

لعلنا مبلعتلا قرزوي والبعث ا ولعلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



ةعماد يجابراتخم - ةباند

Faculté des Sciences  
Département de Métallurgie

**Mémoire**

**Présentée pour obtenir le diplôme de MASTER II**

**Option : ingénierie des matériaux et des surfaces**

**THEME**

**Etude du Comportement à la corrosion d'une  
fonte à graphite sphéroïdale en milieu chloruré**

**Présentée Par:**

**SAYAD BOUZID**

**Encadrée par : Pr. Essom Hamida**

**Co-encadré par : Dr. Tlili Samira**

**Devant le jury suivant :**

**Président :**

**Pr. Labaize Mohamed**

**Examineurs :**

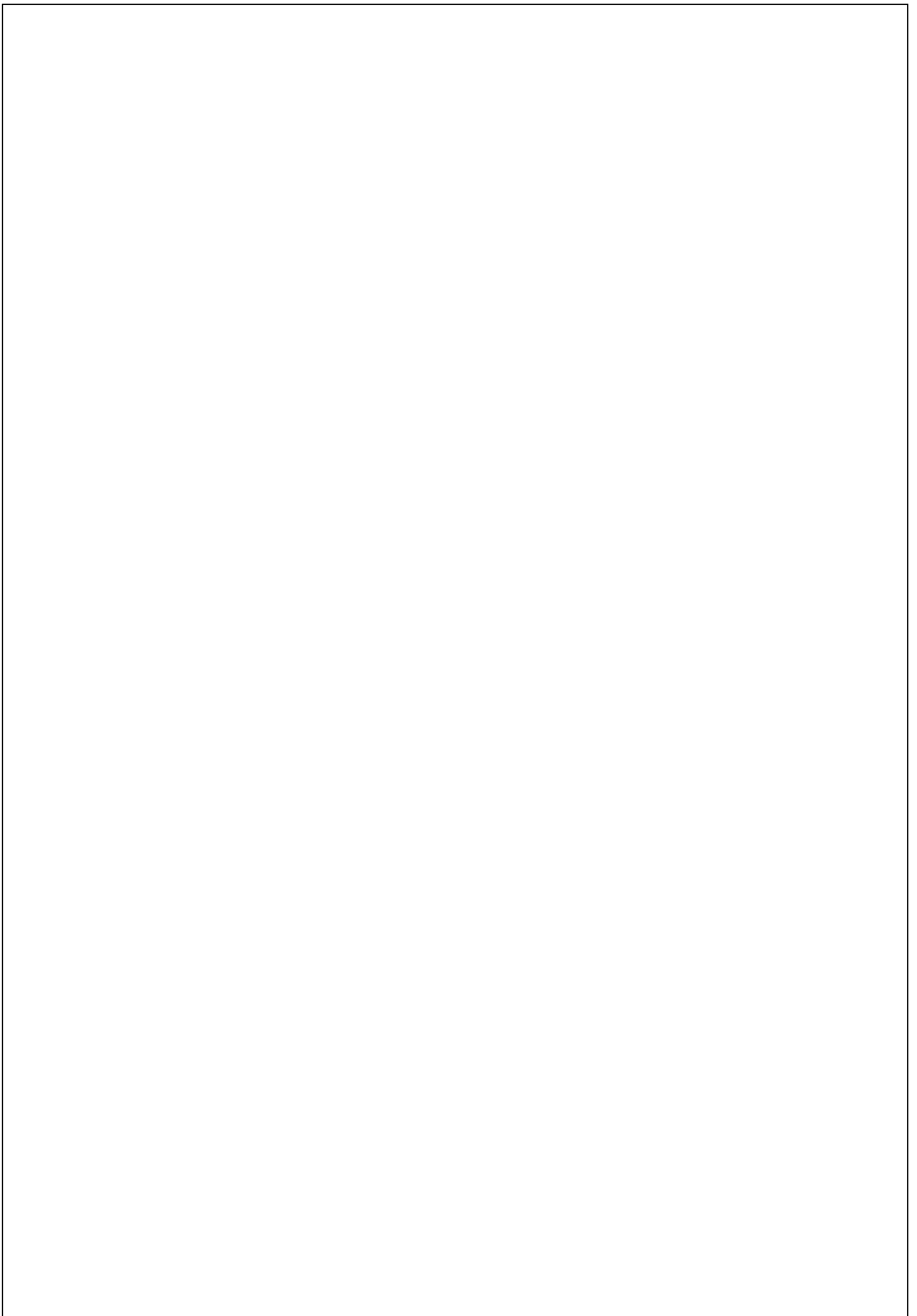
**Pr. Touhami Med Zine**

**Dr. Assala omar**

**Dr. Tlili Samira**

**Dr. Ouchnane**

*Année universitaire 2017/2018*



## Remercîment

En terminant ce travail, il m'est un agréable devoir : celui de remercier sincèrement tous ceux Qui, de près ou de loin, ont permis sa réalisation en apportant une contribution sous une forme Ou une autre.

Ma première pensée va tout naturellement à mes parents et surtout sans eux je ne serais pas En train d'écrire ce remerciement.

Je remercie tous mes enseignant à l'Université Badji Mokhtar-Annaba en Particulier ceux qui m'ont inspiré durant mon cursus de master Madame Bourrasse, Mr Touhami , Mr Assala , Mr Labaize, Madame Ramdane .

Je remercie Monsieur Toufik Chouchaine de m'avoir accueillie au sein de son Unité URASM-CRTI ANNABA et de m'avoir ouvert les portes de ces laboratoires dont J'ai profité de l'expérience des chercheurs et des ingénieurs et techniciens qui y travail. Pour tout cela, mais également pour ses compétences scientifiques et ses qualités humaines, je Veux lui exprimer ici toute mon estime et ma profonde gratitude. Sans oublié Madame Samia Chettouh responsable du laboratoire de corrosion et environnement dans le quel c'est déroulé la majorité de mes études du phénomène de corrosion où elle m'a entièrement fait confiance durant mon stage. J'adresse également ma profonde reconnaissance À Madame Tlili Samira, chercheurs à l'URASM-CRTI ANNABA, qui ont largement contribué au bon déroulement de cette étude en m'apportant toute l'aide dont j'avais besoin (notamment sur le plan technique). Je les remercie vivement pour leurs grande Ouverture d'esprit, leurs écoutes, leur disponibilité, sans oublier mon oncle Ahmed SAYAD qui m'a beaucoup aider durant la réalisation de mon projet fin d'étude.

Il m'est particulièrement agréable de remercier aussi tous mes amis du département Métallurgie : Boudjlida , Chelighrem , Mabrouk , Meriai , Merzouge, Ladjal . Hafnaoui . Amara Koraba, Messadia qui m'ont aider et accompagner durant tout le long de mon cursus universitaire

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	01
<b>CHAPITRE I : Etude bibliographique</b>	02
<b>I- GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES</b>	03
I.1. Aspects théoriques.....	04
I.1.1. Vue d'ensemble des phénomènes.....	04
I.1.2. Nature électrochimique de la corrosion.....	05
I.1.2.1. Interface metal-electrolyte.....	05
I.1.2.2. Structure de la double couche électrochimique .....	05
I.1.3. Cinétique électrochimique.....	06
I.2. Différents types de corrosion.....	11
I.2.1. Corrosion générale.....	11
I.2.2. Corrosion galvanique.....	11
I.2.3. Corrosion localisée.....	11
I.2.4. Bio corrosion.....	12
I.2.5. Autres formes de corrosion.....	13
I.3.Facteurs de la corrosion.....	13
I.4. Corrosion des fontes.....	14
II. Méthode de protection contre la corrosion .....	15
II.1. Différent Moyens de Protection .....	15
II.1.1 Protection cathodique .....	15
II.1.2 Protection anodique .....	16
II.1.3 Inhibition .....	16
II.1.3.1 Class d'inhibiteurs .....	17
II.1.4 Protection par Revêtement .....	17
II.1.4.1 Protection par revêtement métalliques .....	17
II.1.4.2 Revêtement inorganique non métalliques .....	18
II.1.4.3 Revêtement organique.....	19
<b>III : GENERALITES SUR LES FONTS</b>	20
III.1. Historique .....	21
III.2. Elaboration des fonts .....	21

III.3. Définition d'une fonte courante .....	22
III.4. Composants des fontes .....	22
III.4.1. Les éléments normaux .....	22
III.5. Différents types de fonte .....	24
III.5.1. Fonte a graphite sphéroïdale .....	27
III.5.1.1 définition.....	27
III.5.1.2. Composition chimique .....	27
III.5.1.3 Élaboration .....	28
III.6. Mécanisme de formation du graphite sphéroïdale .....	29
III.7 Les familles des fontes G.S. ....	30
III.8. Constituants des fontes grises.....	32
III.9. Caractéristiques fondamentales des fontes grises .....	36
<b>CHAPITRE II : MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	39
II.1 Matériau d'étude .....	40
II.2. Analyse chimique .....	40
II.3. Observation métallographique.....	40
II.4. Mesure de dureté ....	41
II.5. Essai électrochimique .....	42
II.5.1. Préparation des électrodes de travail .....	42
II.5.2. Préparation des solutions .....	43
II.5.3. Cellule électrochimique .....	43
II.5.4. Principe de fonctionnement .....	44
II.5.5.. Méthode stationnaire .....	45
II.5.6. Méthode Transitoire .....	48
II.6. Condition de travaille .....	51
<b>Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION.....</b>	52
III.1. Composition chimique.....	53
III.2. Métallographie .....	53
III.3. Comportement électrochimique de la fonte à graphite sphéroïdale.....	55



## Liste des figures :

### CHAPITRE.I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I-GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES :

**Figure I.1.** Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique

**Figure I.2.** Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

**Figure I.3.** Courbe  $\log |I| = f(E)$  et droites de Tafel

**Figure I.4.** Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)

**Figure I.5.** Interface métal/électrolyte

**Figure I.6.** Courbe de polarisation anodique caractéristique d'un métal passivable

**Figure I.7.** Définitions du potentiel de piqûres et du potentiel de repassivation

**Figure II.1** Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat

#### III- GENIRALITES SUR LES FONTES :

**Figure.III.1** Fonte à graphite lamellaire

**Figure III.2.** Fonte malléable ferritique

**Figure.III.3** Fonte ductile à trempe bainitique

**Figure III.4.** Fonte blanche perlitique

**Figure.III.5** Microstructure d'une fonte à graphite vermiculaire

**Figure.III.6 :** Description schématique de la solidification d'une fonte G.S

**Figure III.7** Structure d'une fonte G.S d'une matrice ferritique

**Figure III.8 :** fonte G.S. ferrito-perlitique

**Figure III. 9** Structure d'une fonte GS perlitique

**Figure. III.10 :** Structure d'une fonte GS à matrice ferritique

**Figure III.11:** Influence de quelques éléments sur la dureté de la ferrite.

**Figure III.13 :** Structure d'une fonte GS à matrice Perlitique

**Figure III.14 :** Aspect métallographique de la perlite et la cémentite.

**Figure III.15 :** Diagramme d'équilibre métastable Fe - Fe<sub>3</sub>C.

**Figure III. 16:** structure d'une fonte GS à matrice austénitique

## CHAPITRE. II. MATERIELS ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

**Figure II.1.** Microscope optique

**Figure II.2.** Microduromètre

**Figure II.3.** Les différentes étapes de préparation d'échantillon

**Figure II.4.** a) Balance analytique, b) Solution NaCl

**Figure II.5.** Cellule électrochimique à trois électrodes

**Figure II.6.** Montage électrochimique utilisé pour les caractérisations de la corrosion de la fonte à graphite sphérodale

**Figure II.7.** Courbes types potentiel/temps d'immersion :  $E=f(t)$

**Figure II.8.** Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

**Figure II.9.** Mesure de la résistance de polarisation

**Figure II.10.** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à  $E_{corr}$  avec  $I_0=0$

**Figure II.11.** Diagramme de Nyquist

## CHAPITRE.III. Résultat et discussion

**Figure III.1** Microstructure sans attaque

**Figure III.2** Microstructure avec attaque

**Figure III.3** Courbe de tafel obtenues pour temps d'immersion 2h et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%

**Figure III.4** courbe d'impédance électrochimique obtenues pour temps d'immersion 2H et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%

**Figure III.5** Courbe de tafel obtenues pour temps d'immersion 5H et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%

**Figure III.6** Courbe d'impédance électrochimique obtenues pour temps d'immersion 5H et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%





## Liste des tableaux :

### CHAPITRE.I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

#### I-GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES :

**Tableau I.1** : *Facteurs de corrosion.*

#### III- GENIRALITES SUR LES FONTES :

**TableauIII.1** : composition chimique d'une fonte GS.

### CHAPITRE .III. Résultat et discussion

**Tableau III.1** *Font à graphite sphéroïdale (% massique).*

**Tableau III.2** Résultat des courbes de polarisation immersion 2h avec température 25 C° et 50C°

**Tableau III.3** Résultat des courbes d'impédance immersion 2h avec température 25 C° et 50C°

**Tableau III.4.** Résultat des courbes de polarisation immersion 5h avec température 25 C° et 50C°

**Tableau.III.5** Résultat des courbes de polarisation immersion 5h avec température 25 C° et 50C°



## **INTRODUCTION GENERALE**

La perte due à la corrosion représente 2% du brute mondiale par ans ; actuellement le problème de la corrosion a pris une importance considérable étant donnée l'utilisation d'une grande variété de métaux et alliages dans plusieurs domaines de l'industrie à savoir la mécanique, la métallurgie et l'électrochimie,

Outre son intérêt scientifique, l'étude de la corrosion répond à un enjeu industriel important

La fonte est parmi les matériaux qui a attiré l'attention des chercheurs et les industriels parce qu'elle souvent employée pour fabriquer de grande matrice de mise en forme des métaux.

Les fontes grises par exemple sont des matériaux qui possèdent de bonne propriétés mécaniques, physiques et de coulé. La quantité et le type de graphite sont des caractéristiques déterminantes de leurs propriétés mécaniques.

Comparé aux fontes grises à graphite lamellaire, les fontes grises à graphite sphéroïdales présentent des propriétés avantageuses au niveau des propriété mécanique donnant lieux à des concentration des contraintes plus faible.

Du point de vue résistance à la corrosion les fontes à graphite sphéroïdales sont moins sensibles à la corrosion.

La résistance à la corrosion des fontes grises est contrôlée par la composition chimique la vitesse de refroidissement et le type de carbure ou de graphite formé.

Ce travail a pour objectif d'évaluer le comportement à la corrosion d'une fonte grise à graphite sphéroïdale dans un milieu chlorure de NaCl à 32 g/l. que nous avons réparti en trois chapitres :

Le premier chapitre concerne une synthèse bibliographique sur les fontes et la corrosion des métaux en général et la fonte en particulier.

Le deuxième chapitre illustre les procédures expérimentales avec description des méthodes d'analyses et essais utilisées.

Le troisième chapitre présente l'ensemble des résultats obtenus et leurs interprétations scientifiques.

Enfin, nous achevons ce travail par une conclusion mettant en relief l'ensemble des résultats obtenus par les essais de laboratoire.

# CHAPITRE.I.

## **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

# I

## **GENERALITES SUR LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES**

## I.1. ASPECTS THEORIQUES

### I.1.1. Vue d'ensemble des phénomènes

Corrosion, du latin *corroder*, signifie ronger, attaquer. Du point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés

La corrosion détruit d'environ un quart de la production annuelle mondiale de l'acier. Or, la corrosion ne se limite pas aux métaux ferreux, mais affecte tous les métaux ainsi que les polymères et céramiques. Elle résulte d'interactions chimie et /ou physique entre le matériau et son environnement. A titre d'exemples, citons les phénomènes de corrosion tels que :

- La transformation de l'acier en rouille,
- La fissuration d'un laiton en présence d'ammoniaque,
- L'oxydation d'un contact électrique en cuivre.

Selon la thermodynamique, les métaux ne sont pas stables au contact de l'air et de l'eau, à quelques exceptions près. Mais, si la vitesse des réactions de corrosion est lente et si l'on emploie des techniques de protection adéquates (traitement de surface, protection électrochimique, etc.), ils peuvent remplir leur fonction pendant la durée de vie prévue d'une réalisation technique.

L'étude de la corrosion et protection des métaux englobe également les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées [1] [2].

### I.1.2. Nature électrochimique 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 [3].

La phase métallique solide comprend des ions métalliques  $M^{n+}$  disposés suivant un réseau cristallin et les électrons de conduction libres de se déplacer 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 (eau et composés divers non dissociés), 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 :

- Réaction anodique, toute réaction qui entraîne la libération d'électrons. En terme chimique, il s'agit d'une oxydation.
- Réaction cathodique, toute réaction qui entraîne la capture d'électrons. En terme chimique, c'est une réduction.

Comme la corrosion d'une phase métallique nécessite le passage en solution de tous les constituants du métal, ions et électrons, elle fait donc intervenir au minimum deux réactions distinctes : une réaction anodique et une réaction cathodique [4].

#### **I.1.2.1. Interface métal-électrolyte :**

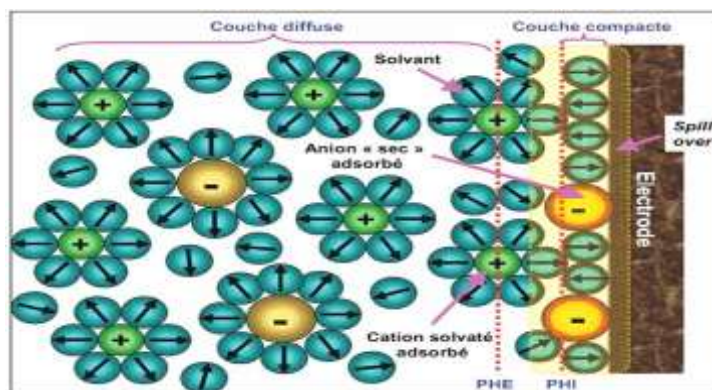
Lorsqu'un métal est placé au contact d'un électrolyte, une interface électrique est immédiatement développée. La zone de l'interface métal/solution où coexistent les espèces chargées est appelée double couche électrique ou couche d'Helmholtz. A un potentiel donné, l'interface électrode/solution est caractérisée par une capacité de double couche,  $C_{dc}$  [5].

#### **I.1.2.2. Structure de la double couche électrochimique :**

L'interface électrode/électrolyte ou double couche électrochimique présente en réalité une structure très complexe. Cette structure a été étudiée dans le cas des interfaces électrode/électrolyte liquide, lorsque n'est appliquée aucune polarisation électrochimique.

Des études expérimentales ont eu lieu, ainsi que des études de modélisation basée sur la Mécanique statistique et la Dynamique moléculaire. Il est établi qu'en réalité, elle est composée de plusieurs couches *Figure.I.1.* [6].





**Figure I.1.** Structure de la double couche en absence de polarisation électrochimique [6].

**a)- Couche de Stem ou couche «compacte»**

Sur la surface métallique, il existe normalement une couche de molécules de solvant (par exemple l'eau) avec leurs dipôles orientés selon des angles dépendant des charges portées par l'électrode. Certains ions peuvent également s'adsorber au contact immédiat de l'électrode (phénomène que l'on appelle adsorption spécifique). On appelle Plan de Helmholtz Interne (PHI) le lieu des centres de gravité des ions ainsi adsorbés.

**b)- Couche «diffuse»**

C'est seulement au-delà de la première couche de solvation et d'adsorption de l'électrode que l'on rencontre les cations et anions solvatés. Les plus rapprochés de l'électrode sont situés dans un plan parallèle à celle-ci et constituent le Plan de Helmholtz Externe (PHE). D'autres sont répartis dans la masse de l'électrolyte en même temps que les autres ions et des molécules de solvant non orientées. Ils forment la couche diffuse dite de Gouy-Chapman. Un certain nombre de molécules du solvant peuvent également exister entre le PHE et la couche de Stem. Elles sont peu orientées et constituent une deuxième couche de solvation, faiblement liée, de l'électrode. En réalité, on peut donc parler d'une triple couche dont les charges sont portées respectivement par l'électrode et les plans de Helmholtz interne et externe, et qui se prolonge par la couche diffuse ref.

**I.1.3. Cinétique électrochimique**

Il est important de rappeler les notions élémentaires de calcul des vitesses de corrosion et les conditions pour lesquelles il est légitime d'appliquer la méthode de Stem et Geary [7]. La corrosion est toujours à *minima* la conséquence d'un échange électronique à l'interface métal/solution entre deux couples redox. Mais, comme les réactions de corrosion sont irréversibles et se développent loin

des conditions d'équilibre des réactions redox des couples qu'elles mettent en jeu. Il est alors nécessaire d'utiliser la thermodynamique des phénomènes irréversibles pour exprimer les vitesses de corrosion.

### I.1.3.1. Polarisation de transfert de charges (ou d'activation)

A l'interface métal/solution, la capture ou l'émission d'électrons correspond, par exemple, à la réaction : Réseau R Solution<sup>+</sup> + ne<sup>-</sup> qui peut être décrite à partir de la théorie des vitesses absolues de réaction. Cela revient à considérer que les ions de la surface doivent, pour passer en solution, recevoir, par agitation thermique, une certaine énergie pour franchir la barrière d'énergie et qu'il en est de même pour le processus inverse. A cause du champ électrique stable existant à l'interface métal/solution, le déplacement d'un ion sera facilité ou freiné suivant le sens de l'enthalpie libre d'activation et qui sera donc diminuée ou augmentée d'un terme de travail électrostatique.

Pour tout couple redox, l'équation de Butler-Volmer, pour le cas où les échanges à l'interface sont contrôlés par l'étape de transfert de charges, exprime une relation entre le potentiel interfacial et la densité de courant, faisant intervenir les paramètres cinétiques des deux demi-réactions électrochimiques inverses, caractéristiques du couple redox considéré. Par exemple, si l'on considère une réaction électrochimique interfaciale de la forme : Red R Ox + ne<sup>-</sup>, l'équation de Butler-Volmer permettant de relier le courant interfacial débité par le couple redox en fonction du Potentiel électrochimique.

#### a)- Résistance de polarisation

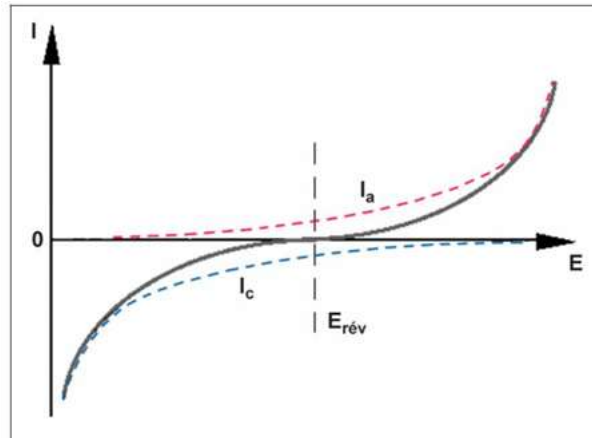
La mesure de la résistance de polarisation constitue une seconde méthode des essais électrochimiques. La polarisation est limitée au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de sorte que dans ce domaine (balayage à ± 20mV), il est possible de linéariser les expressions des courbes partielles anodiques et cathodiques et par suite assimiler la courbe courant-tension globale à une portion de droite au voisinage du potentiel de corrosion. Donc la loi d'ohm est applicable dans ce cas et elle est de la forme :

$$E = R_p \cdot I \dots \dots \dots \text{éq. (1)}$$

Où  $R_p = \frac{E}{I} \dots \dots \dots \text{éq. (2)}$

En examinant cette relation, on remarque que Rp est inversement proportionnelles à I<sub>corr</sub>, les autres termes pouvant former une constante K. Lorsque Rp croît, I<sub>corr</sub> décroît et réciproquement.

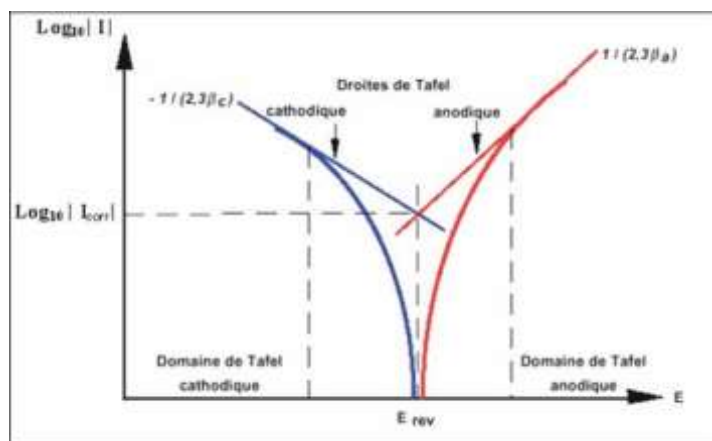
Ce rapport est assimilé à une résistance expriméE en ohm. Cette valeur peut être obtenue expérimentalement en imposant une surtension de quelques millivolts de part et d'autre du potentiel stable et en mesurant la pente de la droite  $I = f(E)$ . La courbe  $I = f(E)$  est en fait, une résultante de deux courbes partielles théorique.



**Figure I.2.** Courbes élémentaires anodique et cathodique et courbe globale de polarisation (échelle linéaire).

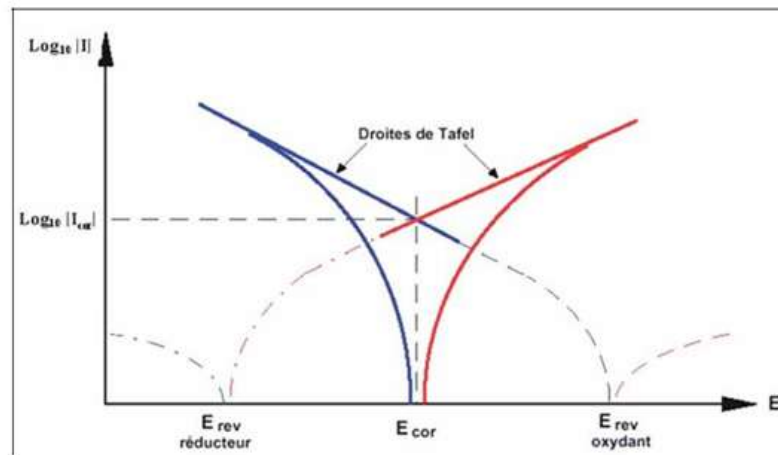
### b)- Droites de Tafel

Ceci est illustré sur la **figure I.3**. Où l'on a représenté l'évolution des densités de courant anodique  $I_a$  et cathodique  $I_c$  (appelées courbes élémentaires de polarisation) ainsi que la courbe globale de polarisation en fonction du potentiel E.



**Figure I.3.** Courbe  $\log |I| = f(E)$  et droites de Tafel

Un système de corrosion est en fait constitué en général par deux réactions électrochimiques couplées correspondant l'une à l'oxydation du métal ( $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ) et l'autre la réduction de l'oxydant présent dans la solution (par  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ ).



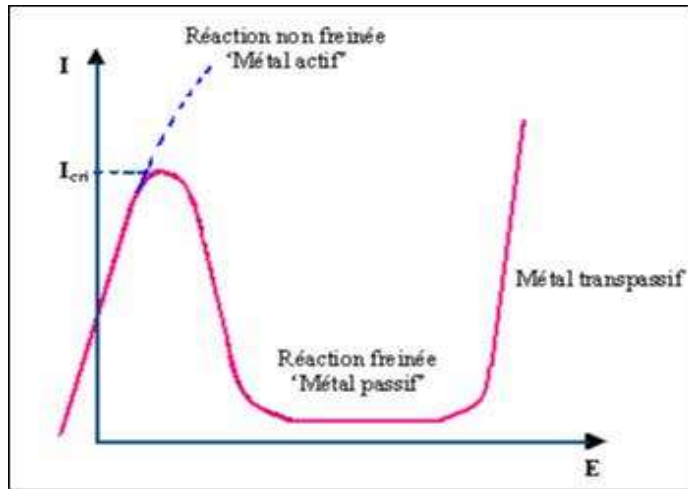
**Figure 1.4.** Représentation schématique d'un système de corrosion (échelle semi-log)

Les propriétés oxydantes de la solution entraînent une réaction entre le métal et la solution qui conduit à la croissance initiale d'adsorbats hydroxylés à la surface du métal. Il se forme ensuite une couche oxydée continue non poreuse qui constitue une phase homogène nouvelle **Figure 1.5.**



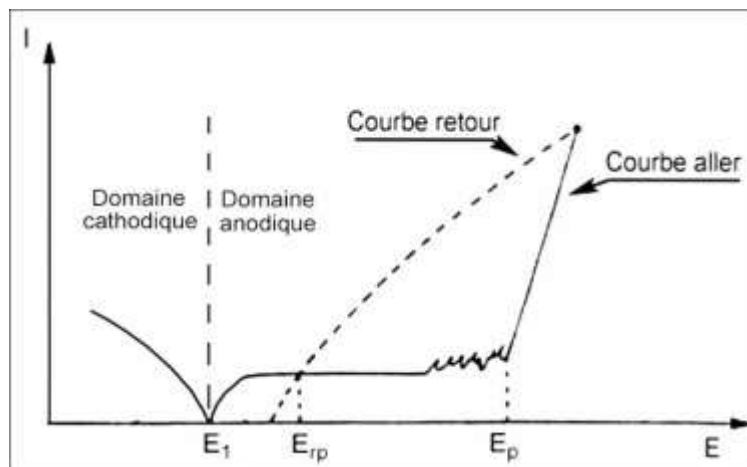
**Figure 1.5.** Interface métal/électrolyte

Les propriétés de conduction de cette couche freinent considérablement la cinétique de dissolution du métal **Figure 1.6.** Dans la gamme des potentiels élevés, la couche peut, dans certains milieux, soit ne plus se former soit, être détruite ; étant données les conditions très oxydantes, la vitesse de dissolution du métal est alors à nouveau élevée domaine « transpassif ».



**Figure I.6.** Courbe de polarisation anodique caractéristique d'un métal passivable

Les potentiels de piqûres  $E_p$  et de repassivation  $E_{rp}$  sont obtenus par la méthode potentiodynamique cyclique qui consiste à tracer les courbes intensité-potentiel aller et retour comme illustré sur la figure(I.7) où  $E_1$  représente le potentiel de corrosion du système. La courbe retour a été obtenue en inversant le sens de balayage en potentiel à partir d'un point arbitraire de la courbe  $I(E)$  du domaine transpassif. Cette courbe coupe la courbe  $I(E)$  en un point correspondant au potentiel de repassivation  $E_{rp}$ . Il est précédé sur la courbe  $I(E)$  par des instabilités de courant anticipant l'apparition de piqûres stables [8]. Une piqûre stable formée au-dessus du potentiel de piquuration continue de croître à des potentiels plus faibles jusqu'au potentiel de repassivation; au-delà, il y a repassivation. Le potentiel de repassivation est donc celui au-dessous duquel une piqûre même déjà formée est protégée contre la corrosion et la repassivation de celle-ci est donc possible [9]. La faible différence ( $E_p - E_{rp}$ ) indique une bonne résistance à la croissance des piqûres : plus la largeur est faible, plus la résistance à la corrosion est élevée. La largeur du domaine ( $E_p - E_{rp}$ ) traduit l'aptitude des piqûres à se repassiver [10].



**Figure I.7.** Définitions du potentiel de piqûres et du potentiel de repassivation

## **I.2. DIFFERENTS TYPES DE CORROSION**

Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : on constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte. Aussi, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre portent souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion générale, de la corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion intergranulaire. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre. C'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

En réalité, il n'y a pas systématiquement de relation biunivoque entre le type de corrosion et la morphologie du dommage. Cette dernière permet tout au plus de privilégier certaines formes de corrosion possibles. Nous présentons sommairement ci-après, ces différentes formes de corrosion.

### **I.2.1. Corrosion générale**

C'est le phénomène de corrosion le plus simple et le mieux connu. Il survient dans le cas d'un environnement homogène (absence de gradient de température, de pression ou de concentration le long de l'interface) et lorsque le métal lui-même présente vis-à-vis de cet environnement un comportement suffisamment homogène. Cette homogénéité de comportement peut être le fait soit d'une homogénéité intrinsèque du matériau due à l'absence d'inclusions ou de défauts structuraux, soit au non sélectivité de l'environnement vis-à-vis de ces défauts.

### **I.2.2. Corrosion galvanique**

C'est une des formes les plus courantes de corrosion en milieu aqueux. Comme son nom l'indique, elle résulte de la formation d'une pile qui conduit à une hétérogénéité de l'attaque. Les zones où se produisent les réactions anodique (corrosion du matériau) et cathodique (réduction de l'oxydant) sont distinctes. Ainsi que nous l'avons mentionné, cette sélectivité des réactions est due à une hétérogénéité provenant soit du matériau, soit du milieu ou bien des conditions physicochimiques à l'interface.

### **I.2.3. Corrosion localisée**

Ce phénomène survient, au contraire, lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis-à-vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau (alliages hétérophasés, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériaux bimétalliques...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température) [1, 4, 11].

### ***a)- Corrosion par piqûres***

Elle se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" (en anglais Pitting corrosion, de pitting : puits, trou) et est généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteurs de corrosion, par exemple). La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées. La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre.

### ***b)- Corrosion intergranulaire***

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers, en effet, constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

### ***c)- Corrosion par crevasse***

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures. Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivetées, les zones sous dépôts ou les joints.

## **I.2.4. Biocorrosion**

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un "biofilm".

La présence de microorganismes est susceptible de modifier l'une des réactions cathodique ou anodique, et par là même d'accélérer la corrosion du matériau. L'action des bactéries est donc ici purement électrochimique, et ne correspond pas à une nouvelle forme de corrosion mais à la modification de la cinétique d'une corrosion existante ou à l'apparition d'une corrosion par la modification des conditions de fonctionnement du système.

## **I.2.5. Autres formes de corrosion**

### ***a)- Corrosion-erosion***

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier, etc.) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piquûre allongée. La turbulence ainsi créée contribue à éroder le film protecteur jusqu'à le faire disparaître, créant ainsi une pile de corrosion.

### ***b)- Corrosion-cavitation***

La corrosion-cavitation désigne quant à elle la dégradation progressive du matériau sous l'action conjuguée de la corrosion et de l'implosion de bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation, bien connu en mécanique des fluides, consiste en la formation de bulles dans un écoulement turbulent suite à une diminution locale de la pression en dessous de la tension de vapeur du fluide. Lorsque ces bulles atteignent une zone où la pression est plus forte, elles implosent en produisant une onde de choc. Cette dernière induit une fatigue locale du matériau conduisant à des ruptures répétées du film passif et à une attaque localisée.

### ***c)- Corrosion sous contrainte***

Comme son nom l'indique, la corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures inter ou Trans granulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.

## **I.3. FACTEURS DE LA CORROSION [12].**

Les phénomènes de corrosion dépendent de plusieurs facteurs qui peuvent être classés en quatre groupe principaux tels que les :

- Facteurs définissant les modes d'attaque ;
- Facteurs métallurgiques ;
- Facteurs définissant les conditions d'emploi ;
- Facteurs dépendant du temps ;

Tous ces facteurs sont représentés sur le tableau suivant :



Facteurs du milieu corrosif	Facteur métallurgiques	Facteurs définition la condition d'empli	Facteurs dépendants du temps
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Concentration du réactif</li> <li>- Teneur en oxygène</li> <li>- pH du milieu</li> <li>- Température</li> <li>- Pression</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Composition de l'alliage</li> <li>- Procédés d'élaboration</li> <li>- Impuretés</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface</li> <li>- Forme des pièces</li> <li>- Emploi d'inhibiteur</li> <li>- Procédés d'assemblage</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vieillessement</li> <li>- Tensions mécaniques</li> <li>- Modification du revêtement</li> <li>- Protecteurs.</li> </ul>

**Tableau I.1 :** *Facteurs de corrosion.*

#### **I.4 La corrosion des fontes :**

La fonte est différente de l'acier par sa plus haute teneur en carbone (> 2 %) et silicium (> 1 %) qui la rend moins chère à produire que l'acier. La résistance à la corrosion de la fonte est comparable à celle de l'acier au carbone, et peut être même supérieure suivant la teneur de l'alliage. En raison de la teneur élevée en carbone, du graphite, cathodique par rapport au fer, se forme dans la microstructure de l'alliage sous forme de paillettes (fonte grise) ou de nodules (fonte ductile) suivant sa composition et son traitement thermique.

Cette différence de potentiel engendre un mécanisme appelé corrosion graphitique ou graphitisation, phénomène qui se produit sur les fontes non alliées exposées à des eaux moyennement acides ou douces. Les eaux présentant une faible teneur en hydrogène sulfuré (1 ppm) favorisent aussi la graphitisation. La graphitisation tend à être pénétrante mais à des vitesses peu élevées. Lorsqu'une telle corrosion se produit, il y a formation sur la surface d'une couche d'oxyde de fer contenant du graphite qui conserve la forme de l'élément en cours de corrosion, un contrôle visuel ne permet donc pas de détecter cette forme de corrosion.

La durée de vie de la plupart des pièces en fonte dans des eaux domestiques aérées et alcalines à température ambiante s'avère très satisfaisante, principalement en raison de l'épaisseur des pièces moulées et de la corrosion modérée uniforme.

En distribution, la longévité des réseaux en fonte peut aller au-delà de cent ans, mais ils nécessitent à priori une protection à long terme. Jadis, l'intérieur des tubes en fonte était protégé par des revêtements simples type vernis bitumineux. Aujourd'hui, on utilise des revêtements à base de mortier de ciment qui sont également résistants aux eaux résiduelles contenant des sulfures. On trouve aussi de plus en plus des revêtements à base de matériau plastique agréé.

La protection extérieure contre la corrosion est souvent constituée par un revêtement bitumineux épais d'une centaine de microns. Une protection renforcée aux discontinuités du revêtement peut être apportée par des anodes sacrificielles, la pulvérisation de zinc ou par une protection cathodique par potentiel imposé suivant la corrosivité des sols.

Les tubes en fonte ductile, dont l'utilisation s'est fortement développée par suite de leur grande résistance mécanique, présentent une longévité un peu réduite par rapport à celle de la fonte grise due à leur moindre épaisseur et une vitesse initiale de corrosion plus marquée. [25]

## II. METHODE DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Les méthodes à utiliser pour protéger les matériaux contre la corrosion dépendent des types de corrosion, qui sont en général au nombre de deux grandes catégories, à savoir les corrosions endogène et exogène qui sont définies brièvement ci-dessous. [13,14]

### *a. Corrosion endogène*

Corrosion qui est propre au métal utilisé. Elle peut se manifester sous forme de corrosion uniforme dans le cas des métaux monophasés suffisamment homogènes ou dans le cas où les hétérogénéités sont réparties uniformément dans des matériaux polyphasés. Elle peut aussi se manifester sous forme de corrosion localisée lorsque les hétérogénéités (inclusions,..) sont suffisamment étendues pour fixer de manière permanente des aires anodiques en des points discrets de la surface du métal (par exemple: corrosion par piquuration).

### *b. Corrosion exogène*

Pour ce type de corrosion, les causes ne sont pas à rechercher dans le métal lui-même mais dans des facteurs extérieurs. Cette corrosion se manifeste souvent par l'existence de zones anodiques et cathodiques localisées. Existence qui est causée par:

- Les imperfections lors de la mise en œuvre du métal : défauts de surface (rayure,...), écrouissages locaux (cintrage des tubes,...) etc.,
- Les défauts de conception de la structure tels que par exemple le couplage galvanique entre deux parties de l'appareil en métaux différents.

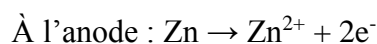
## II.1. DIFFERENT MOYEN DE PROTECTION CONTRE LA CORROSION

### II.1.1. Protection cathodique

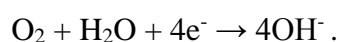
#### *a- Protection par anode sacrificielle*

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (aluminium, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [15-16]. C'est la méthode par anode sacrificielle.

Si l'on considère le cas de blocs de zinc utilisés pour protéger les coques en acier des bateaux, on a deux réactions qui vont se produire :



À la cathode (acier de la coque) :



En fait, potentiel du fer  $E_c$  devient plus négatif que son potentiel de corrosion naturelle :

Il se trouve alors à l'état d'immunité.

### ***b- Protection par courant imposé***

Dans ce cas, on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...). C'est la méthode par courant imposé.

On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du fer qui se trouve alors à un potentiel  $E_p < E_m$ .

La réaction suivante se produit alors :  $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ . L'ion  $OH^-$  réagissant aussitôt. Cette méthode nécessite une surveillance continue du courant imposé : en effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de pH à la cathode par libération d'ions  $OH^-$ , ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions  $H^+$  (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. Au contraire, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner.

Les ions  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  présents en milieu marin vont former en surface des dépôts de  $Mg(OH)_2$ ; ces dépôts, en protégeant la surface de l'acier de l'eau de mer, limitent fortement les valeurs de courant nécessaires pour que la protection cathodique fonctionne. [15,16]

### **II.1.2. Protection anodique**

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme.

La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique.

### **II.1.3 INHIBITION**

Les protections cathodique et anodique essayent toutes les deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe.

Il existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux.

C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent être :

- actifs à faibles concentrations.
- ne pas modifier les propriétés physiques de la solution.
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux.

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [15,17].

### **II.1.3.1 Les classes d'inhibiteurs**

#### **a- Les inhibiteurs organiques**

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière.

Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que : l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont : [18]

- Le radical amine (-NH<sub>2</sub>).

-Le radical mercapto (-SH).

-Le radical hydroxyle (-OH).

-Le radical carboxyle (-COOH).

#### **b. Les inhibiteurs minéraux**

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO<sub>4</sub><sup>n-</sup> tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup> et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH<sup>-</sup>. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. [19]

## **III.4. PROTECTION PAR REVÊTEMENTS**

### **III.4.1. Protection par revêtements métalliques**

Parmi les différentes méthodes utilisées pour lutter contre la corrosion, la protection par revêtements métalliques. Selon leur comportement à la corrosion par rapport au substrat, on distingue deux types de revêtements métalliques :

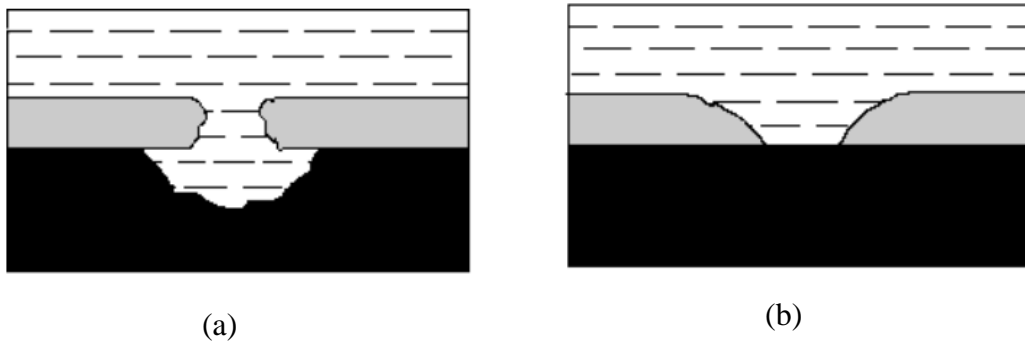
– Ceux plus nobles que le substrat.

– Ceux moins nobles que le substrat.

Le chrome, le nickel ou le cuivre forment des revêtements plus nobles qu'un substrat en acier, contrairement au zinc, au cadmium ou l'aluminium. Dans les deux cas, la couche forme une barrière entre le métal de base et le milieu corrosif. Par contre, la différence se remarque à partir des pores ou

des défauts dans la couche de corrosion. Un revêtement plus noble corrode localement le substrat qui joue le rôle d'anode **figure II.1.a**. Les revêtements plus nobles que le substrat ne doivent donc contenir aucun défaut.

En revanche, lorsque le dépôt est moins noble que le substrat **figure II.1.b**, le phénomène s'inverse. Le dépôt joue le rôle de l'anode et se détériore, alors que le substrat "cathode", reste protégé. En plus, il faut noter que la durée de vie du revêtement est proportionnelle à son épaisseur. [14]



**Figure II.1** Corrosion en présence de revêtements métalliques plus nobles (a), et moins nobles (b) que le substrat

Différentes techniques servent à fabriquer des revêtements métalliques :

- L'électrodéposition (galvanoplastie).
- Immersion dans un métal liquide (galvanisation).
- La déposition chimique.
- La déposition par projection au pistolet.
- La déposition par phase gazeuse (PVD, CVD).

#### **II.1.4.2. Revêtements inorganiques non métalliques**

Les revêtements inorganiques non métalliques sont de deux types :

##### **a) Les couches de conversion**

Ces couches sont obtenues par une réaction du métal avec un milieu choisi ; elles contiennent donc toujours des ions provenant du substrat.

On différencie les couches de conversion selon leur procédé de fabrication, à savoir :

- L'anodisation.
- La phosphatation.
- La sulfuration.
- La chromatisation.

### ***b) Les couches étrangères au substrat***

Parmi les revêtements inorganiques non métalliques étrangers au substrat, il y a :

- Ceux plus nobles que le substrat.
- Les émaux.
- Les ciments.
- Les céramiques réfractaires.

### ***II.1.4.3. Protection par revêtements organiques***

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le substrat métallique et le milieu, et on les classe en trois familles : [20]

- Revêtements en bitume.
- Revêtements polymériques.
- Peintures et vernis.

# **GENIRALITES SUR LES FONTES**

### **III : GENERALITES SUR LES FONTES**

#### ***III.1. Historique :***

La fonte est découverte en Chine durant la période des Royaumes combattants (**IV<sup>ème</sup>** siècle av **J-C.**). En Europe, c'est durant le **XIX<sup>ème</sup>** siècle que la fonte prit place dans l'économie, par l'intermédiaire du « procédé indirect » (production de fer au haut-fourneau avec obtention de la fonte en produit intermédiaire).

La fonte était produite dans des hauts-fourneaux à charbon de bois. **Abraham Darby**, qui était torréfacteur à l'origine, réussit à produire de la fonte à l'aide de coke. En **1709**, en utilisant du charbon peu soufré, il réalisa la première coulée de fonte au coke, dans son usine de Coalbrookdale.

Mais le produit, réputé de moins bonne qualité que la fonte au bois, **mit cinquante ans** avant de s'imposer et de devenir l'un des produits majeurs de l'industrialisation. Entre **1777** et **1779**, **Abraham Darby** édifia le pont d'Ironbridge, à Coalbrookdale, le premier pont en fonte de l'histoire européenne.

La production de fonte au bois persista néanmoins, pour partie en raison du protectionnisme pratiqué par les pays producteurs (France, Allemagne), en partie en raison de la qualité attribuée à ce type de fonte et des réticences de certains maîtres de forge.[21]

#### **III-2 : Elaboration des fontes :**

L'élaboration d'une fonte commence par le choix de la composition chimique de base. Cette composition impose les matières premières qui constituent les charges des moyens de fusion, les traitements de la fonte à l'état liquide et la détermination des pertes au feu. Elle peut se réaliser soit dans un cubilot, un four électrique à induction ou à arc.

En règle générale, le cahier des charges de la pièce moulée à fournir est caractérisé par les propriétés mécaniques et physiques du matériau utilisé pour la fabriquer. Ces caractéristiques dépendent conjointement de la composition chimique finale et de la microstructure de la fonte. Cette microstructure est largement influencée par les vitesses de refroidissement pendant la solidification, et par les traitements à l'état liquide du matériau. Il revient au fondeur de choisir la composition chimique de base initiale et les moyens de fusion à utiliser pour répondre au cahier des charges.

Le choix des moyens de fusion utilisés est également fonction du flux d'alliage liquide à fournir au chantier de moulage et de sa flexibilité.[21]



### **III-3 Définition d'une fonte courante :**

La fonte courante est un alliage à base de fer et de carbone, où le pourcentage de carbone varie entre **2,14** et **6,67%**, un pourcentage de silicium entre **0,5** et **3,5%**, un pourcentage de manganèse inférieur **1,2%**, un pourcentage de phosphore ne dépassant pas **1,2%** et un pourcentage de soufre inférieur à **0,1%**. La fonte est caractérisée par la présence de l'eutectique. Lorsque on ajoute un ou plusieurs éléments volontairement, on obtient une fonte appelée fonte alliée ou spéciale. Comme élément d'alliage on peut citer : **Cr, Mo, Ti, Al, Cu** et lorsque la teneur en **Si>3,5** et **Mn>1,5**.

Dans les fontes une partie du carbone dissous à l'état solide et se précipite sous forme de graphite ou de carbure (cémentite) sous l'influence de plusieurs facteurs qui déterminent sa structure finale.

### **III-4- Composants des fontes :**

#### **III.4.1 Les éléments normaux :**

##### *Carbone :*

Le carbone avec le fer, est l'élément de base de la composition des fontes et des aciers. L'introduction de ferraille dans les lits de fusion nécessite souvent de récarburer le bain par des additions de matières carbonées. La solubilité du carbone dans un bain ferreux augmente avec la température. Le carbone est gamma gène et forme avec le fer ainsi qu'avec beaucoup d'autres éléments des carbures plus ou moins stable, métastable. Il joue le rôle déterminant dans les transformations à l'état solide.

##### *Silicium :*

Élément normal de la fonte, il devient élément d'addition au-dessus d'une teneur de **3%**. Élément alpha gène, il joue un rôle fondamental en métallurgie des fontes, car, aux teneurs considérées (jusqu'à **18%**), il oriente la solidification des alliages **Fe - C- Si** vers le système stable (graphite + ferrite) qui est un graphitisant puissant.

Les Ferro-silicium, en raison probablement des faibles teneurs en aluminium et en calcium qu'ils contiennent, sont des corps inoculant. Ajoutés en petite quantité au métal liquide avant la coulée, ils produisent un effet germinateur du graphite, évanescent, qui entraîne plusieurs avantages pratiques : multiplication des cellules eutectiques, élimination des carbures suppression du graphite de surfusion.

***Phosphore :***

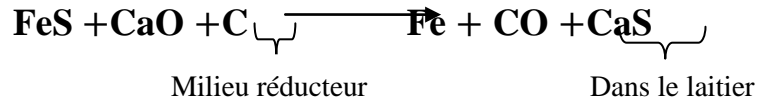
Elément faiblement graphitisant, le phosphore est une impureté des minerais ferreux qu'on élimine le plus possible par oxydation en présence de laitier basique. Son action fragilisant se manifeste dès la plus faible teneur dans les aciers et les fontes. Dans les fontes grises, il apparaît sous forme de **Fe<sub>3</sub>C** qui constitue les cristaux d'eutectique phosphoreux.

En effet, pour les teneurs supérieures à **0,3 %**, il se forme ainsi un réseau dur favorable à la résistance à l'usure. Si les teneurs en **C** et **Si** ne sont pas trop élevées, il améliore la coulabilité.

***Soufre :***

Le soufre est une impureté généralement nocive qui peut provenir du minerai mais dont le principal apport vient du coke des charges (lors de la fusion au cubilot ou au four à arc). Il accroît le retrait, augmente la fragilité, diminue la fluidité, accroît la ségrégation à la coulée et abaisse la tension superficielle. Il se combine de préférence au **Fe** et au **Mn** pour former respectivement de **FeS** et du **MnS**.

On l'élimine autant possible des bains de fonte par réaction avec des laitiers ou des poudres basiques en milieu réducteur.



La solubilité du **MnS** dans le fer liquide est inférieure à celle du **FeS**, la présence de manganèse dans la fonte est donc favorable à la désulfuration.

***Manganèse :***

Cet élément provient de la réduction des oxydes de manganèse contenus dans les minerais de fer, ou qui sont ajoutés à la charge pour obtenir la teneur visée. En effet, le rôle principal du manganèse est de fixer, comme on l'a vu précédemment, le soufre sous forme de **MnS**.

L'excès de manganèse fixe le carbone sous forme de **Mn<sub>3</sub>C**, carbure isomorphe de la cémentite. Ainsi, il stabilise la cémentite et la perlite. Si après cela il persiste du manganèse en excès, il se dissout dans la ferrite en solution solide et en améliore les caractéristiques.

Le manganèse est aussi un élément gamma gène plus économique que le nickel. Il entre donc dans la composition d'acier, de fontes alliées austénitiques ou martensitiques, mais à effet carburigène, limite dans certains cas, les teneurs admissibles dans les fontes. Il peut accroître la tendance à certains défauts de fonderie : abreuvements, soufflures dans les fontes.

Ces pièces alors facilement usinables, subissent ensuite un traitement thermique approprié, qui leur confère une dureté élevée. [22]

### **III.5. Différents type de fonte :**

On peut classer les fontes moulées en deux catégories : les fontes non alliées et fontes alliées ou fontes spéciales.

Les fontes non alliées se différencient d'après l'état du carbone. Ce dernier peut dans de nombreux cas se trouver à l'état libre appelé graphite ou, pour les fontes blanches, combiné au fer sous forme de cémentite.

La répartition et la forme du graphite ou son absence permettent de classer les différentes fontes non alliées.

#### **\* Fonte grise à graphite lamellaire : fontes GL**

C'est la plus courante des fontes grises. Le graphite s'y trouve sous forme de lamelles (figure III.1). Les principales qualités des fontes GL sont :

- Facilité d'usinage;
- Très bonne résistance à la corrosion et à la déformation à chaud ;
- Très bonne absorption des vibrations ;
- Stabilité dimensionnelle (réalisation de machine-outil silencieuse et stable géométriquement) ;
- Excellent coulabilité;
- Prix du métal peu élevé.

Principal défaut : relativement fragile comparé aux aciers et aux fontes GS.

Principales utilisations:

- Toutes pièces mécaniques (différents grades de résistance) ;
- Bâties de machines - outillages;
- Tuyaux et canalisation (il est possible de couler des tubes de grande taille).



**Figure.III.1 Fonte à graphite lamellaire**

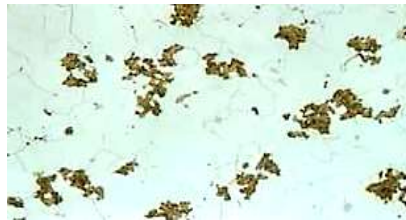
**\* Fontes malléables :**

Les pièces sont coulées en fonte blanche et subissent ensuite un traitement thermique destiné à décomposer la cémentite pour produire des nodules de graphite. On distingue deux classes de fontes malléables :

- Fonte malléable à cœur blanc (anciennement appelée fonte européenne) : le traitement consiste en une décarburation plus ou moins accentuée ;
- Fontes malléables à graphite nodulaire ferritiques ou perlitiques (anciennement appelées fontes malléables à cœur noir, ou américaines) : le traitement consiste en une précipitation du graphite sous forme de nodules.

Les diverses structures obtenues (ferritiques ou perlitiques) (figure III.2) confèrent à ces fontes de très bonnes caractéristiques :

- une excellente résistance à la traction ;
- une ductilité et une résistance aux chocs élevées ;
- une bonne coulabilité.



**Figure III.2 . Fonte malléable ferritique**

**\* Fontes blanches :**

Les fontes blanches ne contiennent pas de graphite libre. Le carbone est combiné au fer sous forme de carbure de fer ( $Fe_3C$ , ou cémentite). Leurs caractéristiques sont les suivantes :

- Grande dureté et une résistance à l'usure importante ;
- Grande rigidité mais une fragilité aux chocs ;
- Usinabilité par procédés spéciaux.



**Figure III.3 . Fonte blanche perlitique**

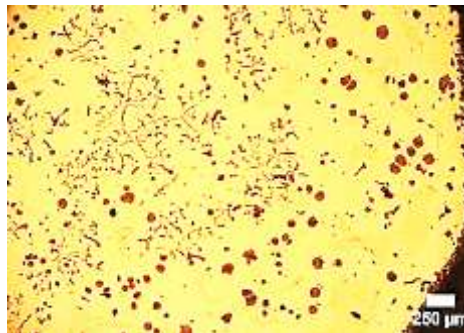
**\* Fontes vermiculaire :**

Les fontes à graphite vermiculaire peuvent être produites de façon similaire à celle des fontes à graphite sphéroïdal mais avec une quantité moindre d'éléments sphéroïdisants. Alors que dans la production de fontes à graphite sphéroïdal, 0,05% de magnésium est ajouté pour la sphéroïdisation, seulement 0,01% à 0,02% de magnésium est utilisé pour l'obtention de graphite vermiculaire.



**Figure.III.4 Microstructure d'une fonte à graphite vermiculaire**

Un autre moyen d'obtenir ce type de graphite est d'utiliser un traitement combiné d'éléments sphéroïdisants et anti-sphéroïdisants (Ti, Al, etc.). Il est d'ailleurs courant de retrouver des lamelles et/ou sphéroïdes de graphite dans des fontes à graphite vermiculaire comme le montre la figure.



**FigureIII.5 . Microstructure d'une fonte contenant du graphite sphéroïdal et du graphite vermiculaire**

**\*Fontes alliées ou spéciales :**

Lorsque l'on a besoin d'une fonte possédant des propriétés particulières, on peut faire appel à ce type de fonte, dont les éléments d'addition peuvent faire varier les propriétés physiques, chimiques ou mécaniques.

L'addition d'éléments chimiques à la fonte augmente dans de grandes proportions ses propriétés. Les principaux éléments additionnels sont le nickel, le chrome, le molybdène, le silicium, le manganèse.

Les principales fontes alliées peuvent être :

**a. Fontes au nickel**

Le nickel diminue les effets de corrosion et augmente leur dureté qui peut atteindre 300 unités Brinell. On obtient des fontes présentant une structure austénitique pouvant d'être moulées facilement et très résistantes à l'usure.

Les fontes au nickel sont utilisées pour la confection de moules, de pièces de machines.

**b. Fontes au chrome**

L'addition du chrome augmente la dureté et la résistance à l'usure des fontes en stabilisant la cémentite et augmentant la quantité de carbone combiné au fer.

On en fait des cylindres de moteurs de l'automobile et d'avion, des pistons, segments, engrenages, etc.

**c. Fontes au molybdène**

Le molybdène augmente aussi la dureté des fontes et la quantité de carbone combiné au fer.

Ces fontes sont très utilisées dans les industries automobile et aéronautique en raison de leur grande homogénéité.

**d. Fontes au silicium**

Employées dans l'industrie chimique, elles sont à haute résistance aux acides, tels que les acides sulfuriques et nitriques et autres réactifs.

Le silicium améliore le coulage et donne une excellente usinabilité, car il favorise la graphitisation.

**e. Fontes au manganèse**

Le manganèse augmente la solubilité du carbone dans le fer, empêche la précipitation du graphite. Son influence est opposée à celle du silicium.

Le manganèse augmente la dureté des fontes. On en fait des tuyères pour jets de sable, socs de charrue, billes pour plaques tournantes.

**III.5.1 Fonte grise à graphite sphéroïdale :**

**III.5.1.1 Définition :**

Fonte à graphite sphéroïdal sont des alliages fer-carbone-silicium, appelée aussi fonte ductile, dans lesquels le carbone graphitique se présente directement, après coulée et refroidissement dans le moule sous forme de petits sphéroïdes compacts assez régulièrement répartis dans une matrice d'acier.

**III.5.1.2 Composition chimique**

La composition chimique des fontes à graphite sphéroïdal non alliées correspond généralement à des pourcentages compris dans les plages suivantes :

Elément	pourcentage
<b>C totale</b>	3,4 – 4,0 %
<b>Si</b>	2,0 – 3,0 %
<b>Mn</b>	0,1 – 0,8 %
<b>P</b>	< 0,1 %
<b>S</b>	< 0,02 %
<b>Mg</b>	0,02 – 0,1 %

**Tableau III.1 : composition chimique d'une fonte GS.**

Le pourcentage de certains éléments dits nocifs (**Bi, Sb, Pb, Ti**) ne doit pas dépasser certaines valeurs généralement très basses, Pour certaines applications, teneur en silicium peut être comprise entre **1** et **1.5** %. Dans la recherche de l'obtention d'une structure ferritique sans recours aux traitements thermiques, il peut être nécessaire de maintenir le pourcentage en manganèse à une valeur inférieure à **0.15** et de veiller à ce que les teneurs en certains éléments ne dépassent pas une valeur déterminée (**0.07%** pour le chrome, **0.02%** pour l'étain, **0.50** % pour le cuivre).

Certains éléments d'alliage peuvent être ajoutés, en quantité modérée, à la composition de base en vue d'améliorer la tenue de la pièce à la chaleur (**Cr, Mo...**), à l'usure (**Ni, Cr...**), à la corrosion (**Cu...**) ou encore de réduire la sensibilité à l'épaisseur (**Ni**).

En quantités élevées, la présence d'éléments d'alliage entraîne la formation de structures particulières. [23]

### III.5.1.3 Élaboration :

La fonte de base destinée à la transformation en fonte **G.S.** Peut être élaborée dans l'un des quelques joints généralement utilisés en fonderie. Les joints les plus rencontrés sont :

- **Fours à garnissage basique :**

Capacités entre **1,5** et **4,5 tonne** ; puissance entre **600** et **1100 KW/t**.

- **Fours réverbérés :**

Chauffés au mazout ou au gaz ; ils servent surtout dans les fonderies fabricant de très grosses pièces.

- **Fours électriques à induction (à creuset acide) :**

Ils sont les plus surs, les plus souples, la température du bain peut être constante et supérieure à **1520 °C**, le métal obtenu est homogène, les capacités et les courantes sont : de **1,5 à 5 tonnes** et **300 KW/t** pour les **50Hz**, et de **0,1 à 2 tonnes** et **700KW/t** pour ceux à **(150/500Hz)**.

- *Cubilot acide à vent froid :*

Il donne un métal sulfuré (**0,087 à 1,12 % S**) de composition peu constante à une température inférieure + **1520°C (1550°C** avec le vent chaud). Ils sont souvent en duplex avec un four électrique (induction ou réverbère).

- *Cubilot basique à vent chaud :*

Il est amortissable pour les grandes productions (au moins **30tonnes** par jour), le métal obtenu est moyennement sulfuré (**80% < 0,08**), la température peut être (**>1510°C**), la charge est entièrement en acier.

- **Traitement par le magnésium**

En pratique, le graphite prend la forme sphéroïdale, dans une fonte à teneur en soufre initiale limitée (**S < 0,06 %**), en présence d'une teneur en magnésium finale allant de **0,03 à 0,06 %**.

L'introduction du magnésium se heurte à deux difficultés : c'est un métal léger et oxydable, qui tend à flotter et à brûler sur la fonte et dont la température d'ébullition est basse (**1103 °C**), d'où une réaction brutale.

### **III.6. Mécanisme de formation du graphite sphéroïdale :**

Les fontes G.S sont majoritairement de composition eutectique ou hyper eutectique. Lors de la solidification, c'est le graphite qui se forme en premier dans le bain liquide sur les sites de germination constitués lors de l'étape d'inoculation. Les sphéroïdes formés s'entourent ensuite d'une gaine austénitique, appelée cellule eutectique, à travers laquelle le carbone doit diffuser pour les faire croître. la figure schématise les mécanismes de solidification :



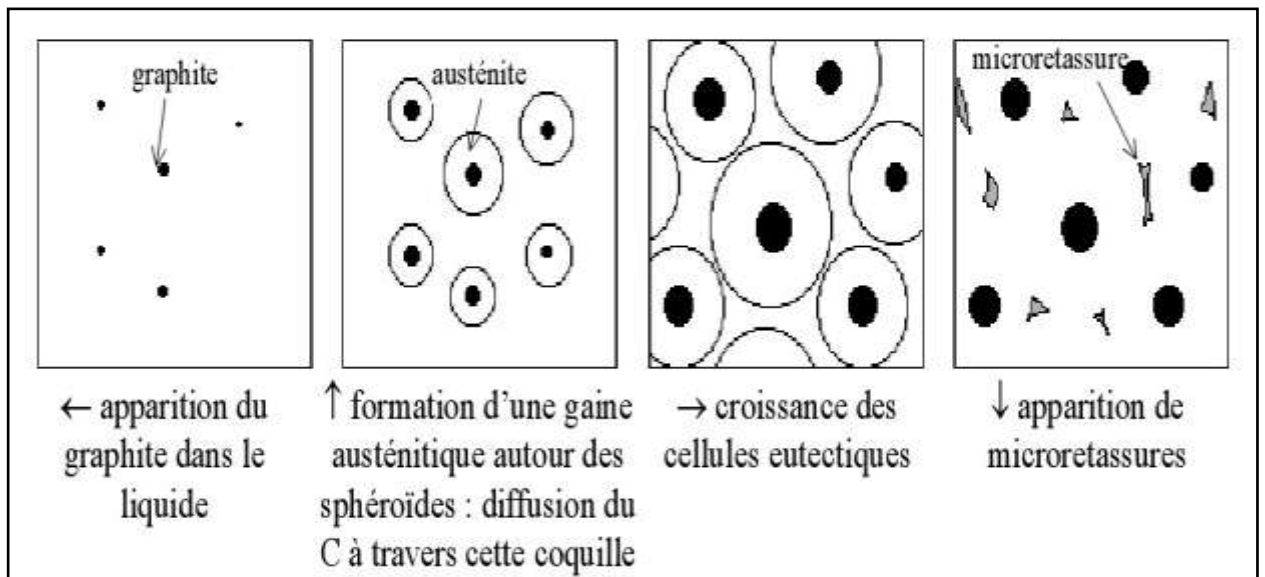


Figure III.6 : Description schématique de la solidification d'une fonte G.S

[23]

### III.7 Les familles des fontes G.S :

La majorité des pièces en fonte G.S. sont produites dans l'un des trois types suivants, lesquels peuvent tous être obtenus bruts de coulée, sans traitement thermique.

#### - Fonte G.S. ferritique

Sphéroïdes de graphite dans une matrice de ferrite qui est essentiellement du fer pur. Résilience élevée avec relativement une bonne conductibilité thermique. Perméabilité magnétique élevée. Pertes faibles par hystérèse. Dans certains cas, bonne résistance à la corrosion, bonne usinabilité.

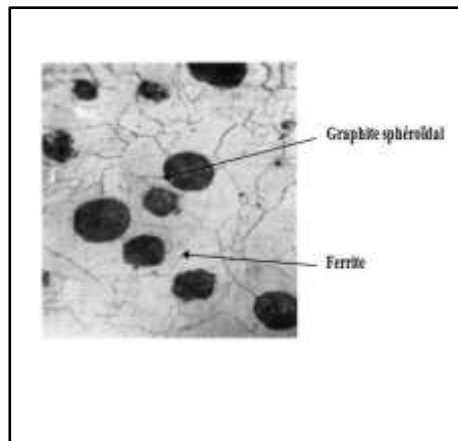


Figure III.7 : Structure d'une fonte G.S d'une matrice ferritique.

### -Fonte G.S ferrito-perlitique

Sphéroïdes de graphite dans une matrice mixte de ferrite et de perlite. C'est la nuance de fonte G.S la plus courante. Ses propriétés se situent entre celles des structures «totalement ferritique» et «totalement perlitique ». Bonne usinabilité. La moins chère.

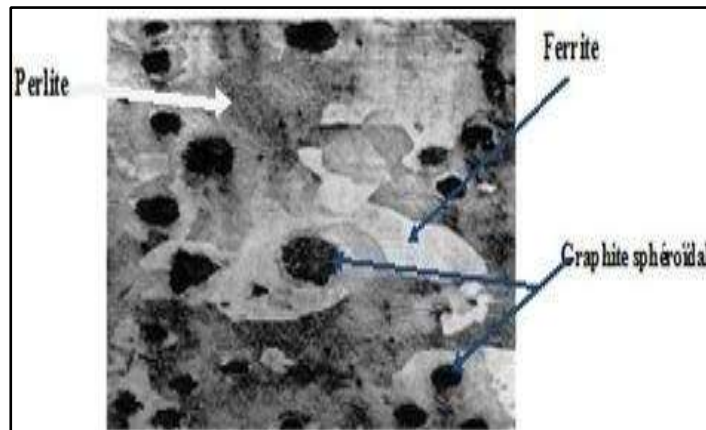


Figure III.8 : fonte G.S. ferrito-perlitique

### -Fonte GS perlitique

Sphéroïdes de graphite dans une matrice de perlite. La perlite est un agrégat fin de lamelles de ferrite et de cémentite ( $Fe_3C$ ). Relativement dure. Ductilité moyenne. Conductivité thermique un peu réduite. Faible perméabilité magnétique. Pertes par hystérèse élevées. Bonne usinabilité.

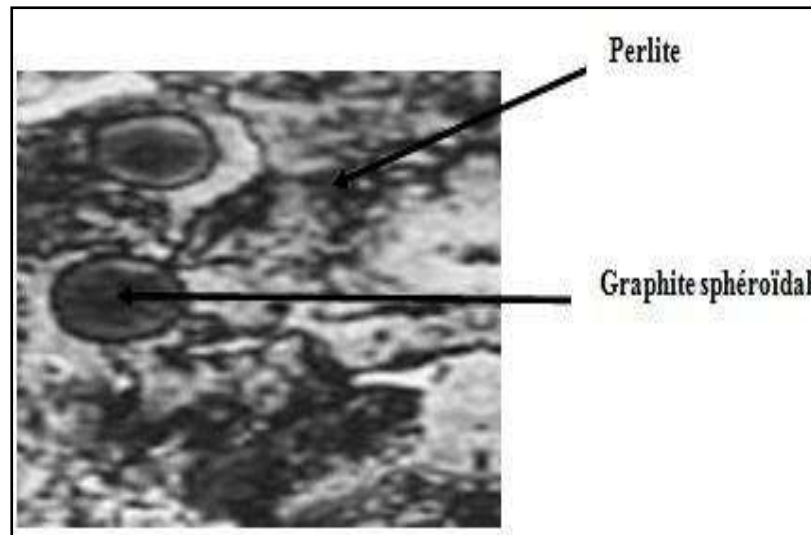


Figure III.09 : Structure d'une fonte GS perlitique

### III.8 Constituants des fontes grises:

#### III.8.1 La ferrite :

La ferrite est une solution solide d'insertion de quelques atomes de carbone dans le fer  $\alpha$  (sous forme cubique centré). Nous sommes en présence de la variété  $\alpha$  du fer dont la solubilité maximale en carbone est de **0,05 %**.

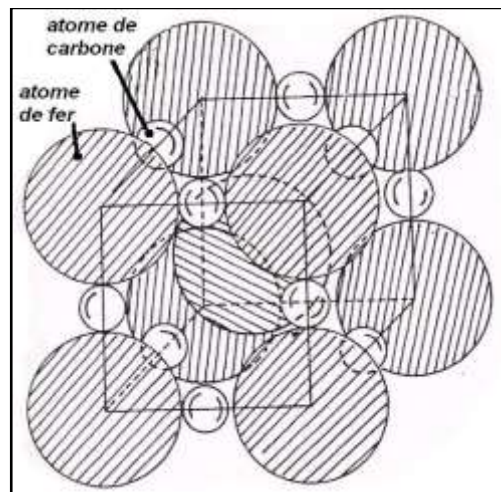
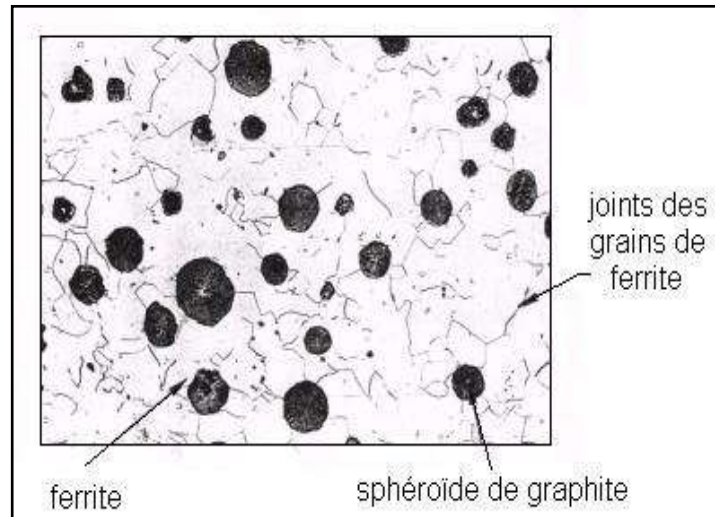


Figure I. 1:présentation des atomes de fer  
et de carbone dans le réseau cristallin.

Le fer  $\alpha$  peut dissoudre **0,5 % à 10 %** de silicium. La ferrite est un corps très ductile, résiliant, peu résistant et magnétique à la température ambiante (point de curie : **768°C**). Ses caractéristiques mécaniques sont les suivantes:

- **R<sub>t</sub>** (résistance à la traction) proche de **350 MPa** ;
- **HB** (dureté Brinell) proche de **100** ;
- **A%** (allongement) proche de **35 %**.

Ces valeurs sont variables et dépendent de la teneur des éléments secondaires qui rentrent en solution dans la ferrite (**Si, Mn, N...**). La ferrite apparaît dans les fontes au cours du refroidissement sous formes proeutectoïde et eutectoïde.



**Figure .III.11 : Structure d'une fonte GS à matrice ferritique.**

L'influence des autres éléments sur la dureté et la résistance de la ferrite sont données par la **Figure III.12**

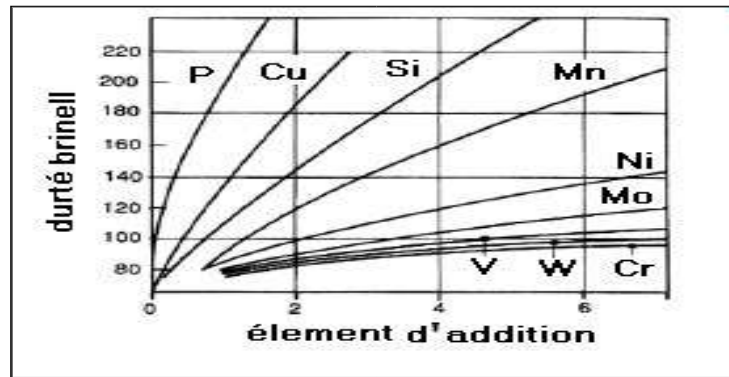


Figure III.12: Influence de quelques éléments sur la dureté de la ferrite. [5]

### III.8.2 Perlite :

La perlite se présente sous forme d'un feuilletage de lamelles de ferrite et de cémentite disposées alternativement (**Figure III.13**). C'est un agrégat eutectoïde.

La perlite se forme au passage de l'horizontal eutectoïde (environ à **730°C**) quand on se trouve sur le diagramme métastable **Fer-Fe<sub>3</sub>C**.

Lorsque les lamelles de la perlite sont très minces, phénomène dû à un refroidissement rapide, elle devient plus dure et plus résistante.

Les caractéristiques mécaniques de la perlite dépendent avant tout de sa finesse et les éléments qui se trouvent en solution. Sa dureté Brinell varie entre **200** et **300**.

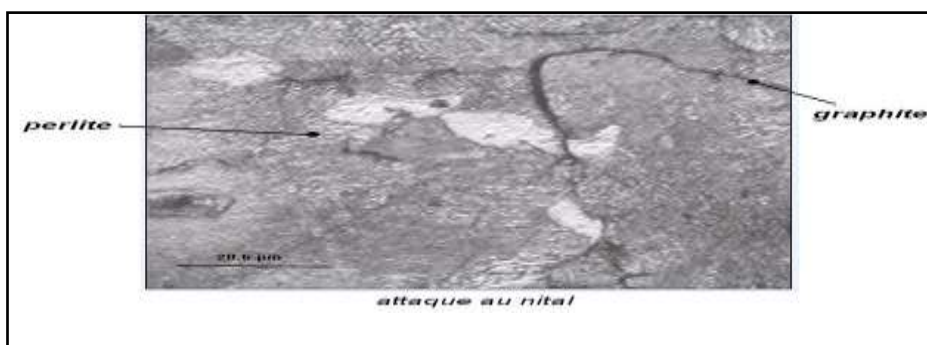


Figure III.13 : Structure d'une fonte GS à matrice Perlitique

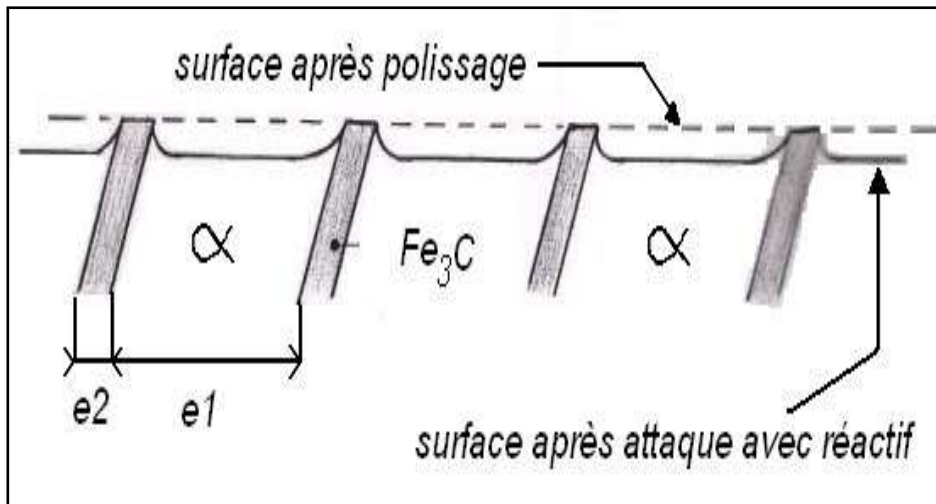


Figure III.14 : Aspect métallographique de la perlite et la cémentite.

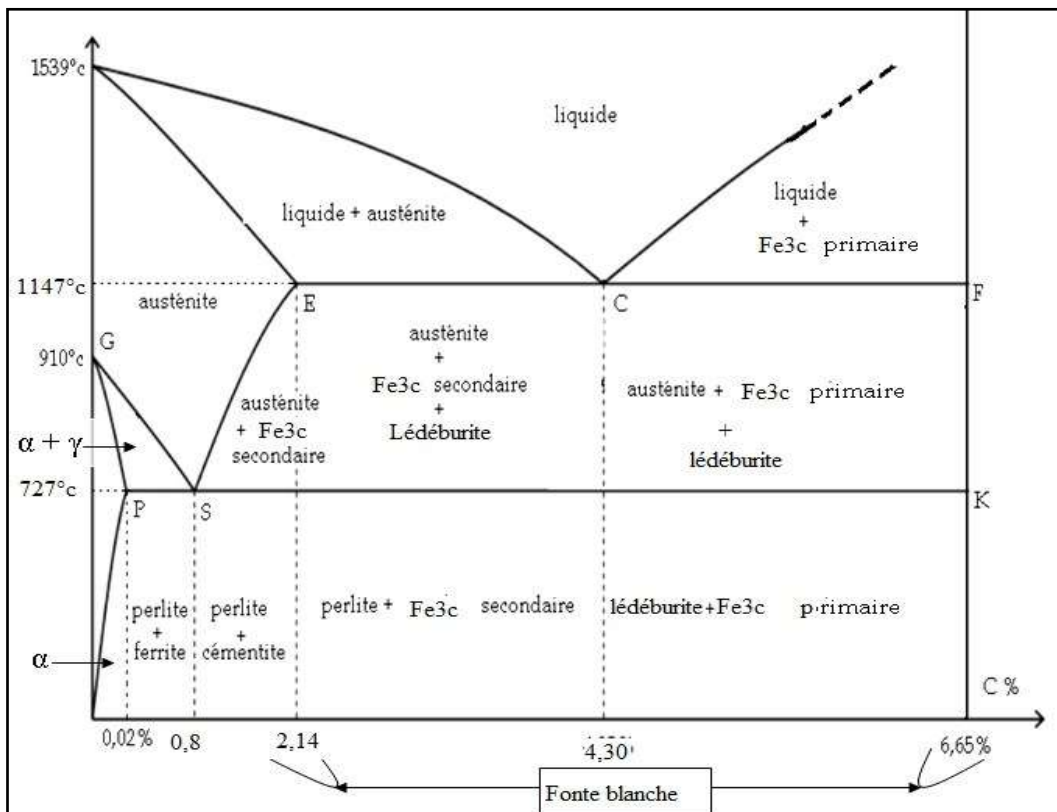


Figure III.15 : Diagramme d'équilibre métastable Fe - Fe<sub>3</sub>C.

### III.8.3 La cémentite :

La cémentite ou carbure de fer est une combinaison métallique de fer et de carbone définie chimiquement par la formule **Fe<sub>3</sub>C** (contenant **6,67 %** de carbone).

Elle est constituée par une maille orthorhombique dont le motif de base peut être assimilé à un triangle par simplification.

C'est un corps très dur, cassant et très fragile. Ces caractéristiques sont les suivantes :

- $R_t$  très faible;
- **HB** de **800 à 1000** ;  $\square$  **A%** quasiment nul.

### III.8.4 L'austénite :

Solution solide de carbone dans le fer  $\gamma$ , l'austénite peut dissoudre **0,85 %** de carbone à **735°C** à **1,7 %** de carbone à **1130 °C**. Ce corps n'est pas stable en dessous de **735°C**. En effet, c'est à cette température que ce produit le changement de variété allotropique du fer. Le fer  $\gamma$  se transforme en fer  $\alpha$  avec un rejet de carbone sous différentes formes :

- Rejet de graphite si le refroidissement est suffisamment lent .
- Rejet de cémentite si le refroidissement est rapide.

Les deux transformations énoncées ci-dessus sont les plus couramment observées au cours du refroidissement d'une pièce dans un moule (sable, métallique...) en fonderie.

Dans le cas de vitesses de refroidissement rapides, entre **730°C** et **500°C** l'austénite se transforme en perlite si les migrations de carbone ont le temps de se faire, si non, nous assistons à d'autres transformations plus tardives (c'est le cas des traitements thermiques). Néanmoins, ce corps peut exister à température ambiante dans les fontes austénitiques au nickel et dans les fontes trempées à austénite résiduelle. C'est, dans ce cas, un corps un peu fragile, ductile. Il Est oxyde par tous les réactifs acides. [24]

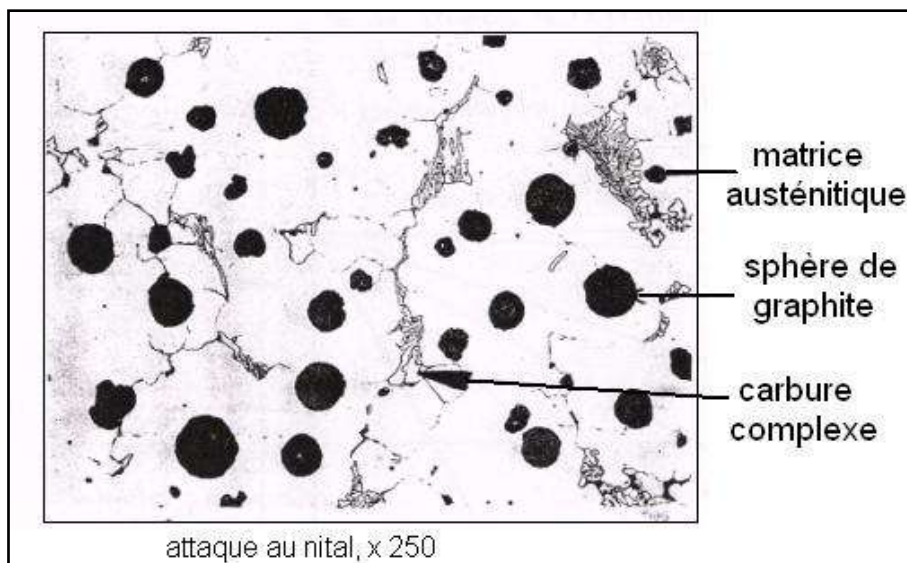


Figure III. 16: structure d'une fonte GS à matrice austénitique.

### III.9 Caractéristiques fondamentales des fontes grises :

Les fontes sont toutes des alliages. Elles se distinguent des autres alliages par leur excellente coulabilité (ce terme regroupe l'inertie thermique et la fluidité de l'alliage en fusion).

La fonte grise a une température de fusion allant de 1135 °C à 1350 °C, essentiellement en fonction du pourcentage de carbone et de silicium qu'elle contient. Lorsqu'elle est en fusion, sa teneur maximale en carbone dépend de sa température.

Au moment de la solidification, la quantité de carbone précipitant sous la forme de graphite dans la matrice métallique dépend des autres éléments présents (essentiellement le silicium) et des vitesses de refroidissement.

La résistance de la fonte est d'autant plus grande que la quantité des inclusions graphitiques est plus petite, qu'elles sont plus fines et plus isolées. Lorsque les inclusions de graphite sont fines et tourmentées, les propriétés de la fonte sont bien meilleures.

Les lamelles de graphite diminuent brusquement la résistance à la décohésion, la charge de rupture et tout particulièrement la plasticité de la fonte. Quelles que soient les propriétés de la matrice métallique, l'allongement à la traction de la fonte grise est pratiquement nul (pas plus de 0.5%).

#### . Densité :

La densité d'une matière est le rapport entre la et le rapport de celle-ci. La densité ou densité d'un corps ou densité relative d'un corps est le rapport de sa masse volumique à la masse volumique d'un corps pris comme référence. Pour les liquides et les solides, le corps de référence est l'eau pure à 4 °C.

#### . Conductibilité thermique :

Elle est la propriété de conduire et de transmettre la chaleur. Celle-ci se caractérise par le coefficient de dilatation.

La conductivité thermique ou conductibilité thermique est une grandeur physique caractérisant le comportement des matériaux lors du transfert thermique par conduction.

Elle représente l'énergie (quantité de chaleur) transférée par unité de surface et de temps sous un gradient de température de 1 kelvin ou 1 degré Celsius par mètre.

#### . Conductibilité électrique :

Elle est la propriété de conduire le courant électrique. Certaines matières non métalliques ne conduisent pas le courant, ce sont des isolants.

La conductivité électrique caractérise l'aptitude d'un matériau ou d'une solution à laisser les charges électriques se déplacer librement et donc permettre le passage d'un courant électrique.

#### . Dilatation :

Elle est une augmentation de la longueur de la surface ou du volume lorsque la température augmente. La dilatation thermique est un phénomène engendré par une variation de température. Au niveau microscopique, on peut simplement dire que ce sont les atomes qui constituent la matière qui s'écartent ou se rapproche en fonction de la température. La valeur de la dilatation est fonction de la différence de température et de la nature du matériau.



**. Résistance à la traction :**

La résistance à la traction détermine la charge maximale (l'effort en fonction de la surface) que peut supporter la matière avant la destruction de celle-ci. Lors de l'essai de traction on détermine la résistance élastique, la résistance à la rupture et l'allongement,

- Résistance élastique est la charge maximale en dessous de laquelle la matière reprend sa forme lorsque l'effort est supprimé (zone élastique).
- Résistance à la rupture est la charge maximale que peut supporter un matériau avant la rupture.

**. Dureté :**

La dureté d'un matériau définit la résistance qu'oppose une surface de l'échantillon à la pénétration d'un poinçon, par exemple une bille en acier trempé (dureté Brinell) ou une pyramide en diamant (dureté Vickers). S'il y résiste bien, il est dit dur, sinon il est dit mou. La dureté se mesure sur différentes échelles selon le type de matériau considéré.

**. Usinabilité :**

L'usinage est une famille de techniques de fabrication de pièces par enlèvement de copeaux. Le principe de l'usinage est d'enlever de la matière de façon à donner à la pièce brute la forme et les dimensions voulues, à l'aide d'une machine-outil. Par cette technique, on obtient des pièces d'une grande précision.

L'usinabilité est la propriété de se laisser facilement usiner par l'enlèvement de copeaux (le tournage, le fraisage, le perçage, le moulage...).

**. Elasticité :**

Elle est la propriété d'un matériau solide à retrouver sa forme d'origine après avoir été déformé. La déformation élastique est une déformation réversible. Un matériau solide se déforme lorsque des forces lui sont appliquées. Un matériau élastique retrouve sa forme et sa taille initiales quand ces forces ne s'exercent plus, jusqu'à une certaine limite de la valeur de ces forces.

**. Plasticité :**

Elle est la propriété de garder une déformation permanente après annulation de la charge.

Un critère de plasticité, ou critère d'écoulement plastique, est un critère permettant de savoir, sous des sollicitations données, si une pièce se déforme plastiquement ou si elle reste dans le domaine élastique.

**. Résilience :**

Par opposition à la fragilité ; elle est la propriété résister au choc en fonction de la température.

Le choc d'un solide contre un autre produit un effort appelé force de percussion, qui dure pendant un temps très court (0,01 s). La pièce d'essai ou éprouvette, est ici un prisme dont les dimensions sont maîtrisées et sur lequel on aura réalisé une encoche arrondie permettant de localiser la rupture produite lors de l'essai. [24]





# CHAPITRE .II.

## **MATERIAU ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

Ce chapitre est consacré tout d'abord à la présentation du matériau, des conditions expérimentales ainsi que les techniques utilisées tout en indiquant le principe d'essai.

### **II.1. Matériau d'étude**

Le matériau utilisé est une fonte grise à graphite. L'ensemble des essais a été réalisé à partir des échantillons prélevés d'un barreau cylindrique en vue de l'analyse chimique, mécanique, microstructurale et électrochimique. Avant tout essai ; les échantillons ont subi un découpage à l'aide d'une tronçonneuse métallographique. Le polissage a été réalisé au moyen de papiers abrasifs de P180, P220, P320, P500, P800 ; P1000, P1200 et P4000. Ces opérations ont été suivi d'une finition au drap de velours à l'aide d'une pâte diamantée de 6 $\mu$ m.

### **II.2. Analyse chimique**

Pour déterminer la composition chimique de notre matériau, nous avons utilisé la spectroscopie à fluorescence des rayons X qui est une méthode d'analyse chimique utilisant une propriété physique de la matière. Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, la composition élémentaire est déduite, c'est-à-dire les concentrations massiques des éléments l'exception du carbone et le soufre. Pour déterminer la composition chimique de ces derniers, nous avons eu recours à une méthode complémentaire dite la spectrométrie d'absorption IR qui est une classe de spectroscopie.

### **II.3. Observations Métallographiques**

Dans notre travail, nous avons utilisé un microscope optique type Nikon Eclipse LV 150 doté d'une caméra SD-Fi2 avec un logiciel d'acquisition NIS-Eléments D (*Figure II.1.*). L'examen métallographique a pour but de mettre en évidence les différentes phases microstructurales.

Les observations au microscope optique ont été principalement utilisées pour la caractérisation de la microstructure de la fonte et pour aider à la compréhension des phénomènes intervenant à l'interface métal/solution.



Figure II.1. Microscope optique,

#### II.4. Mesure de dureté

Lors des essais de micro dureté, nous avons utilisé un micro duromètre de type Zwick au niveau de département de métallurgie sous une charge de 100 Kg/F.

La dureté Vickers  $H_v$  est le rapport entre la charge appliquée et la surface projetée de l'empreinte rémanente :

$$HV \approx 0,1891 \frac{F}{d^2}$$

F est la charge appliquée en N

d est la moyenne des diagonales de l'empreinte en 2.5 mm



Figure II.2. Micro duromètre Zwick

## II.5. Essais électrochimiques

Les méthodes électrochimiques ont été utilisées dans le but de décrire des phénomènes de corrosion mis en jeu. Il s'agit des méthodes stationnaires et des méthodes transitoires.

### II.5.1. Préparation des électrodes de travail

#### a) - Découpage

1-découper l'échantillon d'une surface comprise entre 1à10 cm<sup>2</sup>

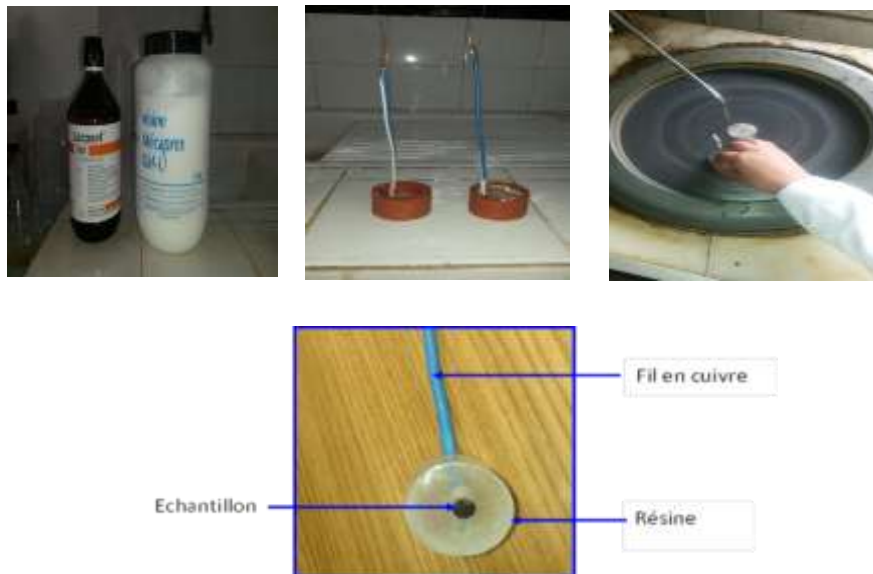
2- fixer le papier abrasif sur le disque tournant à une vitesse choisie

#### b) - Enrobage

L'enrobage a été réalisé à l'aide d'un mélange formé d'une résine Mécaprex en poudre et un durcisseur.

#### c) - Polissage

Le polissage a été effectué à l'aide du papier abrasif de granulométrie croissante allant de 80-220-320-500-800-1000 μm (figure.II.3 ).



FigureII.3. Les différentes étapes de préparation d'échantillon

Avant les essais électrochimiques, les échantillons polis ont subi un dégraissage à l'acétone suivi d'un lavage et rinçage à l'eau distillée

### ***II.5.2. Préparation des solutions***

L'électrolyte (solution Na Cl à 3,2%) a été préparé au niveau du laboratoire de corrosion de l'unité l'URASM.

Calcul de la masse de Na Cl pour une solution de 3.2% de concentration :

La masse de 1 litre d'eaux = 1000g (figure.II.4)

$$1000\text{g} \longrightarrow 100\%$$

$$X\text{ g} \longrightarrow 3.2\%$$

$$\text{Donc : } x = \frac{1000 \cdot 3.2}{1} = 32\text{g de NaCl dans l'eau}$$



***FigureII.4. a) Balance analytique, b) Solution NaCl***

### ***II.5.3 Cellule électrochimique***

Les caractérisations électrochimiques de la corrosion de la fonte à graphite sphéroïdale ont été effectuées dans une cellule électrochimique classique à trois électrodes, présentée sur la *figure II.11*. L'électrode de référence est soit une électrode au calomel saturé en KCl (ECS). La contre-électrode est constituée d'un fil en platine. L'électrode de travail se compose d'un cube de matériau d'étude enrobé dans une résine époxy de manière à obtenir une surface carrée de contact avec la solution constante et égale à 1 cm<sup>2</sup>.



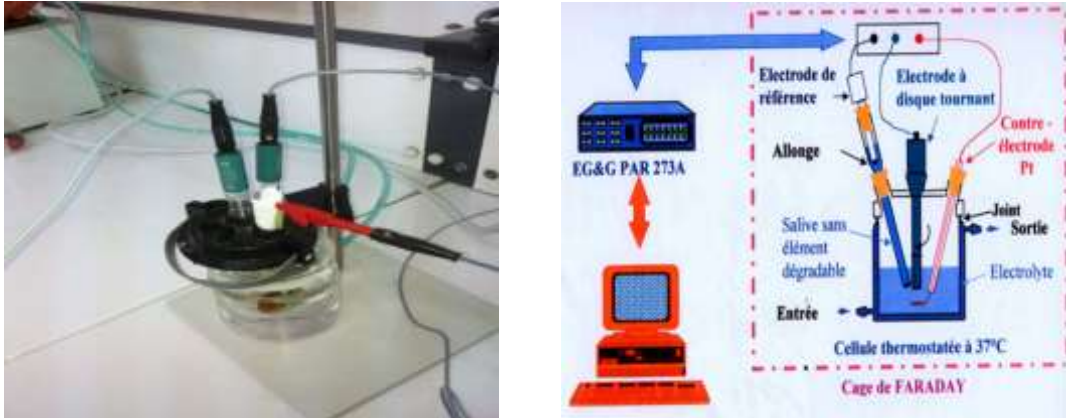


Figure II.5. Cellule électrochimique à trois électrodes

#### II.5.4. Principe de fonctionnement

L'évaluation de la résistance à la corrosion des matériaux est réalisée au moyen de plusieurs méthodes qui apportent des informations complémentaires. Les principales sont les méthodes électrochimiques, elles sont souvent associées à des analyses chimiques, mécaniques du matériau étudié et ainsi que les analyses physico-chimiques du fluide en contact

Le principe consiste à la mesure des courants ( $i$ ) en fonction de la variation de la tension appliquée à l'échantillon ( $E$ ). Pour cela on applique, à l'aide d'une chaîne de corrosion marque autolabe, une tension entre l'électrode de travail ( $E_w$ ) et l'électrode de référence (ECS). Et on suit l'évolution du courant continue qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une électrode auxiliaire (platine) par rapport à l'électrode de référence. L'électrolyte utilisé dans ce cas est une eau naturelle.

L'autolabe relié à un ordinateur model HP, sous logiciel **Nova 2.0** qui contient plusieurs techniques stationnaires et non stationnaires.

Dans notre travaille on a basé sur quelque technique tel que :

1-Le potentiel de stabilisation en fonction du temps  $E = f(t)$ .

2-Tafel on détermine par cette technique la vitesse de corrosion le courant de corrosion

3- la résistance de polarisation

4- L'impédance électrochimique EIS



**Figure II.6.** Montage électrochimique utilisé pour les caractérisations de la corrosion de la fonte à graphite sphoïéridale

### **II.5.5. Méthodes stationnaires**

#### ***a) - Mesure du potentiel d'abandon (libre) $E = f(t)$***

La chrono potentiométrie consiste à imposer un courant constant et à mesurer la différence de potentiel entre une électrode de travail et l'électrode de référence en fonction du temps. Le suivi du potentiel libre, encore appelé potentiel de circuit ouvert ou Potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), en fonction du temps d'immersion est un cas particulier de La chrono potentiométrie et correspond à un courant nul. Cette technique donne ainsi des informations sur la passivation ou la dégradation d'une surface métallique.

Cette méthode consiste à suivre au cours du temps l'évolution du potentiel de l'échantillon plongé dans une solution corrosive. Elle permet de visualiser les phénomènes inter faciaux avant l'établissement de l'équilibre du système échantillon/ électrolyte.

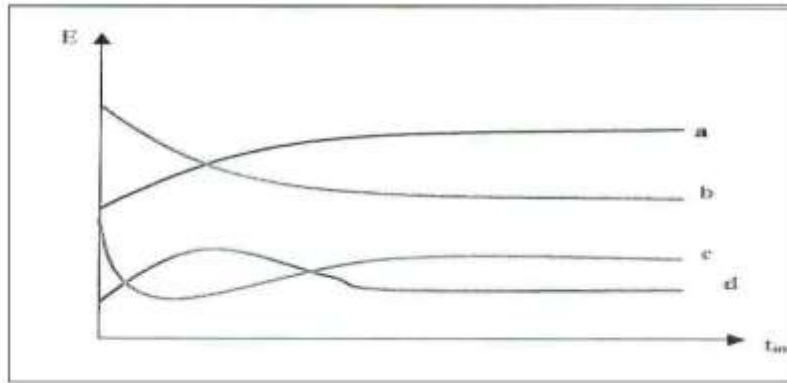


Figure II.7. Courbes types potentiel/temps d'immersion :  $E=f(t)$

- **Courbe a** : le potentiel devient de plus en plus noble. Il y a une passivation du métal par formation à sa surface d'un produit de corrosion insoluble protecteur.
- **Courbe b** : le potentiel devient de moins en moins noble. Ou plus négatif, il y a une attaque continue du métal.
- **Courbe c** : le potentiel devient d'abord plus négatif, puis tend vers des valeurs plus positives. Il y a une attaque suivie de passivation.
- **Courbe d** : Le potentiel devient plus noble puis se déplace vers des valeurs plus négatives. C'est le cas lorsqu'au moment de son immersion, le métal est recouvert d'une couche protectrice. Celle-ci se développe pendant un temps plus ou moins long puis détruite. Le métal est alors mis à nu.

**b)- Courbe de polarisation potentiodynamique**

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, mais ne rend compte que de l'étape la plus lente du processus global à l'interface électrochimique le tracé des courbes de polarisation potentiodynamique consiste à suivre la réponse en courant de l'échantillon à une rampe de potentiel permettant de la déplacer lentement de manière linéaire de son état d'équilibre

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres Electrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la vitesse instantanée de Corrosion ( $V_{corr}$ )

Le Potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ), les pentes de Tafel, la résistance de Polarisation ( $R_p$ ), les courants limites de diffusion. Elle donne des mesures rapides et sa mise En œuvre est relativement simple [30].

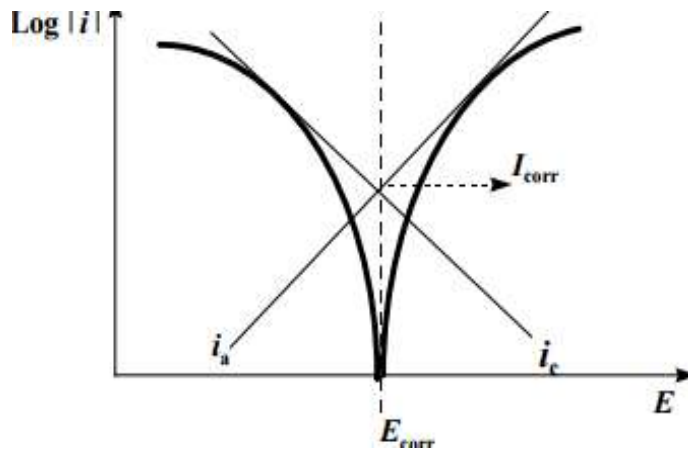


Figure II.8. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel

La quantité de substance oxydée ou réduite à chaque électrode pendant une électrolyse est directement proportionnelle à la quantité d'électricité passant par la cellule, la vitesse de corrosion peut être reliée directement à la densité du courant de corrosion par la relation suivante :

$$V_{corr} = i_{corr} \cdot t \cdot M / nF\rho$$

Où

$V_{corr}$  : vitesse de corrosion (g/sec.cm<sup>2</sup>) ;

$M$  : masse atomique (g/mole) ;

$t$  : temps d'immersion du métal dans la solution (seconde) ;

$i_{corr}$  : densité du courant de corrosion (A/cm<sup>2</sup>) ;

$F$  : nombre de Faraday (96500 coulombs/mole) ;

$n$  : nombre d'électrons (valence).

c)- *Mesure de la résistance de polarisation*

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant. La pente de la droite permet de calculer la résistance de polarisation  $R_p$  (inverse de la pente). Elle est définie par la formule de Stern et Geary :

$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = R_p = \frac{b_a \times b_c}{2.3 (b_a + b_c)} \times \frac{1}{i_{corr}} = \frac{K'}{i_{corr}} \quad (\text{éq. IV.3})$$

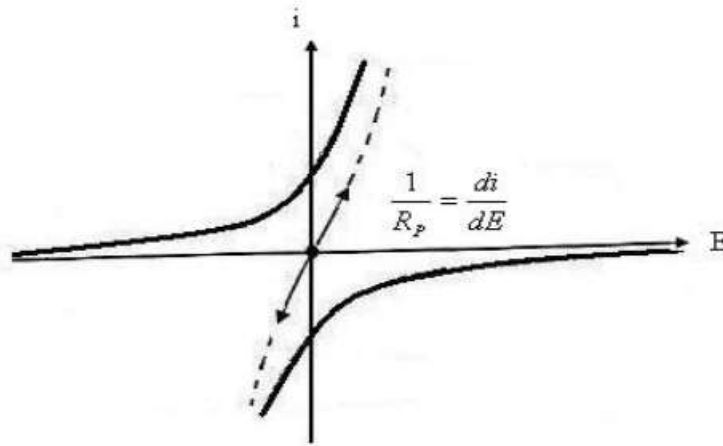


Figure II.9. Mesure de la résistance de polarisation [30]

L'intérêt essentiel de la méthode réside dans le fait qu'elle permet de faire rapidement un grand nombre de mesures et de comparer entre elles les valeurs de la densité de courant de corrosion lorsqu'un facteur est modifié [30]

## II.5.6. Méthodes transitoires

### II.5.6.1. Spectroscopie d'impédance électrochimique

Cette technique a été largement utilisée dans des recherches fondamentales en cinétique électrochimique pour étudier les mécanismes d'électro cristallisation, les réactions d'oxydoréduction, la dissolution anodique et la passivation de métaux et d'alliages [29,30]. Le principe de l'impédance électrochimique est d'imposer à un potentiel constant  $E_0$ , un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude (afin de conserver la réponse linéaire du Système) et

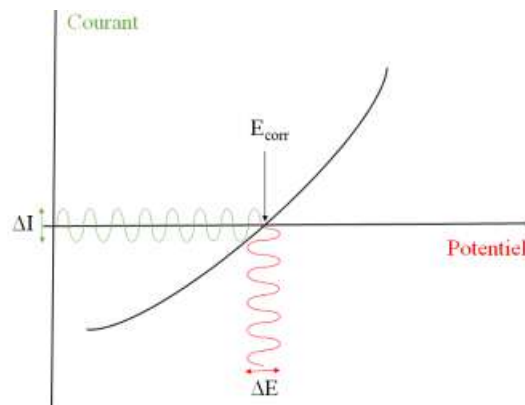
d'enregistrer la réponse en courant du système. Inversement  $\Delta I(t)$  peut être imposé au courant  $I_0$  et le potentiel enregistré. La réponse ainsi obtenue est fonction de la fréquence du signal d'excitation appliquée au courant (impédance galvanostatique) ou au potentiel (impédance potentiostatique). Le choix de la régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel si la perturbation en potentiel est de la forme

$$E(t) = E_0 + E(\Delta t) \text{ avec } E(\Delta t) = |E(\Delta t)| \sin \Delta t$$

Où  $\Delta f$  est la pulsation en rad/s et  $f$  la fréquence en Hz.

La réponse en courant superposée au courant stationnaire  $I_0$  également sinusoïdale, mais déphasée d'un angle  $\varphi$  par rapport au potentiel est alors de la forme [12,13] :

$$I(t) = \Delta I_0 + \Delta I(t) \text{ avec } I(t) = |I(t)| \Delta \sin(t + \varphi)$$

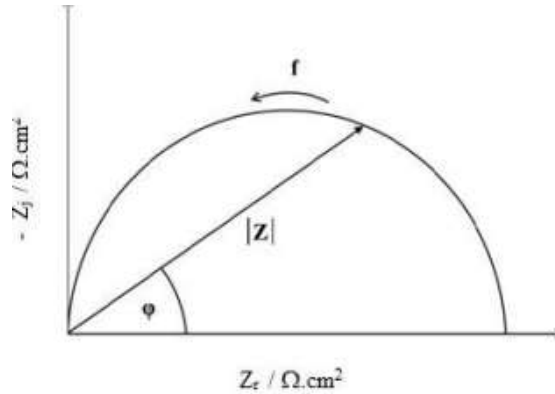


**Figure II.10.** Perturbation d'un système électrochimique non linéaire à  $E_{corr}$  avec  $I_0=0$

### Représentation des données

Les données d'impédance peuvent être tracées en représentation de Nyquist. Celle-ci consiste à tracer l'opposé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle de l'impédance pour les différentes fréquences étudiées (figure II.9). Pour cette présentation, il est nécessaire d'utiliser un repère orthonormé ; à défaut, les diagrammes seront déformés et l'interprétation n'en sera que plus difficile. Cette présentation nous permet de visualiser les différentes boucles ou droites du diagramme, mais peut masquer les résultats à haute fréquence qui nous donnent accès à la valeur de la résistance d'électrolyte. Cette représentation est largement utilisée car une première analyse

qualitative des données est relativement facile. Les diagrammes de Nyquist sont le plus souvent la première représentation des résultats qui est utilisée, mais elle doit être complétée par d'autres représentations qui permettent de montrer certaines caractéristiques de l'impédance [12].



*Figure II.11. Diagramme de Nyquist*

## **II.6. Conditions expérimentales**

### *Tracer la courbe de potentiel d'abandon $E=F(t)$*

Les courbes de potentiel d'abandon obtenues par 2 heures et 5 heures de temps (7200s)

### *Tracer les courbes de polarisation potentiodynamique*

Les courbes de polarisation de tafel ont été obtenues après 1 heure d'immersion dans un domaine de balayage en potentiel entre **-1 à 1 v** et une vitesse de  **$10^{-3}$  v/s**

Les transformés semi logarithmique  **$\log(I) = f(E)$**  sont obtenue directement par le logiciel **Nova 2.0**

La vitesse de corrosion et la densité du courant sont calculées par ce logiciel.

### *Tracer les courbes de la résistance de polarisation linéaire $I=f(E)$*

Les courbes de la résistance de polarisation ont été obtenues après 2 heures et 5 heures d'immersion dans un domaine de balayage en potentiel entre **-1 à 1 v** et une vitesse de  **$10^{-3}$  v/s**

### *Tracer les courbes d'impédance électrochimique EIS*

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été obtenues après 2 heure et 5 heure d'immersion de temps de gamme de fréquence entre  $10^{-2}$  à  $10^5$  Hz



# Chapitre. III.

## **RESULTATS ET DISCUSSION**

### III.1. COMPOSITION CHIMIQUE

Les résultats obtenus sur des échantillons polis en fonte sont indiqués dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Résultats de la composition chimique (% massique).

C%	Si%	P%	Mn%	S%	Mg%
3.6	2.5	0.1	0.6	0,01	0.07

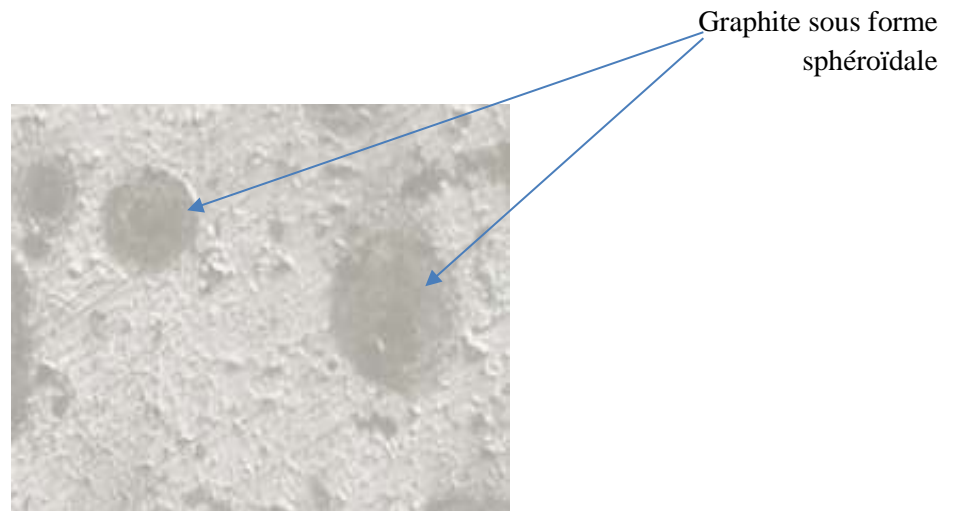
Les analyses ont donné un taux de carbone de 3,6 % avec des teneurs respectives en Si et Mg de 2,5 % et 0,07.

### III.2. MICRODURETE

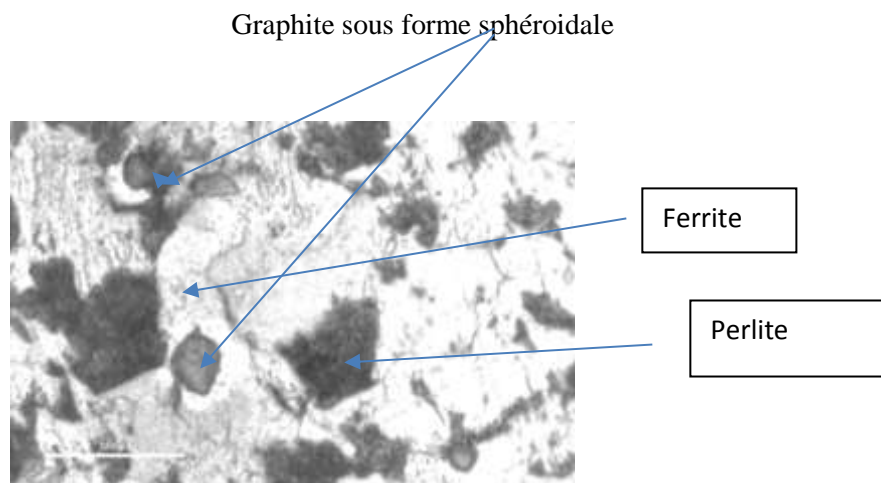
Les résultats des essais de dureté Brinell ont donné une valeur moyenne de l'ordre de 240 HB.

### III.3. Observations métallographiques :

Les observations métallographiques au microscope optique ont révélé une structure de ferrite et de perlite avec un dégagement du graphite sphéroïdale dispersé dans une matrice en fer (figure III.1 , III. 2



**Figure III.1** Microstructure sans attaque



**Figure. III.2** Microstructure après attaque

### III.3. Comportement électrochimique de la fonte à graphite sphéroïdale

#### III.3.1. Milieu Na Cl à 3.2% :

Dans ce milieu chloruré à 3,2 % de NaCl, nous avons varié le temps d'immersion (2h et 5h) ainsi que la température d'essais (25°C et 50°C).

#### III.3.1.1 Influence de la température

##### 1- 2 heures de temps d'immersion

##### a) Les courbes de polarisations

Après 2h d'immersion dans la solution NaCl et dans un intervalle de balayage de -1 V entre 1 V, nous avons enregistré des courbes anodique et cathodique obtenus par la méthode de Tafel aux température 25 C° et 50 C° (figure III.3).

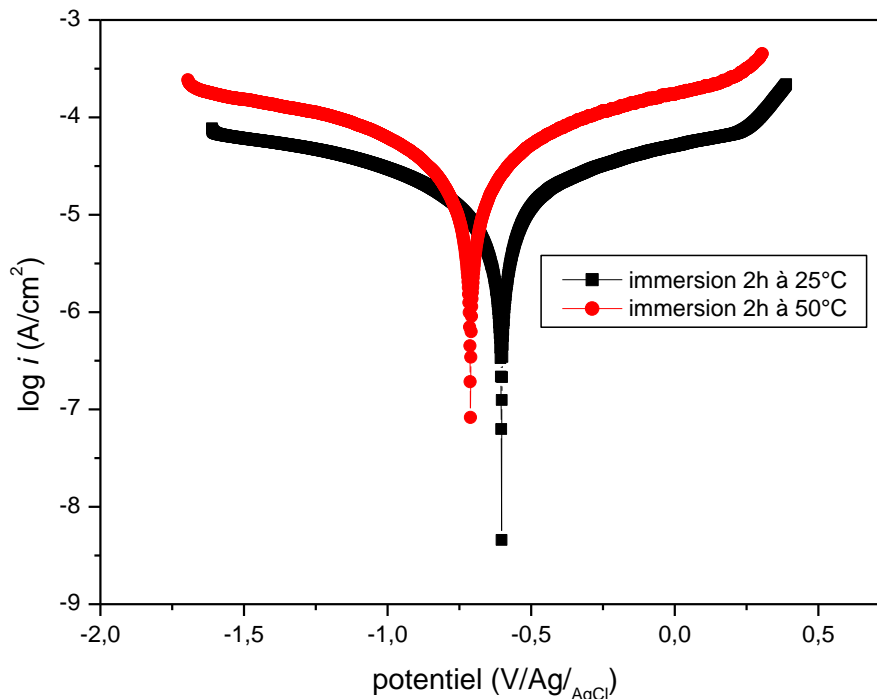


Figure III.3 Courbe de Tafel obtenues pour temps d'immersion 2h et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%

L'examen des courbes de polarisation des échantillons en fonte grise à graphite sphéroïdale dans la solution de Na Cl à 32%, montre que les potentiels de corrosion de substrat à 50°C tendent vers des valeurs plus cathodiques comparées au potentiel de l'électrode à 25°C. Les branches cathodiques des courbes de polarisation dans les deux cas ne montrent pas de plateau de diffusion du courant. L'influence de la température ne semble pas conduire à une diminution du courant

cathodique ce qui signifie que le processus cathodique est représenté par le processus de diffusion de l'oxygène. On peut également observer la même allure des tracés des branches anodique et cathodique. Les densités de courant ont été déterminées par interaction des tangentes des courbes anodique et cathodique au niveau du potentiel de corrosion.

Les paramètres électrochimiques déduits des tracés des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Résultat des courbes de polarisation immersion 2h avec température 25 C° et 50C°

T (°C)	E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	Ba (mV)	Bc (mV)	R <sub>p</sub> (Ohm)	E <sub>corr</sub> obse(mV)	J <sub>corr</sub> (A/Cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/ans )
25	-603.25	2.52 . 10 <sup>-6</sup>	192.2 6	144.40	14169	-602.25	2.74.10 <sup>-7</sup>	0.011322
50	-711.53	7.24 . 10 <sup>-6</sup>	205.3 6	198.83	6056	-711.53	6.12.10 <sup>-6</sup>	0.071164

### b) Impédance électrochimique :

Après 2h d'immersion dans la solution NaCl impédance et conditions 25 C° et 50 C° (figure III.4) .

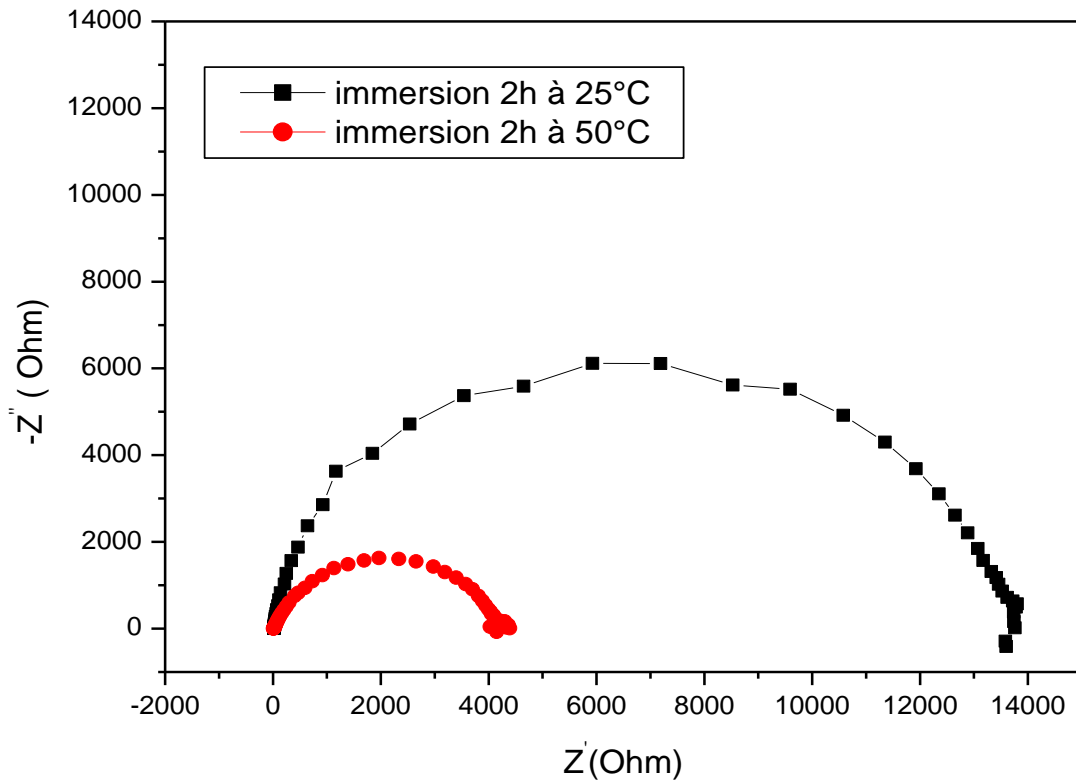


Figure III.4 courbe d'impédance électrochimique obtenues pour temps d'immersion 2H et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%

Courbe d'impédance électrochimique obtenues pour temps d'immersion 2h et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%

Les diagrammes SIE obtenus pour les deux température étudiées dans 32% NaCl ont montré une boucle capacitive avec au moins la présence d'une constantes de temps due à la double couche électrique qui se forme dès l'immersion du metal, avec la présence des produit de corrosion (les oxydes). On remarque que la boucle capacitive du substrat à 25°C est plus grande comparée à celle à 50°C,

Cela est confirmé par les valeur de résistance de transfère de charge représenté dans le tableau III.3, qui s'explique par soit à la présence de fissuration au sein du film de produits de corrosion

présent à l'interface métallique, et donc la diffusion des ions chlorure par le processus de corrosion localisées dite par piqure.

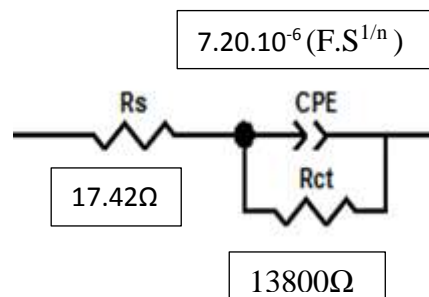
D'après les diagrammes de Nyquist représentés dans la figure III.4, ont déduits les paramètres électrochimiques regroupés dans le tableau III.3 :

Température	$R_e$ ( $\Omega$ )	$CPE_{dl}$ ( $F.S^{1/n}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
25	17.42	$7.20 \cdot 10^{-6}$	0.9	13800
50	10.20	$14.0 \cdot 10^{-6}$	0.7	4151

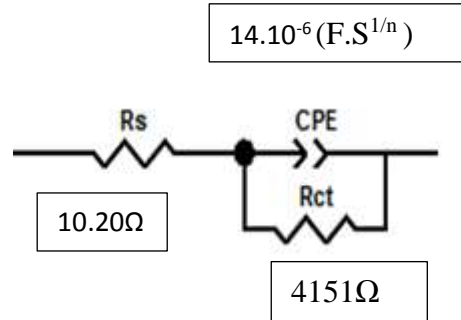
Tableau III.3 Résultat des courbes d'impédance immersion 2h avec température 25 C° et 50C°

Une interface électrochimique peut être simulée par un circuit électrique avec des éléments Passifs tel que des résistances, des capacités et des inductances. Ainsi le circuit équivalent donnant la réponse de l'interface électrochimique relatif aux deux substrats immergé dans Na Cl qui présentent le même comportement électrochimique, est schématisé dans la figure Qui suit :

- Circuit équivalent pour une immersion de 2 heure dans Na cl à 25 C° :



- Circuit équivalent pour une immersion de 2 heure dans Na cl à 50 C° :



### III.3.1. Influence de la température

#### 1- 5 heures de temps d'immersion

##### a) Les courbes de polarisations :

La même allure et le même comportement électrochimique est observé après un temps d'immersion de 5h. figure3.

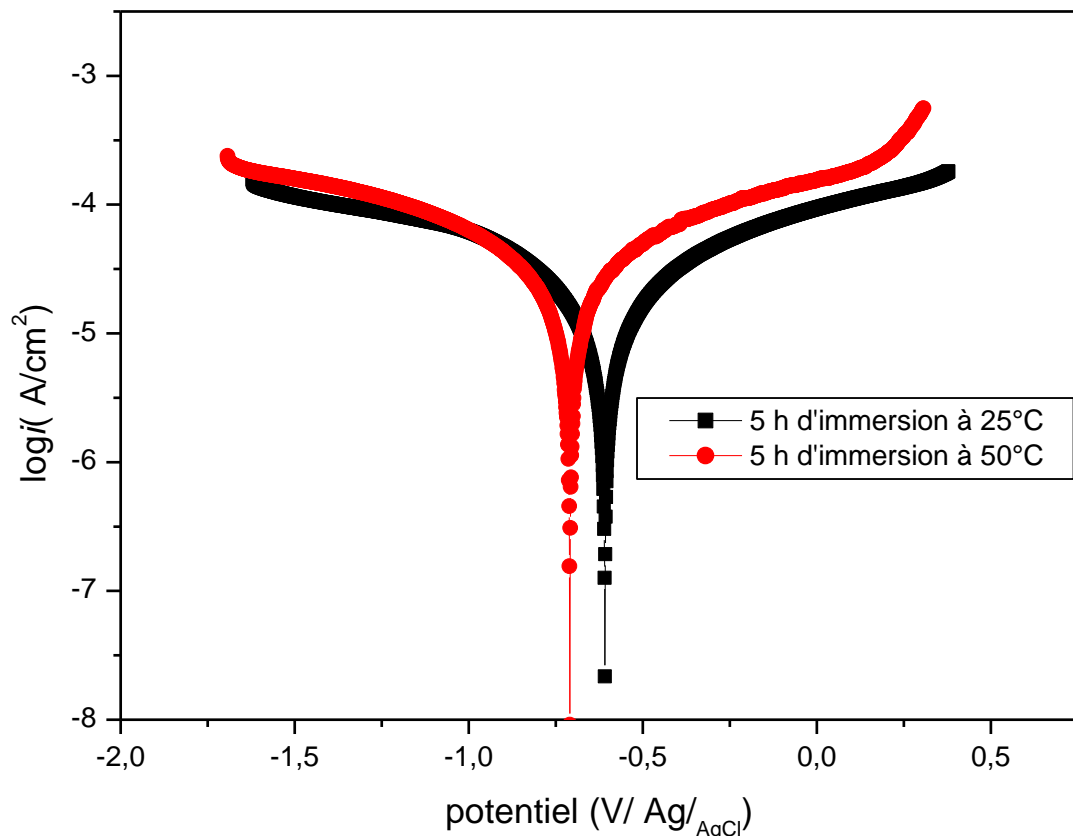


Figure III.5 Courbe de tafel obtenues pour temps d'immersion 5H et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%



Après 5h d'immersion dans la solution NaCl et dans un intervalle de balayage de -1 V entre 1 V nous avons enregistré des courbes anodique et cathodique obtenus par la méthode de Tafel aux température 25 C° et 50 C° (figure III.6).

Un déplacement du potentiel vers des valeurs plus négatives est remarqué en parallèle avec L'augmentation de la température qui apparemment détériore la surface métallique à des températures élevées, cela peut aussi être observé avec les densités de courant dont les valeurs augmentent avec l'augmentation de la température,

D'après les valeurs de la résistance de polarisation et leurs diminutions à plus haute températures que l'ambiante, cela confirme l'attaque du métal.

Les paramètres électrochimiques déduits des tracées des courbes de polarisation sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4. Résultat des courbes de polarisation immersion 5h avec température 25 C° et 50C°

Températures (°C)	E corr (mV)	I corr (mA/cm <sup>2</sup> )	Ba (mV)	Bc (mV)	Rp (Ohm)	E <sub>corr</sub> obse(mV)	J <sub>corr</sub> (A/Cm <sup>2</sup> )	V <sub>corr</sub> (mm/ans)
25	- 608.83	4.13 .10 <sup>-6</sup>	171.59	169.92	8973.9	-608.70	4.34.10 <sup>-6</sup>	0.050
50	- 709.35	4.58 . 10 <sup>-6</sup>	116.64	105.20	5238.2	-709.40	6.34.10 <sup>-6</sup>	0.083

### Impédances électrochimiques :

Après 2h d'immersion dans la solution NaCl impédance et conditions 25 C° et 50 C° (figure III.6) .

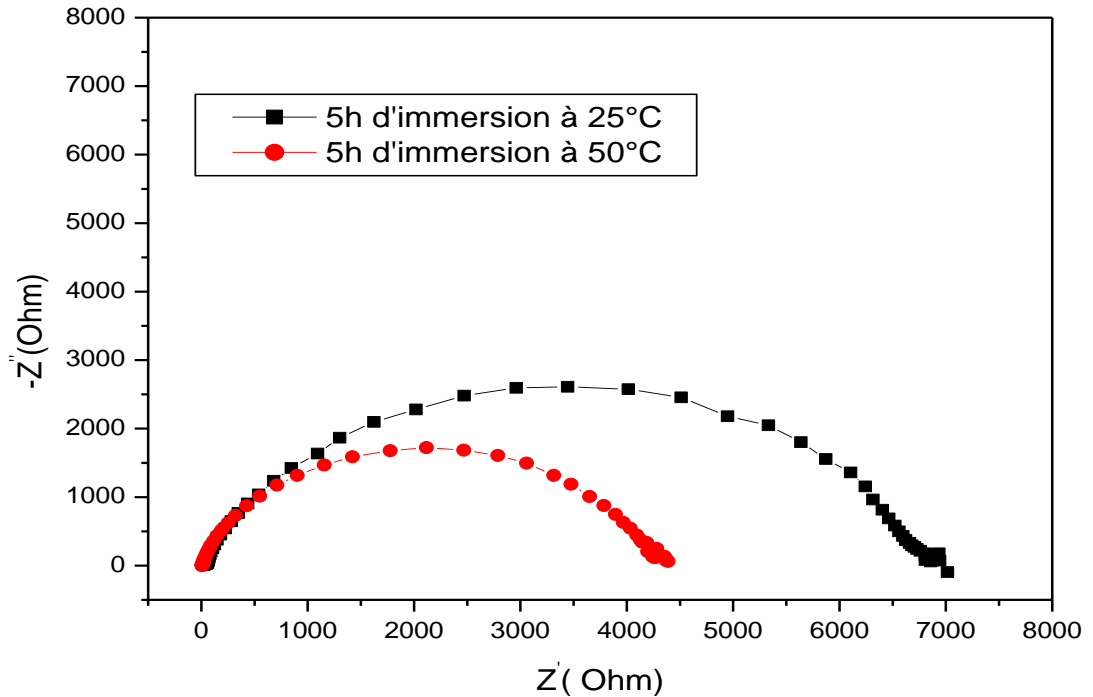


Figure III.6 Courbe d'impédance électrochimique obtenues pour temps d'immersion 5H et différentes températures dans une solution de Na cl a une concentration 32%

On remarque toujours une boucle capacitive dans les deux températures étudié, avec la diminution de la taille de cette dernière avec l'augmentation de la température, traduisant ainsi une dissolution du métal et donc la corrosion.

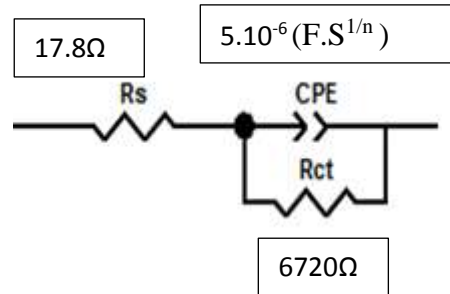
Les valeurs déduit des diagrammes de Nyquist confirment cela avec des valeurs de la résistance de transfert de charge qui diminue à 50°C.

Tempér- atur	$R_e$ ( $\Omega$ )	$CPE_{dl}$ ( $F.S^{1/n}$ )	$n_{dl}$	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )
25	17.8	$5.10 \cdot 10^{-6}$	0.8	6720
50	7.52	$24.2 \cdot 10^{-6}$	0.8	3980

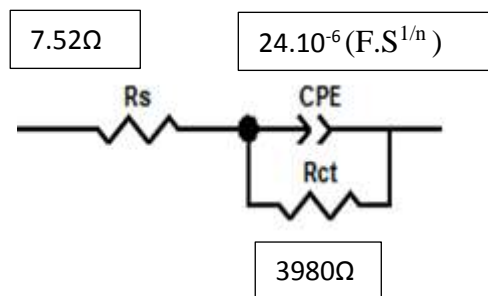
Tableau.III.5 Résultat des courbes de polarisation immersion 5h avec température 25 C° et 50C°

Le circuit équivalent donnant la réponse des l'interfaces immergée Na Cl à différentes températures est schématisé comme suit :

- Circuit équivalent pour une immersion de 5 heure dans Na cl à 25 C° :



- Circuit équivalent pour une immersion de 5 heure dans Na cl à 50 C° :







## CONCLUSION GENERALE

A l'issue de cette étude, nous pouvons faire la conclusion suivante :

- ✓ Les résultats des analyses chimiques (spectrométrie), des propriétés mécaniques (dureté) et des observations metallographiques (microstures) ont confirmé que notre matériau soumis à l'étude est bien une fonte a graphite sphéroïdale. (GS).
- ✓ Du point de vue électrochimique le meilleur comportement à la corrosion est obtenu a une température de 25° et un temps d'immersion de 02 heures (ceci a été déterminé en variant le couple temps d'immersion et température durant l'exécution de l'essai)
- ✓ La vitesse de corrosion la plus lente est celle relative au couple température 25° et temps d'immersion 2 heures.
- ✓ Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants :

Durée d'immersion=2h

Température	$V_{\text{corr}}$ (mm/ans)	$R_p$ (Ohm)
25 C°	0.011322	14169
50 C°	0.071164	6056

Durée d'immersion=5h

Température	$V_{\text{corr}}$ (mm/ans)	$R_p$ (Ohm)
25 C°	0.050	8973.9
50 C°	0.083	5238.2

- ✓ Les mesures d'impédance, ont confirmé quant à elles ce qui a été conclu précédemment et ont bien mis en évidence la diminution de la boucle capacitive avec l'augmentation de la température.
  
- ✓ Plus que le diamètre de la boucle diminue plus que la dégradation du matériau suite à la corrosion est grande (corrosion par piqure)

En résumé un meilleur comportement de la fonte à graphite sphéroïdale dans le milieu NaCl à 32g/l est obtenu dans les conditions suivantes :

- Une température de 25°
- Une durée d'immersion de 02 heures

**Références bibliographiques :**

- [1] C. Pierre-Jean : Acier inoxydable, Critère de choix et structure, Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000).
- [2] K.E. Heuslen, D. Landolt, *Pure and Appl. Chem.*, 61, 19 (1989).
- [3] K.H.Lo,C.H.Shek,J.K.L.Lai : Recent developments in stainless steels, *Materials Science and Engineering R* 65 (2009).
- [4] J. Baralis & G. Maeder : Précis métallurgie, Nathan, Paris, 1997.
- [5] Madeleine Durand-Charre : La microstructure des aciers et des fontes, Genèse et interprétation, SIRPE éditeur, Paris, 2003.
- [6] Pierre-Jean CUNAT : Aciers inoxydables, Critères de choix et structure, Techniques de l'Ingénieur, M 1115.
- [7] M. K. AHN, H.S.Know & H.M.Lee : Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29Cr ferritic stainless steels, Elsevier (1998).
- [8] Seok Joo Doh , Jung Ho Je, Jim Suk Kim : Influence of Cr and Mo on the passivation of stainless steel of stainless steel 430 (18Cr) and 444 (18Cr–2Mo): In situ XANES study, Elsevier (2003).
- [9] S M.Addasi, A Shokuhfar : Improvement of Mechanical Properties of Cr-Ni-Mo-Cu-Ti Stainless Steel With Addition of Vanadium, *Journal of iron and steel research, International* (2007).
- [10] Jean VARRIOT : Chaudronnerie en aciers inoxydables, Techniques de l'Ingénieur, A 869.
- [11] Yao Fu, Xinqiang Wua, En-Hou Han, Wei Ke, Ke Yang, Zhouhua Jiang : Effects of nitrogen on the passivation of nickel-free high nitrogen and manganese stainless steels in acidic chloride solutions, *Electrochimica Acta* 54 (2009).
- [12] J. J. LAMOUREUX, Précis de corrosion, edition Beauchemin MASSON, 1994.
- [13] R.W-Wei Hsu, C.C. Yang, C.A. Huang, Y.S. Chen, Electrochemical corrosion properties of Ti– 6Al–4V implant alloy in the biological environment, *Materials Science and Engineering*, A380 (2004),100–109.
- [14] A. Choubey, R. Balasubraminiam, B. Basu, Effect of replacement of V by Nb and Fe on the electrochemical and corrosion behavior of Ti–6Al–4V in simulated physiological environment, *J. Alloys Compd.*, 381 (2004).



- [15] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: Blue coloration and clinical relevance, *J. Biomed. Mater. Res.*, 30 (1996) 393.
- [16] J.E.G. Gonzalez, J.C. Mirza-Rosca, Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dental implant applications, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 471 (1999) 109–115.
- [17] J.B. Jorcin, thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (2007).
- [18] S. Beauvais, thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2003).
- [19] S. Beauvais, thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2003).
- [20] Madeleine Durand-Charre : La microstructure des aciers et des fontes, Genèse et interprétation, SIRPE éditeur, Paris, 2003.
- [21] LAPLANCHE, Les fontes et leurs traitements thermiques (tome 2).
- [22] Technique de l'ingénieur
- [23] Henri Laplanche. Les fontes et leurs traitements thermiques, métallurgie structurale
- [24] métallurgie de fonderie, Tome 2.
- [25] <https://www.suezwaterhandbook.fr/eau-et-generalites/corrosion-des-metaux-et-betons/corrosion-des-materiaux-metalliques/corrosion-de-la-fonte-graphitisation>