	SO	Mg	Ca	K	HCO	Br	BO	Sr	F
Concentration (g/l)	19.345	10.752	2.701	1.295	0.416	0.39	0.145	0.66	0.24	0.13	0.1

II.3. Préparation métallographique

II.3.a. Enrobage

Afin de faciliter et de rendre plus pratiques les différentes manipulations que subissent les matériaux ; comme le polissage et les essais de corrosion, nous avons appliqué un enrobage à chaud. Cette procédure consiste à piéger un petit échantillon de forme irrégulière dans une résine polymère thermodurcissable qui le recouvrera, ne laissant apparaître qu'une surface définie à priori par un échantillonnage adéquat. Cette technique est primordiale au déroulement de l'étude, dans la mesure où elle assure une certaine maniabilité des échantillons, et donc, facilite toutes les manipulations à venir.

La figure IV-1 montre l'enrobeuse avec laquelle nous avons travaillé. C'est en fait une presse à chaud de modèle *metkon METAPRESS-A* dont le principe de fonctionnement est décrit ci-dessous :



Figure 3-3 Enrobeuse modèle metkon METAPRESS-A.

Un poinçon mobile est remonté jusqu'à ce qu'il dépasse le moule à l'aide d'un système hydraulique alimenté par un compresseur ; ensuite, l'échantillon est déposé dessus ; le

poinçon mobile est redescendu à une distance correspondant à l'épaisseur voulue de l'échantillon enrobé. De la résine polymère (résine phénolique rouge) en poudre est introduite dans le moule de la presse et est coincée par le couvercle qui sert de poinçon fixe. Tandis que le poinçon mobile est poussé vers le haut, en intervalles constants, la matrice chauffée jusqu'à atteindre une température de 150 °C, la résine englobant l'échantillon est maintenue à cette température pendant 200 secondes pour assurer le frittage des granulats de la poudre thermodurcissable ainsi qu'une bonne adhérence. L'opération se termine par un refroidissement à l'eau ; l'échantillon enrobé est ensuite retiré après l'enlèvement du couvercle.

II.3.b. Polissage mécanique

Le polissage mécanique par abrasion s'effectue en deux étapes principales dans des conditions métallographiques standards (le dégrossissage et le finissage). La première étape consiste à polir grossièrement la surface avec des papiers sablés (SiC) en rotation, à pouvoirs abrasifs décroissants et avec une lubrification à l'eau. La seconde étape consiste à finir le polissage en appliquant la pièce sur des papiers de feutre en rotation en présence d'alumine et cela à l'aide d'une polisseuse comme montré sur la figure 3-4.



Figure 3-4 Polisseuse semi-automatique.

- **Le dégrossissage** : il se fait en plusieurs étapes avec des papiers abrasifs de grains de plus en plus fins. Nous avons utilisé des papiers de numéro : 100, 240, 360, 800, 1000, 1200, montés successivement sur un touret horizontal tournant à une vitesse constante. Le polissage s'est fait manuellement en tenant l'échantillon perpendiculairement au papier en rotation et cela sous coulée d'eau pour éviter l'échauffement du substrat. Ce type de polissage permet d'éliminer qualitativement les impuretés qui adhèrent fortement et résistent en particulier à une attaque chimique.

Il permet aussi de supprimer éventuellement tout endommagement de la surface. Notons qu'il faut éviter tout au long de cette opération, l'apparition de facettes sur les substrats. L'échantillon est séché par essuyage avec papier absorbant après chaque polissage à papier différent.

- **La finition** : On termine le polissage des substrats par un polissage de précision (finition) en les frottant sur un disque de feutre sur lequel on projette de l'alumine en suspension dans l'eau.

II.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB), (scanning electron microscopy-SEM) en anglais, a été imaginé pour la première fois en Allemagne, dans les années 30, par Knoll et Von Ardenne et développé par Zworykin, Hillier et Snyder dans les laboratoires RCA aux Etats-Unis (1940). Mais La microscopie électronique à balayage a connu son véritable essor grâce aux progrès techniques de la télévision et des détecteurs d'électrons. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs.

Nous utilisons Le microscope électronique à balayage (MEB), pour la caractérisation métallographique, ainsi que pour l'observation de la microstructure après les essais de corrosion.

II.4.a. Principe

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau d'électrons très fin qui balaye point par point la surface de l'échantillon. L'interaction du faisceau avec l'objet crée différentes émissions de particules qui sont analysées à l'aide de détecteur approprié : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons transmis, émission de rayons X (figure 3-5).

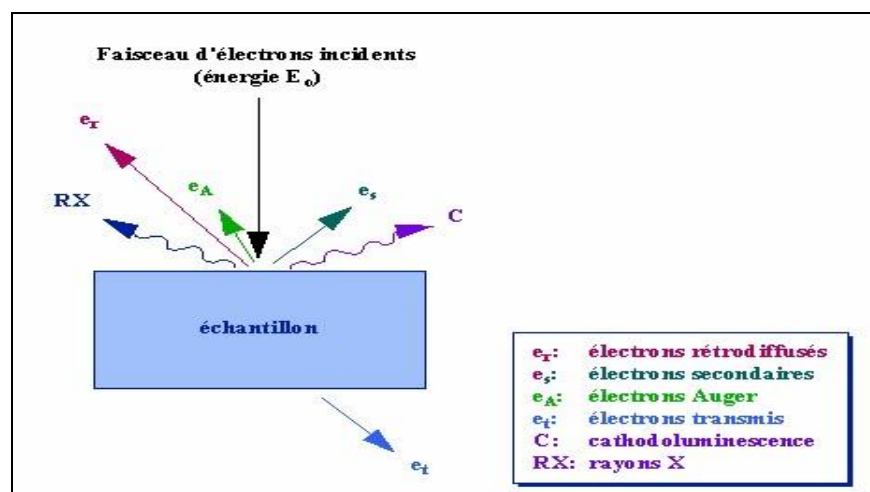


Figure 3-5 Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon.

Le principe de fonctionnement d'un microscope électronique à balayage ayant un filament de tungstène comme source d'extraction des électrons est décrit dans le schéma ci-dessous (figure 3-6).

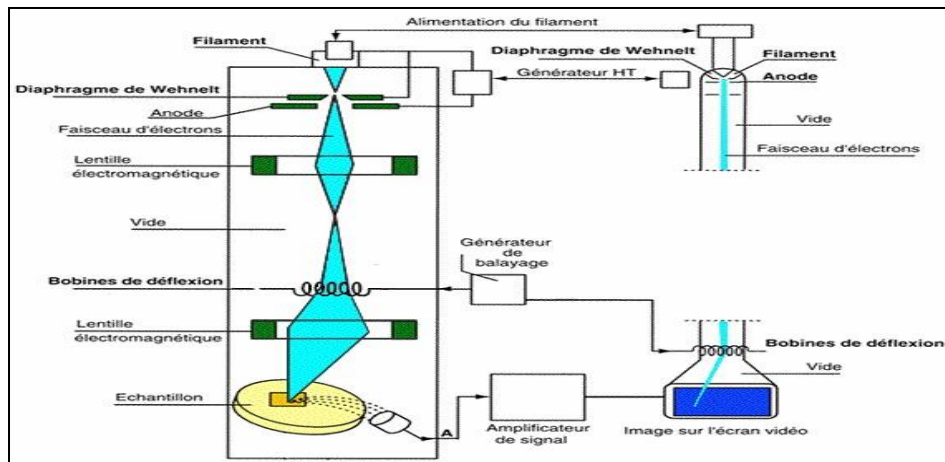


Figure 3-6 Représentation schématique du principe de fonctionnement du MEB.

II.4.b. Conditions expérimentales

Dans ce travail, pour étudier la topographie de la surface de nos échantillons, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage (MEB) de la marque Jeol JSM-6360LV.

III. Essais électrochimiques de polarisation potentiostatique

Parmi les méthodes de contrôle du phénomène de corrosion, les méthodes électrochimiques de polarisation potentiostatique s'avèrent d'une importance capitale pour la compréhension du phénomène étant donné les informations qu'elles fournissent.

III.1. Montage potentiocinétique

Pour déterminer les différents paramètres de corrosion on a utilisé un potentiostat de marque Voltalab PGZ 301 qui est disponible dans le laboratoire du département de génie des matériaux. Cet appareil est assisté par ordinateur avec un logiciel qui lui est dédié le VoltaMaster4 qui nous donne la possibilité d'enregistrer les données et peut ainsi reconstituer les différentes courbes souhaitées comme les courbes de Tafel, Evans et Stern.

Le potentiostat permet de maintenir automatiquement le potentiel de l'électrode de travail même sous courant. Il est directement relié aux électrodes, les électrodes utilisées pour nos essais sont :

- Electrode de travail : l'électrode de travail est notre échantillon d'acier inoxydable, ce dernier a été relié à un fil électrique puis enrobé, avant le d'entamer les essais, notre échantillon a bien été poli pour éviter toute impureté sur sa surface.
- Electrode de référence : cette électrode est au calomel saturé (Hg/Hg₂Cl₂/KCl), le potentiel standard de cette électrode à température ambiante est de 244 mV/ENH. Elle permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail.

- Electrode auxiliaire : elle est utilisée pour faire circuler un courant électrique entre elle et l'électrode de référence, elle est généralement en platine ou en carbone.

Pour que le courant circule entre les électrodes, nous les avons reliées au potentiostat puis plongées dans une solution FeCl_3 0.1M.

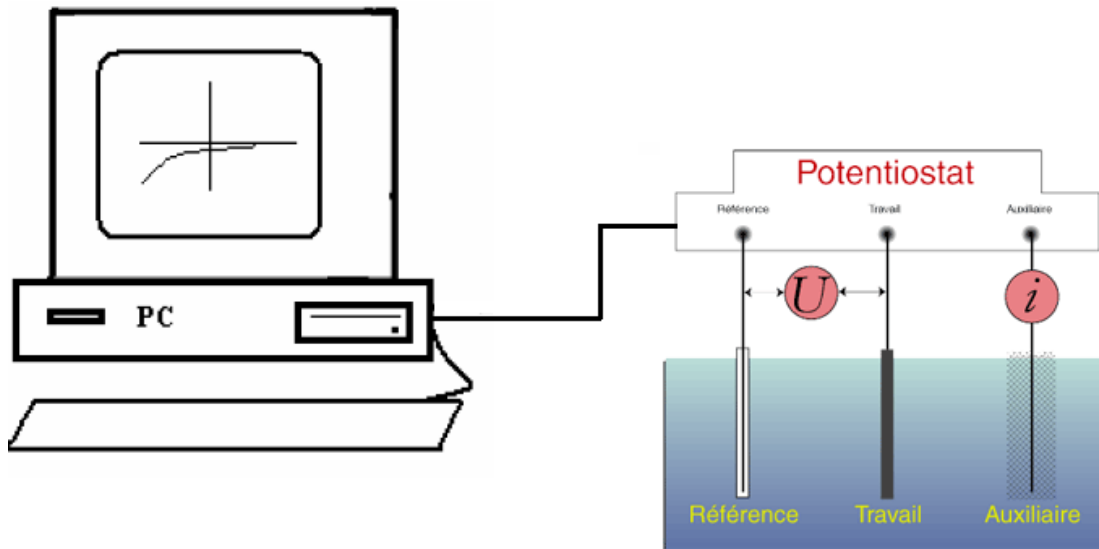


Figure 3-7 Dispositif expérimental (Le potentiostat et les électrodes utilisées).

III.2. Méthodes d'analyse électrochimique

III.2.a. Polarisation d'électrode

Le courant de corrosion est déterminé par la polarisation de l'électrode. 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'abandon¹ et le métal est ainsi parcouru par un courant global non nul. La valeur de l'écart ΔE entre les potentiels imposés rapporté au potentiel d'abandon est appelée « polarisation ».

La figure 3-8 représente cette méthode dans un cas illustratif simple où la réaction anodique est la dissolution du métal M à l'état n -valent, la réaction cathodique est la réduction des protons H^+ .

¹ Pour une électrode subissant une corrosion, $E_{ab} = E_{corr}$ dans la plupart des cas. Mais par exemple dans le cas d'une passivation, ces deux paramètres ne seraient absolument pas équivalents. Ainsi, nous utiliserons le terme E_{corr} pour établir les équations classiques de l'électrochimie et le terme E_{ab} dans la définition des protocoles expérimentaux et dans la présentation des résultats.

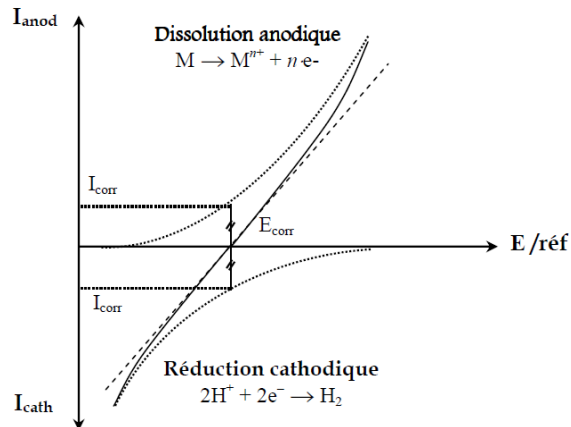


Figure 3-8 Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique [17].

IV. Exploitation de la courbe de polarisation

L'exploitation des courbes $i = f(E)$ nous permet d'accéder aux paramètres de la corrosion suivants : potentiel et densité de courant de corrosion (E_{corr} et i_{corr}), résistance à la polarisation (R_p) et vitesse de corrosion (V_{corr}). Cette exploitation peut se faire par deux méthodes.

IV.1. Méthode de Tafel

La courbe $i = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultants d'une combinaison des processus anodiques et cathodiques à l'interface métal/solution. L'impossibilité de calculer i_{corr} , conduit à exploiter la courbe courant-tension à l'échelle semi logarithmique $\ln(i)=f(E)$. En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. Figure 3-9, illustre l'extrapolation des branches anodique et cathodique.

Les deux paramètres de corrosion, E_{corr} (V/ECS) et i_{corr} (A/cm²), sont obtenus à partir des coordonnées (abscisse et ordonnée) du point triple correspondant à l'intersection de l'extrapolation des droites de Tafel anodique et cathodique, et de la droite verticale passant par le pic que fait la courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi-logarithmiques ($\ln|i|=f(E)$).

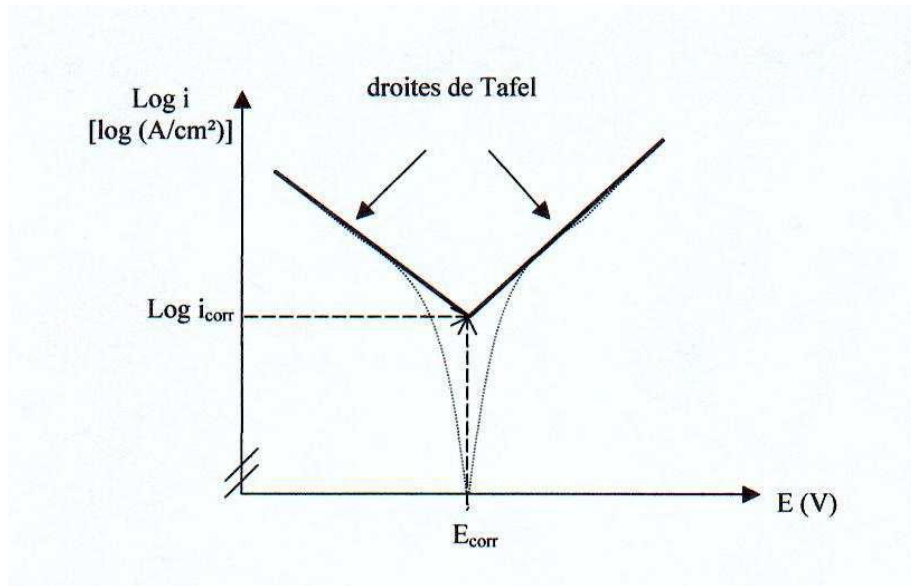


Figure 3-9 Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

IV.2. Résistance de polarisation, relation de Stern et Geary

La courbe de polarisation au voisinage de E_{corr} peut être assimilée à un tronçon linéaire comme on peut le voir sur la Figure V-10.

L'exploitation de ce tronçon linéaire permet de calculer la résistance de polarisation R_p qui correspond à la pente de la droite $i = f(E)$, selon l'équation IV.4. L'intervalle de validité de cette méthode reste de 20 mV autour de E_{corr} .

$$R_p = \frac{dE}{di} E_{corr} \quad (\Omega.cm^2) \quad (3.1)$$

Il est à noter que R_p et i_{corr} sont liés encore par la relation de Stern- Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3R_p} \cdot \frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \quad (3.2)$$

La vitesse de corrosion est ensuite déduite de i_{corr} en se basant sur la loi de Faraday :

$$V_{corr} = \frac{M \cdot i_{corr}}{\rho \cdot n \cdot F} \quad (3.3)$$

- où :
- i_{corr} : intensité du courant de corrosion (A/cm^2),
 - n : le nombre d'électrons de valence
 - F : la constante de Faraday égale à $96500C/mol$
 - M : la masse molaire (g/mol)
 - ρ : la masse volumique (g/cm^3)

Chapitre 4

Résultats et discussions

I. Essais électrochimiques de polarisation

Au cours de cette partie nous avons effectué des essais de polarisation électrochimique avec un balayage potentiostatique afin d'obtenir les courbes de variations de la densité de courant en fonction du potentiel pour chaque matériau dans son milieu respectif. Après chaque essai, nous avons fait l'observation microscopique de l'état de surface de l'échantillon.

Au cours de ce qui suit, nous allons exposer, interpréter et exploiter les résultats obtenus pour chaque système.

I.1. Système acier à outils 100C6 sans revêtement / eau de mer

La figure 4-1 illustre la courbe de polarisation de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer de pH égal à 7. Un balayage potentiostatique de -1000 à 500 mV/ECS nous a permis de constater la présence de deux zones : une cathodique et une anodique.

Pour des potentiels inférieurs au potentiel de corrosion ($E_{\text{init}} = -1000$ mV/ECS à $E_{\text{corr}} = -643$ mV/ECS), l'acier à outils se situe dans son domaine d'activation cathodique et est une cathode du point de vue électrochimique.

Nous remarquons que les variations des densités de courant dans la zone cathodique sont très faibles, cela prouve que la réaction qui contrôle le processus cathodique (en l'occurrence réaction de réduction du dioxygène dissout) présente une cinétique lente.



Le système électrochimique décrit est un système lent. Le processus cathodique a pour finalité l'enrichissement de l'électrolyte en hydroxydes OH^- . La mesure de pH après l'essai de polarisation potentiostatique souligne ce fait et montre que le pH de l'eau de mer est passé de 7 à 8.64.

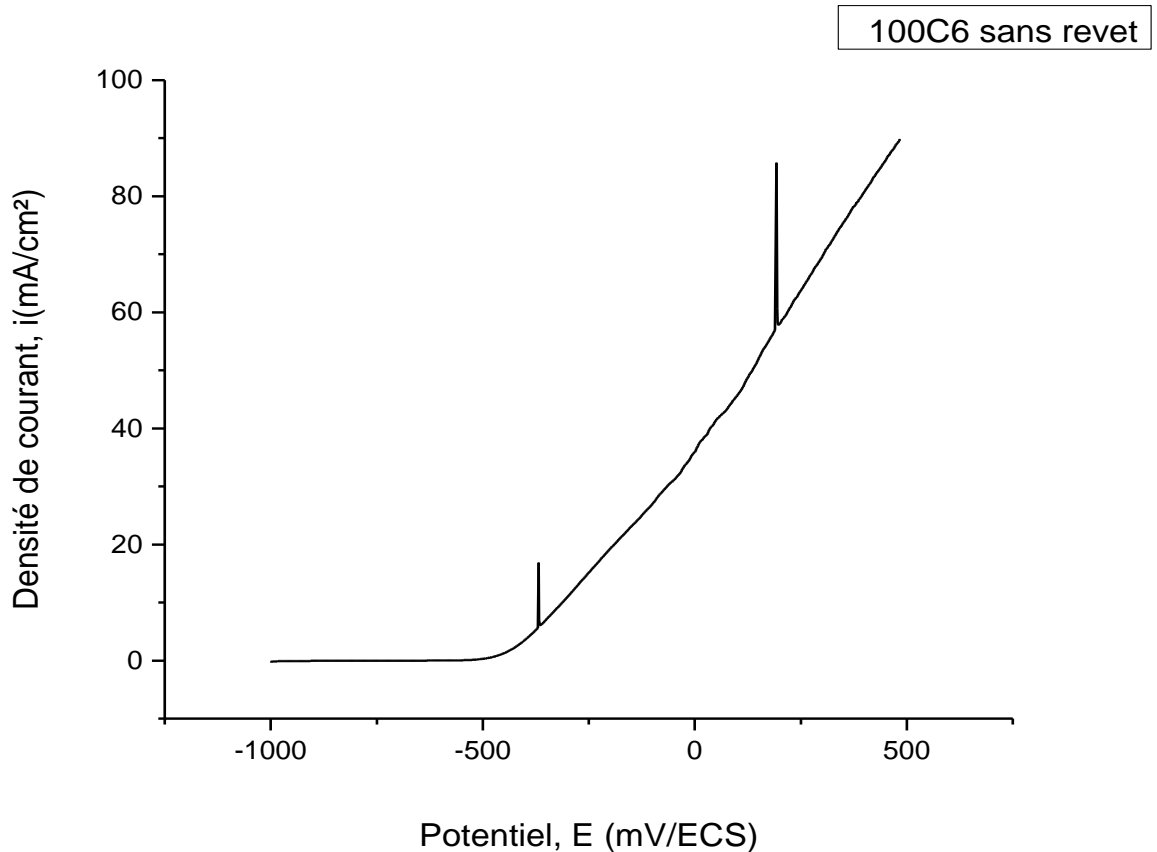


Figure 4-1 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

La densité de courant part de $-2,64 \text{ mA/cm}^2$ à -1000 mV/ECS et varie de très faiblement pour atteindre la valeur nulle à E_{corr} .

Dès que les potentiels imposés dépassent le potentiel d'équilibre, l'acier se retrouve dans sa zone anodique.

Domaine d'activité :

Ce domaine s'étend sur 1143 mV , l'acier étudié y est une anode du point de vue électrochimique. La densité de courant s'accroît considérablement lorsque le potentiel augmente jusqu'à atteindre une valeur de 98 mA/cm^2 . Nous expliquons ça par le fait que le matériau, étant en anode, se corrode (s'oxyde) et passe en solution suivant l'équation :



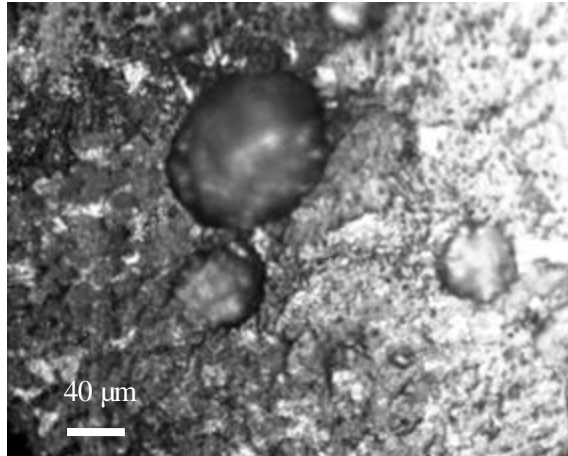


Figure 4-2 L'état de surface attaquée de l'acier à outils sans revêtement après polarisation potentiostatique dans l'eau de mer de pH égal à 7.

Nous expliquons la présence des piqûres par l'accroissement des potentiels imposés. En fait, pour ces conditions de travail, et en vertu du diagramme de Pourbaix du fer, nous nous trouvons dans le domaine de prédominance électrochimique de l'espèce chimique Fe^{3+} . Ceci contribue à une corrosion localisée du métal suivant la réaction :



Afin de mieux analyser la courbe de polarisation représentée sur la figure V-7, nous nous proposons d'exploiter les résultats par la méthode d'extrapolation de Tafel.

La figure 4-3 représente le tracé à l'échelle semi-logarithmique de la courbe $\log|i| - E$. La courbe présente clairement deux zones (anodique et cathodique) séparées par l'horizontale passant par le point d'équilibre aisément identifiable par un pic spécifique.

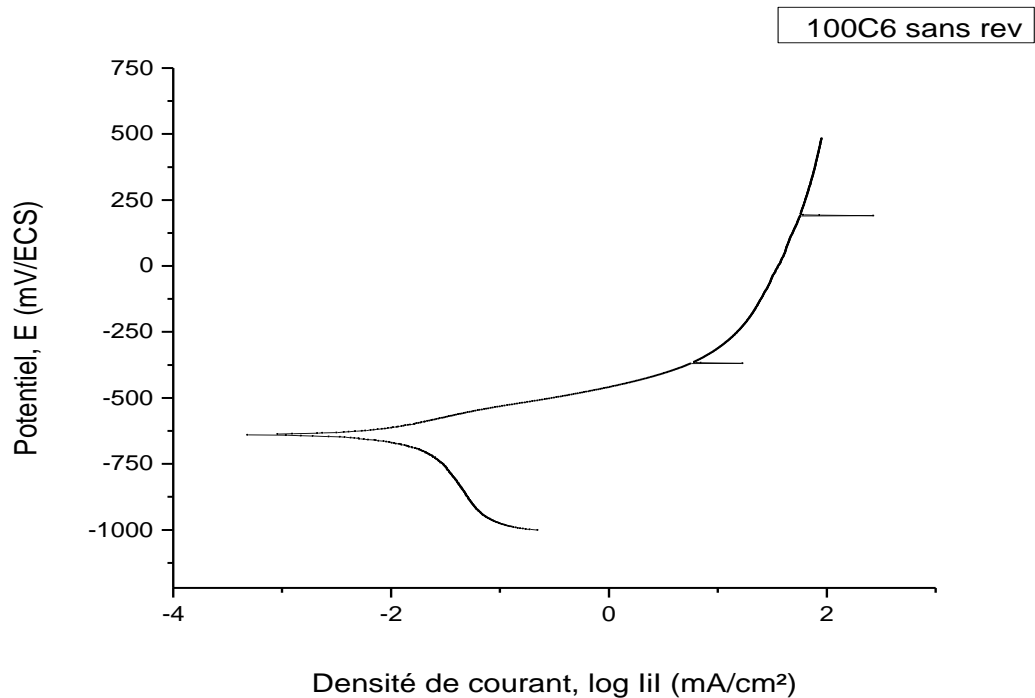


Figure 4-3 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

L'exploitation semi-logarithmique nous permet de tracer les droites de Tafel extrapolées afin de situer le point triple correspondant à l'équilibre pour enfin tirer la valeur du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -643 \text{ mV/ECS}$) et de la densité de courant de corrosion ($i_{\text{corr}} = 4,134 \text{ µA/cm}^2$).

Les deux méthodes décrites dans le paragraphe sont pratiquées sur les courbes représentées sur la figures 4-1 et permettent d'obtenir les grandeurs électrochimiques présentées sur le tableau 4-1.

Tableau 4-1 Résultats des essais potentiostatiques de l'acier à outils 100C6 dans l'eau de mer.

	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Résistance de polarisation ($K\Omega.cm^2$)	Densité de courant de corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)
Méthode par extrapolation	-643	-	4.13	32.89
Méthode par la résistance de polarisation		3.98	4.16	32

I.2. Système acier à outils Z155 CVD12.1 sans revêtement Al-Si / Eau de mer

La figure 4-4 illustre la courbe de polarisation de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer de pH égal à 7. Un balayage potentiostatique de -1000 à 800 mV/ECS nous a permis de constater la présence de deux zones : une cathodique et une anodique.

Pour des potentiels inférieurs au potentiel de corrosion ($E_{\text{init}} = -1000$ mV/ECS à $E_{\text{corr}} = -464,2$ mV/ECS), l'acier à outils se situe dans son domaine d'activation cathodique et est une cathode du point de vue électrochimique.

Nous remarquons que les variations des densités de courant dans la zone cathodique sont très faibles, cela prouve que la réaction qui contrôle le processus cathodique (en l'occurrence réaction de réduction du dioxygène dissout) présente une cinétique lente.



Le système électrochimique décrit est un système lent. Le processus cathodique a pour finalité l'enrichissement de l'électrolyte en hydroxydes OH^- . La mesure de pH après l'essai de polarisation potentiostatique souligne ce fait et montre que le pH de l'eau de mer est passé de 7 à 8.30.

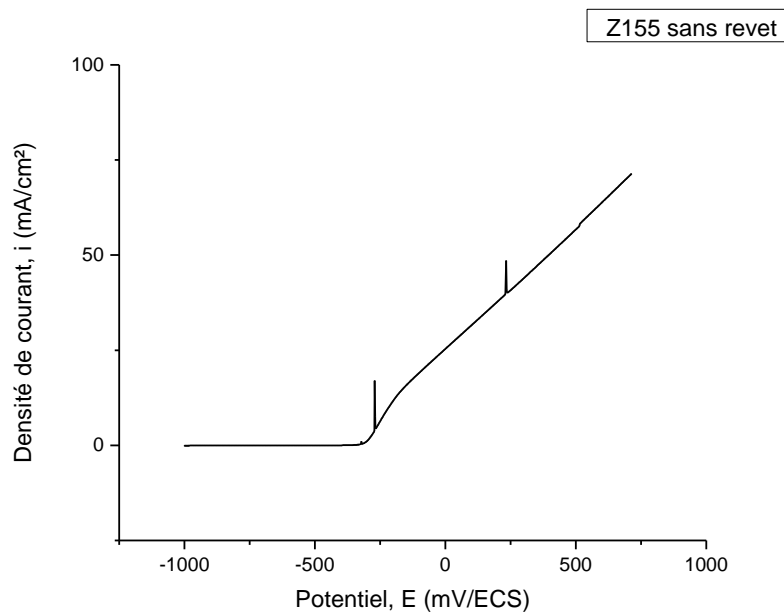


Figure 4-4 Courbe i - E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils Z155 CVD12.1 sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

La densité de courant part de $-0,084 \text{ mA/cm}^2$ à -1000 mV/ECS et varie de très faiblement pour atteindre la valeur nulle à E_{corr} .

Dès que les potentiels imposés dépassent le potentiel d'équilibre, l'acier se retrouve dans sa zone anodique.

Domaine d'activité :

Ce domaine s'étend sur 1264 mV , l'acier étudié y est une anode du point de vue électrochimique. La densité de courant s'accroît considérablement lorsque le potentiel augmente jusqu'à atteindre une valeur de 88 mA/cm^2 . Nous expliquons ça par le fait que le matériau, étant en anode, se corrode (s'oxyde) et passe en solution suivant l'équation :

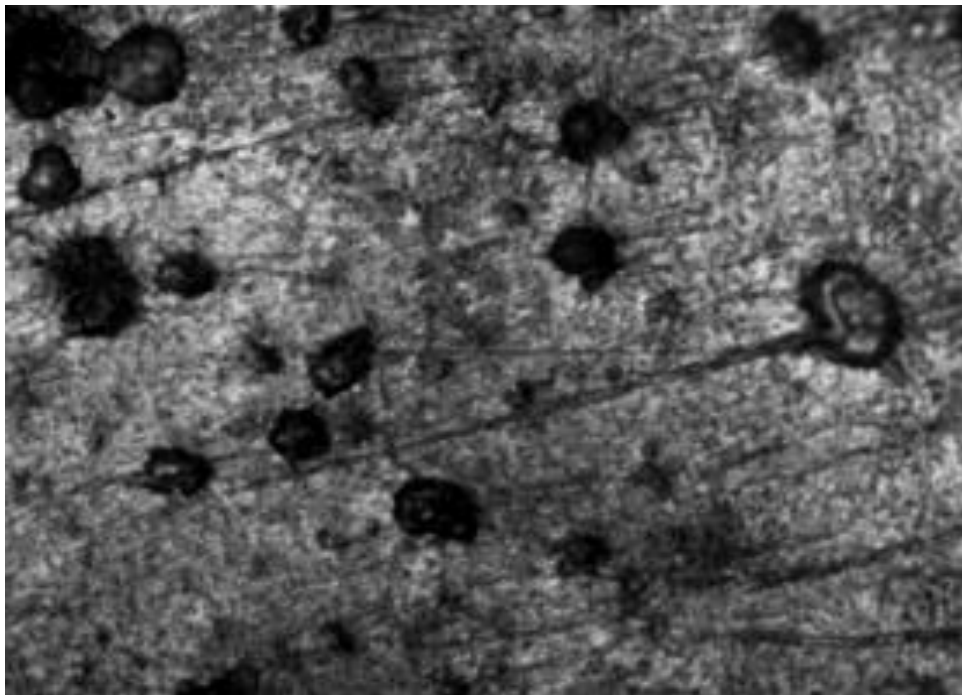
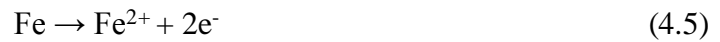


Figure 4-5 L'état de surface attaquée de l'acier à outils sans revêtement après polarisation potentiostatique dans l'eau de mer de pH égal à 7.

Nous expliquons la présence des piqûres par l'accroissement des potentiels imposés. En fait, pour ces conditions de travail, et en vertu du diagramme de Pourbaix du fer, nous nous trouvons dans le domaine de prédominance électrochimique de l'espèce chimique Fe^{3+} . Ceci contribue à une corrosion localisée du métal suivant la réaction :



Afin de mieux analyser la courbe de polarisation représentée sur la figure 4-5, nous nous proposons d'exploiter les résultats par la méthode d'extrapolation de Tafel.

La figure 4-6 représente le tracé à l'échelle semi-logarithmique de la courbe $\log|i| - E$. La courbe présente clairement deux zones (anodique et cathodique) séparées par l'horizontale passant par le point d'équilibre aisément identifiable par un pic spécifique.

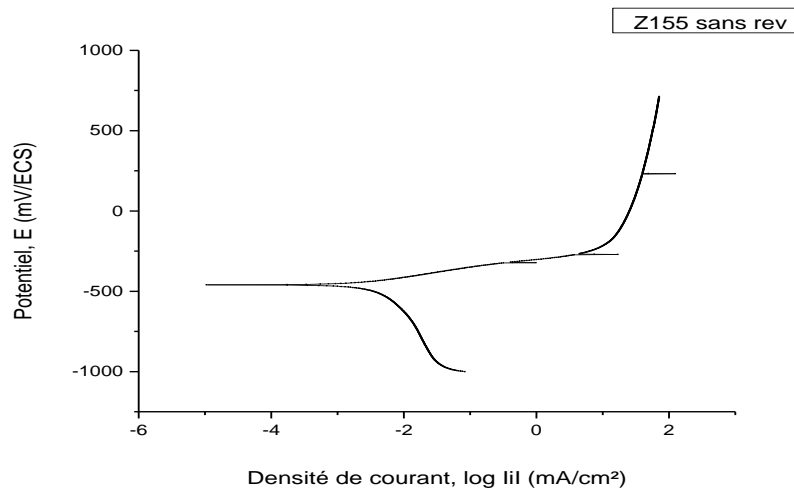


Figure 4-6 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

L'exploitation semi-logarithmique nous permet de tracer les droites de Tafel extrapolées afin de situer le point triple correspondant à l'équilibre pour enfin tirer la valeur du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -464,2 \text{ mV/ECS}$) et de la densité de courant de corrosion ($i_{\text{corr}} = 3.64 \mu\text{A/cm}^2$).

Les deux méthodes décrites dans le paragraphe sont pratiquées sur les courbes représentées sur la figures 4-4 et permettent d'obtenir les grandeurs électrochimiques présentées sur le tableau 4-2.

Tableau 4-2 Résultats des essais potentiostatiques de l'acier à outils Z155CVD sans revêtement dans l'eau de mer.

	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Résistance de polarisation ($K\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densité de courant de corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)
Méthode par extrapolation	-464.2	-	3.64	28.99
Méthode par la résistance de polarisation		5.96	3.4	27.5

I.3. Système acier à outils 100C6 avec revêtement Al-Si / Eau de mer

La figure 4-7 illustre la courbe de polarisation de l'acier à outils sans revêtement dans l'eau de mer de pH égal à 7. Un balayage potentiostatique de -1500 à 1000 mV/ECS nous a permis de constater la présence de deux zones : une cathodique et une anodique.

Pour des potentiels inférieurs au potentiel de corrosion ($E_{\text{init}} = -1500$ mV/ECS à $E_{\text{corr}} = -720,3$ mV/ECS), l'acier à outils revêtu d'une couche d'aluminium silicium se situe dans son domaine d'activation cathodique et est une cathode du point de vue électrochimique.

Cette phase est accompagnée par un dégagement de bulles d'hydrogène à la surface métallique pour les fortes surtensions suivant l'équation 4.8. La densité de courant part de -2.64 mA/cm² à -1500 mV/ECS et varie de moins en moins rapidement pour atteindre la valeur nulle à E_{corr} .



Dès que les potentiels imposés dépassent le potentiel d'équilibre, l'acier se retrouve dans sa zone anodique.

Domaine d'activité :

Ce domaine s'étend sur 1720 mV, l'acier étudié y est une anode du point de vue électrochimique. La densité de courant s'accroît considérablement lorsque le potentiel augmente jusqu'à atteindre une valeur de 88 mA/cm². Nous expliquons ça par le fait que le matériau, étant en anode, se corrode (s'oxyde) et passe en solution suivant l'équation :



Dans cette portion, et en considérant la neutralité de l'électrolyte, c'est la réaction de réduction du dioxygène dissout qui prend place. Les variations de la densité de courant sont vraiment très faibles, c'est donc un système électrochimique très lent.

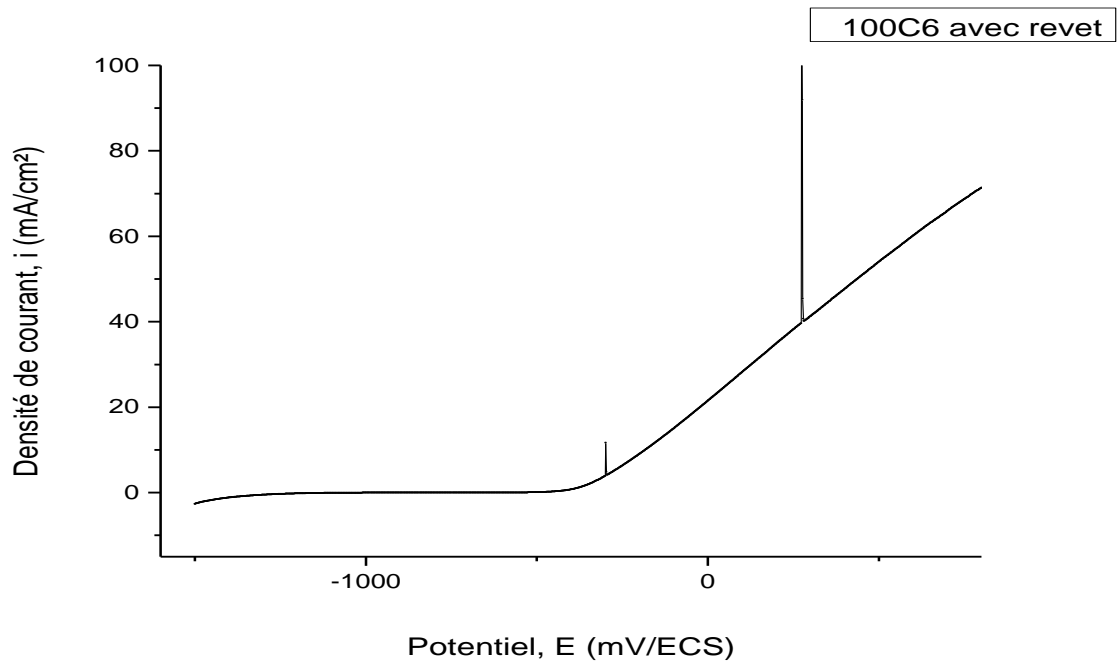


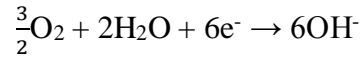
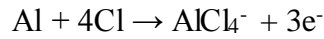
Figure 4-7 Courbe i - E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils avec revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

La deuxième partie est une portion anodique qui correspond à des potentiels imposés supérieurs au potentiel de corrosion. Dès que nous sommes dans cette portion, la densité de courant se met à augmenter rapidement avec quelques fluctuations représentées par des pics. Un courant traverse le métal durant ce domaine, le métal n'est donc pas protégé, il se corrode.

Il se passe une oxydation de l'aluminium conduisant à la formation d'électrons et d'ions Al^{3+} , les électrons serviront à réduire le dioxygène dissout dans l'électrolyte ce qui causera l'apparition d'ions OH^- qui vont couvrir l'interface. Ceci est bien appuyé par la mesure de pH après l'essai de polarisation qui est passée de 7 à 7.8.

En temps normal, l'aluminium se passive et la couche d'alumine fraîchement formée par l'oxydation naturelle de l'aluminium est très fine et comprend des défauts de surface où seront adsorbés les ions chlorurés chargés positivement présents dans l'eau de mer ; sous l'effet du champ électrique naissant de l'accroissement des potentiels imposés, les anions pénètrent dans le film en échangeant les positions du réseau cristallin avec les ions O^{2-} , le film d'alumine verra sa conductivité électrique considérablement augmentée suite à cet échange et se rompra finalement pour dévoiler le métal à l'électrolyte et l'oxyder rapidement. Ce cours des choses provoque l'apparition d'un nombre important de micro-piqûres dispersées sur la surface. Dans notre cas, la couche d'alumine n'est pas stable et ne se forme pas du tout, et ça signifie que le métal reste exposé à l'électrolyte et s'oxyde considérablement.

La propagation autocatalytique des piqûres est représentées par les pics que nous remarquons sur la courbe, c'est l'étape suivante ; elle consiste en la pénétration des chlorures dans la piqûre pour réduire les ions Al^{3+} et former un produit de AlCl_4^- , les électrons serviront à la réduction du dioxygène :



Ensuite, la dissolution de AlCl_4^- et la précipitation extérieure de OH^- acidifient l'électrolyte dans la piqûre et le rendent agressif. En contact direct avec le métal, ce nouvel électrolyte agressif attaque la surface et la ravage en profondeur. C'est de cette manière que se développent les piqûres sous l'effet des chlorures.

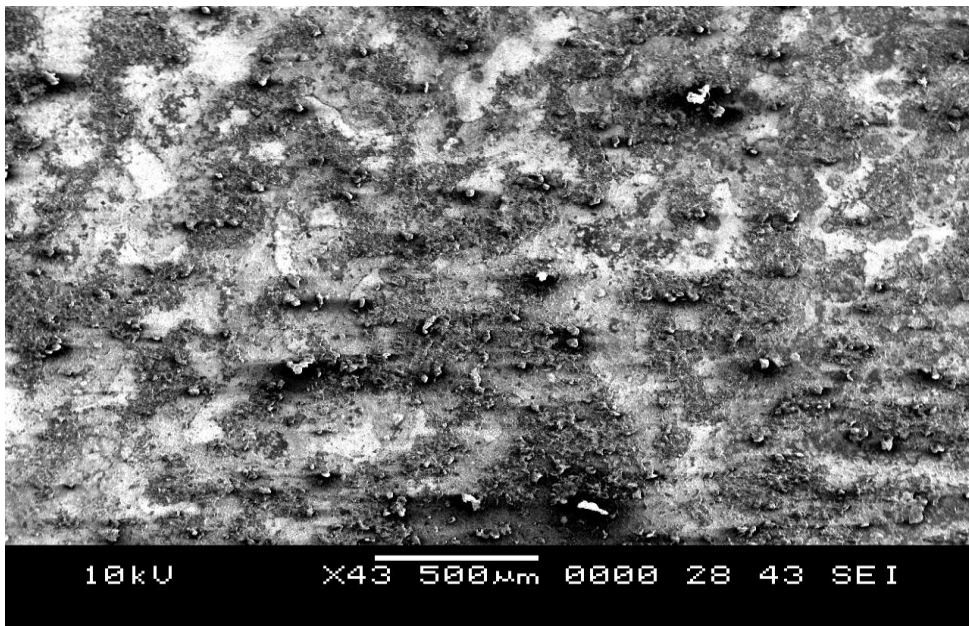


Figure 4-8 L'état de surface attaquée de l'acier à outils après polarisation potentiostatique dans l'eau de mer de pH égal à 7.

Nous constatons la présence de piqûres visiblement profondes et de taille grossière, elles sont présentes en petit nombre mais s'imposent sur toute la surface.

L'électrolyte étant de l'eau de mer faiblement aérée et hautement saline (grande quantité de sels dissous notamment celle des ions chlorurés : 19.35 g/l), le film passif d'alumine n'a pas la chance de se stabiliser. Au fur et à mesure que les potentiels imposés s'accroissent, l'alliage d'aluminium est attaqué d'une manière localisée sous la forme de piqûres causées par l'effet des chlorures. Au début, il y a un grand nombre de micro-piqûres réparties sur toute la surface ; mais quand les potentiels augmentent, seules quelques piqûres grandissent et se propagent en affectant de plus en plus la surface

Afin de mieux analyser la courbe de polarisation représentée sur la figure 4-9, nous nous proposons d'exploiter les résultats par la méthode d'extrapolation de Tafel.

La figure 4-9 représente le tracé à l'échelle semi-logarithmique de la courbe $\log|i| - E$. La courbe présente clairement deux zones (anodique et cathodique) séparées par l'horizontale passant par le point d'équilibre aisément identifiable par un pic spécifique.

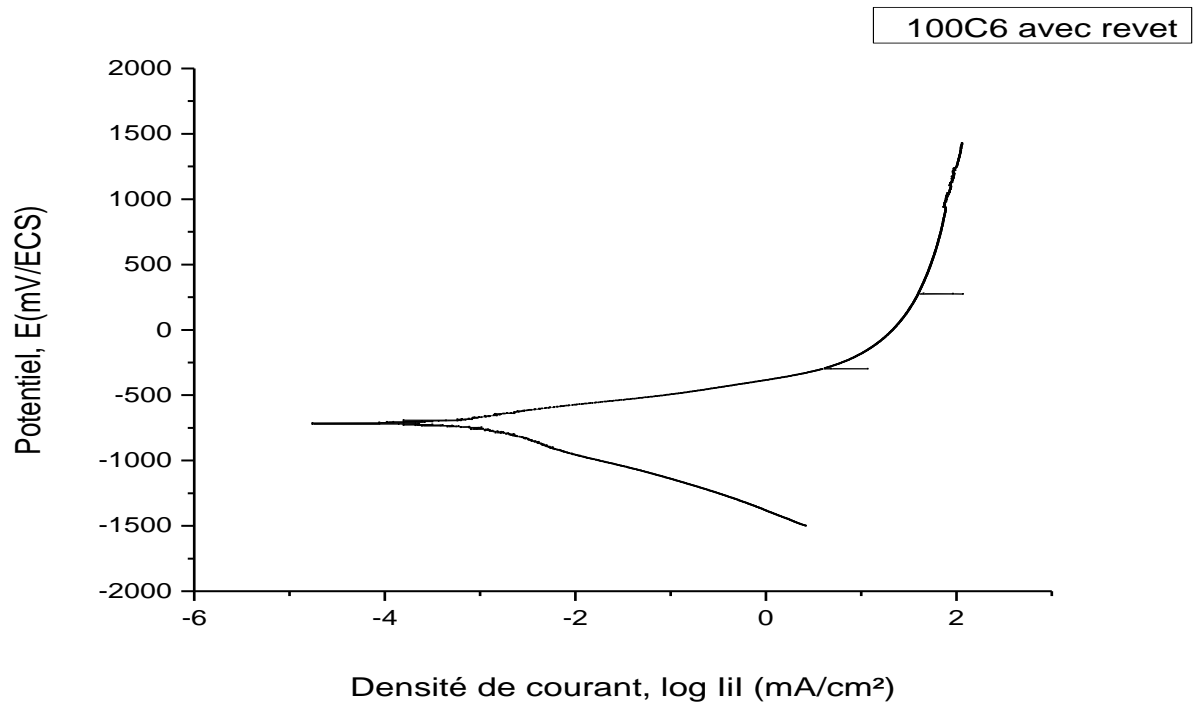


Figure 4-9 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils avec revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

L'exploitation semi-logarithmique nous permet de tracer les droites de Tafel extrapolées afin de situer le point triple correspondant à l'équilibre pour enfin tirer la valeur du potentiel de corrosion ($E_{\text{corr}} = -720.3 \text{ mV/ECS}$) et de la densité de courant de corrosion ($i_{\text{corr}} = 0.419 \text{ µA/cm}^2$).

Les deux méthodes décrites dans le paragraphe sont pratiquées sur les courbes représentées sur les figures 4-7 et permettent d'obtenir les grandeurs électrochimiques présentées sur le tableau 4-3.

Tableau 4-3 Résultats des essais potentiostatiques de l'acier à outils dans l'eau de mer.

	Potentiel de corrosion (mV/ECS)	Résistance de polarisation ($K\Omega.cm^2$)	Densité de courant de corrosion ($\mu\text{A/cm}^2$)	Vitesse de corrosion ($\mu\text{m/an}$)
Méthode par extrapolation	-720.3	-	0.419	4.568
Méthode par la résistance de polarisation		52.31	4.22	4.62

II. Etude comparative des aciers à outils Z155 CVD12.1 et 100C6 avec et sans revêtement

Les figures 4-10 et 4-11 illustrent la courbe de polarisation potentiostatique et de la courbe de polarisation en semi logarithmique de l'acier 100c6 avec et sans revêtement

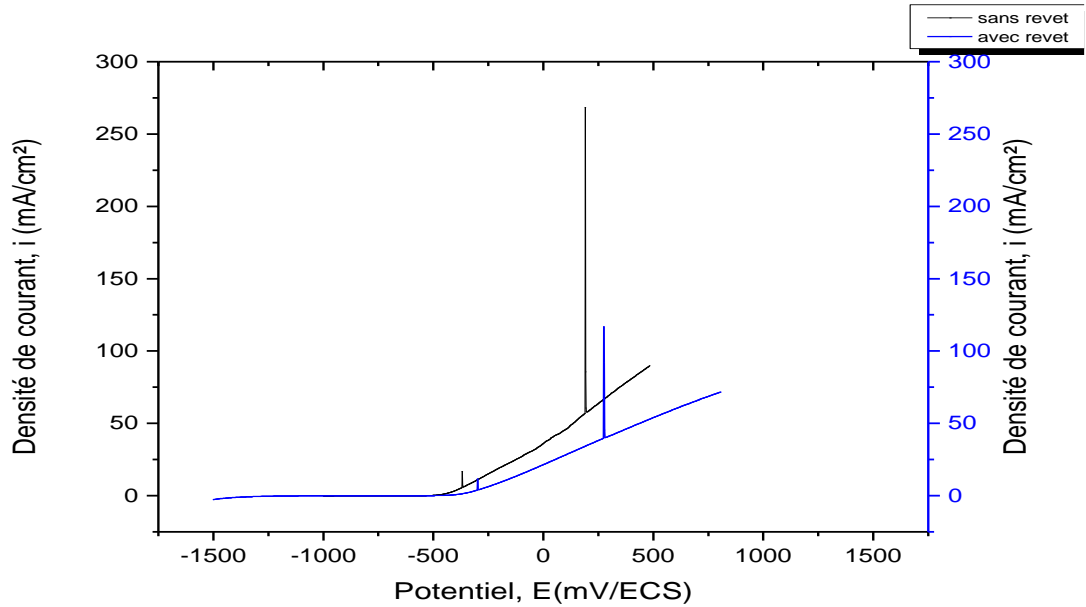


Figure 4-10 Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils 100C6 avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

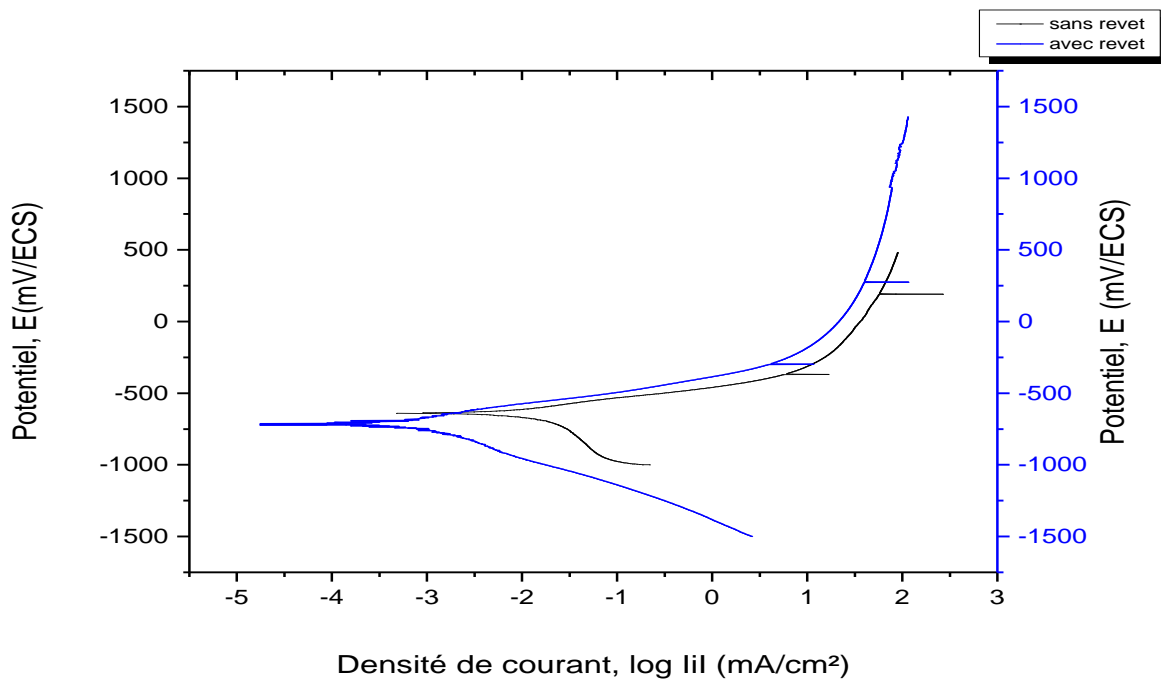


Figure 4-11 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils 100C6 avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

Les figures 4-12 et 4-13 illustrent la courbe de polarisation potentiostatique et de la courbe de polarisation en semi logarithmique de l'acier Z155 CVD12.1 avec et sans revêtement

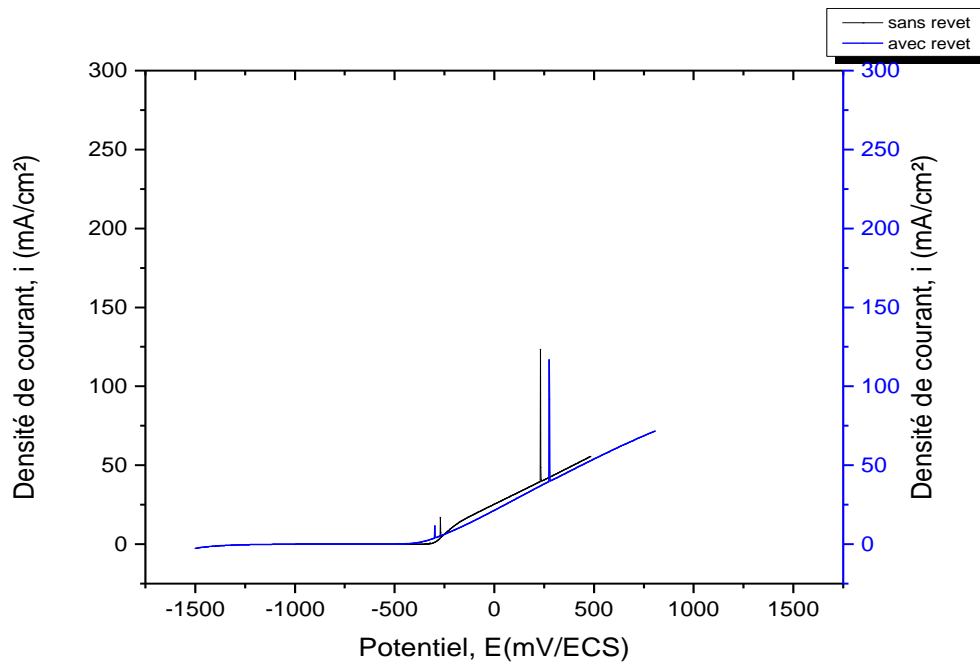


Figure 4-12 Courbe i - E de la polarisation potentiostatique de l'acier à outils Z155CVD 12.1 avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

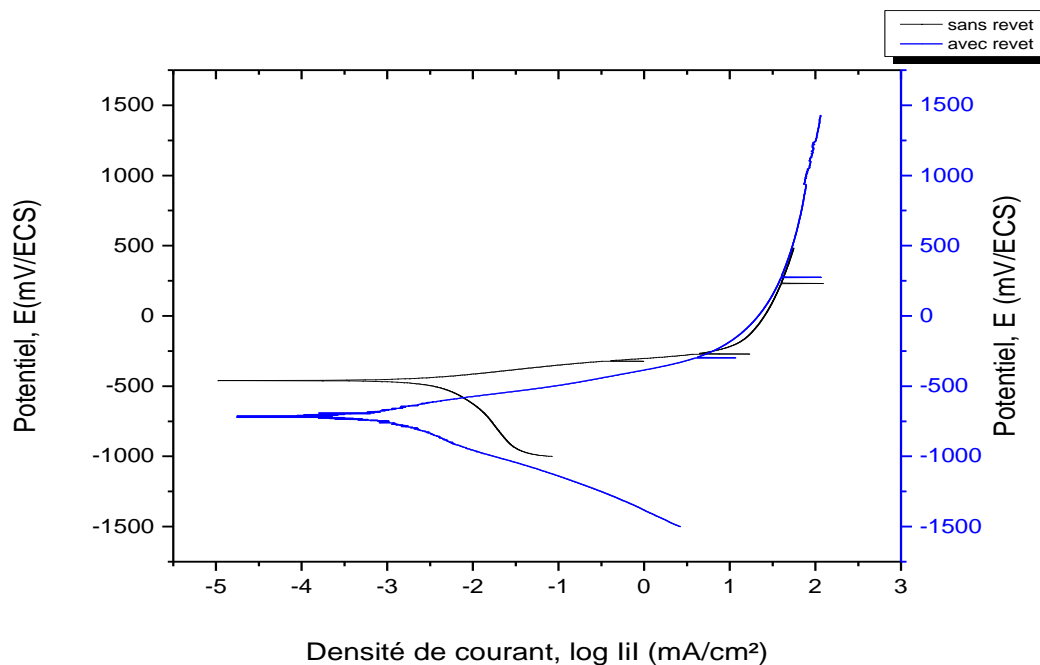


Figure 4-13 Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmique de l'acier à outils Z155 CVD12.1 avec et sans revêtement dans l'eau de mer, aérée et agitée, à température ambiante.

Tableau 4-4 Récapitulatifs des paramètres de corrosion pour les aciers à outils et la couche de revêtement.

	i ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V ($\mu\text{m}/\text{ans}$)	E (mV/ECS)
Z155	3.6434	28.99	-464.2
100C6	4.1335	32.89	-643
Revêtement AlSi	0.4195	4.568	-720

D'après les résultats du tableau 4.4 nous remarquons bien que l'acier à outils 100C6 tend à se corroder plus que celui de la nuance Z155CVD12.1 vue la vitesse de corrosion de ce dernier qui est de 28 $\mu\text{m}/\text{an}$. Bien évidemment le courant de corrosion de 1^{er} acier est inférieure à celui de deuxième, après avoir effectué le revêtement par le procédé de pulvérisation cathodique diode DC de la couche d'Aluminium Silicium à 15% de silicium, nous avons observé une forte diminution de i_{corr} ce qui influe sur la vitesse de corrosion qui passe 32.89 $\mu\text{m}/\text{an}$ à 4.568 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour acier 100C6 et de 28.99 $\mu\text{m}/\text{an}$ à 4.568 $\mu\text{m}/\text{an}$ pour acier Z155 CDV12.1, donc nous pouvons conclure que la couche d'Aluminium Silicium joue le rôle de protecteur contre la corrosion.

Conclusion générale

Afin de répondre aux exigences de l'industrie moderne qui nécessite l'utilisation de matériaux de plus en plus performants, nous nous sommes intéressés à l'une des solutions proposées à cet effet qui est le traitement de surfaces.

Dans le cadre de ce Master, le travail expérimental contenait, dans un premier temps, nous avons mis en évidence la morphologie de ces couches en utilisant la microscopie électronique à balayage (MEB) ainsi les résultats obtenus montrent que la couche a une structure colonnaire à l'échelle nanométrique, ce qui concorde avec la littérature d'une part, d'autre part l'épaisseur de la couche est de 700nm et qu'après essais de polarisation on a eu apparition de piqûres.

Ensuite, nous avons effectué une caractérisation microstructurale par diffraction au rayon X des deux matériaux étudiés et de la cible déposée sur ces matériaux par pulvérisation cathodique diode DC. Cette analyse par incidence rasante a enregistré des pics d'aluminium et de fer (du substrat) dans la couche ce qui laisse à croire que la couche déposée a une tendance cristalline.

Dans un troisième temps, nous avons effectué des essais de polarisation potentiostatique qui ont permis de caractériser les comportements électrochimiques des deux aciers à outils 100C6 et le Z155 CVD12.1 avec et sans revêtement (couche d'aluminium silicium à 15% de silicium) dans une solutions d'eau de mer. Ainsi, nous avons déterminé les intensités et potentiels de corrosion ($3.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $-464.2 \text{ mV}/\text{ECS}$ pour l'acier à outils Z155CVD12.1 et $4.13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $-643 \text{ mV}/\text{ECS}$ pour l'acier à outils 100C6 sans revêtement), ainsi que les vitesses auxquelles se corrodent ces matériaux ($28.99 \mu\text{m}/\text{an}$ pour l'acier Z155CVD12.1 et $32.89 \mu\text{m}/\text{ans}$ pour le 100C6). Ainsi que l'intensité, potentiel et la vitesse de corrosion de la couche d'aluminium silicium déposée par pulvérisation cathodique diode DC qui sont inférieurs aux résultats obtenus pour les deux aciers sans revêtements, cela confirme que la couche est protectrice.

Par ailleurs, en perspectives il serait judicieux d'effectuer des tests supplémentaires, notamment la mise en évidence de la microstructure détaillée de ces couches et cela à l'aide d'une analyse par microscopie électronique à transmission qui pourrait détecter la présence éventuelle de nitrures. D'autre part, une diffraction des rayons X des débris obtenus après l'essai de tribologie donnera des informations supplémentaires concernant l'usure de la bille et de l'échantillon.

Références

- [1] P. J. Cunat, Aciers Inoxydables - Propriétés - Résistance à la corrosion, M4541, Les techniques de l'ingénieur, 2000.
- [2] H. Boulmeche, « Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel », Mémoire de Magister. Université de Skikda, 2006.
- [3] Fontana et Greene, « Technologie de la corrosion », Direction projets de centrale génie, 1972.
- [4] M. H. BERANGER. G, Corrosion des métaux et alliages, Hermes Science Publications, 2002.
- [5] D. VEREINIGUNG et E. E. EISENHÜTTENLEUTE, Les Aciers , Technique et Documentation Lavoisier, 1990.
- [6] R. C. P. N. W. M. BENARD. J, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 2004.
- [7] W. A. SEDRIKS S.E, The Corrosion Monograph Series: Corrosion of Stainless Steels, Interscience Publication, 1979.
- [8] LANDOLT, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, EPFL Press, 2007.
- [9] M. N. L. N. A. A. BIL'CHUGOV YU. I, On Limit of Molybdenum Content of Pitting-Corrosion-Resistant Austenitic Steels, Zashchita Metallov, Vol. 37, No. 6, 2001.
- [10] COLOMBIÉ. M, Matériaux Industriels–Matériaux Métalliques, Collection INDUSTIRE ET TECHNOLOGIE, DUNOD, 200.
- [11] P. N. F. D. B. d. M. E. S. LEMAÎTRE. L, Biodétérioration des Matériaux, EDP Science, 1998.
- [12] W. A. SEDRIKS S.E, The Corrosion Monograph Series: Corrosion of Stainless Steels, Interscience Publication, 1979.
- [13] V. A. B. Y. C. P. PHYLIBERT. J, Métallurgie : Du Minerais Au Matériau, Edition MASSON, 1998.
- [14] G. Fontana, Corrosion Engineering, Third edition., 1988.
- [15] Swedish Cement, « Corrosion of steel in concrete », °482nd ed. Stockholm, Sweden, CBI Research Institute., 1982.
- [16] M. Pourbaix, « Atlas d'équilibres électrochimiques », &th ed., 1963.

-
- [17] S. S. Zumdah and M. Boeck, « Chimie des solutions ». Houghton mifflin company., 1997.
- [18] .. H. Girault, « Electrochimie physique et analytique ». Suisse, Presses polytechniques et universitaire romandes.
- [19] C. D. Mcquarrie and A. Rock, « Chimie générale », de boeck 3^{ème} édition USA,, 2003.
- [20] J.-L. Burgot, «Chimie analytique et équilibres ioniques», Tec & Doc, 2^{ème} édition Paris, France,, 2011.
- [21] I. Vervisch-Fortuné, «Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion». Toulouse, Toulouse, France, Thèse en vue de l'obtention du Doctorat de l'université de Toulouse., 2009.
- [22] L. Jaubert, « Etude de la corrosion uniforme d'aciers non alliés inoxydables : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques». Lyon, France,Thèse INSA Lyon., 2004.
- [23] B. Gorrec, « Thermodynamique et cinétique électrochimique expérimentale». France., 2005.
- [24] A. Nouicer, «Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage». Constantine, Algérie, Thèse Présentée en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat en Sciences., 2009.
- [25] M. Stern and A. Geary, «A theoretical analysis of the shape of polarization». Journal of the Electrochemical Society., 1957.
- [26] L. Garverick, «Corrosion in the petrochemical industry», ASM International, the materials information society., 1994.