

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار - عنابة

Faculté des sciences de l'ingénieur

Année 2012

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

# COMPORTEMENT DE L'ACIER INOXYDABLE FERRITIQUE EPAIS (FeCr22Al5) EN CORROSION HUMIDE DANS DIFFERENTS MILIEUX

Option : Endommagement des matériaux

Par

*KAHLOUCHE Abdesalem*

DIRECTEUR DE MEMOIRE : **Hamida ESSOM**

Prof.

U.ANNABA

### DEVANT LE JURY

PRESIDENT : L'hadi **ATOUI**

Prof.

U.ANNABA

EXAMINATEURS : Hacene **CHADLI**

Prof.

U.ANNABA

Abderrazek **DARSOUNI**

MC

U.ANNABA

Nacer Eddine **BELIARDOUH**

MC

U.ANNABA

# Remerciements

J'exprime toute ma gratitude au Professeur ESSOM H'mida, mon directeur de thèse, qui a su me faire confiance, j'ai éprouvé une immense fierté d'avoir pu travailler avec lui. Merci pour votre temps et votre patience envers mes questions.

Je remercie le Pr ATTOUI H, pour l'honneur qu'il me fait d'avoir accepté d'être le président de jury.

J'exprime également mes remerciements à Messieurs les membres du jury :

Le Pr H CHADLI, Dr. A. DARSOUNI, Pr M Z TOUHAMI et Dr N BELIARDOUH pour avoir accepté d'examiner mon travail.

Je remercie les ingénieurs des laboratoires du département de métallurgie et génie des matériaux.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à monsieur le professeur NOURREDINE Azzouz directeur du laboratoire interaction matériaux-environnements ainsi qu'au les ingénieurs de laboratoire de l'université de Jijel, pour avoir mis son laboratoire à ma disposition me permettant de réaliser les essais électrochimiques.

Je remercie mes amis Nora, Moussa, Abdelkader, que tous ceux qui ont eu l'amabilité de m'aider à un moment ou un autre lors de la réalisation de ce travail y trouvent ma reconnaissance.

Merci à tous les enseignants du département de Métallurgie et Génie des Matériaux particulièrement à ceux de la post-graduation option Endommagement des matériaux et à Toute personne qui a contribué à ce travail

*Dédicaces*

*À mes Chers parents,*

*À mes sœurs et frères*

*À toute ma famille*

*et à tout mes amis.*

## Résumé :

Dans notre approche nous avons étudié le comportement électrochimique des aciers inoxydables ferritiques FeCrAl dans deux milieux agressifs NaCl 3% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, après une oxydation sèche à 1100°C.

L'oxydation de l'alliage à 1100°C pendant 24 heures nous donne une couche d'oxyde d'alumine stables Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nous avons utilisé le MEB pour voir la morphologie de cette couche protectrice.

L'étude du comportement électrochimique de l'alliage est réalisé par des testes de corrosion et de l'impédance électrochimiques, dans deux milieux NaCl 3% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ces essais montre la résistance de l'alliage oxydé à la corrosion dans les deux milieux par rapport à l'état brut (non oxydé). L'essai de l'impédance électrochimique montre que la couche d'oxyde formé sur l'alliage est homogène, passivant, isolante, elle protège le métal de toute réaction d'oxydation, dans les deux solutions NaCl et de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

## Abstract:

In our approach we studied the electrochemical behavior of the ferritic stainless steels FeCrAl in two corrosive conditions NaCl 3% and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, after a dry oxidation with 1100° C.

The oxidation of alloy with 1100° C during 24 hours gives us stable an alumina oxide coating Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, we used the MEB to see the morphology of this protective coating.

The study of the electrochemical behaviour of alloy is carried out by test corrosion and impedance electrochemical, in two mediums NaCl 3% and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, these tests shows the resistance of alloy oxidized to corrosion in the two mediums compared to the rough state (not oxidized). The test of the electrochemical impedance shows that the oxide coating formed on alloy is homogeneous, passivity, insulating, it protects metal from any reaction of oxidation, in the two solutions NaCl and of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## ملخص:

في عملنا هذا قمنا بدراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للاكسدة FeCrAl في وسطين مختلفين 3% NaCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, بعد أكسدته حراريا تحت درجة 1100م.

الأكسدة الحرارية 1100م لمدة 24 ساعة أعطتنا طبقة من أكسيد الألومين Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> المستقر, و قد اسعملنا المجهر الالكتروني MEB لاطهار الطبقة المقاومة.

التجارب الكهروكيميائية التي أجريناها في المحلولين 3% NaCl و H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> أثبتت مقاومة الفولاذ المقاوم للاكسدة المؤكسد حراريا للتآكل في المحلولين مقارنة بالفولاذ غير المؤكسد.

تجارب الممانعة الالكتروكيميائية أثبتت أن خصائص الطبقة المشكلة على الفولاذ المقاوم للاكسدة التجانس, السلبية, العازل, تحمي الفولاذ من الأكسدة الكهروكيميائية في المحلولين NaCl و H<sub>2</sub>SO.



## Liste des figures

Page

<b>Figure I.1</b> : Diagramme d'Ellingham de différents couples métal/oxyde .....	8
<b>Figure I.2</b> : Représentation schématique des divers processus d'oxydation à haute température des métaux et alliages.....	9
<b>Figure I.3</b> : Processus de formation d'une couche d'oxyde.....	10
<b>Figure I.4</b> : Les deux types d'oxydation.....	10
<b>Figure I.5</b> : Diverses cinétiques de corrosion.....	12
<b>Figure I.6</b> : Comportement parabolique de la prise de masse. FeCrAl oxydé à différents températures (1015, 1040, et 1065°C).....	14
<b>Figure I.7</b> : Images (MEB) de coupe de la couche d'oxyde d'alumine $Al_2O_3$ après l'oxydation d'alliage FeCrAl à 1200°C: (a) FeCrAlY, (b) FeCrAlYZr.....	15
<b>Figure I.8</b> : Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion.....	17
<b>Figure I.9</b> : Diagramme intensité-potentiel.....	17
<b>Figure I.10</b> : Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau"....	19
<b>Figure I.11</b> : Courbe de polarisation pour l'alliage de FeCrAl dans le bain de traitement.....	20
<b>Figure I.12</b> : Diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) du fer dans l'eau.....	21
<b>Figure I.13</b> : Mécanisme de dépassivation induite par des anions.....	23
<b>Figure I.14</b> : Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres.....	26
<b>Figure I.15</b> : Corrosion par piqûres, procédé autocatalytique.....	27
<b>Figure I.16</b> : Schéma illustratif du mécanisme de croissance d'une piqûre.....	28
<b>Figure I.17</b> : Représentation schématique de la piqûre de fer.....	28
<b>Figure I.18</b> : Influence des inclusions sur l'amorçage des piqûres.....	30
<b>Figure I.19</b> : a) Influence locale (flèches) des inclusions (MnS) sur la courbe intensité-potentiel en électrolyte acide.....	31
<b>Figure I.20</b> : Effet de la température sur le potentiel de piqûre $E_p$ de l'acier inoxydable austénitique 304 dans 0,1M NaCl avec différentes teneurs en soufre.....	32
<b>Figure I.21</b> : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire $P(E_0, I_0)$ .....	36
<b>Figure I.22</b> : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant.....	37
<b>Figure I.23</b> : Diagrammes de Bode.....	38
<b>Figure I.24</b> : Diagramme de Nyquist.....	39
<b>Figure I.25</b> : Circuit électrique équivalent de l'interface métal / électrolyte dans le cas d'un contrôle par le transfert de charge.....	40
<b>Figure I.26</b> : Schéma électrique d'une résistance R.....	40
<b>Figure I.27</b> : Schéma électrique d'un condensateur C.....	41

<b>Figure I.28</b> : Schéma électrique d'une induction L.....	41
<b>Figure II.1</b> : polisseuse mécanique.....	44
<b>Figure II.2</b> : représentation de cycle d'oxydation discontinue pour différents durés de maintien à 1100°C .....	44
<b>Figure II.3</b> : représentation de l'électrode de travail de notre matériau.....	46
<b>Figure II.4</b> : Les dispositifs expérimentaux pour tracer les courbes potentiodynamiques.....	46
<b>Figure II.5</b> : Conductivité de l'électrolyte en fonction de la concentration en : a) NaCl, b) Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	47
<b>Figure III.1</b> : la structure métallographique de l'acier inoxydable ferritique à l'état brute.....	50
<b>Figure III.2</b> : la structure métallographique de l'acier FeCr22Al5 oxydé .....	50
<b>Figure III.3</b> : Micrographie en coupe transversale du FeCr22Al5 oxydé à 1100°C.....	51
<b>Figure III.4</b> : Cinétique de prise de masse de l'alliage Fe22Cr4.5Al(Y) à 3, 5, 8 et 24 h à une température à 1100°C.....	52
<b>Figure III.5</b> : Cinétique de pris de masse de l'alliage Fe22Cr4.5Al(Y) à 1100°C.....	52
<b>Figure III.6</b> : Courbe d'équilibre de l'alliage Fe22Cr4.5AlY non traité dans la solution NaCl.....	55
<b>Figure III.7</b> : Courbe d'équilibre de l'alliage Fe22Cr4.5AlY non traité dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	55
<b>Figure III.8</b> : Courbe d'équilibre de l'alliage Fe22Cr4.5AlY subir un traitement thermique à 1100°C pendant 24h dans NaCl.....	56
<b>Figure III.9</b> : Courbe d'équilibre de l'alliage Fe22Cr4.5AlY subir un traitement thermique à 1100°C pendant 24h dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . .....	56
<b>Figure III.10</b> : Courbe potentiodynamique de l'alliage Fe22Cr4.5AlY à l'état brut dans une solution de NaCl 3,4% à température ambiante avec agitation. ....	58
<b>Figure III.11</b> : Courbe potentiodynamique de l'alliage Fe22Cr4.5AlY oxydé à 1100°C pendant 24h dans une solution de NaCl 3,4% à température ambiant et avec agitation.....	58
<b>Figure III.12</b> : Courbe potentiodynamique de l'alliage Fe22Cr4.5AlY à l'état brut dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2,2 à température ambiante avec agitation.....	59
<b>Figure III.13</b> : Courbe potentiodynamique de l'alliage Fe22Cr4.5AlY à l'état oxydé à 1100 °C dans une solution de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2,2 à température ambiante avec agitation.....	60
<b>Figure III.14</b> : images microscopique de l'alliage brut après un test de corrosion dans la solution NaCl 3,4% et avec agitation. ....	61
<b>Figure III.15</b> : La : images microscopique de l'alliage oxydé après un test de corrosion dans la solution NaCl 3,4% et avec agitation.....	61
<b>Figure III.16</b> : (a) et (b) images par MEB de l'alliage brut après un test de corrosion dans la solution NaCl 3,4% et avec agitation.....	61
<b>Figure III.17</b> : (a) : images microscopique de l'alliage brut après un test de corrosion dans la	

solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2,2 et avec agitation.....	62
<b>Figure III.18</b> : (a) : images microscopique de l'alliage oxydé après un test de corrosion dans la solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pH=2,2 et avec agitation. ....	62
<b>Figure III.19</b> : Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage Fe <sub>22</sub> Cr <sub>4.5</sub> AlY brut dans une solution NaCl 3,4% à température ambiante et avec agitation .....	63
<b>Figure III.20</b> : Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage Fe <sub>22</sub> Cr <sub>4.5</sub> AlY oxydé dans une solution NaCl 3,4% à température ambiante et avec agitation .....	64
<b>Figure III.21</b> : Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage Fe <sub>22</sub> Cr <sub>4.5</sub> AlY brut dans une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à température ambiante et avec agitation .....	64
<b>Figure III.22</b> : Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage Fe <sub>22</sub> Cr <sub>4.5</sub> AlY oxydé dans une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à température ambiante et avec agitation.....	65
<b>Figure III.23</b> : Diagramme de Nyquist de l'alliage brut en contact avec une solution NaCl 3,4% après une immersion de 1h et 24h.....	67
<b>Figure III.24</b> : Diagramme de Nyquist de l'alliage oxydé en contact avec une solution NaCl 3,4% après une immersion de 1h et 24h. ....	68
<b>Figure III.25</b> : Diagramme de Bode de l'alliage oxydé en contact avec une solution NaCl 3,4% après une immersion de 24h. ....	68
<b>Figure III.26</b> : Diagramme de Nyquist de l'alliage brut en contact avec une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après une immersion de 1h et 24h. ....	69
<b>Figure III.27</b> : Diagramme de Nyquist de l'alliage oxydé en contact avec une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après une immersion de 1h et 24h. ....	69
<b>Figure III.28</b> : Diagramme de Bode de l'alliage oxydé en contact avec une solution H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> après une immersion de 24h. ....	70
<b>Figure III.29</b> : Diagramme de Bode de l'alliage.....	71
<b>Figure III.30</b> : Diagramme de Nyquist de l'alliage.....	72
<b>Figure III.31</b> : Circuit équivalent.....	72
<b>Figure III.32</b> : Cas de l'alliage brut dans NaCl 3%.....	72

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
<b>CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>4</b>
<b>I.1 Les aciers inoxydables ferritique.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.1 Généralité sur les aciers inoxydables ferritiques.....</b>	<b>5</b>
<b>I.1.2 Les éléments d'additions.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.1 Les éléments stabilisants (actifs) .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.2.2 Les réactifs .....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3 Domaines d'utilisation des alliages FeCrAl.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2. corrosion .....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.1. Définition.....</b>	<b>6</b>
<b>I.2.2. Corrosion sèche.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2.1. Définition.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2.2. Thermodynamique.....</b>	<b>7</b>
<b>I.2.2.3 Processus d'oxydation.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.2.3.1. La première étape.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2.2.3.2. La deuxième étape.....</b>	<b>10</b>
<b>I.2.2.4 Les lois cinétiques à haute température.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2.4.1 La loi de type linéaire.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2.4.2 La loi de type parabolique.....</b>	<b>11</b>
<b>I.2.2.5. Epaisseur de la couche d'oxyde .....</b>	<b>12</b>
<b>I.2.2.6. Oxydation des alliages FeCrAl.....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2.7. Cinétique d'oxydation des alliages FeCrAl.....</b>	<b>13</b>
<b>I.2.2.8. Dopage des alliages Fe-Cr-Al par Yttrium .....</b>	<b>14</b>
<b>I.2.3 Corrosion humide.....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.3.1. Définition .....</b>	<b>15</b>
<b>I.2.3.2. Différente forme de la corrosion humide.....</b>	<b>16</b>
<b>I.2.3.3. Corrosion localisée.....</b>	<b>17</b>
<b>I.2.3.4. Théorie de la passivité.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.3.5. Formation de la couche passive.....</b>	<b>18</b>
<b>I.2.3.6. Passivité des alliages Fer-Chrome.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.3.6.1. Les métaux passifs.....</b>	<b>19</b>
<b>I.2.3.6.2 Le film passif.....</b>	<b>20</b>
<b>I.2.3.6.2.a. Caractéristiques du film d'oxydes.....</b>	<b>20</b>

<b>I.2.3.6.2.b.</b> Conductivité du film d'oxydes.....	22
<b>I.2.3.7.</b> La dépassivation anodique.....	22
<b>I.2.3.7.1.</b> Comportement transpassif des métaux.....	22
<b>I.2.3.7.2.</b> Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif).....	23
<b>I.2.3.8.</b> Corrosion localisée par piqûres.....	24
<b>I.2.3.8.1.</b> Conditions de piqûration.....	25
<b>I.2.3.8.2.</b> Morphologies des piqûres.....	26
<b>I.2.3.8.3</b> Mécanisme de piqûration.....	26
<b>I.2.3.8.4.</b> Facteurs influençant la valeur du potentiel de piqûre.....	28
<b>I.2.3.9.</b> Germination et croissance des piqûres.....	33
<b>I.2.3.9.1.</b> Stabilisation d'un germe.....	33
<b>I.2.3.9.2.</b> Croissance des piqûres.....	35
<b>I.3.</b> Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	35
<b>I.3.1</b> Principe.....	35
<b>I.3.2.</b> Caractéristiques générales de l'impédance AC de l'interface métal/électrolyte.....	39
<b>I.3.3.</b> Impédances de composants électrochimiques.....	40
<b>CHAPITRE II. Matériau et techniques expérimentales</b>	
<b>II.1.</b> Matériau.....	43
<b>II.2.</b> Protocol de préparation des échantillons.....	43
<b>II.2.1.</b> L'essai d'oxydation.....	44
<b>II-2-2.</b> Courbe potentiodynamique.....	45
<b>II.2.2.1</b> Préparation des électrodes de travail.....	45
<b>II.2.2.2</b> Dispositif expérimental pour tracé les courbes potentiodynamique.....	46
<b>II.2.2.3</b> Condition des essais.....	47
<b>II-2-3.</b> Essai des impédances électrochimique.....	47
<b>II-3.</b> Méthodes d'analyse.....	48
<b>II.3.1</b> Microscopie optique et le microscope électronique à balayage (MEB) .....	48
<b>CHAPITRE III. Résultats et interprétation</b>	
<b>III -1</b> Essais d'oxydation.....	50
<b>III.1.1.</b> Observation microscopique.....	50
<b>III.1.2.</b> Cinétique d'oxydation et constante parabolique.....	51
<b>III.2.</b> Les courbes potentiodynamiques.....	54
<b>III.2.1.</b> Etude du Potentiel d'équilibre.....	54
<b>III.2.2</b> Courbe potentiodynamique $\log(i) = f(E)$ .....	57
<b>III.2.3.</b> Etude potentiodynamique cyclique.....	63

<b>III.3. Analyse par impédance électrochimique.....</b>	<b>66</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>73</b>
<b>Référence bibliographique.....</b>	<b>75</b>

# INTRODUCTION GENERALE

La corrosion est un phénomène universel, responsable de l'altération et de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. La plupart des matériaux ont une interaction plus ou moins prononcée avec un grand nombre de milieux ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques telles que la ductilité et la résistance ou encore son apparence ce qui entraîne des conséquences fâcheuses.

Deux principaux types de corrosion peuvent être distingués. Premièrement, la corrosion à température ambiante (et jusqu'à environ 400°C) où la diffusion dans le solide peut être considérée comme négligeable. Dans ce cas, soit la couche d'oxyde formée est adhérente et compacte et protège ainsi l'alliage du milieu agressif, soit la couche d'oxyde est poreuse et/ou non adhérente et la dégradation du matériau se poursuit au détriment de ce dernier. Le deuxième type de corrosion est la corrosion dite « sèche » à haute température (i.e. plus de 500°C) où la diffusion dans les solides sera thermodynamiquement activée et où même la dégradation d'une couche protectrice pourra être observée.

Parmi les nombreuses applications des aciers inoxydables ferritiques sous forme de tôle on trouve la construction d'échappement de véhicules automobiles. Pour ce type d'application, la corrosion localisée est le mode majeur de dégradation.

Les aciers inoxydables ferritiques présentent des caractéristiques intéressantes vis à vis des mécanismes de dissolution anodique, par suite de leur aptitude à la réalisation de l'état passif dans certaines conditions d'environnement, notamment l'acide sulfurique. L'électrolyte dans ce cas est un fort oxydant et le métal acquiert un état passif pour lequel le transfert d'ions métalliques dans l'électrolyte est inhibé par un film protecteur. Ce comportement diminue considérablement la vitesse de corrosion.

Les films passifs qui se forment naturellement à la surface des aciers inoxydables sont souvent susceptibles à une rupture localisée résultant d'une dissolution accélérée du métal sous-jacent, entraînant ainsi une corrosion localisée. Il est bien connu que la corrosion par piqûres dépend sensiblement de la concentration en ions chlorures. L'effet de ces derniers sur la susceptibilité à la corrosion par piqûres a été étudié par plusieurs chercheurs.

Nous sommes intéressés à l'étude de l'acier inoxydable ferritique de type Fe<sub>23</sub>Cr<sub>5</sub>AlY, l'oxydation sèche à haute température et la corrosion en milieu aqueux.



Ce mémoire s'articule sur trois chapitres ; Le premier sera consacré à des rappels théoriques sur les principales familles des aciers à inoxydables et sur la corrosion et ses mécanismes.

Le troisième chapitre sera consacré à la présentation du matériau d'étude, à la description des traitements appliqués et aux procédures expérimentales utilisées pour les caractérisations. Les caractérisations détaillées des phases en termes de composition chimique, phases formées et microstructures ont été effectuées principalement par microscopie (OM) et (MEB). Les propriétés de résistance à la corrosion sont évaluées respectivement par des tests potentiodynamiques et statiques et des tests d'impédance électrochimiques.

Enfin, dans un troisième chapitre, on présente tous les résultats et les discussions sur les investigations entreprises et relatives aux essais préconisés.

Les principaux résultats seront portés dans une conclusion générale.

## **Chapitre I :**

# **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. Les aciers inoxydables ferritiques

### I.1.1 Généralité sur les aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques sont des alliages Fer-Chrome ou Fer-Chrome-Molybdène dont la teneur en chrome varie de 10,5 à 28 % et dont la teneur en carbone n'excède pas 0,08 %. Ces aciers ne contiennent en général pas de nickel. Ils sont paramagnétiques.

- D'autres éléments d'addition, tels que Ti, Nb ou Zr, peuvent être introduits en vue d'améliorer certaines propriétés telles que la soudabilité, la résistance à la corrosion ou l'aptitude au formage à froid.
- Les aciers ferritiques à teneur élevée en chrome (>20 %) sont essentiellement utilisés pour leur résistance à la corrosion remarquable (super-ferritiques) et à l'oxydation à chaud.
- Certaines nuances alliées au molybdène (Mo) et/ou au titane (Ti) possèdent une résistance à la corrosion comparable à celle des aciers standards austénitiques.
- Ces aciers ne prennent pas la trempe et sont utilisés à l'état recuit. Ils sont très sensibles au grossissement de grain à haute température mais peuvent cependant être employés jusqu'à 800 °C environ en atmosphère oxydante.
- Leur fragilité à basse température les destine peu aux utilisations cryogéniques.

En effet ; Les aciers inoxydables ferritiques possèdent, une meilleure résistance à la corrosion que les aciers martensitiques, sans être aussi efficaces que les aciers austénitiques. Ils sont généralement utilisés pour la garniture des moteurs automobiles et celle des appareils électroménagers.

Les aciers inoxydables ferritiques présentent aussi, un module d'élasticité élevé, ce qui leur donne une très bonne rigidité (environ trois fois celle de l'aluminium), et une bonne stabilité. Son coefficient de dilatation est environ la moitié de celui de l'aluminium, ce qui en fait un excellent choix dans les environnements de laboratoire typiques, où les variations de températures sont uniformes [1].

Les alliages Fe-Cr-Al ont été développés à partir des aciers inoxydables ferritiques pour des applications à plus haute température [2].

Ces alliages Fe-Cr-Al peuvent en effet être utilisés jusqu'à 1300°C alors que la température d'utilisation d'autres aciers inoxydables ne dépasse pas 900°C en raison d'une trop forte oxydation. Les teneurs les plus courantes en chrome et aluminium des alliages Fe-Cr-Al sont respectivement 20 et 5 % en masse.

**I.1.2 Les éléments d'additions** La présence de plusieurs éléments dans la composition d'un acier au carbone peut modifier de façon très importante l'étendue des solutions solides et entraîner par exemple la formation de nouveaux carbures de Fer  $Fe_3C$ .

**I.1.2.1 Les éléments stabilisants (actifs) :** Pour garantir une structure ferritique aux hautes températures, on rajoute des éléments d'alliage dits « stabilisants » (Ti, Nb, Zr) qui ont la propriété de piéger le carbone et l'azote, éléments hautement austénitnants. En outre, chaque élément d'addition peut améliorer de façon spécifique d'autres propriétés d'emploi, telle que l'emboutissage, la résistance à la corrosion par piqûres, et la tenue à chaud etc...

Les éléments stabilisants présentent également une forte affinité chimique pour d'autres éléments tels l'oxygène ou le soufre. Ceci peut expliquer le rôle qu'ils peuvent jouer comme éléments actifs [3].

**I.1.2.2 Les réactifs :** les éléments réactifs (terres rares, Y, Hf) sont généralement ajoutés aux nuances ferritiques pour améliorer la résistance à l'oxydation cyclique. Les températures maximales d'emploi varient en fonction de l'épaisseur ou du diamètre du matériau.

### **I.1.3 Domaines d'utilisation des alliages Fe-Cr-Al :**

Les principales utilisations de ces alliages Fe-Cr-Al sont :

- Les supports métalliques de catalyseur dans l'échappement automobile,
- Les résistances électriques ou les systèmes de chauffage par combustion (brûleurs).

Les éléments chauffants en Fe-Cr-Al sont utilisés (dans des atmosphères oxydantes) pour des applications entre 800 et 1300°C.

## **I.2. Corrosion**

### **I.2.1. Définition**

La corrosion désigne l'ensemble des phénomènes par lesquels un métal ou un alliage métallique tend à s'oxyder sous l'influence de réactifs gazeux ou en solution.

Par ailleurs ; la corrosion peut être également définie comme étant un processus de dégradation des propriétés d'usage que peut subir un métal ou un alliage, sous l'effet des actions chimiques, électrochimiques ou biologiques [4].

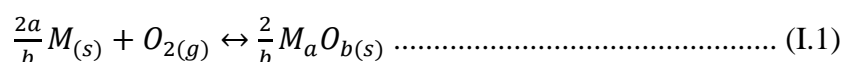
D'autre part, la corrosion se développe selon deux processus ; la corrosion sèche et la corrosion humide.

## I.2.2. Corrosion sèche

### I.2.2.1. Définition

La corrosion est sèche lorsque les agents oxydants ne sont pas en solution; C'est-à-dire la corrosion en l'absence totale de l'eau, en générale elle se fait à température élevée. Dans ce processus de la corrosion, l'oxydation mène à la formation de produits de réaction solides ou gazeux. Bien souvent, une couche d'oxyde est formée sur le substrat d'origine. Ce phénomène peut avoir un caractère protecteur, ou au contraire destructeur, selon la nature des éléments formés, les conditions de formation ou encore les conditions d'utilisation du matériau [5].

La réaction de formation de l'oxyde repose sur la réaction (I.1) [6, 7] :



avec  $M$  : atome métallique,

$MaOb$  : oxyde correspondant,

$a$  et  $b$  sont des nombres naturels,

### I.2.2.2. Thermodynamique

L'enthalpie libre de la réaction (I.1) permet de déterminer la stabilité thermodynamique de l'oxyde est donnée par l'équation (I.2) :

$$G_r = \Delta G^\circ_r + RT \ln \frac{a_{M_a O_b}^{2/b}}{a_M^{2a/b} p_{O_2}} \dots\dots\dots (I.2)$$

avec :  $G_r$  : enthalpie libre en  $J.mol^{-1}$

$\Delta G^\circ_r$  : variation d'enthalpie libre standard de réaction en  $J.mol^{-1}$

$R$  : constante des gaz parfaits :  $8,31 J.mol^{-1}.K^{-1}$

$a_{MaOb}$  : activité de l'oxyde

$a_M$  : activité du métal

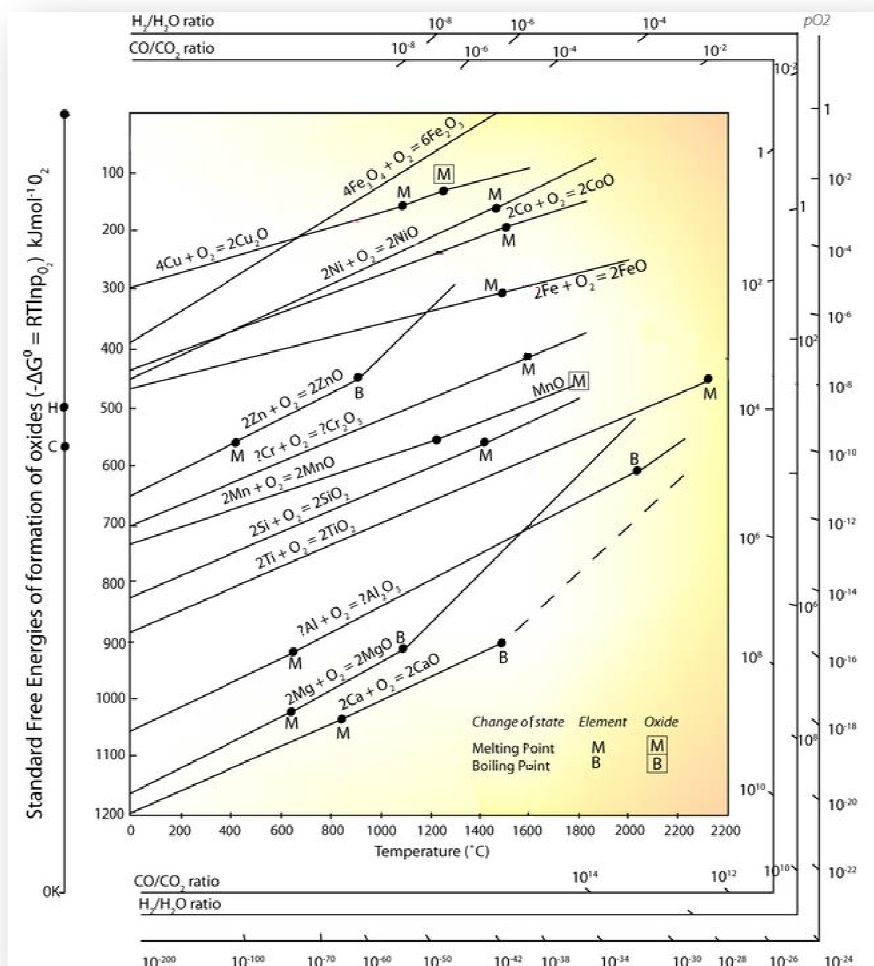
Si l'oxyde ne présente pas d'écart à la stœchiométrie et si le métal et l'oxyde ne sont pas miscibles, alors les activités valent  $a_{MaOb} = a_M = 1$ . Ainsi, à l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire lorsque  $G_r = 0$ , il vient :

$$\Delta G^\circ_r = RT \ln p_{O_2} \dots\dots\dots (I.3)$$

Et par suite :

$$p_{O_2} = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ_r}{RT}\right) \dots\dots\dots (I.4)$$

L'Equation I.4 permet de tracer, en fonction de la température, la valeur de pression partielle en oxygène minimale pour laquelle l'oxyde  $M_aO_b$  est stable ; c'est le diagramme d'Ellingham (Fig.I.1). A partir de ce diagramme, il est possible de prédire que les oxydes de chrome et d'aluminium sont plus stables que ceux de fer ou de nickel par exemple.



**Figure I.1** : Diagramme d'Ellingham de différents couples métal/oxyde [8].

En raison de la pression partielle en oxygène d'équilibre très basse de l'oxyde de chrome et de l'oxyde d'aluminium, les alliages métalliques chromino-formeurs (qui génèrent principalement une couche de chromine  $Cr_2O_3$ ) et les alliages alumino-formeurs (qui forment principalement une couche d'alumine  $Al_2O_3$ ) sont ceux qui résistent le mieux à l'oxydation à haute température en générant des couches d'oxyde compactes et protectrices à leur surface. La formation d'une couche continue de silice  $SiO_2$  permet également de donner des effets bénéfiques sur la corrosion haute température [8].

La figure I.2 représente les divers processus susceptibles d'intervenir lors de l'oxydation des métaux et alliages. La combinaison des processus de transport de matière, des processus interfaciaux et éventuellement de processus complémentaires tels que la formation d'oxydes volatils, l'oxydation interne ou intergranulaire conduit à une grande diversité de situations [9].

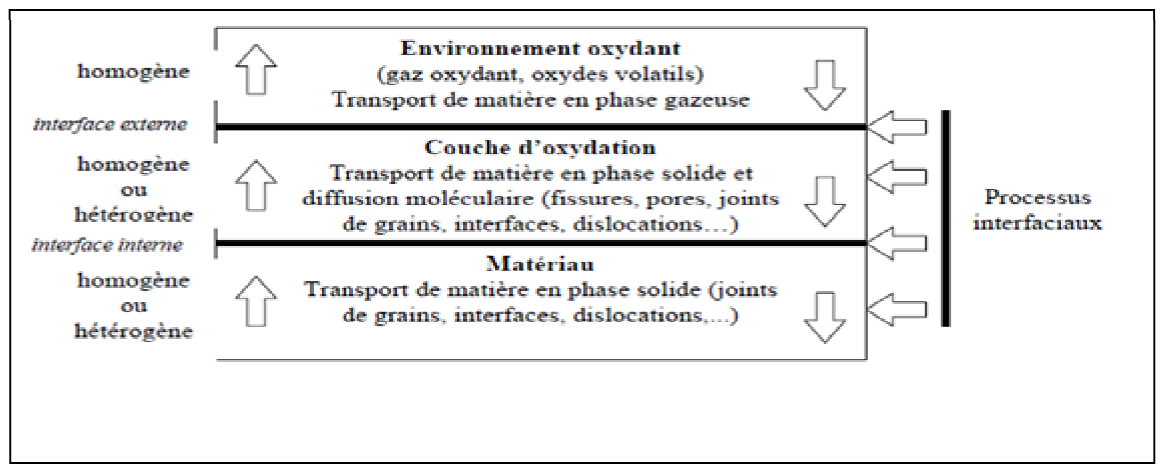


Figure I.2: Représentation schématique des divers processus d'oxydation à haute température des métaux et alliages [9].

### I.2.2.3. Processus d'oxydation

Le développement d'une couche d'oxyde est un mécanisme complexe qui se compose de deux étapes [9] :

#### I.2.2.3.1. La première étape :

La formation en surface du métal d'un film d'oxyde continu, cette étape de formation du film peut être elle-même divisée en quatre étapes (figure I.3) :

- la formation d'un film primaire d'oxyde par adsorption chimique de l'oxygène de l'air à la surface du matériau par dissociation et ionisation du gaz puis des valences de surface (figure I.3(a))
- la formation de germes épitaxiaux en des points préférentiels de la surface : précipités, émergence des dislocations et les joints de grains (figure I.3(b)),
- la croissance latérale et verticale des germes (figure I.3(c)),
- menant à la formation d'une couche d'oxyde continue (figure I.3 (d)).

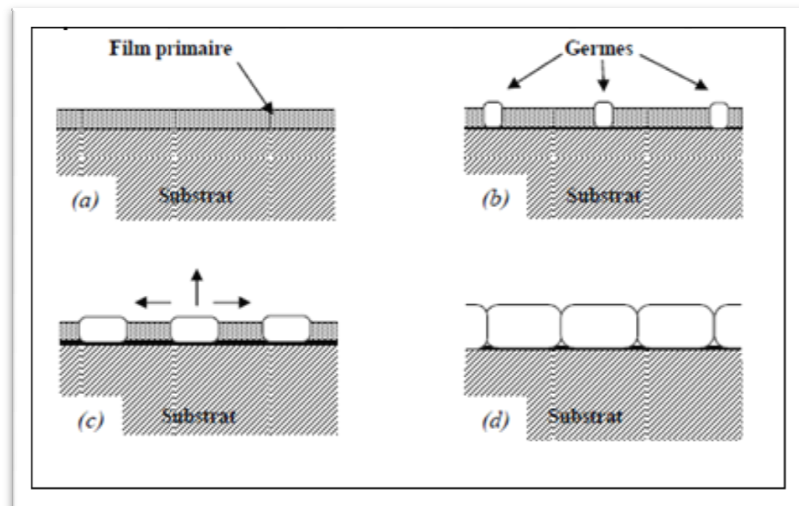


Figure I.3: Processus de formation d'une couche d'oxyde [9]

### I.2.2.3.2. La deuxième étape :

Epaississement du filme d'oxyde ; Une fois la couche d'oxyde formée, sa croissance dépend fortement des processus interfaciaux, de la nature des oxydes en présence, du substrat métallique et de l'environnement [9]. Deux situations sont possibles (*fig.I.4*) :

- **L'oxydation anionique** : l'oxygène adsorbé sur l'oxyde se dissocie, passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface métal/oxyde, et se combine à cette interface avec les atomes du métal. La création d'oxyde se fait donc à l'interface métal/oxyde,
- **L'oxydation cationique** : le métal à l'interface métal/oxyde passe en solution dans l'oxyde, diffuse vers l'interface oxyde/gaz, et se combine à cette interface avec l'oxygène adsorbé. La création d'oxyde se fait donc à l'interface oxyde/gaz.

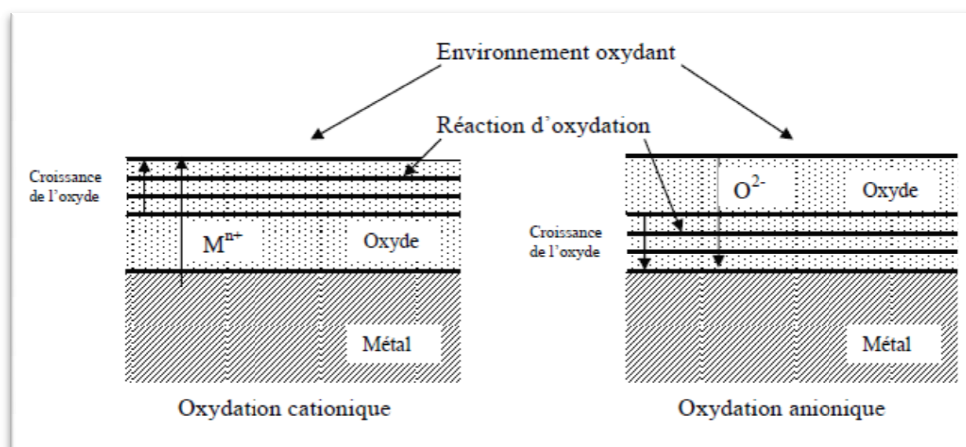


Figure I.4 : Les deux types d'oxydation [9]



### I.2.2.4. Les lois cinétiques à haute température

L'étude des cinétiques d'oxydation est fondamentale car elle permet de suivre l'évolution de la vitesse de corrosion d'un métal ou d'un alliage en fonction du temps [10]. Les deux principales lois cinétiques sont : de types linéaire et parabolique ; elles décrivent deux cas limites qui sont :

#### I.2.2.4.1 La loi de type linéaire :

Elle décrit la croissance d'une couche d'oxyde poreuse, caractérisée par un régime linéaire, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état gazeux [5]. La réaction chimique d'oxydation produite à l'une des interfaces (gaz/oxyde et/ou métal/oxyde) en est l'étape limitative. La relation entre la prise de masse de l'échantillon et le temps d'exposition est :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = k_l \times t \dots\dots\dots (I.5)$$

avec  $\Delta m$  : Prise de masse de l'échantillon en g

$S$  : Surface de l'échantillon en  $\text{cm}^2$

$t$  : Temps d'exposition en s

$k_l$  : constante de vitesse linéaire en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$

#### I.2.2.4.2. La loi de type parabolique

Elle décrit La croissance d'une couche d'oxyde dense, caractérisée par un régime *parabolique*, pour laquelle le transport des espèces est assuré par la diffusion à l'état solide. Ce régime correspond à une bonne protection vis-à-vis de l'oxydation. Dans ce cas, la diffusion des espèces au sein d'une couche d'oxyde est l'étape limitative de la réaction de corrosion [5].

La relation entre la prise de masse et le temps d'exposition devient alors :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = k_p \times t \dots\dots\dots (I.6)$$

avec  $k_p$  : constante de vitesse parabolique en  $\text{g}^2.\text{cm}^{-4}.\text{s}^{-1}$ .

En pratique, comme l'a proposé Pierragi [11], la constante de vitesse parabolique  $k_p$  définie ci-dessus est déterminée à partir de la relation (I.7) :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right) = f(\sqrt{t}) \dots\dots\dots (I.7)$$

Dont la représentation est linéaire. Cependant, la courbe ainsi transformée n'est pas toujours complètement linéaire ; la vitesse d'oxydation correspond alors à une combinaison de lois cinétiques simples du type loi complète [12] :

$$t = cont + \left(\frac{1}{k_l}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{s}\right) + \left(\frac{1}{k_p}\right) \times \left(\frac{\Delta m}{s}\right)^2 \dots\dots\dots (I.8)$$

C'est le cas lorsque l'oxydation se produit selon deux mécanismes simultanés :

- une réaction chimique, décrite par le terme linéaire  $\left(\frac{1}{k_l}\right)$ , à l'une des interfaces (gaz/oxyde et/ou métal/oxyde).
- un phénomène de diffusion, décrit par le terme parabolique  $\left(\frac{1}{k_p}\right)$ .

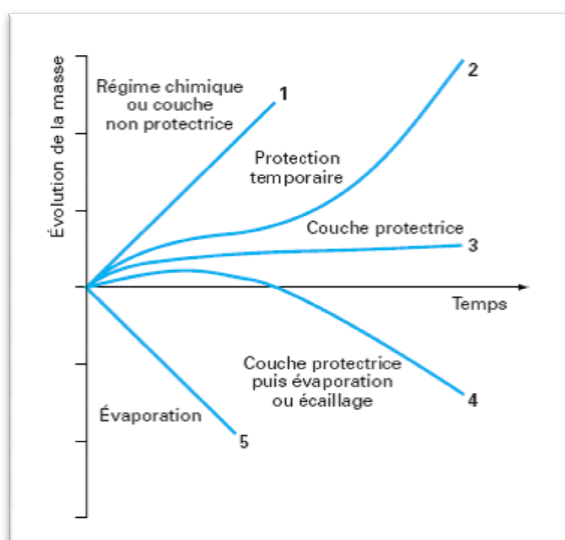


Figure I.5 : Diverses cinétiques de corrosion [5]

Dans certains cas, l'un des mécanismes prédomine durant les premiers instants de l'oxydation, l'autre devenant l'étape limitative lorsque la durée d'oxydation devient plus longue; dans d'autres cas, c'est la nature et/ou la morphologie de la couche d'oxyde qui évolue en cours d'oxydation.

A titre d'exemple, il est fréquent d'observer une loi linéaire suivie d'une loi parabolique ou une loi parabolique suivie d'une loi linéaire. Sous certaines conditions, la couche d'oxyde peut être victime d'évaporation (ou de fusion) se caractérisant alors par une perte de masse de l'échantillon (fig I.5) [8].

**I.2.2.5. Epaisseur de la couche d'oxyde**

L'épaisseur de la couche d'oxyde formée sur l'échantillon lors de l'oxydation est reliée au constant parabolique de croissance  $K_c$  par l'expression (I.9) suivante :

$$e_{ox} = (K_c \cdot t)^{1/2} \dots\dots\dots (I.9)$$

Où  $K_c$  est le constant parabolique de vitesse de croissance de couche exprimée en  $cm^2 \cdot S^{-1}$ .

Cette constante  $K_c$  est reliée, dans le cas de l'alumine, à  $K_p$  par la relation :

$$K_c = \left( \frac{M_{Al_2O_3}}{3 \cdot M_o \cdot \rho_{Al_2O_3}} \right)^2 \cdot K_p \dots\dots\dots (I.10)$$

Avec :  $M_{Al_2O_3}$  : la masse molaire de l'alumine ( $102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$M_o$  : la masse molaire de l'atome d'oxygène ( $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\rho_{Al_2O_3}$  : la masse volumique de l'alumine  $\alpha$  égale à  $3.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , l'alumine  $\alpha$  étant ici considérée comme compacte.

### I.2.2.6. Oxydation des alliages Fe-Cr-Al :

Des recherches sur l'oxydation des alliages Fe-Cr-Al dans l'intervalle de températures de  $800^\circ\text{C}$  à  $1000^\circ\text{C}$ , à montrées que l'augmentation ou la diminution de la prise de masse est fonction de la teneur en chrome et aluminium dans l'alliage. Pour des teneurs en aluminium allant jusqu'à 2%, il y a formation d'une couche par démixtion des oxydes  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  avec une fine précipitation de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour des teneurs égales où supérieures à 4%, on a formation uniquement de la couche d'oxyde  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [3].

La teneur du chrome dans l'alliage doit se situer dans une valeur inférieure à 20%, et celle de l'aluminium jusqu'à 5%, pour avoir un bon comportement de la couche d'oxyde.

Une teneur en aluminium trop élevée conduit à la fragilisation de l'alliage. En dessous de 1% d'aluminium par contre, la résistance à l'oxydation de l'alliage baisse [3].

### I.2.2.7. Cinétique d'oxydation des alliages Fe-Cr-Al

L'étude cinétique des croissances de films protecteurs développés par oxydation est un paramètre essentiel de l'étude du comportement d'alliages soumis à la corrosion à haute température. Cette étude permet de lier son comportement en fonction de différents paramètres tels que la température, la durée d'oxydation, l'atmosphère oxydante, le mode d'élaboration ou encore la géométrie et la nature de substrat. Ces paramètres ont une très forte influence sur la croissance, la morphologie ou encore l'adhérence des couches formées par oxydation à haute température. Par l'étude de la prise de masse in-situ d'un échantillon, due à l'apport des atomes d'oxygène consommés lors de l'oxydation, il est possible d'obtenir des informations essentielles non seulement sur la nature des couches d'oxyde formées (épaisseur, morphologie, porosité,...) mais aussi sur la durée de vie des matériaux étudiés.

La figure I.6 représente la cinétique de la variation de prise de masse en fonction du temps d'un alliage Fe-Cr-Al [13].

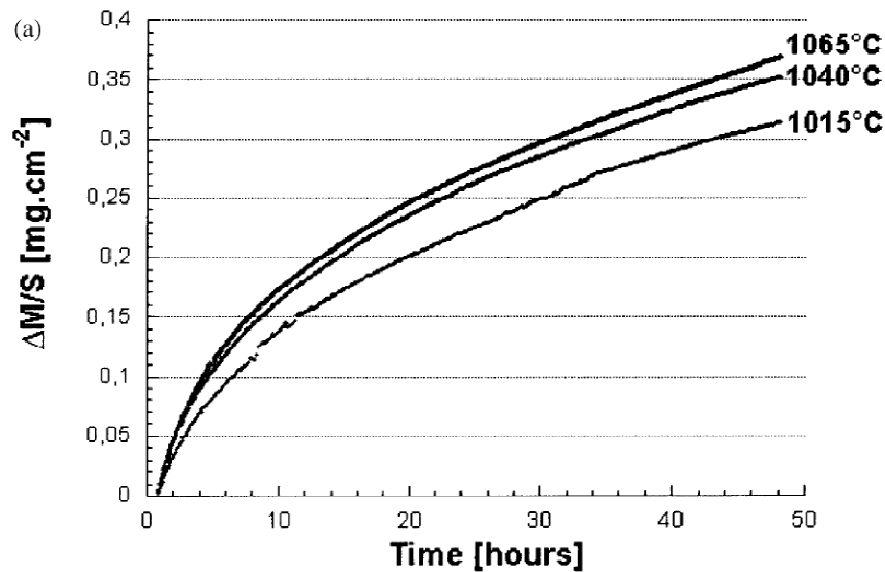


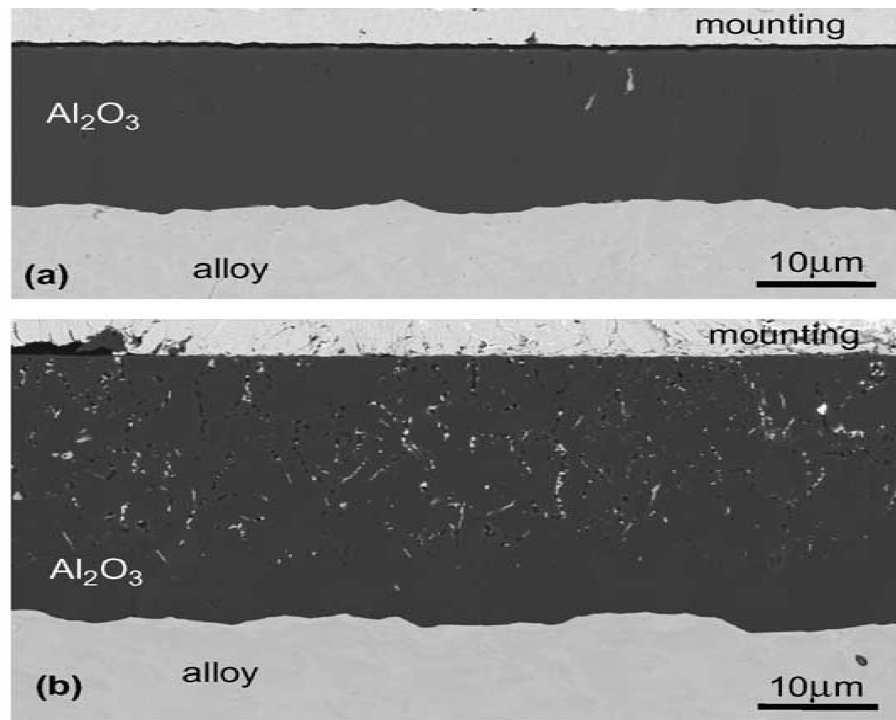
Figure I.6. Comportement parabolique de la prise de masse. Fe-Cr-Al oxydé à différentes températures (1015, 1040, et 1065°C) [13].

#### I.2.2.8. Dopage des alliages Fe-Cr-Al par Yttrium :

Jusqu'à ce jour peu d'études se sont focalisées sur le phénomène de formation d'alumines de transition et en particulier la transformation de celles-ci en alumine  $\alpha$  au cours du temps pour les alliages Fe-Cr-Al dopés par yttrium.

La croissance d'une couche d'alumine sur un alliage dépend étroitement des phénomènes de diffusion de l'oxygène et / ou de l'aluminium dans le film, qui peut être dopé pas les éléments présents dans l'alliage [3].

La croissance des couches d'alumine pendant l'oxydation à hautes températures des alliages résistes à l'oxydation de la base de fer, a été intensivement étudiés et rapportés dans diverses publications. Il est bien établi que des petites additions des éléments réactifs, tels que le yttrium, provoquent les changements substantiels de la morphologie d'alumine et améliorer sa résistance de délitescence.



**Figure I.7** : images (MEB) de coupe de la couche d'oxyde d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  après l'oxydation d'alliage Fe-Cr-Al à  $1200^\circ\text{C}$ : (a) Fe-Cr-AlY, (b) Fe-Cr-AlYZr

L'adhérence supérieure des couches d'alumine sur les alliages contenant yttrium est maintenant généralement attribuée à l'interaction de soufre-yttrium qui empêche la ségrégation de soufre à l'interface d'alliage de la couche.

Un autre effet du yttrium, et probablement d'autres éléments réactifs, est une modification apparente des procédés de transport dans les couches croissantes.

### I.2.3. Corrosion humide

#### I.2.3.1. Définition :

La corrosion humide, par définition, est la combinaison d'une action chimique et d'une action électrique, ça signifie que la corrosion humide se produit toujours dans une atmosphère "hostile conductrice d'électricité".

D'autre part ; les matériaux métalliques et plus particulièrement les aciers inoxydables constituent des matériaux de base à la construction de nombreuses structures. Ils sont fortement exposés à la corrosion notamment la corrosion humide qu'ils soient au contact d'atmosphères humides, immergés en eau douce ou saline, implantés dans les sols ou en présence de solutions plus ou moins agressives [14].

### I.2.3.2. Différente forme de la corrosion humide

Les formes de la corrosion humide dépendant de la nature du matériau et des caractéristiques de l'environnement ont ainsi pu être identifiées et répertoriées selon leurs principales manifestations visibles:

A- corrosion généralisée,

B- corrosions localisées :

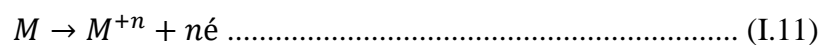
- Corrosion galvanique ou bimétallique;
- Corrosion par piqûres;
- Corrosion inter-granulaire;
- Corrosion sélective;
- Corrosion caverneuse;
- Corrosion bactérienne;

C- Corrosion liée à des effets mécaniques :

- Fissuration par corrosion sous contrainte ;
- Effets de l'érosion, de l'abrasion, de la cavitation ;
- Fatigue-corrosion ;

Bien que les formes de corrosion soient diverses, les mécanismes de base de la corrosion d'un matériau métallique en milieu aqueux sont au départ de nature électrochimique. Ils résultent d'un ensemble de réactions se produisant à l'interface métal/solution et mettant en jeu des électrons et des espèces chimiques. Les réactions électrochimiques simplifiées peuvent être décrites de la façon suivante :

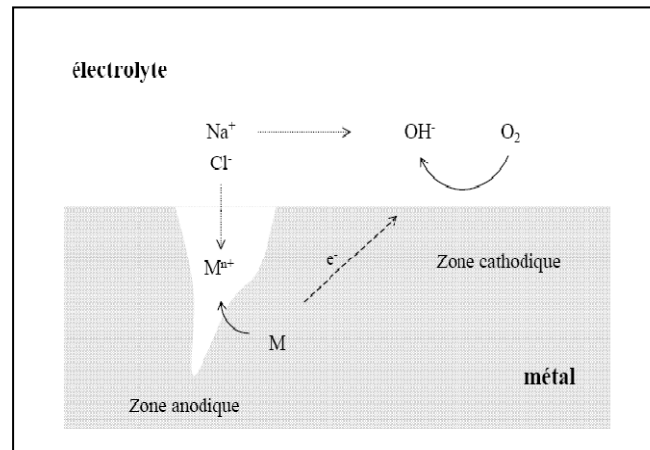
a- Réaction anodique de dissolution du métal  $M$  :



Réaction cathodique de réduction d'une espèce de l'électrolyte  $O$ :

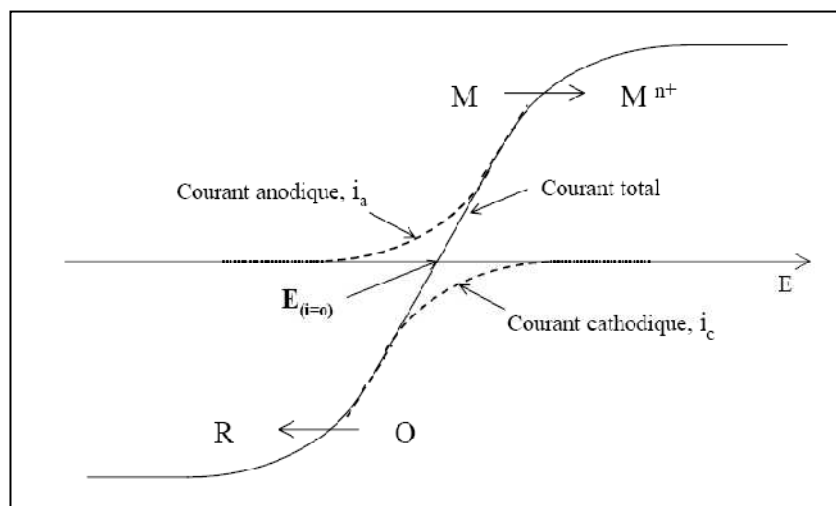


L'espèce susceptible de se réduire doit être présente en quantité suffisamment importante dans le milieu. La figure I.8 représente, de façon très simplifiée, les différents processus anodique et cathodique se produisant à la surface d'un métal lors de la corrosion [14].



**Figure I.8:** Représentation schématique d'un processus électrochimique de corrosion [14].

Les échanges de courant électrique à l'interface métal-électrolyte sont régis par une différence de potentiel. Pour un métal en équilibre avec une solution, le courant total est équivalent à zéro, c'est à dire que le courant cathodique,  $i_c$  et le courant anodique,  $i_a$  s'annulent ; le potentiel correspondant est dit potentiel à courant nul ou potentiel d'équilibre (Figure I.9). La désignation potentielle de corrosion ou potentiel d'abandon est couramment employée pour définir ce potentiel mixte [14].



**Figure I.9 :** Diagramme intensité-potentiel [14].

### I.2.3.3. Corrosion localisée

La corrosion localisée est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique. Clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique [15].

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la présence d'éléments d'alliages en solution solide, spécialement le chrome, le nickel et le molybdène. Ces aciers ont un domaine de passivité extrêmement large s'étendant à température ambiante depuis des pH inférieurs à 3 jusqu'aux milieux alcalins concentrés.

L'acidité et la présence de chlorures sont alors les deux paramètres fondamentaux, car ils déterminent le type de corrosion éventuelle, c'est-à-dire la nature du risque de corrosion. Le pouvoir oxydant et la température restent néanmoins deux paramètres très importants car ils déterminent quant à eux la gravité du risque encouru, et la réalisation ou le non réalisation de ce risque [16].

#### **I-2.3.4. Théorie de la passivité :**

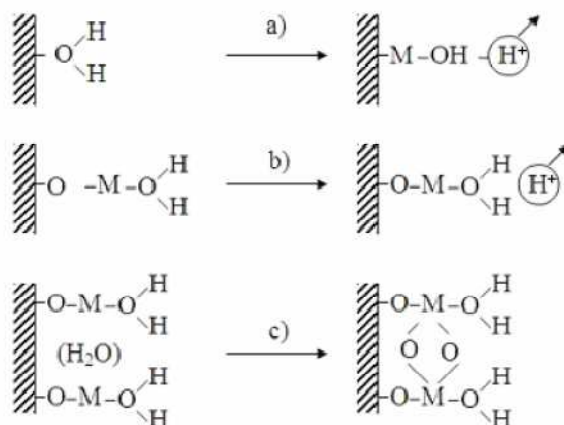
La passivation est un changement dans le comportement électrochimique du métal correspondant à un ennoblement, soit un comportement particulier à la corrosion. L'oxydation favorise la passivation, mais les ions halogènes détruisent l'état passif : la réaction d'activité la plus caractéristique est celle des ions de chlore sur le fer. L'état passif est caractérisé par l'existence d'une couche microscopique, peut être monoatomique, d'oxygène en surface [17].

#### **I-2.3.5. Formation de la couche passive**

La force motrice assurant la croissance et la stabilité de la couche passive est due à l'existence d'une différence de potentiel entre le métal et l'environnement, provoquant ainsi l'apparition d'un champ électrique élevé à l'interface. La couche se développerait à partir d'un film initial de molécules d'eau et aurait un caractère amorphe plus ou moins marqué.

Des cations provenant du substrat métallique diffuseraient à travers ce film sous l'influence de la différence de potentiel, et ce d'autant plus que leur affinité pour l'oxygène est important. La neutralité électrique serait assurée par l'éjection de protons vers l'extérieur, permettant de passer d'une structure d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles (fig.I.10). Les couches internes du film seraient présentes sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques et les couches externes sous forme d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes, conduisant ainsi à une structure d'oxyde hydraté peu organisé [18].





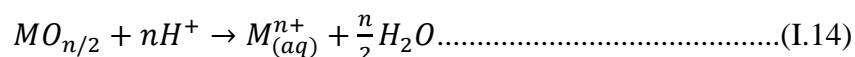
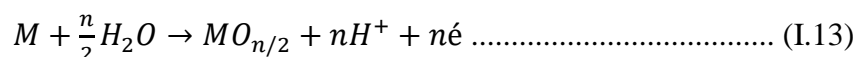
**Figure I.10:** Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau". a) dissolution d'un cation et déprotonation, b) répétition du processus et c) consolidation du film par "pontage" entre sites voisins [18].

### I.2.3.6. Passivité des alliages Fer-Chrome

#### I.2.3.6.1. Les métaux passifs

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde dite « film passif », lequel film sépare le métal de l'électrolyte et dont l'épaisseur atteint typiquement 2 à 3 nm. A contrario, les métaux actifs ont un contact direct avec la solution. Lors de la dissolution d'un métal passif (dissolution passive), les cations formés à l'interface métal-film passent à travers le film passif à l'interface film-électrolyte, où ils se dissolvent dans la solution sous forme hydratée.

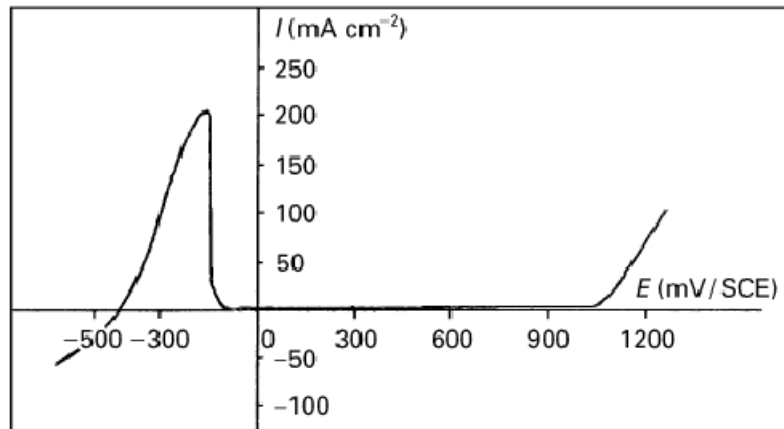
La dissolution passive qui correspond à un certain potentiel est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film.



La somme de (I.13) et (I.14) nous donne l'équation (I.15) suivante



Une polarisation anodique augmente la vitesse de dissolution active jusqu'au maximum du courant. Au delà, la densité de courant, tout comme la vitesse de corrosion, retombe et ne varie presque plus avec le potentiel. Au dessus d'un certain potentiel, le courant augmente à nouveau (fig.I.11).



**Figure I.11:** Courbe de polarisation pour l'alliage de Fe-Cr-Al dans le bain de traitement [19].

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

- le domaine actif,
- le domaine passif,
- le domaine transpassif.

#### I.2.3.6.2 Le film passif

Les aciers inoxydables ont la particularité de se recouvrir d'un film d'oxydes dit film passif protecteur leur conférant une bonne résistance à la corrosion. L'existence de ces formes oxydées superficielles peut être prévue par des diagrammes potentiel-pH de Pourbaix [19].

Cependant, la stabilité et les propriétés protectrices des films d'oxydes relèvent plutôt de facteurs structuraux et cinétiques. Les éléments d'alliage comme le chrome améliorent la stabilité des films passifs [20, 21].

La diffraction aux électrons a montré que les films passifs, formés sur les alliages fer-chrome (lesquels films contiennent généralement plus de chrome que l'alliage) sont amorphes. Leur croissance ne dépend donc pas de l'orientation des grains du substrat. En conséquence, de tels films sont plus homogènes que des films cristallins. Ils devraient donc mieux protéger le métal [20, 21].

##### I.2.3.6.2.a. Caractéristiques du film d'oxydes

Les films superficiels sont des oxydes dont la structure et la stœchiométrie dépendent à la fois du substrat métallique, des traitements de surface et des conditions de formation. D'une manière générale, ils sont composés de cations des métaux tels que le fer et le chrome, de

molécules d'eau, d'anions ( $O^{2-}$ ,  $OH^-$ ). D'autres anions provenant de l'électrolyte ( $Cl^-$ ,  $SO_4^{2-}$ , ...) peuvent également se retrouver en quantité faible dans le film passif.

L'épaisseur des couches d'oxyde est généralement comprise entre 1 et 10 nm selon les conditions de formation. Selon Jin et Atrens [22], l'épaisseur globale du film passif décroît lorsque la teneur en chrome dans l'alliage augmente alors que Boudin [23] ne remarque pas de variation importante de l'épaisseur du film sur des alliages Fe-x%Cr ( $5,4 \leq x \leq 31,5$ ). Il a été montré que l'épaisseur du film augmente avec le potentiel de polarisation [18].

La composition des films de surface après une polarisation cathodique en solution n'est pas très bien connue. Ce traitement est pourtant couramment employé pour "nettoyer" les surfaces. Les expériences de Ramasubramanian et al [24] notamment indiquent qu'un prétraitement cathodique permet aux oxydes formés pendant la manipulation de l'alliage (polissage, rinçage, transfert vers la cellule d'analyse...) de se réduire : ce sont essentiellement les oxydes de fer trivalent qui sont ainsi réduits, ces derniers subissant une réduction au potentiel de -0,6 V/ECS. La surface obtenue serait alors couverte d'un film d'oxydes de chrome trivalent non réductibles, alors que l'état du fer ainsi réduit n'est pas précisé. Il est cependant possible de consulter les diagrammes de Pourbaix pour prévoir thermodynamiquement l'état du fer (fig.I-12) [19], en fonction des conditions de pré-réduction.

Pour la plupart des métaux, ce diagramme permet de déterminer les conditions de corrosion, passivation et immunité et ainsi d'identifier les régions active, passive, et transpassive [20, 21].

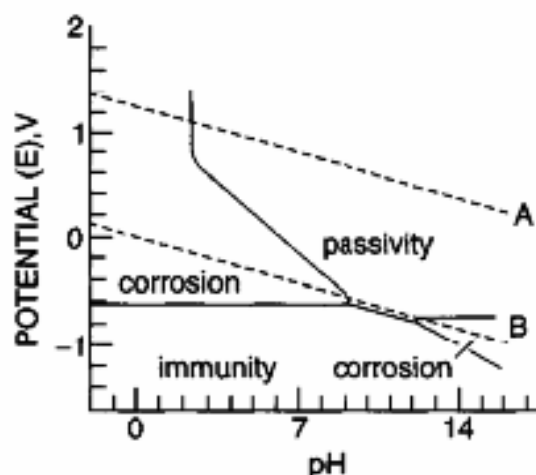
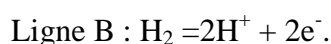
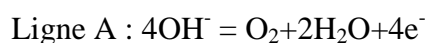


Figure I-12 : Diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) du fer dans l'eau [25].



### **I.2.3.6.2.b. Conductivité du film d'oxydes**

D'un point de vue électronique, la nature semi-conductrice du film passif est maintenant reconnue bien que la structure électronique exacte de ces films ne soit pas encore bien définie.

Les études des propriétés électriques des films passifs (mesures de capacité) montrent que ceux-ci ont des propriétés conductrices différentes : l'oxyde de chrome est un semi-conducteur p alors que l'oxyde de fer est un semi-conducteur n. La conduction électrique peut donc être assurée aussi bien par des "trous" que par des électrons [18].

La conductivité ionique du film est très faible car la partie interne, riche en oxyde de chrome, constitue une barrière à la diffusion. Selon Boudin [19], la vitesse de diffusion des cations métalliques, essentiellement le fer, à travers une couche riche en oxydes de chrome est d'autant plus importante que l'épaisseur du film d'oxydes est faible (teneur en chrome <15%) [18].

### **I.2.3.7 La dépassivation anodique**

#### **I.2.3.7.1. Comportement transpassif des métaux**

Au potentiel de transpassivation, les propriétés du film passif changent et la vitesse de dissolution augmente. Ce comportement, appelé dépassivation anodique, résulte d'une oxydation du film passif ou d'interactions spécifiques avec certains anions. Dans le cas du potentiel de piqûration, le métal se dissout par piqûres en présence de certains anions agressifs tels que les chlorures.

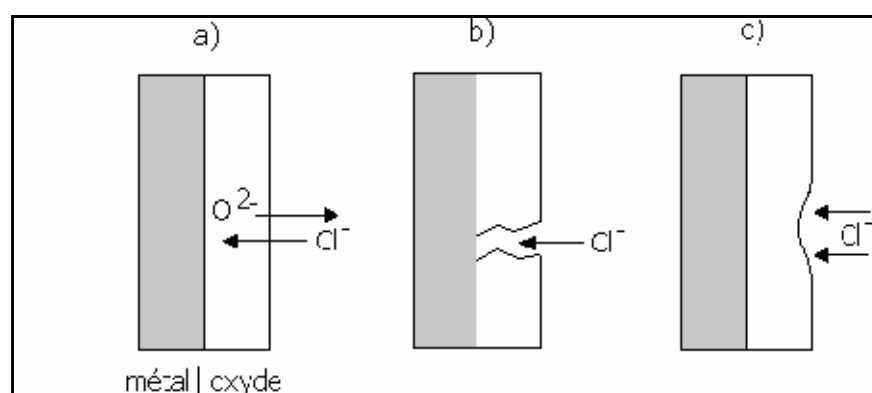
Dans un tel cas, les métaux perdent leur passivité au-dessus du potentiel de piqûre. Ce phénomène local est à l'origine de la corrosion par piqûres. Il conduit à la formation de cavités dans le métal, d'un diamètre atteignant généralement quelques dizaines de micromètres et d'une profondeur liée aux conditions d'essai. En dehors des piqûres la surface reste intacte.

La dépassivation locale provoquant la piqûration n'est pas liée à une oxydation du film, mais implique des interactions spécifiques entre certains anions de l'électrolyte et le film passif. Généralement, ce dernier est d'autant moins stable que la concentration en anions agressifs est élevée [20].

### I.2.3.7.2. Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif)

Le mécanisme de dépassivation anodique induite par des anions agressifs, responsable de l'amorçage de piqûres, reste malheureusement mal cerné. Généralement, plusieurs causes peuvent être à l'origine d'une perte locale de passivité d'un métal exposé à un milieu agressif. Voici trois mécanismes théoriques représentés schématiquement dans la figure I.13 et pouvant expliquer ce comportement :

- pénétration d'anions dans le film passif,
- dépassivation due aux défauts du film,
- dissolution du film stimulée par l'adsorption d'anions.



**Figure I.13** : Mécanisme de dépassivation induite par des anions. a) pénétration d'anions. b) défauts du film. c) adsorption d'anions [20].

#### a) Dépassivation par pénétration d'anions

Sous l'effet du champ électrique, les anions agressifs pénètrent dans le film passif en échangeant des positions du réseau cristallin avec les ions  $O^{2-}$ . D'une part, suite à cet échange, certaines propriétés du film sont modifiées : augmentation de sa conductivité et favorisation de sa dissolution, par exemple. D'autre part, les anions agressifs pénétrant plus facilement en certains lieux comme les défauts de structure (dislocations, micropores, etc.), profèrent à l'attaque son caractère local.

Cette explication est soutenue par deux arguments : premièrement, l'analyse de surface révèle la présence de chlorures dans les films formés sur des alliages fer-chrome en milieu chlorures. Et deuxièmement, suite à l'application d'un potentiel de piqûre constant, la dépassivation n'a lieu qu'après un certain temps (durée d'amorçage des piqûres) correspondant à la migration des anions agressifs dans le film de la surface extérieure vers l'interface film-métal (figure I.13a).

Certains auteurs ont supposé que la piqûre se produisait lorsque les ions  $\text{Cl}^-$  atteignaient l'interface métal-film passif par migration à travers le film. On en déduit le temps d'incubation nécessaire à la piqûration ; cette hypothèse est controversée car les temps d'incubation estimés ne sont pas toujours très réalistes [20].

#### **b) Dépassivation due aux défauts du film**

Certains auteurs attribuent la dépassivation anodique aux défauts préexistants dans le film, tels que les pores, formés lors de sa croissance. Ces défauts forment comme un couloir menant l'électrolyte directement à l'interface film-métal, ce qui entraîne une dissolution locale et rapide du métal (figure I.13-b). Ceci est justifié par le fait que les piqûres s'amorcent plus difficilement sur les métaux de grande pureté ayant un film passif qui contient très peu d'inclusions.

La vitesse de repassivation aux défauts, plutôt que le phénomène de dépassivation propre, détermine la stabilité du système. La présence d'anions agressifs supprimerait la reformation du film aux endroits où la surface métallique entre en contact avec l'électrolyte [26].

#### **c) Dépassivation par adsorption d'anions**

La dépassivation anodique résulte d'une dissolution accélérée du film passif suite à l'adsorption d'anions agressifs (figure I.13-c). Il y a là un phénomène dit « autocatalytique » : l'adsorption d'anions en un lieu accélère la dissolution et amincit donc le film, ainsi le champ électrique qui y règne augmente et accélère à son tour la dissolution. Vu la faible épaisseur du film passif, ce modèle diffère peu du premier qui considère l'échange de position entre les ions  $\text{O}^{2-}$  et  $\text{Cl}^-$ , sauf qu'ici l'échange se fait entre les ions  $\text{OH}^-$  et  $\text{Cl}^-$  [20].

### **I.2.3.8. Corrosion localisée par piqûres**

La corrosion par piqûres se produit sur une zone très restreinte de la surface de l'alliage métallique, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. On observe une rupture locale de la couche passive et si aucune autoréparation de cette rupture ne se produit ; la propagation d'une « piqûre » peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique [26].

La corrosion par piqûres se caractérise par un rapport très petit entre l'aire de la surface attaquée et celle de la surface non attaquée, et l'une des principales caractéristiques de ce type de corrosion est l'existence d'une valeur critique du potentiel alliage-solution qui correspond à la germination des piqûres [27].

La corrosion par piqûres est liée aux attaques très localisées d'hétérogénéité qui aboutissent à la détérioration de la couche passivante protégeant le matériau [28]. Ce processus de détérioration du matériau conduit généralement à un phénomène de corrosion généralisée.

Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion [29] en particulier, les nuances martensitiques. On dénombre trois grands processus responsables de la corrosion localisée :

a- La présence de carbures de chrome précipités dans la structure peut les sensibiliser. Ces nuances sont le siège de ségrégation au cours de la solidification qui conduit à la formation de carbures de types  $M_7C_3$  ou  $M_{23}C_6$ . La zone déchromée est plus sensible à la corrosion par piqûres [20].

b- La présence d'inclusions non métalliques en surface d'un acier inoxydable peut être le point d'amorçage de la corrosion par piqûres [30].

c- L'action spécifique de certains ions de la famille des halogénures : chlorures (Cl), bromures (Br), fluorures (F), ont un pouvoir dépassivant dans l'électrolyte au contact du métal [21].

#### **I.2.3.8.1. Conditions de piqûration :**

La corrosion par piqûres nécessite la présence d'anions agressifs ( $Cl^-$ ,  $B^-$ ,  $I^-$ ) et d'un oxydant. Le potentiel réversible de ce dernier doit toujours être supérieur au potentiel de corrosion, soit  $E_{corr} < E_{rév, oxyd}$ .

Ce type de corrosion est un phénomène particulier aux aciers inoxydables dans un milieu neutre ou faiblement acide en présence de chlorures.

La corrosion s'installe en un point (zone anodique), progresse en profondeur et devient rapide à l'intérieur de la cavité. De petites piqûres apparaissent alors à la surface tandis que la partie inattaquée (encore passive) reste intacte. En général, ces piqûres ont des dimensions très réduites allant de quelques micromètres à quelques millimètres et sont recouvertes de produits de corrosion ce qui les rend difficilement décelables.

Bien souvent, les trous de diamètres très variés renseignent peu sur leurs véritables dimensions. Suivant les conditions de corrosion, les piqûres peuvent prendre de quelques jours à plusieurs mois voire quelques années avant de se manifester [20].

### I.2.3.8.2. Morphologies des piqûres

Le nombre et la forme des piqûres varient suivant les conditions expérimentales et elles peuvent atteindre quelques micromètres à quelques millimètres. Mais ce qui apparaît de l'extérieur ne représente pas systématiquement toute l'ampleur de la corrosion. Parfois seules les coupes peuvent révéler leurs véritables dimensions (figure I-14). On trouve des piqûres profondes montrant une orientation cristalline ou occluses sous la surface. Et souvent, lors des essais potentiello-statiques, elles sont hémisphériques brillantes [20].

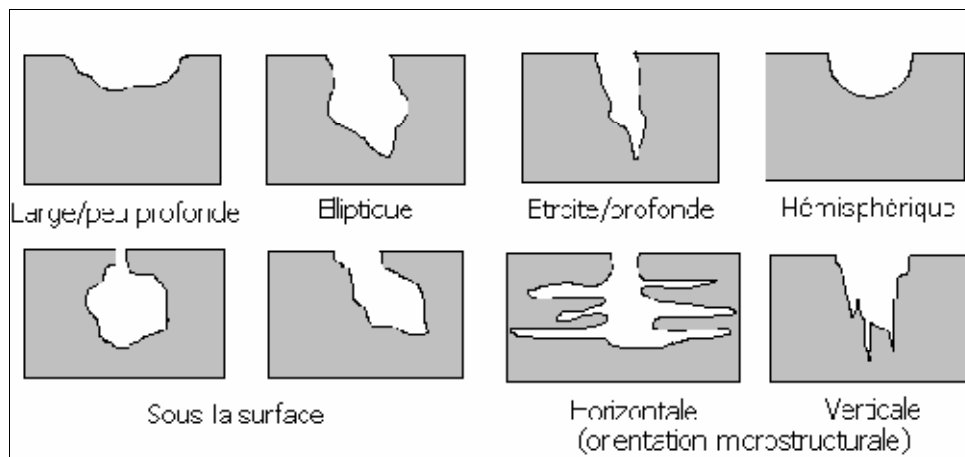


Figure. I-14 : Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres [20, 31].

### I.2.3.8.3 Mécanisme de piqûration :

Lors de la corrosion, il y a formation de pile de corrosion entre la surface extérieure (passive et cathodique) et l'intérieur de la piqûre (actif et anodique). Le rapport surfacique ( $S_a/S_c$ ) entre l'anode et la cathode étant très petit, la corrosion devient très rapide à l'intérieur de la piqûre. Ainsi les cavités formées s'approfondissent très vite.

On distingue deux principales étapes dans la corrosion par piqûres :

- 1- l'amorce
- 2- la propagation

Toute corrosion par électrolyte nécessite la formation d'une anode. Une pile se forme à cause des différences métallurgiques entre la surface du métal et le milieu et parfois dans le métal lui-même. Une fois les piqûres implantées, elles s'approfondissent suivant le procédé autocatalytique schématisé dans la figure I-15.



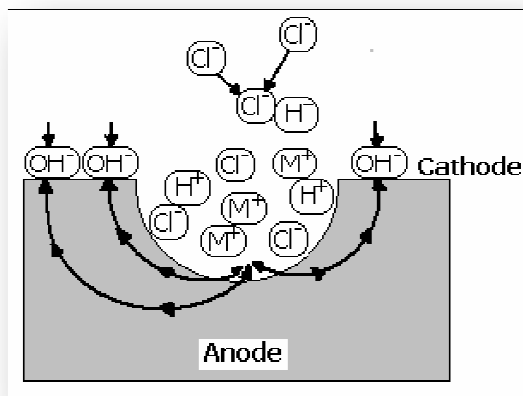


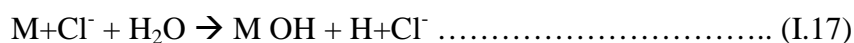
Figure I.15 : Corrosion par piqûres, procédé autocatalytique [32].

La propagation des piqûres implique la dissolution du métal et le maintien d'un degré d'acidité élevé au fond de la piqûre par hydrolyse des ions du métal dissous. Cette large définition de la propagation est acceptée, bien que tous ses aspects n'aient pas encore été complètement compris.

Le processus de propagation de la piqûre est illustré dans la figure I-15 pour la piqûration d'un acier inoxydable dans une solution de chlorure de sodium neutre et aérée. La réaction de dissolution anodique du métal au fond de la piqûre,  $M \rightarrow M^{n+} + ne$ , est équilibrée par la réaction cathodique à la surface adjacente :



La réduction de l'oxygène se poursuit tandis qu'à l'intérieur de la piqûre, les ions positifs produits par la dissolution rapide du métal et qui sont en excès sont neutralisés par les ions chlore. La concentration élevée en  $M^+$  à l'intérieur de la piqûre résulte de la migration des ions chlore  $Cl^-$  pour maintenir la neutralité. L'oxydation s'accélère suite à l'hydrolyse des ions chlore en hydroxyde et en un acide libre. L'intérieur de la piqûre étant concentré, la dissolution de l'oxygène n'y est pas permise.



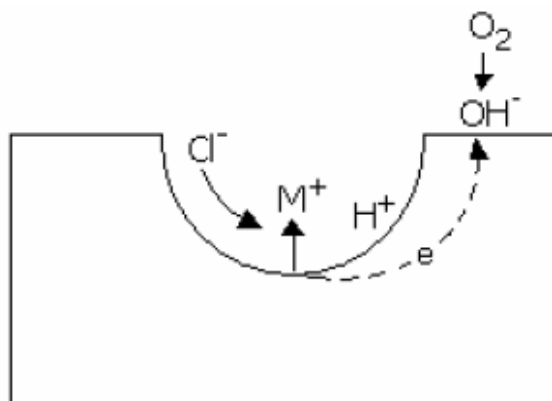
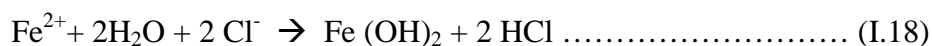


Figure I.16 : Schéma illustratif du mécanisme de croissance d'une piqûre [32].

Lors de la dissolution du fer, les ions positifs ( $Fe^{2+}$ ) produits par la corrosion attirent les ions négatifs ( $Cl^-$ ) au voisinage de la piqûre.



Cette réaction diminue le pH au voisinage de la piqûre ce qui maintient la forte acidité à l'intérieur favorisant ainsi sa nature autocatalytique (fig.I.17) [20,31].

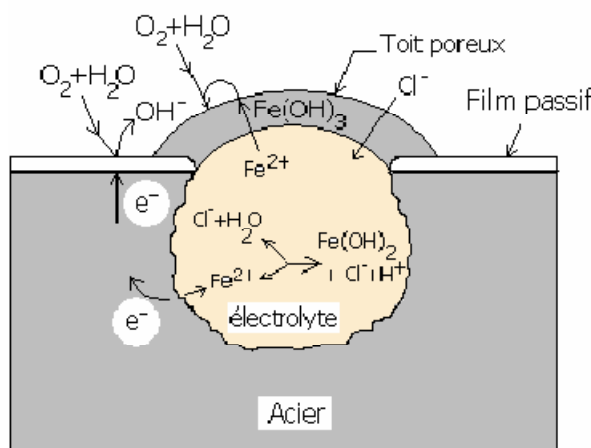


Figure I.17. Représentation schématique de la piqûre de fer [32].

**I.2.3.8.4. Facteurs influençant la valeur du potentiel de piqûre**

Le potentiel de piqûre est une propriété du système métal-environnement dont la valeur dépend aussi bien des processus d'amorçage que de la cinétique de croissance et de repassivation. Ce potentiel permet de caractériser la résistance à la corrosion par piqûres d'un métal et dépend d'un certain nombre de facteurs :

- les éléments d'alliage et la microstructure du métal,
- la présence des inclusions,

- la composition chimique de l'électrolyte (concentration d'anions agressifs et non agressifs),
- la température.

### **.a. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure**

La composition et la structure de l'acier semblent exercer une influence très importante sur la résistance à la corrosion par piqûre.

On peut évidemment penser que ces facteurs interviennent par l'intermédiaire de la couche passive et que les caractères de cette dernière sont relativement plus importants que ceux du métal sous-jacent. Il faut cependant tenir compte du fait que la couche superficielle dépend de la solution et que, pour un métal donné, on observe des différences assez grandes de structure et de composition superficielle lorsque la solution varie.

La structure du métal peut se refléter dans la structure de la couche passive et, ainsi, la zone anodique peut correspondre à un défaut intrinsèque du réseau cristallin [33]. Dans ce cas il semblerait que le joint de grain, ou certains défauts du réseau cristallin ont une influence essentielle.

L'influence d'un élément donné semble par ailleurs dépendre de la composition de l'alliage dans son ensemble. Il a été montré que pour une composition par ailleurs identique, les aciers inoxydables qui résistent le mieux sont ceux qui contiennent de 2% de Molybdène [33].

### **.b. Influence des inclusions**

La corrosion localisée des métaux passifs commence presque toujours aux hétérogénéités locales qui forment des discontinuités du film passif, telles que les inclusions (les sulfures) et les phases secondaires précipitées en plus des joints de grains, des dislocations ou des défauts mécaniques.

Dans les surfaces des aciers inoxydables austénitiques, l'initiation des piqûres se produit presque exclusivement aux sites des inclusions MnS, que l'on trouve aussi bien dans les alliages commerciaux que dans ceux de très haute pureté. Ces inclusions non métalliques peuvent être anodiques, cathodiques ou neutres par rapport au métal de base (fig.I.18).

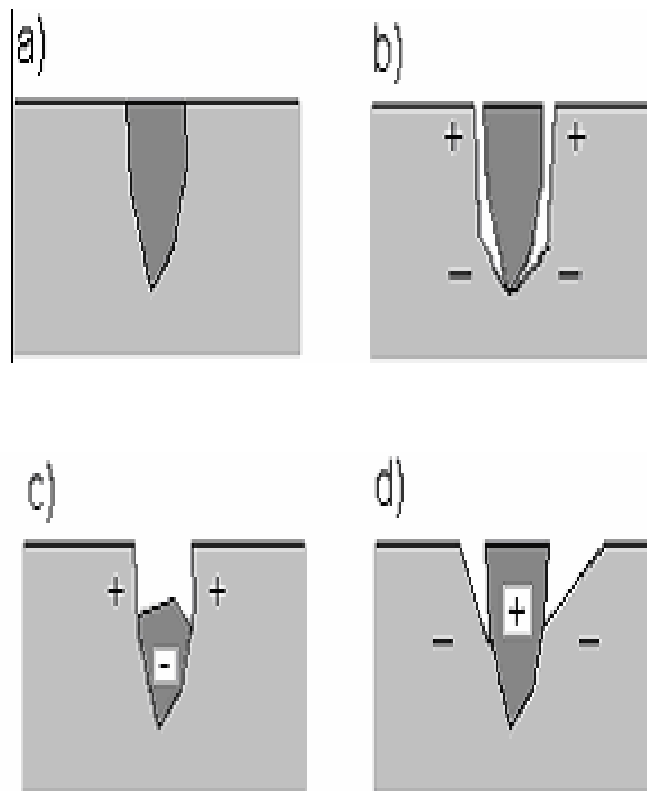
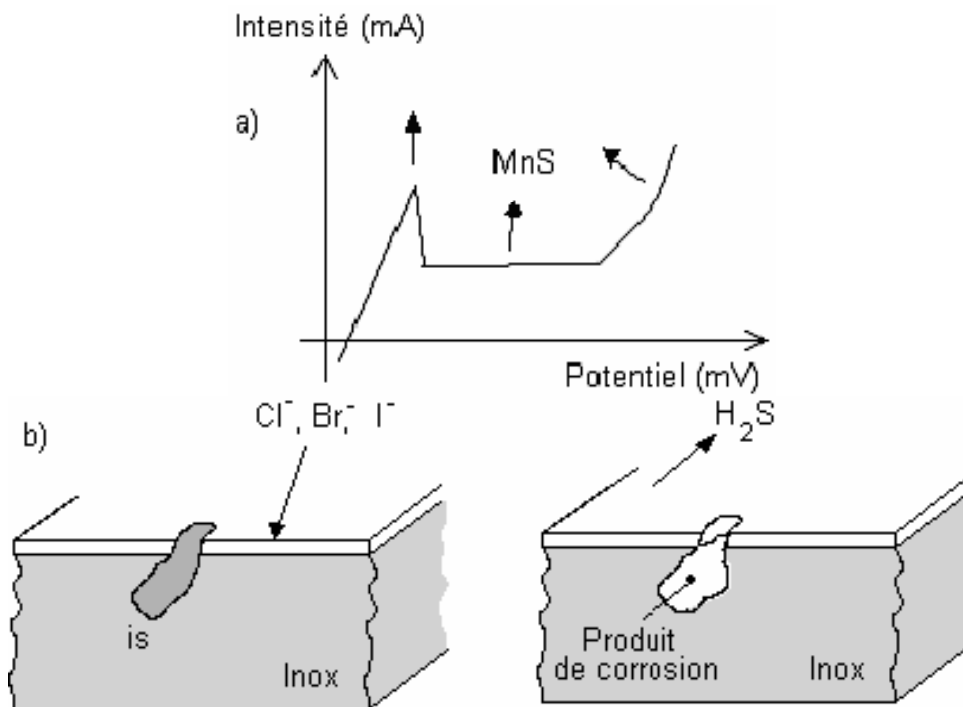


Figure I.18 : Influence des inclusions sur l'amorçage des piqûres. a) surface non attaquée présentant une inclusion. b) pile à oxygène dans l'espace vide séparant une inclusion inerte et le métal. c) dissolution anodique de l'inclusion. d) formation d'une pile entre une inclusion cathodique et le métal [20].

Les inclusions abaissent le potentiel de piqûre, comme le montre la figure I.19. MnS représentant une petite anode par rapport à l'acier, se dissout rapidement en donnant des piqûres où l'acidité se concentre (figure I-19-b).

La taille, la forme et la distribution des inclusions déterminent dans une large mesure si l'initiation des piqûres est suivie soit d'une repassivation (piqûres métastables) ou de la croissance des piqûres stables (*fig.I.19.a*) [20, 21, 34].



**Figure I.19 :** a) Influence locale (flèches) des inclusions (MnS) sur la courbes intensité-potential en électrolyte acide. Courbe valable pour un métal passivable (ici acier). b) Corrosion par piqûres amorcées par une inclusion de sulfure (is). Acidification de la microcaverne [35].

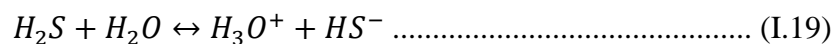
### .c. Influence de la composition de l'électrolyte

L'initiation de la corrosion par piqûre nécessite une concentration minimale d'ions agressifs. Cette dernière dépend de la nature du métal et des ions agressifs, ainsi que de la concentration et de la nature d'ions non agressifs éventuellement présents dans la solution.

En effet, si l'affinité de ces ions pour le métal est grande, ils s'adsorbent à sa surface préférentiellement aux ions chlorures [36]. Leur action se manifeste généralement par une inhibition partielle ou totale de la corrosion par piqûre.

La présence de soufre dans le milieu corrosif augmenterait sensiblement l'agressivité de ce dernier vis-à-vis des aciers inoxydables [37]. Le soufre initialement présent dans le métal sous forme d'inclusions, se dissout et l'hydrolyse en  $H_2S$ . Il en résulte alors une contamination locale du milieu corrosif en  $H_2S$ . Cette contamination augmente le courant critique de passivation du métal et diminue donc de ce fait sa résistance intrinsèque à la corrosion générale en milieu acide.

Des études ont été faites sur le mécanisme d'action du soufre sur la résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables [38] et ont établis que c'est par l'intermédiaire de sa base conjuguée  $HS^-$  que l'acide sulfhydrique intervient dans le milieu corrosif. En effet, l'acide sulfhydrique est un diacide faible qui donne lieu aux deux réactions de dissociation suivantes :



Pour une teneur de  $10^{-6}M$  de  $H_2S$ , les teneurs en ions  $HS^-$  et  $OH^-$  sont égales dans la solution. Ces ions ayant des propriétés voisines, il s'en suivrait une adsorption compétitive. Il faut des teneurs en  $H_2S$  supérieures à  $10^{-6}M$  pour que l'adsorption de  $HS^-$  prenne véritablement le pas sur celle d' $OH^-$ . En milieu neutre ou alcalin la présence de sulfure reste sans effet car la teneur en  $HS^-$  reste toujours inférieure à la teneur en  $OH^-$ . L'effet néfaste de  $H_2S$  en milieu corrosif est contre balancé par l'addition d'éléments tels que le molybdène ou le cuivre qui précipiteraient sous forme de sulfures insolubles en milieu acide.

En milieu chloruré faiblement acide la présence de  $H_2S$  augmente le pH de dépassivation des aciers inoxydables. La présence de  $H_2S$  dans un milieu neutre chloruré entraîne une détérioration très marquée de la résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables [38]. Cet effet néfaste de  $H_2S$  s'exerce à des teneurs extrêmement faibles, de l'ordre de  $10^{-6}M$ .

#### .d. Influence de la température :

Souvent, l'élévation de la température augmente la tendance à la piqûration des métaux et alliages. Aux basses températures, des potentiels de piqûre élevés sont observés. Dans le cas des aciers inoxydables, une importante baisse des potentiels de piqûre, dans un intervalle de températures compris entre  $0^\circ$  et  $70^\circ C$ , d'environ 0,5 V peut être observée, comme indiqué dans la figure I-20.

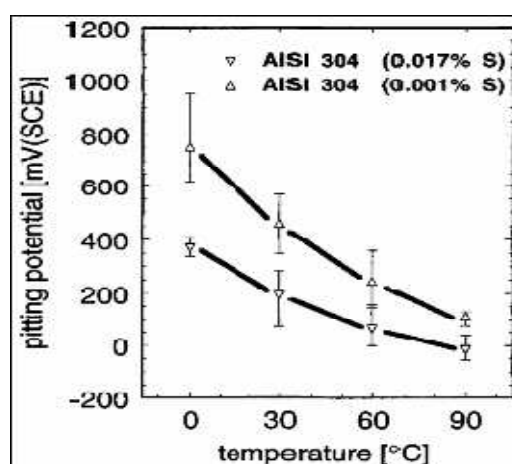


Figure. I-20 : Effet de la température sur le potentiel de piqûre  $E_p$  de l'acier inoxydable austénitique 304 dans 0,1M NaCl avec différentes teneurs en soufre [25].

Cette importante dépendance de la température a conduit à employer des techniques expérimentales qui permettent de classer les aciers inoxydables selon leur susceptibilité de se

piqûrer. Il existe une température de piqûration critique (TPC) en-dessous de laquelle un acier immergé dans une solution chlorurée agressive, souvent de  $\text{FeCl}_3$ , ne serait pas sujet aux piqûres quels que soient le potentiel et le temps d'immersion. En outre, la TPC utilisée pour caractériser la résistance des alliages à la piqûration est souvent reliée à la composition de l'acier inoxydable, spécialement aux chromes, molybdène et azote [25].

### **I.2.3.9. Germination et croissance des piqûres :**

Le stade de la germination des piqûres a fait l'objet de plusieurs travaux. Les mécanismes de germination proposés jusqu'à présent considèrent une germination de piqûres dans l'absolu, c'est-à-dire à partir de rien. Le mécanisme proposé par J.L CROLET et COLL [39]. La stabilisation suppose de germes préexistants à la surface du métal. De ce point de vue, un germe de piqûre est une petite position de surface susceptible de donner lieu à une dissolution anodique locale, brutale et transitoire.

De manière générale les théories développées jusqu'à l'heure actuelle sur la germination des piqûres mettent en relief trois points essentiels.

- La présence d'ions agressifs tels que les halogénures à des concentrations supérieures à une concentration critique.
- Le potentiel électrochimique doit être supérieur à un potentiel critique dit de piqûration.
- La valeur du potentiel critique doit être maintenue pendant un temps supérieur à la période d'induction.

La période de germination est courte et très rapide. De nombreuses études ont démontré que la croissance des piqûres de corrosion sur un acier inoxydable exposé à une solution de chlorure se produit selon deux étapes consécutives : une croissance métastable dans la première période, suivie d'une croissance stable. A la première période se forment de petites piqûres qui croissent à une vitesse correspondant à une chute de courant ; après la transition à l'état stable le courant diminue moins rapidement.

#### **I.2.3.9.1. Stabilisation d'un germe :**

La dissolution d'un germe de piqûres entraîne :

- Une acidification locale du milieu corrosif par hydrolyse des ions métalliques dissous.
- Un enrichissement local du milieu corrosif en  $\text{Cl}^-$ .

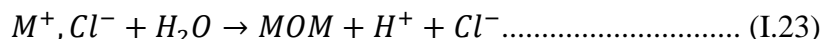
La dissolution du germe donne lieu aux réactions suivantes :



en même temps qu'un oxydant consommé les électrons à la surface cathodique voisine de la piqûre.



L'accumulation de charges positives  $M^{n+}$  entraîne une migration d'ions  $Cl^-$  pour rétablir l'électro-neutralité. Les sels ainsi formés s'hydrolysent suivant la réaction :



L'évolution locale du milieu corrosif peut assez importante pour que l'acier passe de l'état passif à l'état actif. Le germe ainsi stabilisé, croit pour devenir une piqûre macroscopique. Si, au contraire, à la fin de la dissolution du germe, l'évolution du milieu corrosif est insuffisante pour stabiliser le germe, le métal ou l'acier revient à son état initial.

Ainsi, la stabilisation d'un germe de piqûre est un équilibre dynamique entre la production et la dilution locale des produits de corrosion.

#### **a. Période métastable :**

La croissance métastable peut se terminer à tout moment, auquel cas la surface de la piqûre est repassivée et le courant chute brusquement. Une fois la transition à la stabilité terminée, la croissance de la piqûre est imprécise.

Beaucoup de piqûres qui croissent de manière métastable n'atteignent pas la stabilité, mais les chances d'atteindre cette stabilité sont augmentées tant que le potentiel est élevé. Ce phénomène est dû au fait que les piqûres des aciers inoxydables croissent sous contrôle de la diffusion.

Au début de la phase métastable, la barrière de diffusion est fournie par un toit poreux au dessus de l'ouverture de la piqûre. Ce toit est essentiel à la survie de la piqûre métastable. De petites ruptures dans ce toit survenant durant la croissance améliorent la diffusion et la croissance des piqûres ; elles apparaissent comme de petits sauts dans le courant transitoire ascendant.

Les piqûres métastables meurent lors que le toit poreux s'effondre avant que la période stable ne soit atteinte; de tels cas sont causés par une dilution de l'électrolyte et une repassivation.



**b. Période stable :**

Dans l'état stable, la barrière de diffusion est déterminée par la profondeur de la piqûre elle-même, et cette condition permet à l'électrolyte à l'intérieur de la piqûre de maintenir la concentration du sel du métal saturé nécessaire à la dissolution du métal.

Les piqûres métastables formées aux potentiels élevés ont une plus grande chance d'atteindre la stabilité : ce phénomène augmente le potentiel de piqûration. Ces piqûres naissent à partir de sites définis à la surface du métal.

Ces concepts ne définissent pas le stade de germination, si celui-ci existe. Bien que les piqûres croissent sous contrôle de diffusion, le gradient de diffusion prend du temps à s'établir, et une réaction d'amorce est nécessaire. Des études ont montré l'existence de courants alternatifs transitoires durant la polarisation des aciers inoxydables dans une solution chlorurée : ceux-ci ont la forme d'une brusque augmentation de courant. Ces transitions presque invariablement précèdent la croissance de la piqûre métastable, et sont donc attribuées aux phénomènes de germination [40, 41].

**I.2.3.9.2. Croissance des piqûres :**

Les germes de piqûres étant créés, la phase de leur croissance s'amorce et tend soit à un développement irréversible de la piqûration, soit à une repassivation des piqûres assurant à nouveau la protection du matériau. La migration électrolytique de l'ion  $\text{Cl}^-$  dans la zone anodique, s'accompagne d'une baisse importante du pH, de telle sorte que le métal ne peut plus être passif dans les conditions de pH ainsi créées, à la tension électrochimique de corrosion.

La diffusion et l'accumulation des produits de corrosion dans la piqûre cause une très forte polarisation de résistance qui permet localement au métal de se trouver à une tension électrochimique différente de celle du reste de la surface, et correspondant à l'activité. Ces deux processus permettraient de concevoir la stabilité de la piqûre [39].

**I.3. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)****I.3.1 Principe**

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une méthode d'analyse, non destructive. Employée seulement à titre expérimental avec des barrières thermiques, elle permet d'évaluer la durée de vie restante des revêtements et contrôler leur qualité [42].

Très utilisée pour l'étude de la corrosion, des réservoirs d'énergie, des revêtements, des semi-conducteurs,...et pour la caractérisation des batteries.

L'impédance électrochimique est une technique non stationnaire reposant sur la mesure d'une fonction de transfert, suite à une perturbation de faible amplitude du système électrode / solution.

Les systèmes électrochimiques ne sont généralement ni linéaires ni stationnaires. On ne peut donc mesurer leurs fonctions de transfert qu'en utilisant des signaux d'amplitude suffisamment faible autour d'un point de fonctionnement que l'on suppose quasi stationnaire pendant la durée de la mesure [43].

Le principe de base de l'impédance électrochimique est basé sur l'interprétation d'une relation courant-potentiel. Ainsi l'impédance électrochimique consiste à imposer à un potentiel constant de polarisation  $E_0$ , un potentiel sinusoïdal  $\Delta E(t)$  de faible amplitude et de fréquence donnée et à enregistrer la réponse en courant du système. Inversement,  $\Delta I(t)$  peut être imposé au courant stationnaire  $I_0$  et, dans ce cas, le potentiel est enregistré (Fig.I.21) [43].

Le choix du type de régulation (en potentiel ou en courant) dépend du système électrochimique et notamment de la forme de sa courbe courant-potentiel. Dans notre cas, nous avons opté pour une régulation en potentiel, en imposant une perturbation de la forme :

$$E(t) = E_0 + \Delta E(t) \dots\dots\dots (I.24)$$

avec  $\Delta E = |\Delta E| \cdot \sin(\omega t) \dots\dots\dots (I.25)$

Avec  $\omega$  : pulsation en  $\text{rads}^{-1}$

$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$  où  $f$  est la fréquence en Hz

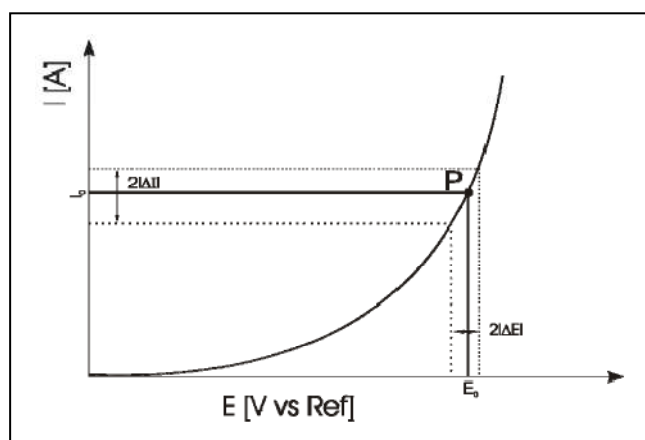


Figure I-21 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire  $P(E_0, I_0)$  [43].

Si l'amplitude  $|\Delta E|$  (indépendante de  $\omega$ ) reste suffisamment petite pour satisfaire les conditions de linéarité, alors la réponse en courant du système est :

$$I(t) = I_0 + \Delta I(t) \dots \dots \dots (I.26)$$

avec  $\Delta I = |\Delta I| \cdot \sin(\omega t - \phi) \dots \dots \dots (I.27)$

Où  $\phi$  : déphasage entre  $I(t)$  et  $E(t)$

Il est à noter que  $|\Delta I|$  dépend de  $\omega$  et que la réponse et la perturbation ont la même pulsation.

Les signaux  $E(t)$  et  $I(t)$  sont illustrés sur la Figure I.22.

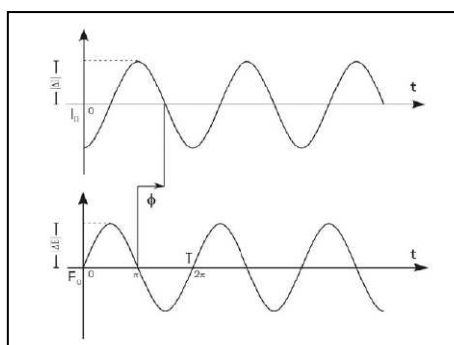


Figure I-22 : Représentation temporelle de la perturbation en potentiel et de la réponse en courant [43].

L'impédance électrochimique est une grandeur complexe définie à chaque pulsation  $\omega$  par :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| \cdot \exp(j\omega t)}{|\Delta I| \cdot \exp[j(\omega t - \phi)]} = |Z| \cdot \exp(j\phi) \dots \dots \dots (I.28)$$

Où  $j^2 = -1$

$\Delta E(\omega)$  et  $\Delta I(\omega)$ , appelées amplitudes complexes, correspondent aux transformées de Fourier des grandeurs temporelles correspondantes, i.e.  $\Delta E(t)$  et  $\Delta I(t)$  respectivement.

$|Z|$  représente le module et  $\phi$  l'argument de l'impédance. Comme  $|\Delta I|$  dépend de  $\omega$ ,  $|Z|$  est fonction de la fréquence appliquée.

$Z(\omega)$  peut aussi être exprimé en termes de partie réelle et partie imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re} Z(\omega) + j \cdot \text{Im} Z(\omega) \dots \dots \dots (I.29)$$

$\text{Re}Z$  et  $\text{Im}Z$  ont pour unité l'ohm [ $\Omega$ ]

L'impédance du système est ainsi déterminée dans une large gamme de fréquences (d'où le terme de spectroscopie d'impédance électrochimique).

L'impédance électrochimique peut être représentée de deux manières différentes.

Représenter l'impédance sous forme de diagrammes de Bode revient à tracer le logarithme décimal du module  $|Z|$  et le déphasage  $\phi$  en fonction du logarithme décimal de la fréquence  $f$  (Figure I-23).

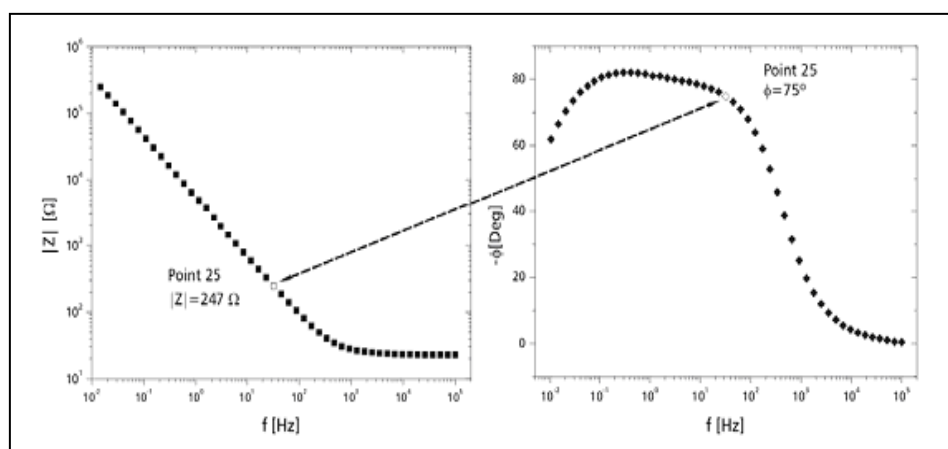


Figure I-23 : Diagrammes de Bode [43].

L'impédance peut être encore représentée dans le plan complexe par un vecteur dont les coordonnées cartésiennes sont  $\text{Re}Z$  et  $-\text{Im}Z$ . Chaque point du diagramme correspond à une fréquence donnée du signal d'entrée.

En électrochimie, on préfère représenter  $-\text{Im}Z$  en fonction de  $\text{Re}Z$  plutôt que  $\text{Im}Z$  en fonction de  $\text{Re}Z$ . La plupart des diagrammes s'inscrivent alors dans le quadrant supérieur droit du système de coordonnées (Figure I.24) [43].

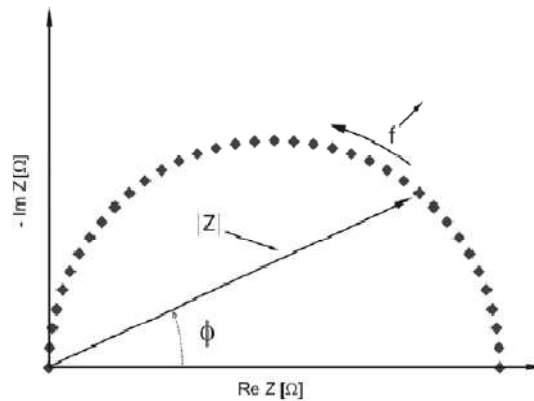


Figure I-24 : Diagramme de Nyquist [43].

### I.3.2. Caractéristiques générales de l'impédance AC de l'interface métal / électrolyte

La limite haute fréquence du diagramme (quelques dizaines de kilohertz) fournit la valeur de la résistance d'électrolyte  $R_e$ , ne dépendant pas de la fréquence du signal.  $R_e$  illustre le caractère conducteur de la solution. Quant à la limite basse fréquence, elle équivaut à  $(R_e + R_p)$ ,  $R_p$  étant la résistance de polarisation.

Entre ces deux limites, la dépendance en fréquence de l'impédance, c'est-à-dire son comportement non résistif, provient de :

- la contribution capacitive de la double couche électrochimique, illustrant une modification de la répartition des charges électriques à l'interface (déficit ou excès d'électrons du côté de l'électrode et excès ou défaut de charges ioniques du côté de l'électrolyte),
- la contribution faradique liée au courant électronique de la réaction électrochimique (transfert d'électrons à travers l'interface).

En termes d'impédance, la charge de la double couche est représentée par une capacité  $C_{dc}$  (quelques dizaines de  $\mu\text{F cm}^{-2}$ ).

Il est possible de modéliser l'interface électrode de travail / solution par un ou plusieurs schémas(s) électrique(s) équivalent(s) composé(s) d'éléments tels que des résistances, des capacités, des inductances ou encore des impédances de transport de matière. Chacun de ces composants électriques traduit un phénomène physique de la surface [43].

Il y a de rares cas (contrôlés par le transfert de charge), où l'interface métal / électrolyte est représentée par le circuit électrique de la Figure I-25, où  $R_t$  est la résistance de transfert de charge. Le diagramme d'impédance correspondant est un demi-cercle décalé de  $R_e$  par rapport à l'origine, de diamètre  $R_t$  qui est alors égale à  $R_p$  et de pulsation au sommet  $1/(R_t C_{dc})$ .

Ce circuit est représentatif d'un cas simple mais d'autres phénomènes physiques tel que la diffusion ou la présence d'une couche d'oxyde peuvent compliquer le schéma électrique équivalent.

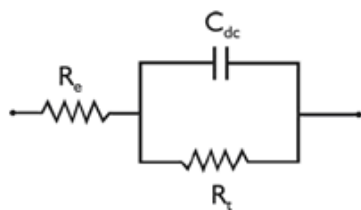


Figure I-25: Circuit électrique équivalent de l'interface métal / électrolyte dans le cas d'un contrôle par le transfert de charge [38].

A partir des résultats, l'interface métal/électrolyte peut être représentée par un circuit électrique équivalent composé d'éléments passifs. Les modèles électriques constituent un outil pratique pour représenter le comportement en fréquence du système électrochimique, mais ils ne sauraient se substituer à une modélisation physique (agencement des différents éléments constituant le système : métal ou alliage, oxydes, couche adsorbée, électrolyte).

### I.3.3. Impédances de composants électrochimiques

**a- Resistance :** La résistance est la capacité d'un élément de circuit à résister à l'écoulement du courant électrique. L'impédance d'une résistance R, représentée Figure I-26 est indépendante de la pulsation et vaut :

$$Z = R \quad Z = R = \frac{\Delta E}{\Delta I} \dots\dots\dots(I.30)$$



Figure I-26 : Schéma électrique d'une résistance R.

Dans le plan de Nyquist, son graphe est un point située sur l'axe des réels et décalé de R par rapport à l'origine. Dans le plan de Bode, le graphe de son module est une droite horizontale ; sa phase est constante et égale à 0.

**b- Condensateur :** L'impédance d'un condensateur de capacité C, représenté Figure I-27, est donnée par :

$$Z = \frac{1}{j.\omega.C} = -\frac{j}{\omega C} \dots\dots\dots(I.31)$$

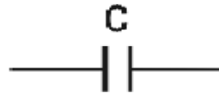


Figure I-27 : Schéma électrique d'un condensateur C.

C'est une fonction de la fréquence et elle ne possède qu'une partie imaginaire.

L'impédance d'un condensateur diminue quand la fréquence augmente et le courant est déphasé de  $-90^\circ$  par rapport au potentiel. Dans le plan de Nyquist, son graphe est une droite verticale. Dans le plan de Bode, le graphe de son module est une droite de pente -1; sa phase est constante et égale à  $-\pi/2$  [43].

**c- L'induction** : est donnée par la relation (fig.I.28).

$$Z_l = j\omega L \dots \dots \dots (I.31)$$

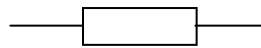


Figure I-28 : Schéma électrique d'une induction L.

## **Chapitre II**

# **MATERIAUX ET TECHNIQUES EXPERIMENTALE**



## II.1. Matériau :

C'est un acier inoxydable ferritique de type FeCr22Al5 provient de la société (Ugine-Imphy), cet alliage est développé pour des applications à haute température. L'alliage FeCr22Al5 peut en effet être utilisé jusqu'à 1300°C alors que la température d'utilisation des aciers inoxydables ne dépasse pas 900°C. Cet acier est utilisé pour la fabrication de pots d'échappements catalytiques, les cheminées et les stations pétrolières.

La composition chimique de notre acier d'étude est donnée dans le tableau ci-dessous :

**Tableau II.1** composition chimique de notre acier étudié.

<b>Elément</b>	<b>Fe</b>	<b>Cr</b>	<b>Al</b>	<b>Y</b>	<b>Zr</b>	<b>La</b>	<b>N</b>	<b>Co</b>
<b>% en poids</b>	<b>Balance</b>	<b>22.38</b>	<b>4.71</b>	<b>0.021</b>	0.32	0.011	0.0032	0.017
<b>Elément</b>	<b>Cu</b>	<b>Ti</b>	<b>Ni</b>	<b>Mn</b>	<b>P</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>C</b>
<b>% en poids</b>	0.010	0.004	0.17	0.29	0.014	0.001	0.56	0.025

## II.2. Protocole de préparation des échantillons :

Avant de faire l'étude de la corrosion de notre matériau et l'étude de l'oxydation discontinue isotherme, on a utilisé des échantillons sous la forme de plaquettes de dimension 10mm x 10mm x 2,5mm environ.

Tous les échantillons ont subis :

- 1- Un polissage mécanique avec différents papiers abrasifs 1000, 1200, 2400 et 4000.
- 2- Un dégraissage à l'acétone suivi d'un rinçage à l'eau distillée.
- 3- Un séchage à l'air chaud.

On a divisé les échantillons en deux groupes, un groupe à l'état brut pour l'observation microscopique et les essais de corrosion, et l'autre pour étudier la cinétique d'oxydation, un groupe de ces échantillons ont subi des tests de corrosion et le reste est destiné pour les essais d'impédance électrochimique.



Figure II-1 polisseuse mécanique

### II.2.1. L'essai d'oxydation

Les échantillons ont été oxydés à la température de 1100 °C à l'air à différents temps de maintien, dans un four à tube en graphite. Les échantillons ont été pesés avant et après oxydation à l'aide d'une microbalance électronique de précision de 0,1mg.

Le refroidissement des échantillons est effectué à l'air à température ambiante.

La figure (II-2) ci-dessous représente le cycle thermique d'oxydation des échantillons.

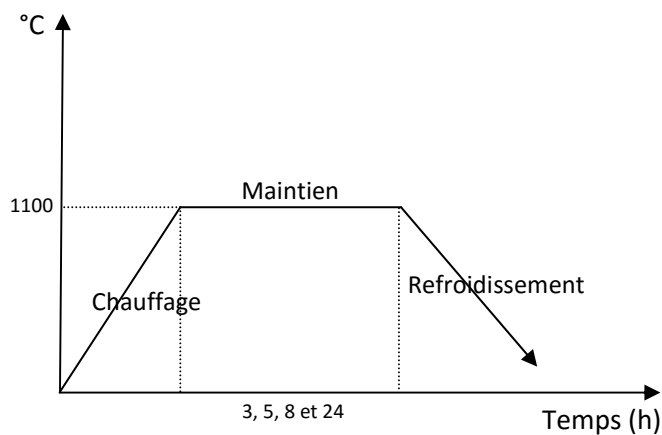


Figure II-2: représentation de cycle d'oxydation discontinue pour différentes durées de maintien à 1100°C.

Ces essais d'oxydation permettent d'obtenir des courbes de prise de masse en fonction du temps, tracées point par point. L'étude nous a permis de suivre la cinétique d'oxydation.

Les courbes de prise en masse en fonction du temps sont tracées par la formule suivante :  $\Delta m/S$  (où : S la surface totale de l'échantillon,  $\Delta m = m_1 - m_0$  différence de masse tel que  $m_1$  est la masse d'échantillon après oxydation,  $m_0$  est la masse avant l'oxydation).

On peut estimer les constantes paraboliques d'oxydation, à partir de ces cinétiques de prise de masse à l'aide de l'équation suivante :

$$t = C_0 + C_1 \left(\frac{\Delta m}{S}\right) + C_2 \left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 \dots\dots\dots (II.1)$$

$C_0$ ,  $C_1$  et  $C_2$  sont des constantes.

- la constante parabolique  $K_p$  est calculé par la formule suivante :

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p \cdot t \dots\dots\dots (II.2)$$

d'où 
$$K_p = (\Delta m/S)^2 / t \dots\dots\dots (II.3)$$

- Le constant parabolique de vitesse de croissance de couche exprimée en  $\text{cm}^2 \cdot \text{S}^{-1}$  est donné par la relation suivante :

$$K_c = \left(\frac{M_{Al_2O_3}}{3 \cdot M_O \rho_{Al_2O_3}}\right)^2 \cdot K_p \dots\dots\dots (II.4)$$

Avec :  $M_{Al_2O_3}$  : la masse molaire de l'alumine ( $102 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ).

$M_O$  : la masse molaire de l'atome d'oxygène ( $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$\rho_{Al_2O_3}$  : la masse volumique de l'alumine  $\alpha$  égale à  $3.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , l'alumine  $\alpha$  étant ici considérée comme compacte.

- l'épaisseur de la couche d'oxyde d'alumine

$$e_{ox} = (K_c \cdot t)^{1/2} \dots\dots\dots (II.5)$$

## II.2.2. Courbe potentiodynamique :

### II.2.2.1 Préparation des électrodes de travail

Les électrodes de travail (en FeCr22Al5) sont découpées sous formes de plaquette afin que la section transverse présente une surface de  $1 \text{ cm}^2$ . Ils sont ensuite enrobés dans la résine époxy puis polis au papier SiC en utilisent successivement les grades 1000, 1200, 2400 et 4000 dans le cas des échantillons bruts. La finition est réalisée par un polissage à l'alumine (grade  $0,5 \mu\text{m}$ ).

La surface est ensuite nettoyée dans bain d'éthanol, avant d'être séchée par un courant d'air chaud. La qualité de cette préparation est importante car les mesures d'impédance électrochimique sont sensibles à l'état de surface. De plus, elle permet de minimiser la présence d'hétérogénéités de surface.

Notre étude faite sur un acier inoxydable ferritique de type FeCr22Al4.5Y, pour cette étude, nous avons utilisé des échantillons d'une surface de 1cm<sup>2</sup>, reliés par un fil conducteur d'électricité couvert par plastique. Il y a des échantillons oxydés et les autres sont bruts, tous les échantillons sont enrobés à froid par la résine synthétique. L'électrode de travail est schématisée dans la figure II-3.

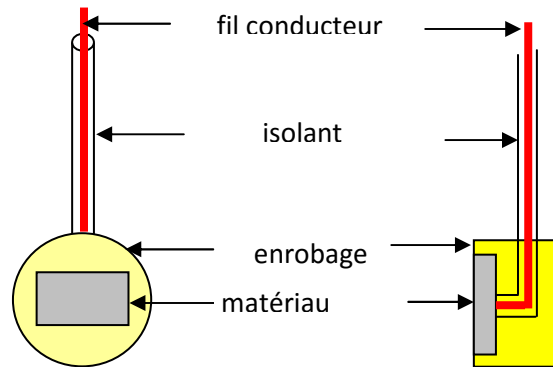


Figure II-3: représentation de l'électrode de travail de notre matériau

### II.2.2.2 Dispositif expérimental pour tracé les courbes potentiodynamiques :

Pour ces essais expérimentaux le montage employé est un montage classique à trois électrodes : électrode de travail (notre matériau FeCr22Al4.5Y) et électrode de référence (électrode au calomel saturé (ECS)) et la troisième électrode est l'électrode auxiliaire (en platine) reliée au potentiostat de type EG&G modèle 273A SOFT-CORR 3, la cellule électrochimique utilisée est représentée dans la figure II-4a et II-4b :



Figure II-4 : Les dispositifs expérimentaux pour tracer les courbes potentiodynamiques.

### II.2.2.3 Condition des essais

L'électrolyse utilisée pour ces mesures est une solution de NaCl ou de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, au contact de l'air et à la température ambiante. La concentration est de 3g/l de NaCl et de (1ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dans 150 ml d'eau, pH=2,2) dans le cas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dans le cas des mesures SIE, nous utilisons une électrode de référence au calomel saturé ESC et une autre électrode en platine.

Les courbes potentiodynamiques  $f(E) = \log(i)$  et  $E=f(t)$  ont été réalisées dans deux solutions chlorure de sodium à 3% et l'acide sulfurique pH=2,2 avec agitation, nos essais ont été effectués à la température ambiante et avec une vitesse de balayage du potentiel de 0,27mV/s.

L'intervalle du potentiel balayé pendant les essais potentiodynamiques est entre -800 mV et 1500 mV.

### II-2-3. Essai des impédances électrochimique :

Les essais sont réalisés au niveau de laboratoire LIME (Laboratoire d'Interaction Matériaux Environnement) de l'université de JIJEL.

Le SIE permet de déterminer à la fois les propriétés du film par le spectre en hautes fréquences et les processus de corrosion en moyennes et basses fréquences.

Les courbes tracées sur la figure II.5 donnent la conductivité de chacun des deux électrolytes en fonction de leur concentration en sel.

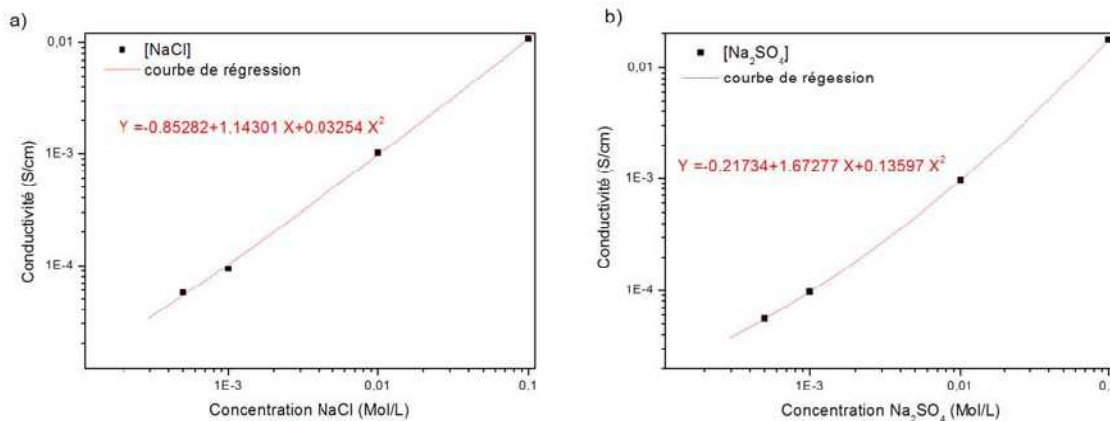


Figure II.5 : Conductivité de l'électrolyte en fonction de la concentration en :  
a) NaCl, b) Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Il est nécessaire de connaître la conductivité de l'électrolyte pour accéder au courant local ce qui limite la fréquence entre 2 - 10KHz.

Pour ces essais, nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes: l'échantillon (électrode de travail), une électrode de référence au calomel saturé (ECS), et une contre électrode de platine.

La cellule, contenant 34 g/l de solution NaCl ou l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de pH=2,2 est reliée à un potentiostat de type EG&G modèle 283, et un potentiostat de type Voltalab modèle PGZ 301, combiné à un analyseur de fréquence, modèle 1025, contrôlé par micro-ordinateur. Les essais sont réalisés sans agitation de la solution, à la température ambiante et à l'air libre.

Conductibilité de l'électrode en fonction de la concentration en (a) NaCl (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Concernant l'établissement des diagrammes d'impédance, on les réalisés au moyen du logiciel Power Suite. La gamme de fréquences est comprise entre 10<sup>-2</sup> Hz et 10<sup>5</sup> Hz, avec une perturbation en amplitude de 10 mV, temps d'intégration est 4 secondes.

Les spectres d'impédance obtenus pour notre alliage au contact aux deux milieux 3% NaCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2,2 avec un potentiel d'abondant de chaque état dans la solution.

### **II.3. Méthodes d'analyse :**

#### **II.3.1 Microscopie optique et le microscope électronique à balayage (MEB)**

Afin de révéler les microstructures après les traitements préconisés, les échantillons ont été enrobés à chaud par la résine pour subir ensuite un polissage mécanique sur une série de papiers abrasifs (SiC) de granulométrie décroissante (1000÷4000). Après l'opération de polissage, les échantillons ont été attaqués chimiquement à l'aide d'une solution d'acide oxalique à 4% pour être observés au microscope optique de type LEICA d'un grossissement varie entre 58 et 1180.

Afin d'observer les microstructures à fort grossissement et les précipitations induites on a utilisé le microscope électronique à balayage (MEB).

**Chapitre III :**

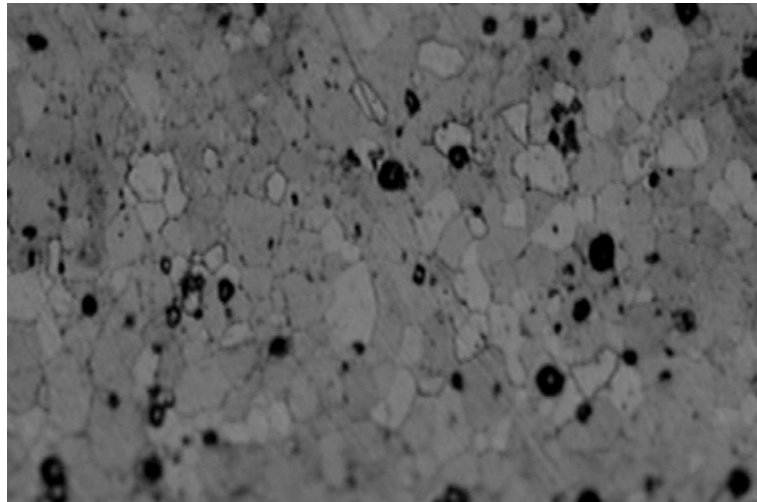
**RESULTATS ET DISCUSSION**

### III.1. Essais d'oxydation

#### III.1.1. Observation microscopique

L'observation par microscope optique de notre matériau *FeCr22Al5* à l'état brut nous donne une structure ferritique fine avec une présence des précipités.

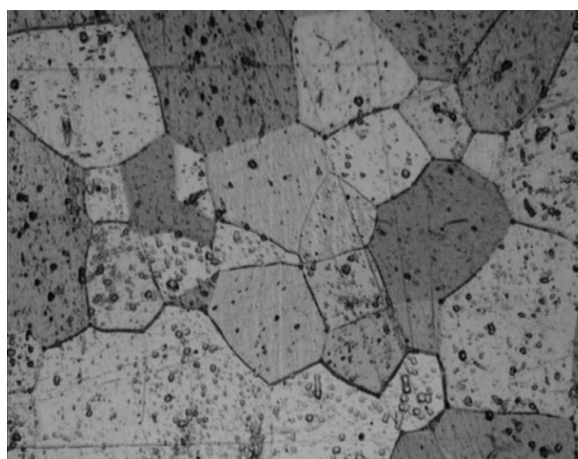
La figure ci-dessous représente la microstructure de notre matériau non oxydé (brut).



**Figure III.1** : La structure métallographique de l'acier FeCr22Al5 à l'état brut (grossissement x220)

La même structure obtenue après oxydation du matériau avec des grains plus grand par rapport à l'état brut.

Les figures représentées ci-dessous montrent la structure du matériau oxydé pendant 24 heures.



**Figure III-2** : La structure métallographique de l'acier FeCr22Al5 oxydé (grossissement x220)



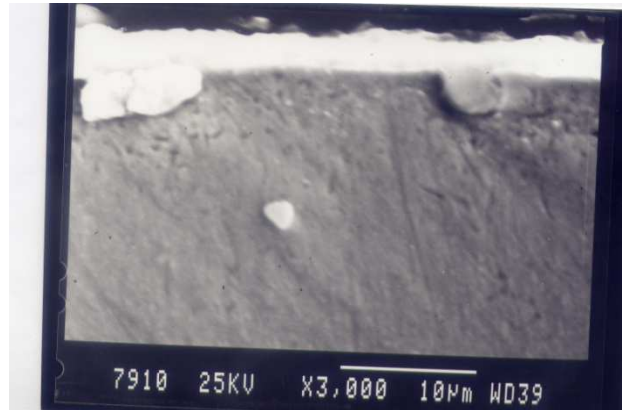


Figure III.3 : Micrographie en coupe transversale du FeCr22Al5 oxydé à 1100°C.

L'oxydation sèche de l'acier inoxydable ferritique FeCr22Al5Y à une température de 1000°C, nous donne une couche d'oxyde protectrice à une épaisseur d'environ de 3µm cette couche protectrice est l'alumine  $Al_2O_3-\alpha$ . Il y a aussi une formation des précipités.

### III.1.2. Cinétique d'oxydation et constante parabolique

Notre étude a été réalisée à une température de 1100°C avec des différentes durées de traitement d'oxydation (3, 5, 8 et 24 heures).

La cinétique de prise en masse par unité de surface des échantillons de l'alliage FeCr22Al5Y est représenté dans les figures ci-dessous (figure III-4 et III-5), ces courbes de prise en masse est exprimée en fonction du temps (en heures). Celle-ci présente un comportement linéaire, de durée limitée, dans les premiers temps de l'oxydation pour en suite atteindre rapidement un régime parabolique caractéristique de la croissance d'une couche gouvernée par la diffusion.

Les valeurs des deux constantes paraboliques et cinétiques  $K_p$  et  $K_c$  sont représentées dans le tableau III.1 ci-dessous.

La loi suivie lors de l'oxydation de l'alliage FeCr22Al5Y dans l'air ambiant, sous pression atmosphérique, à une température de 1100°C et pour des durées de maintien qui varie de 3 à 24 heures, est une loi parabolique. Elle correspond à l'édification d'une couche protectrice d'alumine  $\alpha-Al_2O_3$ .

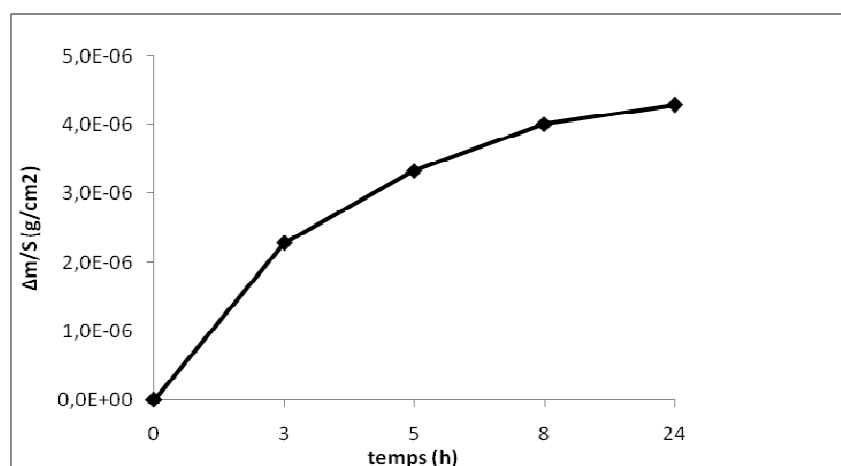


Figure III-4: Cinétique de prise de masse de l'alliage FeCr22Al5Y à 3, 5, 8 et 24 h à une température à 1100°C

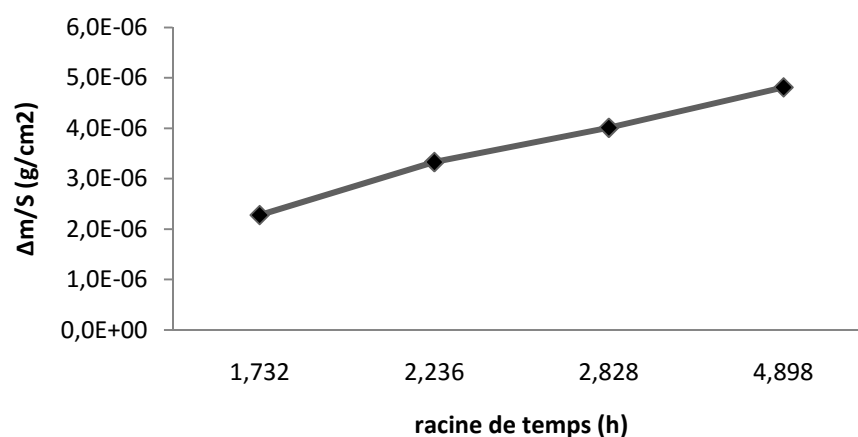


Figure III-5 : Cinétique de pris de masse de l'alliage FeCr22Al5Y à 1100°C.

On peut remarquer, comme dans de nombreux cas cités dans la bibliographie, que la prise de masse en fonction de la racine carrée du temps ne passe pas par l'origine. Ceci montre l'existence d'une étape transitoire au début de la réaction durant laquelle une prise de masse, anormalement rapide, fait intervenir probablement la formation d'autres oxydes.

Tableau III-1 : les valeurs de  $K_p$ ,  $K_c$  et  $e_{ox}$  de la couche d'oxyde d'alumine

TEMPS	3h	5h	8 h	24 h
$K_p(FeCr22Al5Y)$ en ( $g^2cm^{-4}s^{-1}$ )	4,81756E-12	1,02675E-11	1,4889E-11	1,70408E-11
$K_c(FeCr22Al5Y)$ en ( $cm^2s^{-1}$ )	1,37E-12	2,93E-12	4,24E-12	4,86E-12
$e_{ox}$ (cm)	2,0297E-06	3,825E-06	5,827E-06	1,0797E-05

On peut considérer les alliages inoxydable ferritique du type  $FeCr22Al5Y$  comme des alliages réfractaires à partir de l'influence de la couche d'oxyde d'alumine, cette couche est protectrice à haute température.

On peut expliquer la forme parabolique de la courbe de la prise de masse en fonction du temps à une température de  $1100^{\circ}C$ , par le phénomène de la diffusion mis en jeu à la surface de l'alliage  $FeCrAlY$  ce qui forme la couche d'oxyde d'alumine  $\alpha$ .

Selon les courbes de la prise de masse et les valeurs des constantes  $K_p$  et  $K_c$  on remarque que l'épaisseur de la couche d'oxyde d'alumine augmente avec l'augmentation de la durée d'oxydation de l'alliage à  $1100^{\circ}C$ .

## **2- LES COURBES POTENTIODYNAMIQUE**

### **III.2-1 - Etude du Potentiel d'équilibre :**

Pour étudier le comportement de l'alliage FeCr22Al5 à la corrosion humide, nous choisissons la méthode électrochimique stationnaire, à savoir l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps du matériau.

#### **III.2-1.1- Résultats et discussions :**

La technique électrochimique stationnaire nous permet, selon le potentiel d'abandon de prédire le type du comportement mis en jeu à l'interface métal/solution et oxyde/solution.

L'étude de cet alliage est faite selon l'une des deux états, état brut ou l'état dont l'alliage a subi un traitement d'oxydation à 1100°C pendant différentes durées (24, 8, 5 et 3 heures) qui donne au matériau une couche d'oxyde  $Al_2O_3-\alpha$ .

La méthode électrochimique stationnaire (potentiel-temps) consiste à suivre la variation du potentiel libre en fonction de temps, pour notre alliage FeCr22Al5Y non traité, et l'alliage traité dans un milieu chlorurée (NaCl 3%) et l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$  pH=2.2).

Les courbes des potentiels libres rendent compte de son évolution en fonction du temps du potentiel d'équilibre du métal dans la solution en l'absence de polarisation.

Il est à noter que de temps à autre, le potentiel subit temporairement des chutes relative (peuvent atteindre quelque mV). Cette perturbation est le signe d'une évolution locale de la surface et donc des mécanismes probable de réaction de corrosion.

- Des phénomènes successifs de chute de potentiel (activation de la piqûre) et d'augmentation de ce même potentiel (repassivation) apparaissent en effet.
- Une augmentation du potentiel d'abandon est observée après un délai d'incubation.

Les figures ci-dessous représentent les courbes potentiel-temps (figures III.6, III.7, III.8 et III.9) des échantillons non traité et échantillon oxydés, à partir des figures nous observons que le potentiel libre de l'alliage brut se stabilise après 60 minutes, avec une valeur du potentiel de -228mV/ECS, par contre pour l'alliage oxydé il prend la même durée pour que le potentiel se stabilise à une valeur de -243mv/ECS.

Selon les formes des courbes, nous constatons une évolution du potentiel d'abandon vers des valeurs plus positives, ce signifie la présence d'une couche d'oxyde protectrice. La chute du potentiel se traduit par une différence de la nature de l'interface métal/solution et oxyde/solution. Nous pouvons dire que l'alliage brut est de potentiel légèrement plus noble que l'alliage oxydé.

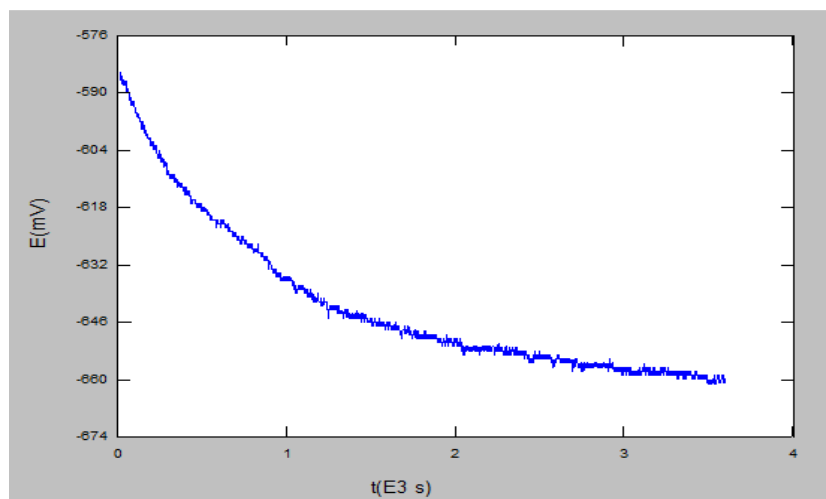


Figure III-6: Courbe d'équilibre de l'alliage FeCr22Al5Y non traité dans la solution NaCl

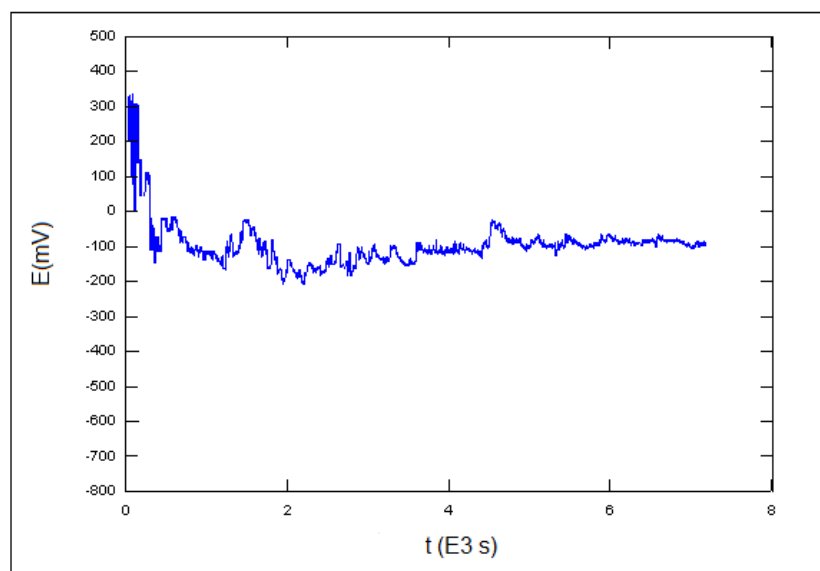


Figure III-7 : Courbe d'équilibre de l'alliage FeCr22Al5Y subir un traitement thermique à 1100°C pendant 24h dans NaCl

Les valeurs de potentiel d'équilibre de chaque état du matériau dans les deux solutions d'après les courbes de potentiel d'abandon, sont représentées dans le tableau suivant (tableau III 3a et III3b) :

Tableau III-3a : les valeurs de potentiel d'équilibre de *FeCr22Al5Y* aux deux états dans le milieu NaCl (3%).

<i>Etat du matériau</i>	<i>Alliage brut</i>	<i>Alliage oxydé pendant 24 heures</i>
<i>E (équilibre) NaCl (3%)</i>	<i>-660</i>	<i>-100</i>

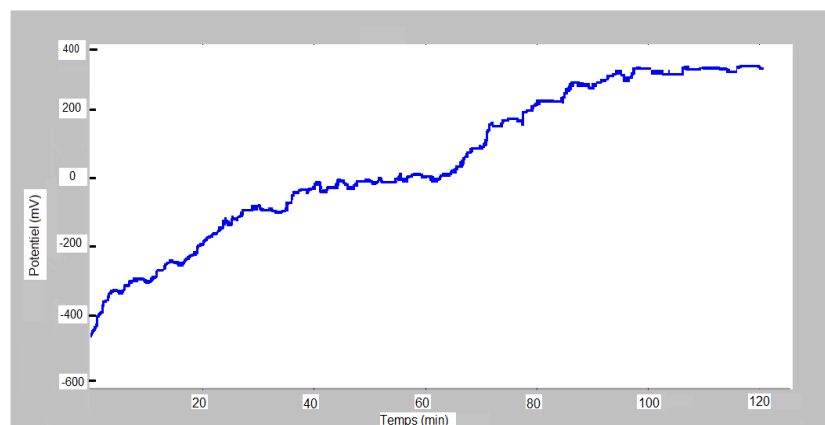


Figure III-8 : Courbe d'équilibre de l'alliage FeCr22Al5Y non traité dans la solution  $H_2SO_4$

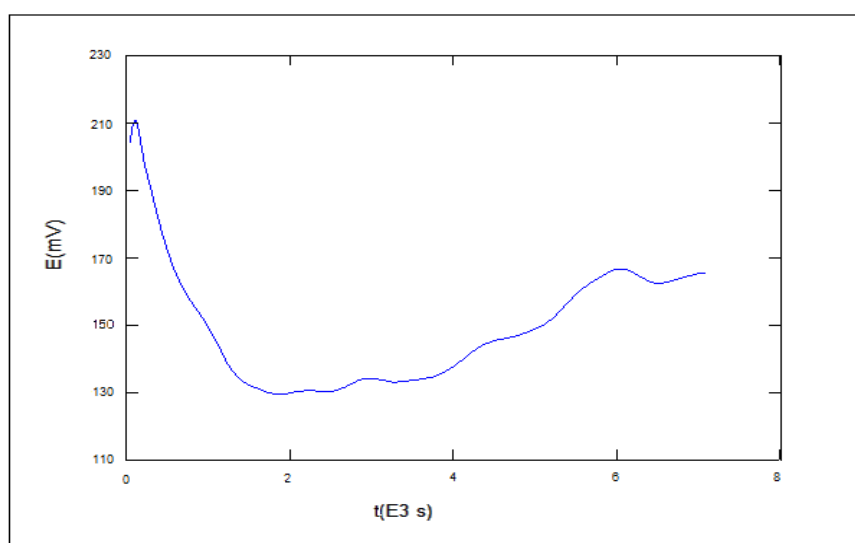


Figure III-9 : Courbe d'équilibre de l'alliage FeCr22Al5Y subir un traitement thermique à  $1100^{\circ}C$  pendant 24h dans  $H_2SO_4$

Tableau III-3b : les valeurs de potentiel d'équilibre de  $FeCr22Al5Y$  aux deux états dans le milieu  $H_2SO_4$ .

<i>Etat du matériau</i>	<i>Alliage brut</i>	<i>Alliage oxydé pendant 24 heures</i>
<i>E (équilibre) <math>H_2SO_4</math></i>	<i>380</i>	<i>165</i>

L'augmentation de la valeur du potentiel avec le temps d'immersion peut être expliquée par la réaction électrochimique qui commence à avoir lieu entre le milieu agressif  $NaCl$  3% et la surface exposée du substrat métallique, plus ou moins adhérent, provoque une stabilité relative du potentiel d'abandon de corrosion.

Mais nous sommes toutefois en présence de la formation d'une couche d'oxyde jusqu' à la stabilité quasi-total du potentiel libre au bout de 120 minutes.

### III.2.2 - Courbe potentiodynamique $\log(i) = f(E)$

Dans cette partie expérimentale, on va étudier le comportement électrochimique dynamique de notre acier inoxydable ferritique à la corrosion humide à partir des courbes de potentiel d'équilibre stationnaires. Pour but de déterminer le potentiel de corrosion  $E_{cor}$ , la densité de courant  $i_{cor}$  et la vitesse de corrosion  $v_{cor}$ .

#### - Résultats et discussions :

On a tracé les courbes de polarisation  $\log(i) = f(E)$  pour l'alliage FeCr22Al5Y aux deux états brut et oxydé (traité à 1100°C pendant 24h) au contact des deux milieux NaCl 3% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> du ph=2,2.

La vitesse de balayage du domaine de potentiel est fixé est égale à 0,27mV/s.

Les courbes représentés dans les figures ce-dissous sont les courbes potentielles dynamiques tracées dans les deux solutions NaCl 3% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2,2, des deux états du métal (brut et oxydé), et les valeurs des paramètres de corrosion de chaque courbe sont représentées dans le tableau juste après la courbe de chaque état.

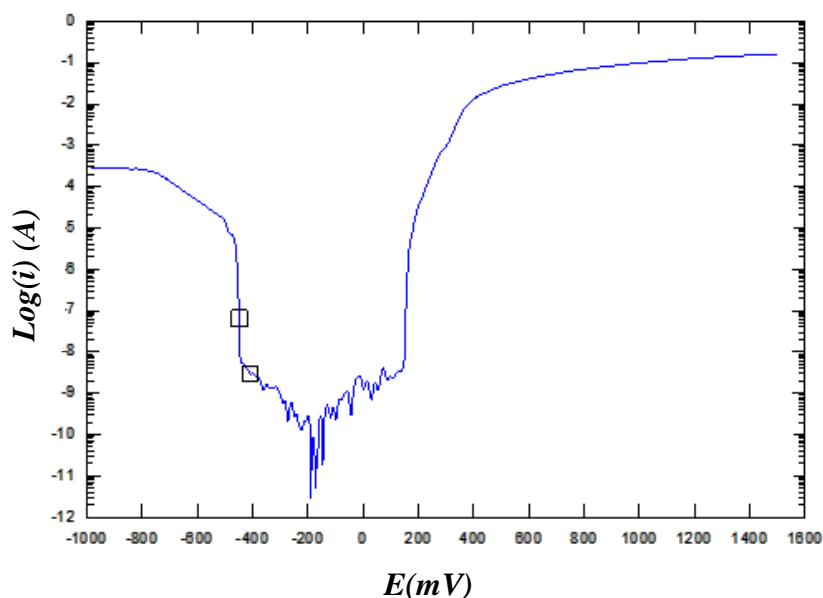


Figure III-10: Courbe potentiodynamique de l'alliage FeCrAlY à l'état brut dans une solution de NaCl 3% à température ambiante avec agitation.

**Tableau III-4** : Résultats potentiodynamique de l'alliage brut met en solution de NaCl 3%

Paramètre de corrosion	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	$R_p$ ( $M \Omega$ )
Etat brut	-421.3 mV	$1,075 \cdot 10^{-3}$	$114.7 \cdot 10^{-6}$	2.020

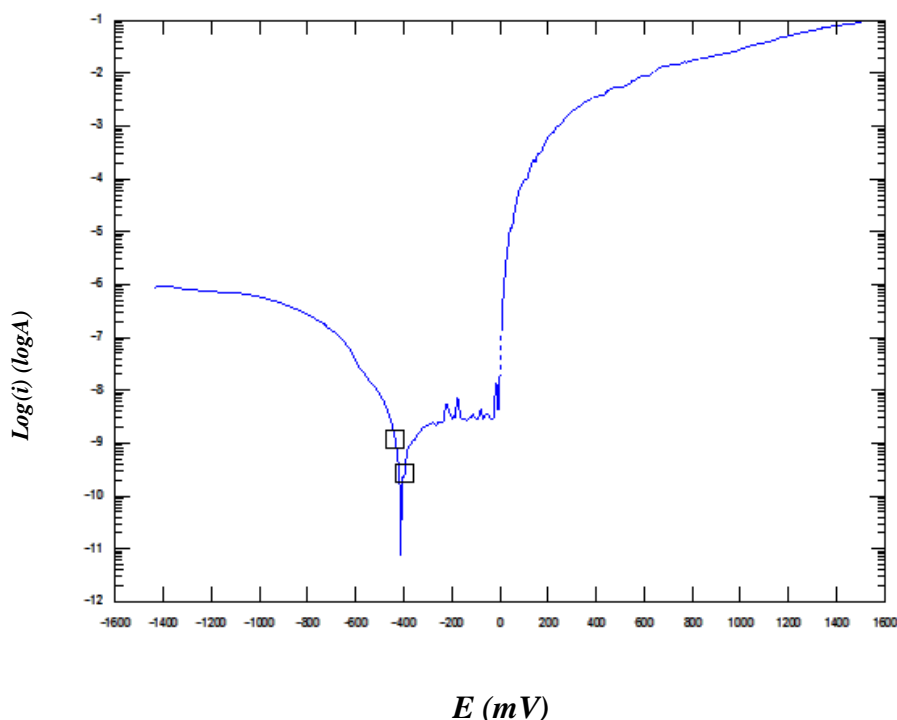


Figure III-11: Courbe potentiodynamique de l'alliage FeCrAlY oxydé à 1100°C pendant 24h dans une solution de NaCl 3% à température ambiante et avec agitation

**Tableau III-5** : Résultats potentiodynamique pour l'alliage traité à 1100°C pendant 24h.

Paramètre de corrosion	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	$R_p$ ( $M \Omega$ )
Etat oxydé	-413,1	$1,153 \cdot 10^{-3}$	$13,39 \cdot 10^{-6}$	18.84

D'après les figures III.10 et III.11 les valeurs du potentiel de corrosion sont plus électro-négatives pour l'état brut avec une valeur  $E_{cor}=-421,3\text{mV/ECS}$ , que pour l'état oxydé ( $E_{cor}= -413,1\text{mV/ECS}$ ). La couche d'oxyde formée sur l'alliage lui confirme un meilleur comportement à la corrosion dans un milieu NaCl avec une vitesse de corrosion  $V_{cor}=13,39 \cdot 10^{-6}$  mm/an plus faible normalement.

Dans le domaine anodique pour les deux états, il y a des pics pour l'alliage brut plus nombreux que l'alliage oxydé, ces pics peuvent être expliqués le phénomène de piqûration de l'alliage.



D'après les résultats nous remarquons que l'alliage à l'état oxydé plus noble qu'à l'état brut (le potentiel à courant nul du premier est supérieur que celui de l'état brut).

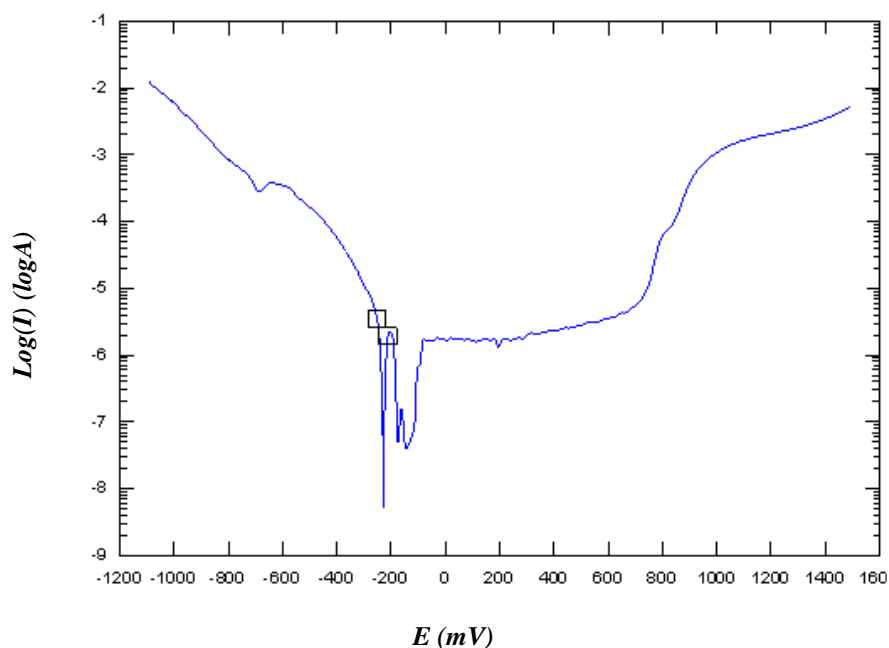


Figure III-12 : Courbe potention-dynamique de l'alliage FeCr22Al5Y à l'état brut dans une solution de  $H_2SO_4$  pH=2,2 à température ambiante avec agitation.

**Tableau III-6** : Résultats potention-dynamique pour l'alliage brut dans la solution  $H_2SO_4$  pH=2,2

Paramètre de corrosion	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	$R_p$ (K $\Omega$ )
Etat brut	-228,7	3,071	$41,90 \cdot 10^{-3}$	7,071

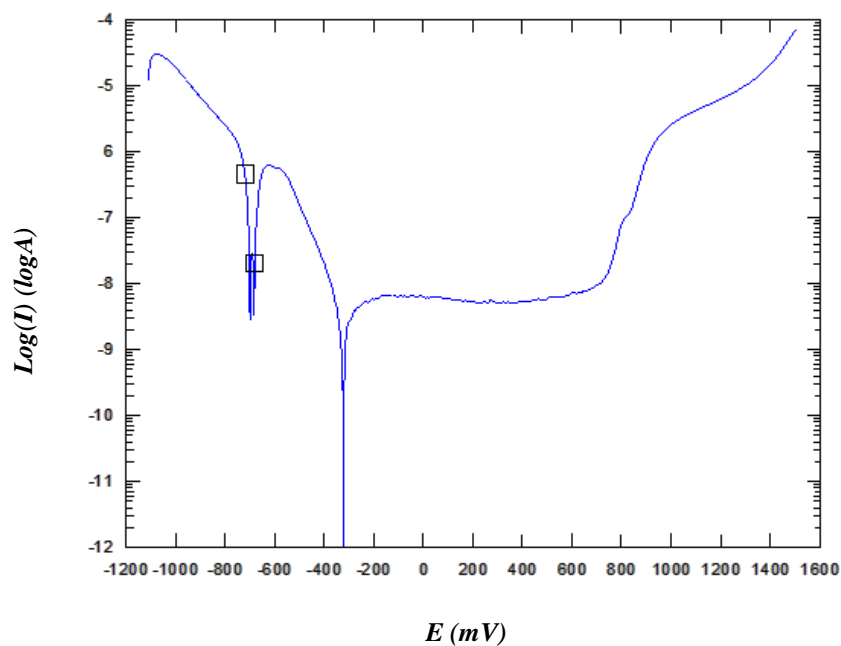


Figure III-13: Courbe potentiodynamique de l'alliage FeCr22Al5Y à l'état oxydé à 1100 °C dans une solution de  $H_2SO_4$  pH=2,2 à température ambiante avec agitation.

**Tableau III-7** : Résultats potentiodynamique pour l'alliage oxydé dans la solution  $H_2SO_4$ 

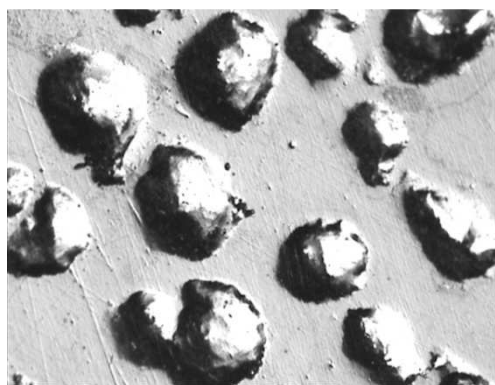
<i>Paramètre de corrosion</i>	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	$R_p$ (K $\Omega$ )
<i>Etat oxydé</i>	-697,0	0,315	$3.661 \cdot 10^{-3}$	68.89

Comportement de l'alliage dans la solution  $H_2SO_4$  :

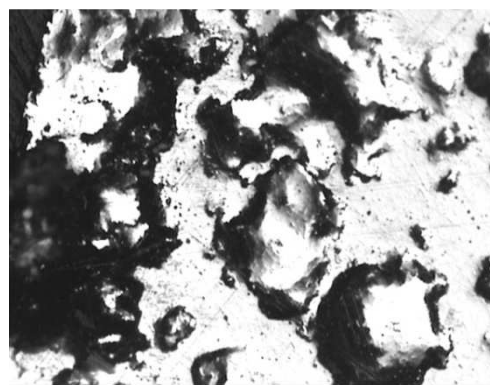
Dans les deux états de l'alliage soit brut ou oxydé, les courbes potentiodynamiques sont de même forme sur tout le domaine (figures III-12 et III-13).

D'après les résultats (tableaux III-6 et III-7) nous remarquons que l'alliage à l'état oxydé plus résistant à la corrosion qu'à l'état brut et la vitesse de corrosion de l'alliage brut est très supérieur à la vitesse de corrosion de l'alliage oxydé.

L'observation par microscopie optique de l'échantillon de l'alliage brut, montre la forme d'attaque qu'il subit après un test de corrosion dans la solution NaCl 3%, figure III-14 (a) et figure III-14 (b).

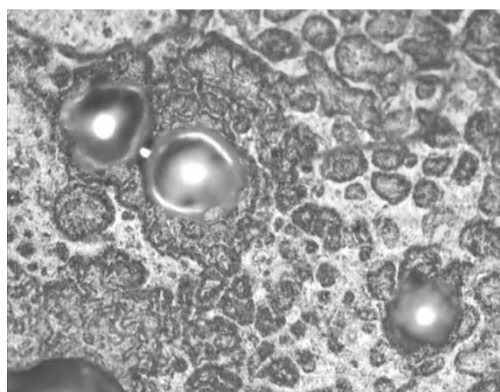


(a) Grossissement X60

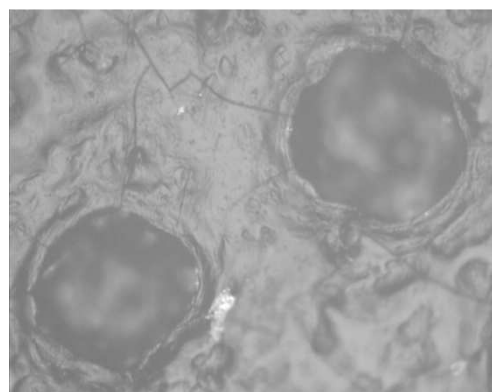


(b) Grossissement X110

Figure III- 14 : images microscopique de l'alliage brut après un test de corrosion dans la solution NaCl 3% et avec agitation.



(a) Grossissement X100



(b) Grossissement X120

Figure III-15: images microscopique de l'alliage oxydé après un test de corrosion dans la solution NaCl 3% et avec agitation

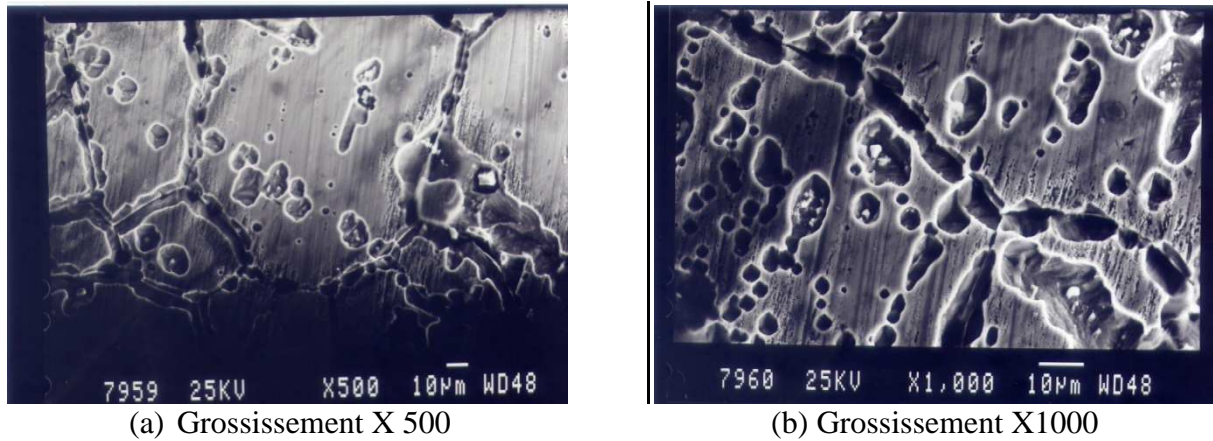


Figure III-16: (a) et (b) images par MEB de l'alliage brut après un test de corrosion dans la solution NaCl 3% et avec agitation

D'après les images microscopiques nous remarquons que il ya des piqûres de différents diamètre pour les deux états de l'alliage avec une différence de quantité de ces piqûres, à l'état brut il y a un nombre de piqûre plus élevé que celui de l'alliage oxydé ou il y a une couche d'oxyde d'alumine.

Les images par le MEB (figure III 16) représentent la localisation des piqûres, ces piqûres qui localisent généralement dans les points triples et les zone intergranulaire de l'acier. Les images suivantes représentent l'état surfacique après les tests de corrosion dans la solution  $H_2SO_4$  pH=2,2 pour les deux alliages (brut et oxydé) (figures III-17 et III 18).

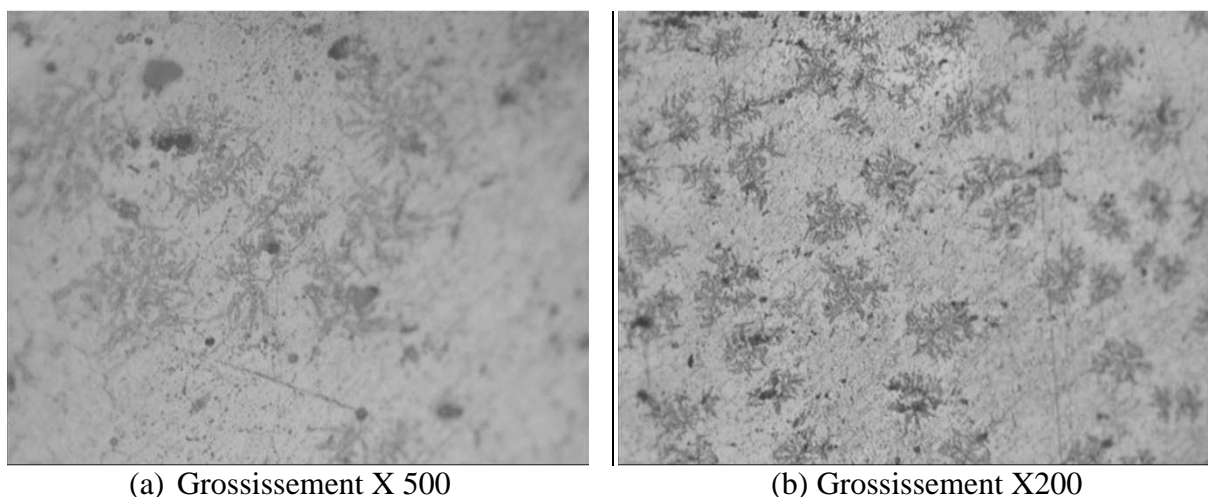
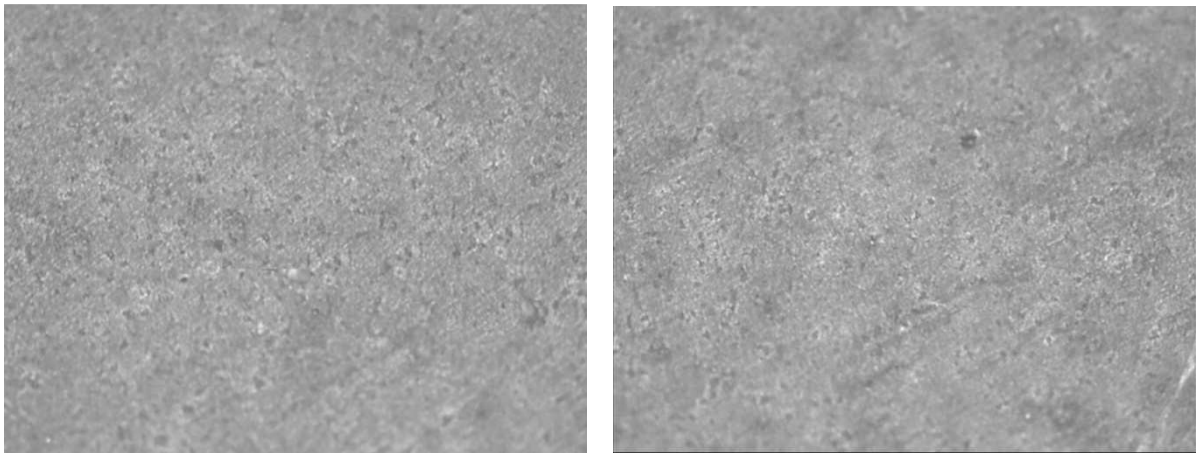


Figure III- 17 (a) : images microscopique de l'alliage brut après un test de corrosion dans la solution  $H_2SO_4$  pH=2,2 et avec agitation.



(a) Grossissement X 50

(b) Grossissement X100

Figure III-18 (a) : images microscopique de l'alliage oxydé après un test de corrosion dans la solution  $H_2SO_4$   $pH=2,2$  et avec agitation.

Les images microscopiques de notre alliage à l'état brut et l'état oxydé testé à la corrosion dans une solution sulfurique  $H_2SO_4$  de  $pH=2,2$  montre qu'il n'y a pas des piqûres pour les deux états de l'alliage soit brut ou oxydé, ce qui explique que cet acier inoxydable résiste à la corrosion dans la solution  $H_2SO_4$   $pH=2,2$ .

#### ***III.2-7- Etude potentiodynamique cyclique :***

Dans cette partie on utilise la technique potentiodynamique cyclique, pour étudier le comportement de la couche d'oxyde formée sur la surface pendant les essais potentiodynamiques. Cette consiste à appliquer une surtension sur l'échantillon autour du potentiel d'équilibre.

#### ***Résultats et discussions :***

La courbe de polarisation potentiodynamique cyclique est tracée avec une vitesse de balayage  $0,27mV/s$ .

Les courbes ci-dessous représentent les résultats d'essais de polarisation potentiodynamique cyclique pour les deux états de surface oxydé et brute, et dans les deux solutions agressifs.

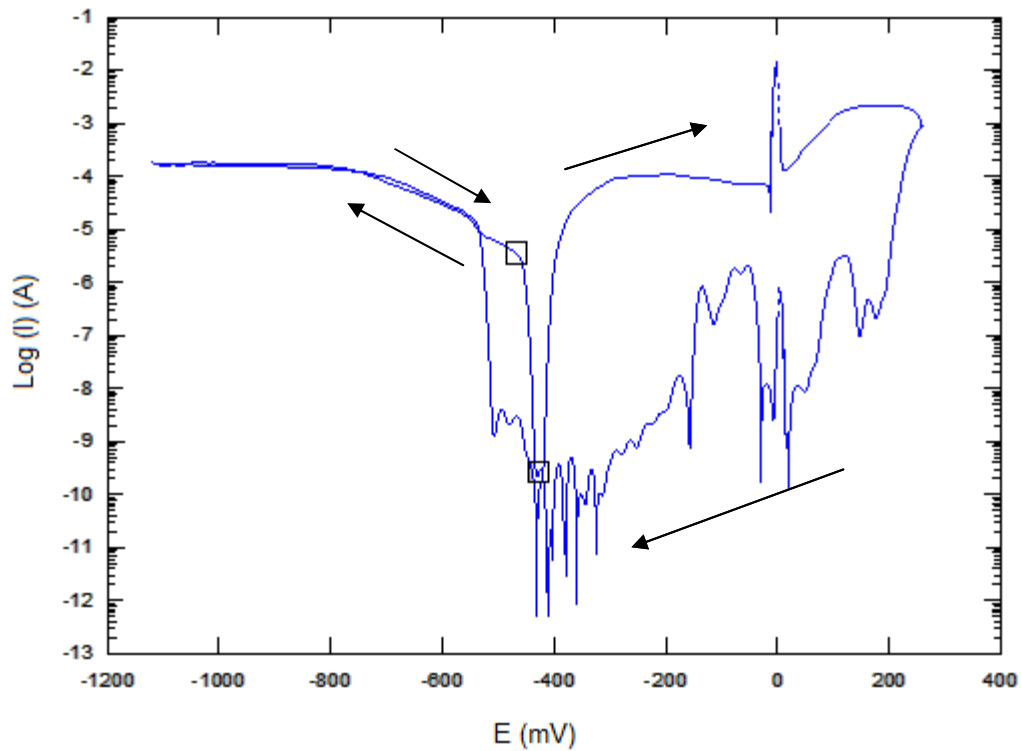


Figure III-19: Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage FeCr22Al5Y brut dans une solution NaCl 3% à température ambiante et avec agitation

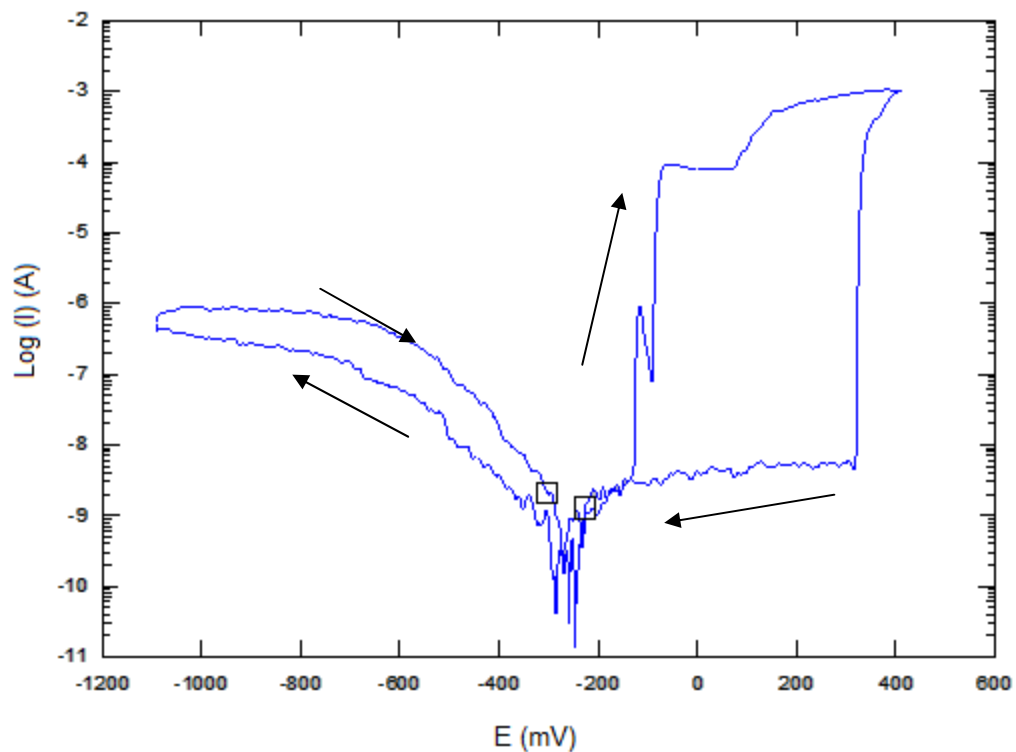


Figure III-20: Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage FeCr22Al5Y oxydé dans une solution NaCl 3% à température ambiante et avec agitation

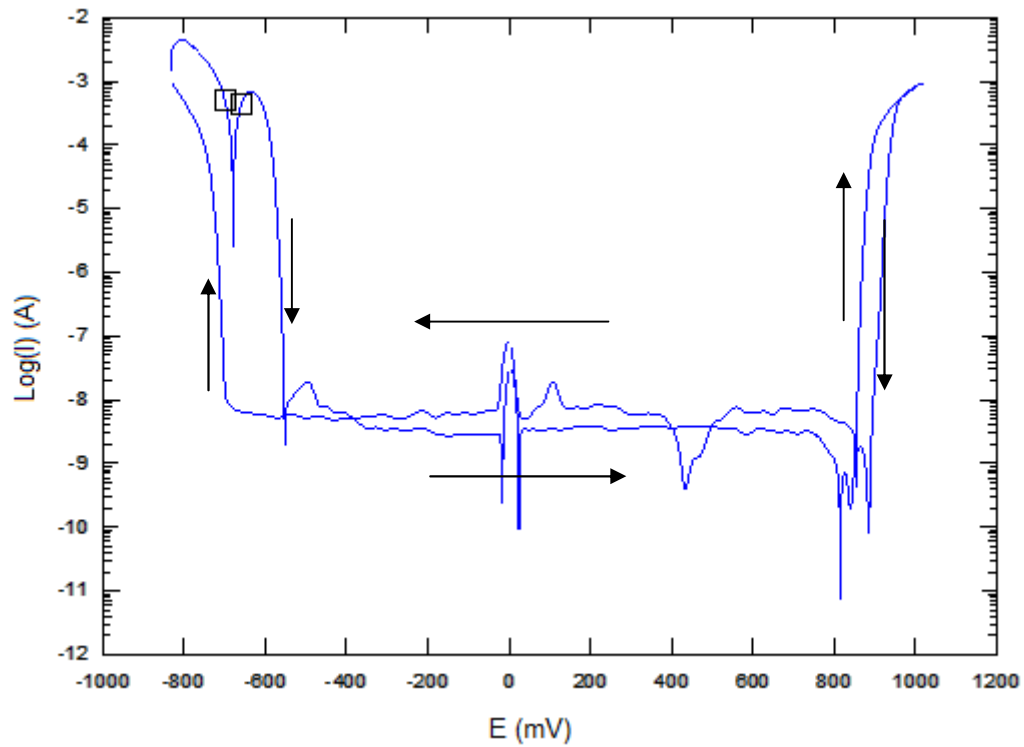


Figure III-21: Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage FeCr22Al5Y brut dans une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à température ambiante et avec agitation

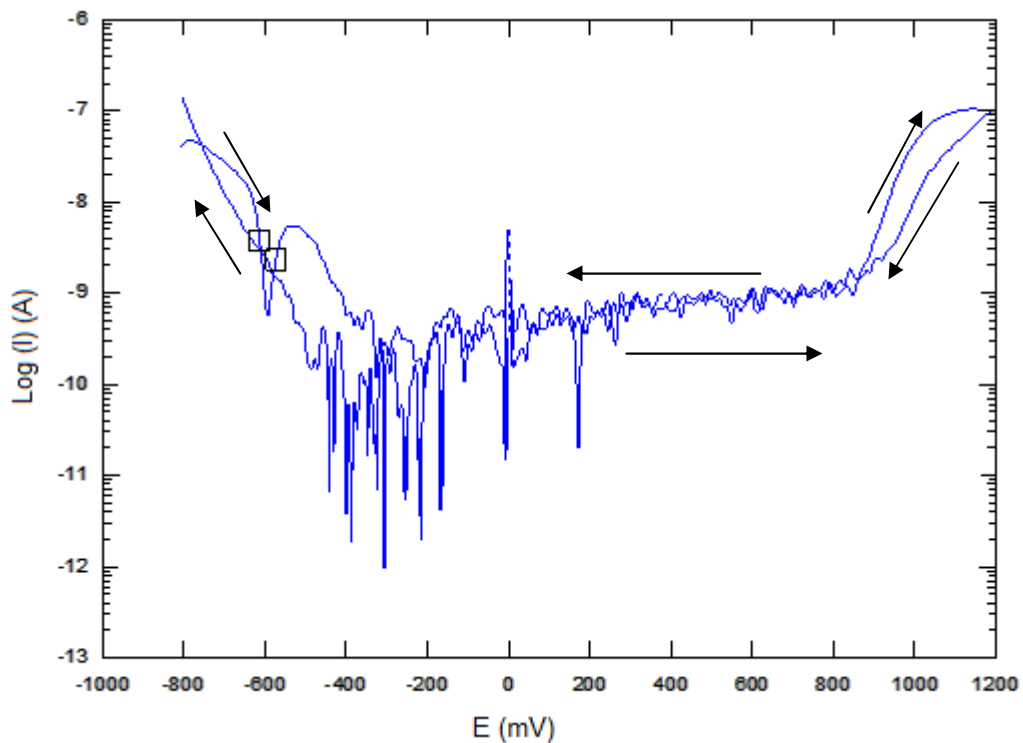


Figure III-22: Courbe potentiodynamique cyclique de l'alliage FeCr22Al5Y oxydé dans une solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à température ambiante et avec agitation

**Tableau III-8** : Résultats potentiodynamique cyclique

<i>Paramètre de corrosion</i>	$E_{corr}$ (mV/ECS)	$i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$V_{corr}$ (mm/an)	$R_p$ (K $\Omega$ )
<i>Alliage brut (NaCl)</i>	-443.3	4.791	$51.10 \cdot 10^{-3}$	4.533
<i>Alliage oxydé (NaCl)</i>	-278.6	$3.708 \cdot 10^{-3}$	$39.55 \cdot 10^{-6}$	$5.856 \cdot 10^3$
<i>Alliage brut (H2SO4)</i>	-679.6	483.4	5.672	$44.92 \cdot 10^{-3}$
<i>Alliage oxydé (H2SO4)</i>	-591.5	$11.40 \cdot 10^{-3}$	$121.6 \cdot 10^{-6}$	$1.905 \cdot 10^3$

Le tableau ci-dessus représente les paramètres de corrosion obtenue par potentiodynamique sur les échantillons traité et brut dans les deux solutions *NaCl* et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . D'après les courbes de potentiodynamique cyclique nous remarquons dans le cas de *NaCl* et pour les états de surface, les courbes retours sont au-dessous de la courbe allée, et pour cela on peut dire que la couche d'oxyde formé est stable, car il y a une diminution du courant de corrosion.

Dans le cas de la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour les deux états de surface brute et oxydé, le courbe retour est au-dessous de la courbe d'allée, et pour cela on peut dire que la couche d'oxyde formé est stable dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pour les deux surfaces.

Le voltamètre cyclique consiste à balayer une plage de potentiel dans les deux sens. Sur une surface passivée électro-chimiquement, la diffusion de l'oxygène est limitée par les oxydes formés à la surface et non plus par son transport dans la solution, la réaction se manifeste par la présence d'un pic de réduction dont l'amplitude dépend des réactions de passivation et de la composition de l'alliage, la réaction est écrite dans le sens de la réaction. L'oxygène et les oxydes ferrique sont réduits simultanément.

Un mécanisme de réduction d' $\text{O}_2$  à 2 électrons a été mis en évidence. La vague de réduction apparaît suivant des pics de réduction d' $\text{O}_2$  suite à une adsorption des ions ( $\text{Cl}^-$ ) chlorures sur la surface de l'alliage, activant aussi la surface pour la réduction d' $\text{O}_2$ .

La courbe cyclique se déplace vers le bas, la valeur du courant diminue, donc il y a moins d'oxydation, ce qui veut dire que le métal est protégé après la formation d'un film d'oxyde, la vitesse de corrosion est ralentie, lorsqu'on a inversé le sens du balayage, l'espèce produite lors de la réduction s'oxyde, donnent lieu à un courant anodique.

En suivant le diagramme selon le sens croissant du potentiel, on rencontre un premier grand pic (densité de courant négative) suivi d'un plateau de courant constant, il révèle une capacité constante dans cette portion de la courbe (potentiel  $-390 \text{ mV} \div -25 \text{ mV}$ ). Brusquement,

ce plateau est suivi d'un pic anodique (densité de courant positive) qui correspond à l'oxydation de l'hydrogène adsorbé  $H_{ads} \rightarrow H^+ + e^-$  ou à l'oxydation de la platine.

Lorsqu'on inverse la direction du balayage, l'oxyde ainsi formé se réduit provoquant plusieurs pics de réduction entre (200mV et  $\approx$ -500mV).

### III.3 - Analyse par impédance électrochimique :

#### - Résultats et discussions :

Les diagrammes d'impédance électrochimiques tracés pour chaque état de surface nu avec des différents temps d'immersion de 1h et 24h dans la solution de NaCl 3% et l'acide sulfurique  $H_2SO_4$ , est représentés dans le plan de Nyquist et avec la représentation selon le plan de Bode indiquant la variation du module de Z et celle de la phase en fonction de la fréquence f, sont représentées dans les figures ci-dessous ( $\log(f)=g(\log Z)$  et  $\log(f)=h(\theta)$ ).

Les diagrammes selon Nyquist sont caractérisés par une seule boucle capacitive comme des arcs de cercle représentés à partir de la résistance de l'électrolyte  $R_e$ , en fonction de Z réel.

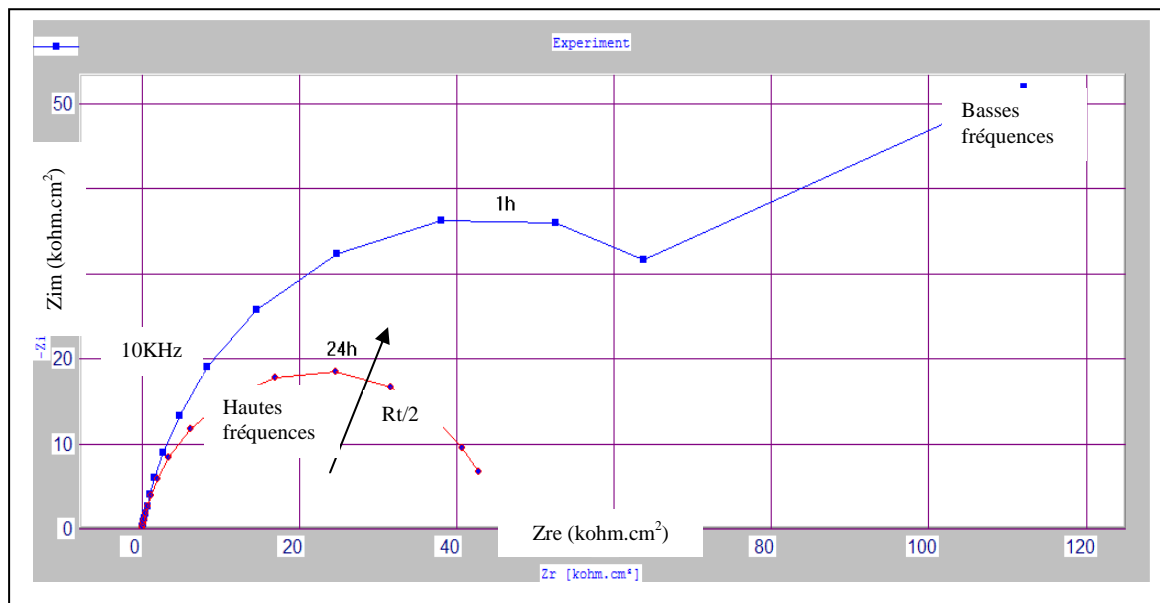


Figure III-23 : Diagramme de Nyquist de l'alliage brut en contact avec une solution NaCl 3% après une immersion de 1h et 24h.

Sur la figure III-23 le diagramme de Nyquist comporte deux domaines distincts :  
 À hautes fréquences, un demi-cercle démontre que la résistance de transfert dicte l'impédance, alors qu'aux basses fréquences, les phénomènes liés à la diffusion dominent et l'on observe probablement ce qu'on appelle une impédance de Warburg.



On calcule l'impédance de Warburg pour une réaction d'électrode de type :  $M^{n+} + ne = M$ , en supposant que le transport de charges est rapide. Le potentiel de l'électrode à chaque instant, correspond donc à l'équation :

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln C_s$$

Pour calculer l'impédance de Warburg, il faut résoudre la deuxième équation de FICK qui décrit la variation de la concentration  $\Delta C$  provoquée par la modulation du potentiel :

$$\frac{\partial \Delta C}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \Delta C}{\partial y^2} \right)$$

Dans un diagramme de Nyquist, l'impédance de Warburg est donc représentée par une ligne droite à 45°.

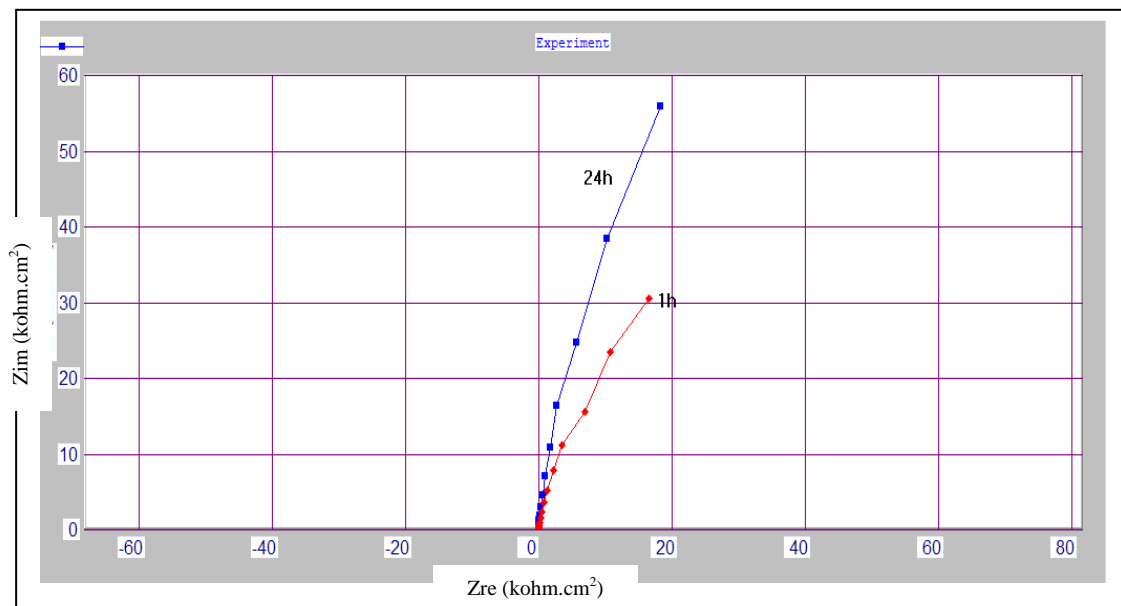


Figure III-24 : Diagramme de Nyquist de l'alliage oxydé en contact avec une solution NaCl 3% après une immersion de 1h et 24h.

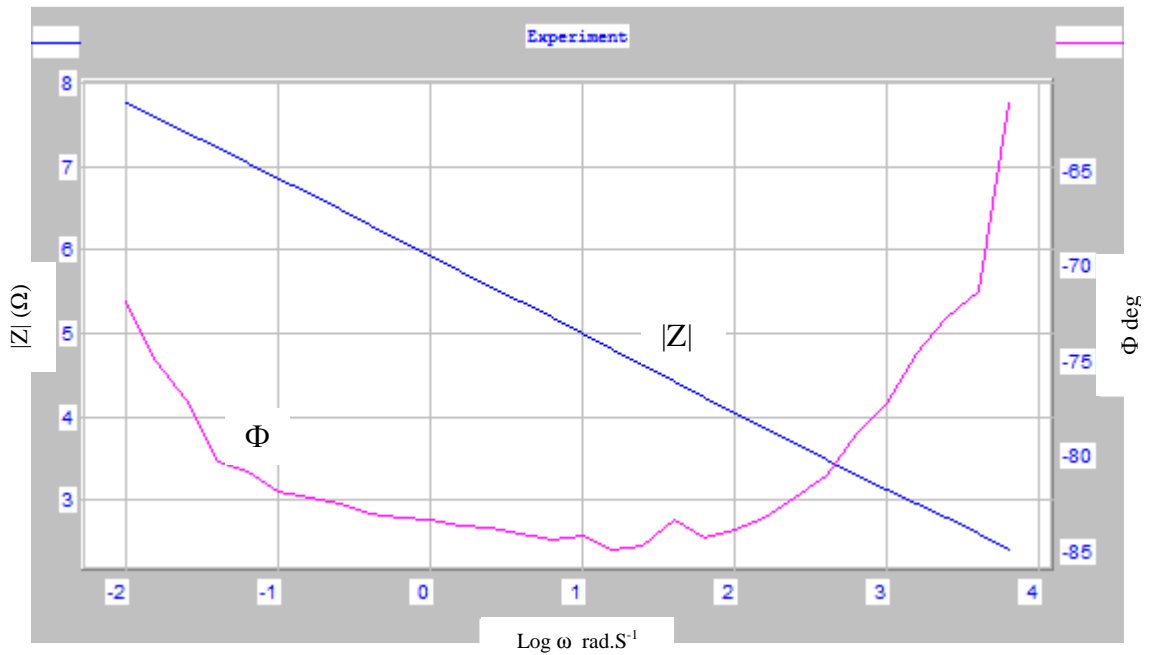


Figure III-25 : Diagramme de Bode de l'alliage oxydé en contact avec une solution NaCl 3% après une immersion de 24h ---  $\Phi$  - - -  $|Z|$ .

Les diagrammes d'impédances électrochimiques pour l'alliage qui a subi un traitement thermique à 1100°C pendant 24h, il y a eu la formation d'une couche d'alumine  $\alpha$  stable. On détermine aux différents temps d'immersion en milieu NaCl 3% 4h : 30, 24h et 30h et on montre selon le plan de Nyquist suivants (les figures III-23, III-25, III-27) et selon le plan de Bode suivants (les figures III-24, III-26, III-28) les valeurs des différents paramètres sont rassemblées dans le (tableau III-9).

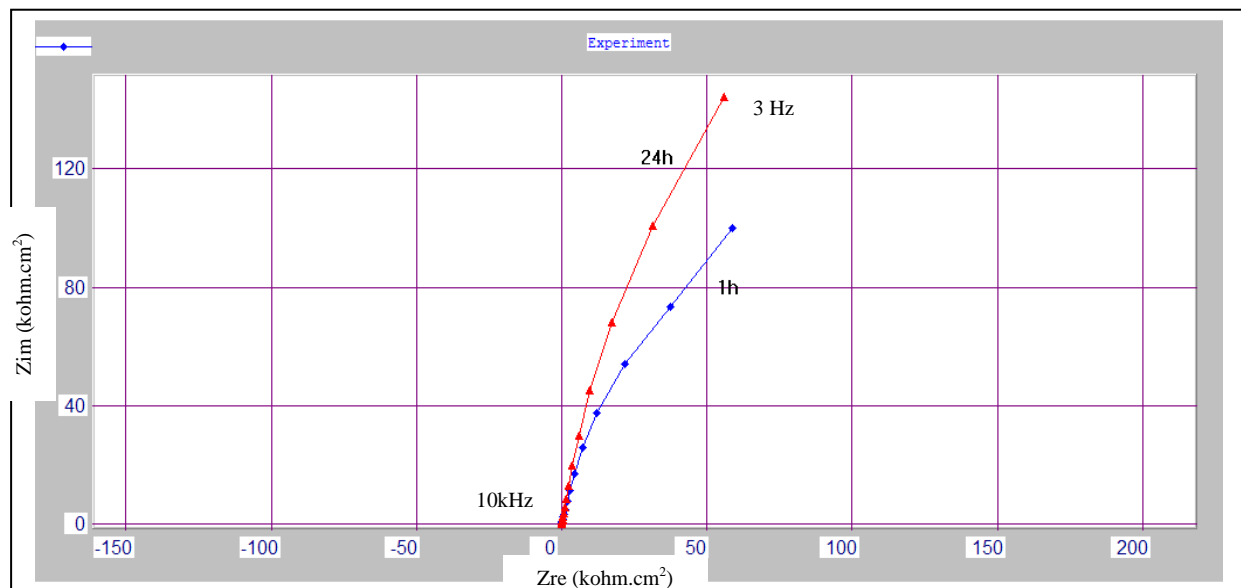


Figure III-26 : Diagramme de Nyquist de l'alliage brut en contact avec une solution  $H_2SO_4$  après une immersion de 1h et 24h.

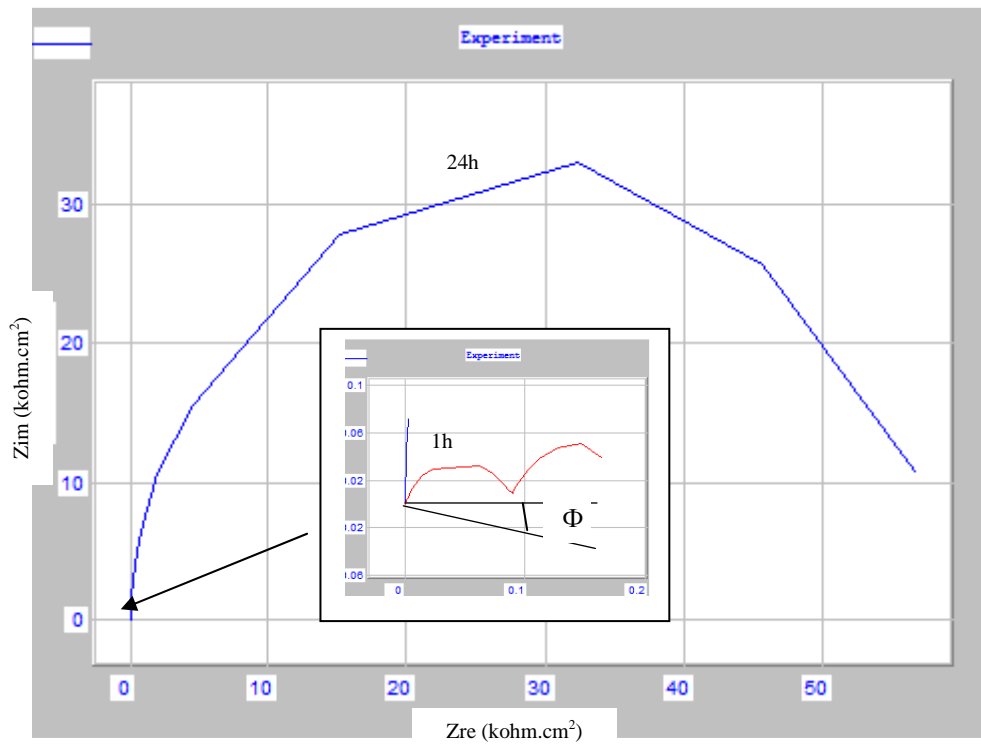


Figure III-27 : Diagramme de Nyquist de l'alliage oxydé en contact avec une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  après une immersion de 1h et 24h.

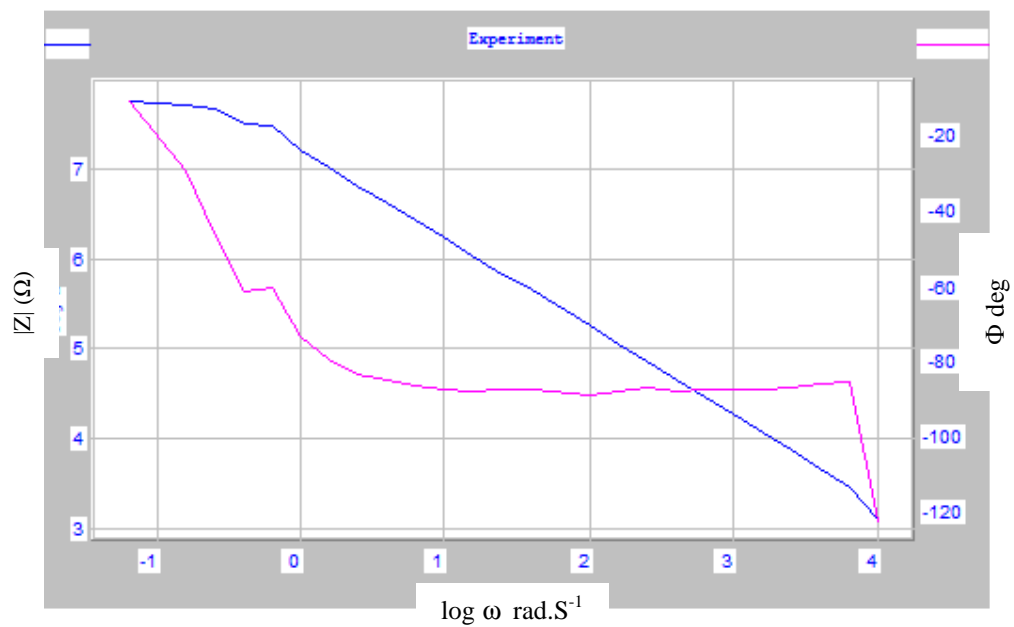


Figure III-28 : Diagramme de Bode de l'alliage oxydé en contact avec une solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  après une immersion de 24h---  $\Phi$  ----  $|Z|$ .

**Tableau III-9** : Les résultats d'impédance électrochimique pour les 2 temps d'immersion.

<i>Solution</i>	<i>NaCl 3%</i>			<i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pH=2,2</i>		
<i>Paramètres</i>	<i>Ré (Ω)</i>	<i>Rt (Ω)</i>	<i>C (μF)</i>	<i>Ré (Ω)</i>	<i>Rt (Ω)</i>	<i>C (μF)</i>
<i>Alliage brut (1h)</i>	<i>99,1</i>	<i>151,2 10<sup>3</sup></i>	<i>66,51</i>	<i>18,41</i>	<i>368,6 10<sup>3</sup></i>	<i>43,17</i>
<i>Alliage brut (24)</i>	<i>9,014</i>	<i>45,13 10<sup>3</sup></i>	<i>55,71</i>	<i>131,8</i>	<i>706,4 10<sup>3</sup></i>	<i>22,52</i>
<i>Alliage oxydé (1h)</i>	<i>15,7 10<sup>3</sup></i>	<i>126,3 10<sup>6</sup></i>	<i>126 10<sup>-3</sup></i>	<i>21,59 10<sup>3</sup></i>	<i>80,13 10<sup>3</sup></i>	<i>79,44 10<sup>-3</sup></i>
<i>Alliage oxydé (24h)</i>	<i>15,5 10<sup>3</sup></i>	<i>320,2 10<sup>6</sup></i>	<i>49,7 10<sup>-3</sup></i>	<i>170,1 10<sup>3</sup></i>	<i>57,81 10<sup>6</sup></i>	<i>11,01 10<sup>-3</sup></i>

Sur la figure III-24 le diagramme du Nyquist de l'alliage oxydé dans NaCl, montre un comportement purement capacitif, pour l'alliage des courbes qui ne (tombent) reviennent sur l'axe de la partie réelle dans le domaine de fréquence étudiée, la résistance de polarisation est très grande (tableau III-9).

Ce résultat nous prouve que la couche d'oxyde formé sur l'alliage est homogène, passivant, isolante, elle protège le métal de toute réaction d'oxydation, dans une solution du NaCl et même dans une solution d'acide de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> figure III-26.

Sur la figure III-25 le diagramme de Bode du circuit électrique présenté dans (figure III.27) pour les mêmes valeurs des composants (L, Rt, Rr et C).

Le calcul de :

$$|Z| = (Z_{Re}^2 + Z_{Im}^2)^{1/2}$$

L'angle de déphasage vent donc :

$$\varnothing = \arctan \left( \frac{Z_{Im}}{Z_{Re}} \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} Z = Z_{Re} + jZ_{Im} \\ Z_{Im} = - \frac{R_t^2 / WC}{R_t^2 + 1/W^2 C^2} \end{array} \right.$$

Nous remarquons que pour les échantillons brut les résistances pour des durées courtes sont élevés dans la solution NaCl par rapport celle des longues durées, par contre pour les échantillons qui sont utilisés dans la solution sulfurique les résistances sont élevés pour les courtes durées par rapport à longue durée.

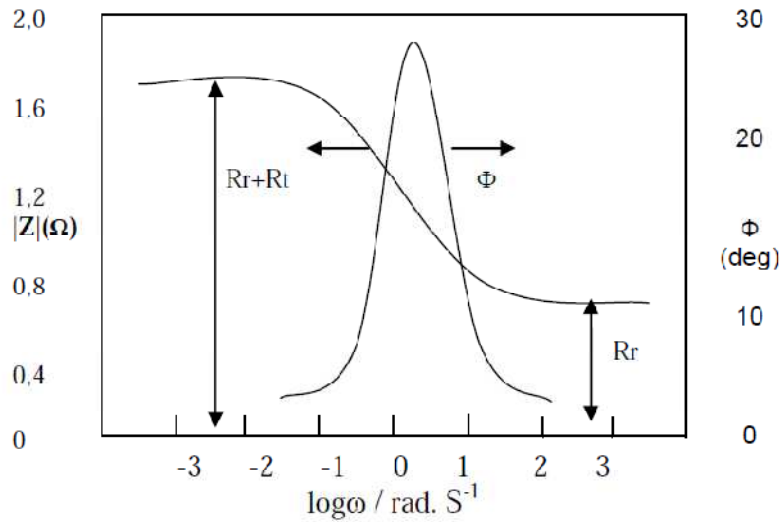


Figure III.29 Diagramme de Bode de l'alliage

Pour les échantillons oxydés les résistances sont élevées pour les deux solutions dans les longues durées.

Pour la comparaison entre les résistances des deux états de l'alliage, nous remarquons que la couche d'oxyde d'alumine joue un rôle très important, ce rôle est l'augmentation de la résistance des alliages traités par rapport les alliages brut.

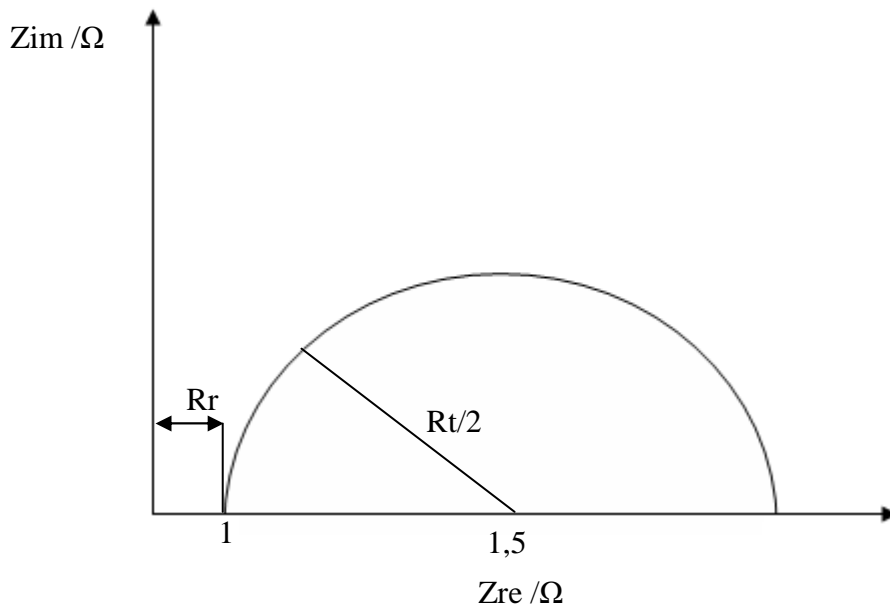


Figure III.30 Diagramme de Nyquist de l'alliage

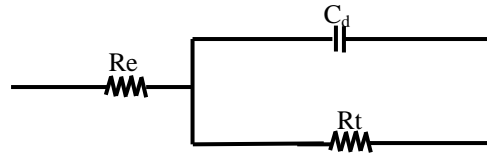
$C_d = 1 \text{ Far}$  $R_t = 1 \Omega$  $R_r = 1 \Omega$ 

Figure III.31 Circuit équivalent

On constate que l'alliage oxydé a un meilleur comportement face à la corrosion humide dans les deux solutions ( $\text{NaCl}$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), par rapport à l'alliage brut, car il y a une augmentation des valeurs de la résistance de transfert des charges pour l'échantillon oxydé.

Le circuit équivalent ci-dessous (*fig.III.32*) montre précisément les diagrammes d'impédance pour les alliages oxydés dans les deux solutions.

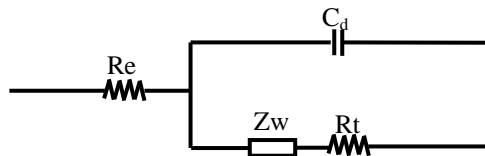


Figure III 32 : cas de l'alliage brut dans NaCl 3%

# **CONCLUSION GENERALE**

## Conclusion générale :

L'objectif essentiel de ce travail est l'étude de l'oxydation de l'alliage Fe22Cr4.5AlY à haute température et sa corrosion dans deux milieux aqueux à 3,4% NaCl et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

L'oxydation de l'alliage Fe22Cr4.5AlY à haute température donne une formation d'une couche d'oxyde d'alumine stable  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cette couche d'oxyde augmente la résistivité de l'alliage à la corrosion. La croissance de la couche d'oxyde est liée à la durée d'oxydation, cette croissance est gouvernée par la diffusion (l'allure parabolique de la prise de masse).

La stabilité de la couche d'oxyde d'alumine dépend de la présence de l'yttrium, et donne à la couche d'oxyde une forme colonnaire et adhérente au substrat.

Dans la deuxième partie, on a étudié le comportement de l'alliage en question dans le cas d'une corrosion en milieu humide. Et pour cela, on a fait les essais électrochimiques sur l'alliage dans les deux milieux agressifs, nous traçons les courbes potentiodynamique  $\log(i) = f(E)$  et à partir de ces courbes on a pu déterminer les paramètres de corrosion et les densités de courant de corrosion.

En milieu aqueux (humide), l'alliage Fe22Cr4.5AlY subit une attaque qui se manifeste par une corrosion par piqûres très dense sur la surface brute, et dans le cas de la surface oxydé il y a moins des piqûres en présence de la couche d'alumine.

La couche d'oxyde perd son caractère protectrice avec le temps d'immersion, ce résultat est obtenu après l'utilisation de la méthode de l'impédance électrochimique.



## **REFERENCE BIBLIOGRAPHIE**

- 
- [1] Laurent ANTONI ; Alain GALERIE Corrosion sèche des métaux Cas industriels : oxydation, carburation Technique de l'ingénieur, 2002.
- [2] CARUANA Jean-Philippe, GARTNER David « Utilisation d'un dépôt de nickel pur pour le dépôt électrochimique d'un alliage de type MCrAlY afin de préserver les aubes des réacteurs de l'oxydation et de la corrosion ».Recherche documentaire de 3ème année Etude de procéder 29 avril 2002.
- [3] ESSOM .H thèse de doctorat ; « oxydation à haute température d'aciers réfractaires caractérisation des précipités et de la microstructure de l'interface métal/oxyde ».1996.
- [4] Stott F.H. wood G.C Materials Science and Engineering, Vol. 87,1987,p. 267-274The long term oxidation behaviour of ferritic ODS alloys at 1100-1200°C in air and nitrogen-2% oxygen.
- [5] JULIEN SNIJEWSKI Etude in situ sous gradient thermique de l'écaillage d'alliages aluminos-formeurs et de barrières thermiques aéronautiques, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2008.
- [6] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier : Mechanisms of high temperature corrosion, Trans Tech Publications , Zürich, Switzerland (2008).
- [7] Developments in high temperature corrosion and protection of materials, édité par Wei Gao et Zhengwei Li, Woodhead Publishing in materials, Cambridge, England (2008).
- [8] Sébastien FONTANA, Interconnecteurs métalliques de piles à combustible de type SOFC Résistance à la corrosion et conductivité électrique à haute température, Thèse de doctorat UNIVERSITÉ DE BOURGOGNE2009.
- [9] A.M. Huntz, B. Pieraggi. Oxydation des matériaux métalliques : comportement à haute température (Traité MIM, série Mise en forme des métaux). Hermes Science, Paris, (2003) 456 pages
- [10] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier : Les Mécanismes de la Corrosion Sèche, une approche cinétique, EDP Sciences (2000).
- [11] S. B. Pieraggi : Oxidation of Metals 27 (1987) 177-185.
- [12] K. Messaoudi : Croissance et rupture des couches d'alumine développées à haute température sur des alliages FeCrAl, Thèse de doctorat, Université Paris XI Orsay (1997)
- [13] L. Maréchal, B. Lesage, A. M. Huntz, and R. Molins, Oxidation Behavior of ODS Fe–Cr–Al Alloys: Aluminum Depletion and Lifetime *Oxidation of Metals*, Vol. 60, Nos. 1/2, August 2003

- [14] Nathalie LE BOZEC Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion. Thèse doctorat, Université de Bretagne Occidentale 2000
- [15] Prasanna K.M.N., Khana A.S., Ramesh Chandra, Quaddakers W.J. Oxidation Of Metals, 46 (5/6), 1996, p. 465-480 The formation of aluminium oxide scale on high temperature alloys.
- [16] J-L.CROLET, Métaux et alliages passivables : Règles de choix et emplois types, Techniques de l'ingénieur, M153, 2003.
- [17] Technical handbook of stainless steels, Atlas speciality metals, 2003.
- [18] M.HAIDOPOULOS, Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires, Thèse de doctorat en génie de la métallurgie, Université Laval : Faculté des sciences et génie, 2005.
- [19] Pourbaix M. Atlas d'équilibres électrochimiques; Gautiers-Villars: Paris, France, 1963.
- [20] D.LANDOLT, Traité des matériaux vol 12: corrosion et chimie de surfaces des métaux, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [21] LACOMBE, BAROUX, BERANGER - les aciers inoxydables, les Editions de Physique, 1990.
- [22] Jin S.; Atrens A. Appl. Phys. A. 1990, 50, 287.
- [23] Boudin S. *Thèse de l'Université de Paris 6*: Paris, 1994.
- [24] Ramasubramanian N.; Preocanin N.; Davidson R. D. *J. Electrochem. Soc.* **1985**, 132, 793.
- [25] R.W.REVIE, Uhlig's corrosion handbook, Ed. John Wiley & sons (2 ème édition), 2000.
- [26] L. LIN, C. CHAO, D. MACDONALD, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) p 1194
- [27] Pierre-Jean CUNAT Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion M 4 541. Techniques de l'Ingénieur. 2000 ;
- [28] F. DABOSI, G. BERANGER, B. BARDOUX - Corrosion localisée, les Editions de physique, 1994.
- [29] MOUSSET – *L'expertise métallurgique appliquée aux contrôles thermiques EDF*, Edition Kirk, 1990.
- [30] TRIGUI, SIDHOM, BRAHAM, LEDION - « La corrosion par piqûres d'aciers inoxydables austéno-férritiques dans l'eau de mer synthétique », Matériaux et Techniques n° hors série, p 23, 1996.

- [31] J. SEDRIKS, Corrosion of stainless steels, 1979.
- [32] J-J.LAMOUREUX, Précis de corrosion, Ed. Beauchemin 1994.
- [33] [38] G. H. Wanger, A. Desestret, H. Coriou, L. Grall, Acad. Sci. France, Fev.1970.
- [34] J. L Crolet, L. Seraphin, R.Tricot ; Mémoire scientifiques, Revue de Métallurgie.11 .1977.
- [35] A.POKORNY et J.POKORNY, Inclusions non métalliques dans l'acier, Techniques de l'ingénieur, M220, 2003.
- [36] François Cardarelli Materials Handbook: A Concise Desktop Reference 2nd Edition; Springer-Verlag London Limited. 2000, 2008.
- [37] S. L. Crolet, Seraphin (L), R.Tricot ; métaux Cor. Ind 51, n°616 (1976), 415.
- [38] J. L Crolet, L. Seraphin, R.Tricot ; Mémoire scientifiques, Revue de Métallurgie, Mai 1977.
- [39] J. L Crolet, L. Seraphin, R.Tricot ; Mémoire scientifiques, Revue de Métallurgie.11 .1977.
- [40] N.DJELLIT, Caractérisation mécanique d'un dépôt de titane sur inox, DEA. Mécanique matériaux structures prodédés, Metz, juillet 2003.
- [41] G.T.BURSTEIN, P.C. PISTORIUS et S.P. MATTIN, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, Corrosion science Vol 35, P57, 1993.
- [42] B. JAYARAJ, V.H. DESAI, C.K. Lee, Y.H Sohn. Electrochemical impedance spectroscopy of porous ZrO<sub>2</sub>-8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and thermally grown oxide on nickel aluminide. Materials Science and Engineering A, Vol 372, Num 1-2 (2004) 278-286.
- [43] L. LARTUNDO-ROJAS, Influence de l'adsorption de protéine (BSA) sur le comportement électrochimique et la composition de surface d'un alliage Fe-17Cr en solution aqueuse, Thèse doctorat 2007.