

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY



جامعة باجي مختار عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR ANNABA

Faculté des Sciences de l'Ingéniorat

Département de Métallurgie et Génie des Matériaux

THESE

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**

**CARACTERISATION DE L'ACIER ETAME. ANALYSE DES DEFAUTS
ET COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE LA CORROSION**

Option

Métallurgie

Par

ALI KISSOUM

DIRECTEUR DE THESE: Mohamed LABAIZ

Professeur à l'Université de Annaba

DEVANT LE JURY

PRESIDENT :

Hamida ESSOM

Professeur à l'Université de Annaba

Examineurs :

Hacène CHADLI

Directeur E.N.M.M / Annaba

Mohamed Zine TOUHAMI

Professeur à l'Université de Annaba

Mohamed Salah MEDJRAM

Professeur à l'Université de Skikda

Youcef HAMLAOUI

Professeur à l'Université de Souk Ahras

Année 2017/2018

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement le Professeur MOHAMED LABAIZ pour avoir assuré la direction de cette thèse et avoir témoigné un intérêt régulier tout le long de ce travail. Ses connaissances scientifiques et ses nombreux encouragements ont constitué pour moi un apport très important.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance au Professeur HAMIDA ESSOM pour avoir bien voulu me faire l'honneur de présider mon jury de soutenance. J'en suis tout particulièrement honoré et je l'en remercie énormément.

Je remercie également les Professeurs MOHAMED ZINE TOUHAMI, HACENE CHADLI, MOHAMED SALAH MEDJRAM et YUCEF HAMLAOUI pour avoir bien voulu accepté d'examiner ce travail et de faire partie de mon jury de soutenance. Je les remercie infiniment.

Mes remerciements vont également au Docteur OMAR ASSALA qui m'a beaucoup aidé dans la réalisation de ce travail.

Je tiens à remercier également le Professeur RICHARD CLAUISIS, chercheur à ARCELOR MITTAL CHICAGO (USA) pour les caractérisations réalisées au niveau de son laboratoire et pour toutes les informations relatives aux essais réalisés concernant la substitution du produit de passivation dans un contexte environnemental.

Enfin, je remercie tous mes collègues qui m'ont aidé de près ou de loin dans la réalisation de ce travail

وصف الصلب المعلّبة. تحليل العيوب السلوك تجاه التآكل

الملخص

وكانت الأفلام المودعة في الطلاء القصدير العديد من الدراسات (السلوك نحو التآكل، وتوصيف، نوعية الطبقة التي وضعت...).

الأخيرة تقدما في تطوير الدرجات الصلب الخاصة لصنع صناديق مختومة وختم وتسويتها تحسين الخصائص السطحية للالتصاق القصدير وجها لوجه من الطلاء العضوي وأفضل المقاومة للتآكل، تثبت أن المنتج لا يزال هناك مجال للتقدم.

الطلاء من القصدير تعطي حماية الصلب من التآكل من خلال تشكيل لمقاومة البطارية الركييزة الحديد والقصدير منح الهجوم ضد من وسائل الإعلام العدوانية.

وقد سمح للتحليل المجهرى لسطح صفيح للمنتج على الإنترنت على شركة أرسيلور ميتال عنابة، من التعرف على طبيعة وشكل العيوب وانقطاع الفيلم القصدير.

(لتحديد طبيعة وتركيبية الكيمائية للطبقات ESCA أو XPS الضوئية (X) واستخدمت التحليل الطيفي بواسطة أشعة السطحية. يسمح تحليل القرار الزاوي والكمية على اقتراح من طبقة النموذج وتحديد سماكة الفيلم.

يسمح استخدام أساليب الكهروكيميائية لنا أن نعرف المقاومة للفيلم القصدير وسلوكها وجها لوجه مع التآكل في البيئات المختلفة.

وقد سمحت هذه القياسات الكهروكيميائية وكذلك اختبارات رش الملح لنا للتحقق من حالة من ضعف حماية التي توفرها طبقة من القصدير.

، كهربائيا الكرو ESCA، الصلب المعلّبة، تين، افتراضي، الكهروكيميائية مقاومة، XPS كلمات البحث: المجهر،

CARACTERISATION DE L'ACIER ETAME. ANALYSE DES DEFAUTS ET COMPORTEMENT VIS-A-VIS DE LA CORROSION

Résumé

Les films déposés lors de l'électrodéposition de l'étain ont fait l'objet de nombreuses études (comportement vis à vis de la corrosion, caractérisation, qualité de la couche déposée,...).

Les récents progrès concernant la mise au point de nuances d'aciers spéciaux pour la confection de boîtes embouties et embouties-repassées et l'amélioration des caractéristiques superficielles du fer-blanc vis-à-vis de l'adhérence des revêtements organiques et une meilleure résistance à la corrosion, prouvent que le produit a encore des possibilités de progrès.

Les revêtements de fer-blanc confèrent à l'acier une protection contre la corrosion grâce à la formation d'une pile fer-étain conférant au substrat une résistance contre l'attaque de milieux agressifs.

Les analyses par microscopie de la surface de l'acier étamé produit en ligne à SIDER EL HADJAR Annaba, nous ont permis de connaître la nature et la forme des défauts, la perturbation du film d'étain.

Les analyses par spectroscopie à photoélectron X (XPS ou ESCA) ont permis de connaître la nature et la composition chimique des couches superficielles. L'analyse angulaire à haute résolution et quantitative a permis la proposition d'un modèle de couche et la détermination du film de l'épaisseur.

L'utilisation des méthodes électrochimiques nous a permis de connaître la résistance de ce film d'étain et son comportement vis à vis de la corrosion dans différents milieux.

Ces mesures électrochimiques ainsi que les tests au brouillard salin nous ont permis de vérifier l'état d'une mauvaise protection offerte par la couche d'étain.

Mots clés : Microscopie, XPS, Acier étamé, Etain, Défaut, Impédance électrochimique, ESCA, Chromage électrolytique

CHARACTERIZATION OF THE TINNED STEEL. ANALYSIS OF THE DEFECTS AND CORROSION BEHAVIOR.

Abstract

Films deposited in the tin plating have been numerous studies (behavior towards corrosion, characterization, quality of the deposited layer,...)

Recent progress in the development of special steel grades for making boxes stamped and stamped-ironed and improved surface characteristics of tin towards the adhesion of organic coatings and better corrosion resistance, prove that the product is still room for progress.

Coatings of tin give the steel protection against corrosion through the formation of an iron-tin battery substrate conferring resistance against the attack of aggressive media.

The microscopy analysis of the surface of the tinplate product online at ArcelorMittal Annaba, have allowed us to know the nature and shape of the defects, disruption of the tin film.

Analysis by X ray photoelectron spectroscopy (XPS or ESCA) were used to determine the nature and chemical composition of the surface layers. Analysis angular resolution and quantitative allowed the proposal of a model layer and the determination of the film thickness.

The use of the electrochemical methods allowed us to know the resistance of this movie of tin and its behavior face to face of the corrosion in various circles.

These electrochemical measurements as well as salt spray tests have allowed us to check the status of poor protection offered by the layer of tin.

Keywords: Microscopy, XPS, Tinned Steel, Tin, Default, electrochemical impedance, ESCA, electrolytic chromium

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I.1 Nature et répartitions des lignes inclusionnaires.....	6
I.1.1 Les deux types des lignes inclusionnaires.....	6
I.1.2 Répartition des défauts dans l'épaisseur de la brame.....	7
I.1.3 Comparaison entre sites.....	9
I.1.4 Mécanisme de formation des exfoliations et paramètres associés.....	9
I.1.4.1 Mécanismes pour les deux types d'exfoliations.....	9
I.1.4.2 Paramètres process critiques.....	10
I.1.5 Etude des remèdes pour éviter les exfoliations.....	10
I.2 La corrosion atmosphérique.....	11
I.2.1 les blocs de corrosion.....	14
i.2.2 Les différents modes de corrosion.....	16
I.2.3 Les principales formes de corrosion.....	16
I.2.4 Potentiel d'une électrode.....	19
I.2.5 Les paramètres de la corrosion.....	22
I.2.5.1 Nature du milieu corrosif.....	22
I.2.5.2 Les stimulateurs de corrosion.....	24

I.2.5.3 Les inhibiteurs de corrosion.....	24
I.2.2 Les traitements de surface.....	26
I.2.3 La corrosion du zinc.....	26
I.2.4 La corrosion de l'étain.....	27
I.2.4.1 Fabrication industrielle.....	31
I.2.4.2 Etamage électrolytique.....	33
I.2.4.3 Brillantage, passivation.....	33
I.3 Caractérisation chimique des surfaces.....	33

CHAPITRE II

Matériaux et techniques expérimentales

II.1 Composition chimique de l'étain.....	44
II.2. Matériaux utilisés.....	44
II.2.1 Caractéristiques du revêtement E ₂	44
II.2.1 Caractéristiques du revêtement E ₃	45
II.3. Préparation des échantillons.....	45
II.4 L'impédance faradique.....	45
II.4.1 Principe de calcul d'une impédance faradique.....	45
II.4.2 Résistance d'électrolyte.....	48
II.4.3 Mesure des paramètres de l'impédance.....	48
II.5 L'analyse par l'ESCA.....	49
II.5.1 Principe de la méthode.....	49
II.5.2 Caractéristiques de la technique XPS.....	51
II.6 Microscopie électronique à balayage.....	52

II.7 Brouillard salin	55
II.8 Techniques pour l'étude de la tenue à la corrosion des produits revêtus	55
II.8.1 Généralités.....	55
II.8.2 Essais mécaniques.....	56
II.8.3 Essais électrochimiques.....	56
II.8.4 Equipement utilisé.....	57
II.8.5 Conditions expérimentales.....	58
II.8.6 Mesure des potentiels d'électrode.....	58
II.8.7 Choix de l'électrode de référence.....	59
II.9 Réglage des anodes dans le bac d'étamage	59
II.10 Paramètres de travail de la ligne d'étamage	60
II.10.1 Dégraissage électrolytique.....	60
II.10.2 Décapage électrolytique.....	60
II.10.3 Electrodeposition.....	60
II.10.4 Drag Out.....	61
II.10.5 Refusion	61
II.10.6 Bac de trempe.....	61
II.10.7 Bac de passivation.....	61
II.10.8 Huilage électrostatique.....	61

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux et discussions

III.1 Résultats électrochimiques	69
III.1.1 Détermination du courant de corrosion et de la résistance de polarisation en fonction de la concentration d'étain.....	69

III.1.2	Essais au brouillard salin.....	69
III.1.3	Essais de corrosion dans différents milieux.....	70
II.1.3.1	Essais de corrosion dans NaCl	70
III.1.3.1.1	Suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps dans NaCl.....	70
III.1.3.1.2	Essais potentiodynamiques dans NaCl.....	70
III.1.3.2	Essais de corrosion dans H ₂ SO ₄	72
III.1.3.2.1	Suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps dans H ₂ SO ₄	72
III.1.3.2.2	Essais potentiodynamiques dans H ₂ SO ₄	72
III.1.3.3	Essais de corrosion dans KNO ₃	74
III.1.3.3.1	Suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps dans KNO ₃	74
III.1.3.3.2	Essais potentiodynamiques dans KNO ₃	74
III.2	Essais de polarisation cyclique.....	76
III. 3	Essais d'impédance électrochimique.....	78
III.4	Caractérisation par l'ESCA.....	82
III.4.1	Procédé d'élaboration du fer étamé.....	83
III.4.2	Conditions expérimentales.....	84
III.4.3	Echantillons de référence.....	84
III.4.4	Traitement qualitatif du spectre complet.....	85
III.4.5	Analyse des régions à haute résolution.....	85
III.4.6	Variations angulaires.....	87
III.4.7	Traitement quantitatif.....	88
III.5	Observations métallographiques.....	89
III.6.1	Echantillons non revêtus.....	90
III.6.2	Echantillons revêtus.....	91
III.7	Rugosité de surface.....	100

Conclusions et perspectives.....	104
Annexe.....	112

INTRODUCTION

Au cours des vingt dernières années, la science des surfaces a connu de profonds changements liés essentiellement au développement des spectroscopies de surface et à la caractérisation par les méthodes électrochimiques et en particulier les impédances.

Pour un certain nombre de propriétés de métaux ou d'alliages telles que la résistance à la corrosion, il est important de contrôler la qualité du film déposé pour en connaître sa nature, les défauts éventuels susceptibles de se « former » lors de l'élaboration du produit afin de trouver des solutions pour les éliminer.

L'emploi du fer-blanc dans l'emballage métallique a connu, en raison de nombreux avantages qu'il présente un développement considérable.

La production et la consommation de ce matériau ne cesse de s'accroître à travers le monde.

Le produit principal de notre étude est l'acier étamé, qui est fabriqué sur la ligne d'étamage du complexe sidérurgique de SIDER EL HADJAR (Annaba).

Les défauts de surface de l'acier étamé sont à l'origine de la dégradation du revêtement dont le rôle est primordial par rapport à la résistance à la corrosion.

Plusieurs études ont été réalisées concernant ce matériau pour connaître la structure, le comportement vis-à-vis de certains milieux agressifs, des caractérisations physico-chimiques à l'aide de différents appareils afin de mieux comprendre les phénomènes, de connaître les défauts et d'en améliorer la qualité.

Des auteurs [1] ont abordé des réflexions sur les facteurs de corrosion qui peuvent influencer la durée de vie de ce matériau, notamment les nitrates et les sulfates.

D'autres auteurs ont étudié les défauts notamment les procédés d'étirement progressifs qui peuvent conduire, suite à des défauts d'homogénéité des matériaux initiaux, à des manques de matière par endroits et des micro-trous en milieu de bande ou sur le bord des feuilles : ces trous sont communément appelés « pin-holes » (trous d'épingle) [2].

Des fissures peuvent entraîner des corrosions par piqûres ou un manque de revêtement sont également des défauts sérieux pour le fer-blanc [3].

Les analyses de surface de l'acier étamé présentent deux problèmes majeurs : le premier est la présence de micro trous non détectables au cours du processus de fabrication ; le deuxième consiste en l'apparition de zones dénudées au cours de l'électrodéposition de l'étain, tous ces défauts ont une grande conséquence sur la qualité du produit final.

L'objectif de cette étude est de déterminer l'origine des défauts sur produit non revêtu et revêtement étamé par des observations métallographiques et une identification par l'EDAX

L'analyse par l'ESCA permet de déterminer la nature du film déposé.

Les mesures électrochimiques dans différents milieux et les essais de corrosion accélérée permettent de connaître les performances vis-à-vis de la corrosion du revêtement étamé.

Après l'identification des défauts et leurs causes, nous essayerons de donner des solutions pour éviter ces défauts.

La présente thèse est organisée comme suit :

La première partie sera une mise au point bibliographique et sera consacrée à la nature et les répartitions des lignes inclusionnaires, les types de lignes, la répartition des défauts dans l'épaisseur de la brame, le mécanisme de formation des exfoliations. Nous décrivons également la corrosion atmosphérique, le traitement des surfaces, la corrosion de l'étain, la corrosion galvanique d'une tôle étamée et le processus de fabrication du fer-blanc.

La deuxième partie décrit les matériaux utilisés, les techniques expérimentales pour la réalisation des essais et le cycle technologique de fabrication du fer-blanc.

La troisième partie est la présentation des résultats obtenus dans le cadre de cette étude. Les essais électrochimiques, les caractérisations du film déposé et les observations métallographiques sont présentées dans cette partie

La quatrième partie relate les différentes conclusions de l'étude et les perspectives.

Chapitre I

Chapitre I

Le premier chapitre résume la nature et les répartitions des lignes inclusionnaires, les types de lignes, la répartition des défauts dans l'épaisseur de la brame, le mécanisme de formation des exfoliations. Nous décrivons aussi la corrosion atmosphérique, le traitement des surfaces, la corrosion de l'étain, la corrosion galvanique d'une tôle étamée et le processus de fabrication du fer-blanc.

I.1 Nature et répartitions des lignes inclusionnaires

I.1.1 Les deux types des lignes inclusionnaires

I.1.2 Répartition des défauts dans l'épaisseur de la brame

I.1.3 Comparaison entre sites

I.1.4 Mécanisme de formation des exfoliations et paramètres associés

I.1.4.1 Mécanismes pour les deux types d'exfoliations

I.1.4.2 Paramètres process critiques

I.1.5 Etude des remèdes pour éviter les exfoliations

I.2 La corrosion atmosphérique

I.2.1 les blocs de corrosion

I.2.2 Les différents modes de corrosion

I.2.3 Les principales formes de corrosion

I.2.4 Potentiel d'une électrode

I.2.5 Les paramètres de la corrosion

I.2.5.1 Nature du milieu corrosif

I.2.5.2 Les stimulateurs de corrosion

I.2.5.3 Les inhibiteurs de corrosion

I.2.6 Les traitements de surface

I.2.7 La corrosion du zinc

I.2.8 La corrosion de l'étain

I.2.8.1 Fabrication industrielle

I.2.8.2 Etamage électrolytique

I.2.8.3 Brillantage, passivation

I.3 Caractérisation chimique des surfaces

Références bibliographiques

I.1 Nature et répartition des lignes inclusionnaires

I.1.1 Les deux types de lignes inclusionnaires

Les exfoliations désignent les inclusions d'origine laitier de lingotière, qui sont effectivement exfoliées (figure I.1), et les lignes inclusionnaires d'origine inclusions de désoxydation ou de réoxydation, c'est-à-dire des amas d'alumine (figure I.2). Ces dernières provoquent des défauts de surface (ligne noire avant revêtement) mais ne sont pas exfoliées (voir comparaison avec figure I.3). Comme les SIAS (Système d'Inspection Automatique des Surfaces) actuels ne permettent pas de différencier les deux types de défauts, la distinction ne peut être faite que lors de prélèvements. Sur les sites où les deux origines sont présentes, il est envisagé d'exfolier la différence de répartition dans la largeur de la brame ainsi que la différence de taille (largeur) pour une distinction automatique.

Au niveau de la lingotière de coulée continue, l'amélioration de la propreté inclusionnaire nécessite la maîtrise des écoulements de l'acier liquide afin de réduire voire d'éliminer le phénomène d'arrachement de laitier au ménisque et de modifier la distribution des inclusions entraînées vers le puits liquide et piégées dans la phase solide de la brame.

Le défaut exfoliation se manifeste au niveau des bobines laminées à chaud par des petits arrachements sous forme de languettes avec présence d'oxydes dans la blessure ainsi formée. Au niveau du laminoir à froid, où le taux de déformation est plus important, les particules incriminées se détachent laissant la place à des trous dans la tôle, plus ou moins grands et plus ou moins allongés, suivant l'endroit où s'est produit ce phénomène.

Le terme « slivers » en anglais désigne des défauts d'origine calamine incrustée lors des opérations de laminage et qui ne sont pas différenciés des lignes inclusionnaires par tous les systèmes de contrôle [4].

La démarche de distinguer les différents types d'exfoliation et de mieux identifier les mécanismes de formation a aussi été effectuée par Kobe Steel [5] : exfoliations d'origine laitier, amas d'alumine et origine calamine (donc formées en four de réchauffage et au laminage).

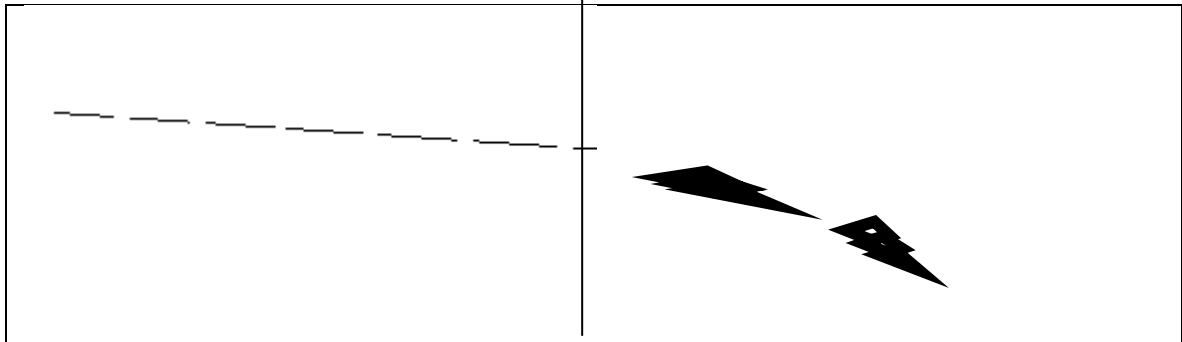


Figure I1 : Exemple de ligne inclusionnaire exfoliée d'origine laitier de lingotière sur tôle à froid

Figure I.2 : Exemple de ligne inclusionnaire alumine sur tôle à froid

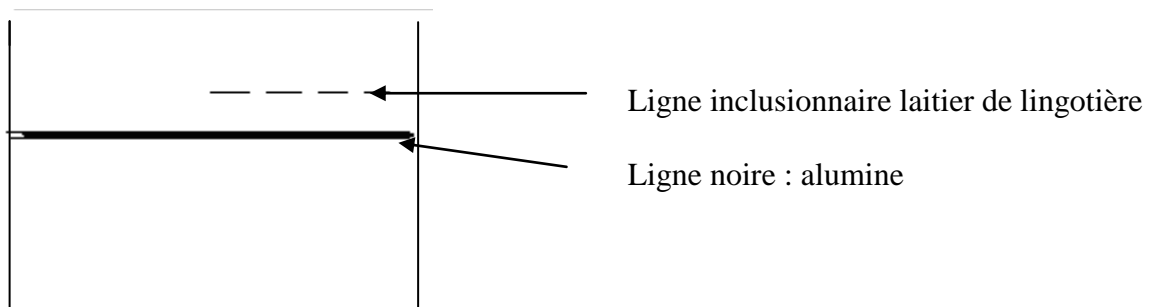


Figure I.3 : Exemple de ligne inclusionnaire alumine et laitier de lingotière sur tôle à froid

I.1.2 Répartition des défauts dans l'épaisseur de la brame

La répartition des défauts dans l'épaisseur de la brame est mesurée par radiographie en laboratoire. La figure I.4 montre une répartition essentiellement concentrée dans les trois premiers mm (88 % des porosités détectées) [6]. C'est pourquoi l'écricquage est efficace pour limiter le nombre de défaut en final; d'autant plus que, d'après une étude expérimentale sur défaut synthétique de type porosité, les défauts ne sont révélés en surface que si leur profondeur initiale est inférieure à 4 mm avec un taux de réduction de 88 % (figure I.5).

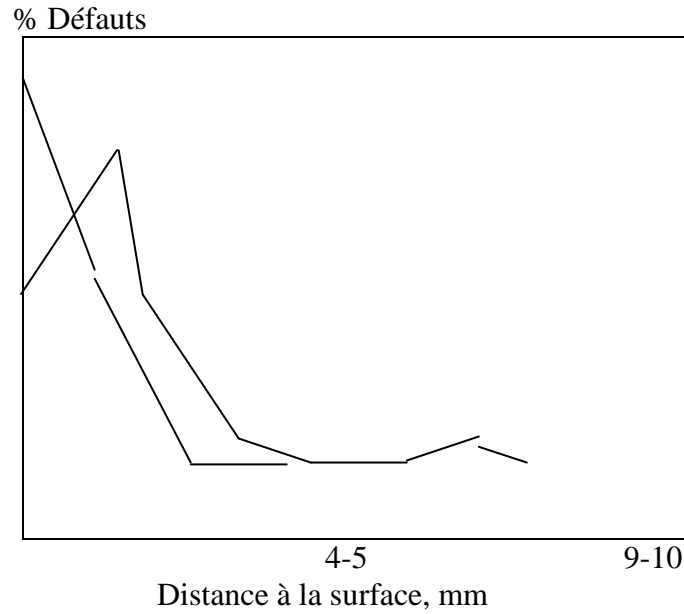


Figure I.4 : Répartition des bulles de gaz dans l'épaisseur de la brame mesurée par radiographie. 88 % des défauts sont dans les 3 premiers mm de la peau.

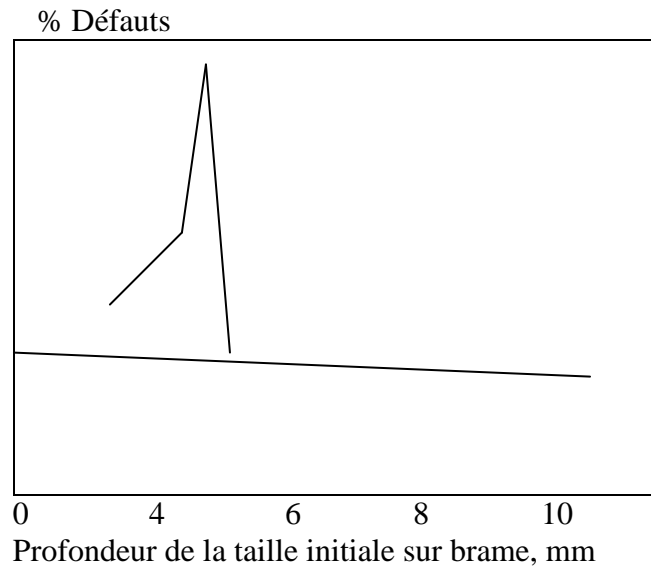


Figure I.5 : Profondeur des défauts révélés en surface après laminage en fonction de la profondeur et de la taille initiale sur brame. Défaut synthétique de type porosité. Taux de réduction 88 %.

Le second résultat, obtenu à l'IRSID par radiographie est la différence de densité de défauts entre les nuances d'une part et les grandes faces d'autre part. On constate que :

- les nuances calmées aluminium contiennent moins de défauts de surface que les nuances calmées au silicium,

- les petites faces sont les plus affectées.

Les défauts sur petites faces ne se retrouvent pas sur le produit final mais il existe probablement un lien entre le taux de défauts mesuré sur les petites et grandes faces. Les valeurs du Tableau I.I demandent à être confirmées sur un plus grand nombre d'échantillons.

Tableau I.1 : Concentration surfacique mesurée par radiographie (nombre par dm^2) de défaut en fonction de la nuance et de la face de brame. Mesure IRSID sur brame de Sollac Lorraine

Face	Nuance calmée au Si	Nuance calmée à l'Al
Petite	46 / dm^2	9 / dm^2
Grande	6,7 / dm^2	1,8 / dm^2

I.1.3 Comparaison entre sites

La comparaison entre sites est délicate car les nuances, les filières, les vitesses et conditions de coulée, et la sensibilité des SIAS ou des outils de caractérisation différent. Les résultats de la littérature ne sont donc exploitables que du point de vue de l'effet relatif des différents paramètres ; en l'absence de définition précise et d'étalonnage des instruments de mesures, le nombre de défauts ne peut être comparé directement. Les différences résultent des variations de la propreté du métal liquide, des diverses configurations des lingotières (courbe ou verticale courbe, format busette, vitesse de coulée, oscillation, régulation de niveau, etc) et de l'influence des filières et des boursouflures mais aussi des exfoliations [7].

I.1.4 Mécanisme de formation des exfoliations et paramètres associés

I.1.4.1 Mécanismes pour les deux types d'exfoliations

Les pratiques industrielles, le type de défaut et leur répartition dans la largeur de la brame dépendent du site. Les mécanismes de formation des exfoliations sont multiples et ne sont pas tous clairement établis dans la mesure où certains phénomènes interagissent entre eux (par exemple propreté inclusionnaire, bouchage, débouchage, variation de débit en sortie des ouïes de busette et variation de niveau en lingotière). Des mécanismes ont été proposés et déduits indirectement à l'aide d'expérience de laboratoire ou de simulations numériques.

Les mécanismes de formation des deux types d'inclusions sont différents :

- les amas d'alumine proviennent d'inclusions de désoxydation ou de réoxydation qui s'agrègent en particulier dans les écoulements turbulents qui apparaissent dans les pièces de coulée, avant d'être piégées en peau de brome en haut de la lingotière. Les amas sont piégés soit par le front de solidification du métal, soit sous les cornes de solidification
- les inclusions d'origine laitier de lingotière sont des gouttelettes de laitier entraînées sous le ménisque par effet vortex ou par cisaillement. La formation des gouttelettes est fonction de la viscosité du laitier, éventuellement de l'épaisseur, et des tensions d'interface métal-laitier. La tension d'interface est surtout fonction de l'activité en oxygène et soufre du métal. Or, l'activité d'oxygène reste faible pour les aciers calmés à l'aluminium et les teneurs en soufre varient peu d'une coulée à l'autre. En revanche, la tension d'interface est une valeur dynamique fonction de l'intensité des échanges de matière entre métal et laitier [8]. Comme les laitiers de lingotière sont réoxydants vis-à-vis du métal liquide, de telles réactions sont susceptibles de se produire et de diminuer localement les tensions d'interface voire de créer des émulsions métal-laitier.

I.1 4 2 Paramètres process critiques

Les paramètres qui ont une influence sur la formation des exfoliations sont nombreux et peuvent être regroupés en quatre catégories :

- la propreté du métal liquide en répartiteur,
- la formation des cornes de solidification et la morphologie du front de solidification,
- la poudre de lingotière,
- la stabilité des écoulements et en particulier la vitesse du métal liquide à l'interface métal-laitier de lingotière.

I.1.5 Etude des remèdes pour éviter les exfoliations

Pour réduire, voire supprimer les exfoliations, un outil de conception inventive récent a été utilisé : la théorie TRIZ, essentiellement appliquée à l'aide d'un logiciel informatique

nommé TRIZAcquisition développé par le laboratoire de génie de la conception de l'INSA de STRASBOURG. Plusieurs concepts impactant différents éléments de la coulée continue (busette, lingotière, acier, gaz,...) sont apparus grâce à cette théorie. Une partie des concepts jugés pertinents a été dimensionnée puis modifiée et testée. Ces concepts sont au nombre de cinq : agir sur les bulles d'argon en busette, agir sur les écoulements en lingotière, agir dynamiquement sur les ouïes, agir sur les écoulements du ménisque, modifier les écoulements aux ouïes. Tous ont été analysés par des calculs manuels et informatisés ou testés sur maquette hydraulique.

Le concept busette multi ouïes permet d'agir sur les écoulements au ménisque de manière significative et sans altérer la stabilité en ajoutant 15 % de débit de base aux ouïes supérieures, et le concept, ajouter des obstacles au ménisque réduit de 40 % les vitesses au ménisque et la présence de vortex. La dilatation présente dans le concept d'ouïe adaptable favorisera probablement l'infiltration de métal mais des solutions pour le contrer sont envisagées

Le culbuto montre qu'il est possible de venir modifier les écoulements au ménisque avec un guide en fond de busette mais a besoin d'être repensé pour apporter des bénéfices.

Enfin, les calculs engagés sur le concept de vibration montrent que la busette risque de casser (contrainte de flexion trop grande). Au final, deux concepts semblent être très intéressants, deux autres sont encourageants et le dernier est à tester [9]

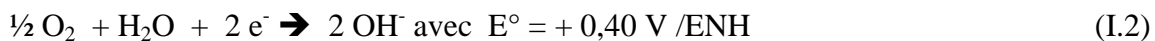
I.2 La corrosion atmosphérique

Le problème de la corrosion des matières poursuit l'homme déjà depuis des siècles et cela dans un grand nombre de domaines: le ménage, le jardin, les moyens de transport (du vélo à l'automobile), la navigation, les grandes installations industrielles, les canalisations souterraines, etc. Les conséquences qui en résultent sont universellement connues: des pièces que l'on doit remplacer, ce qui entraîne le mécontentement des clients, etc. La lutte contre la corrosion requiert avant tout des traitements superficiels souvent onéreux tels que la peinture, la galvanisation ou l'étamage. En outre, non seulement les produits de la corrosion (les ions métalliques ou d'autres produits chimiques qui s'échappent), mais également les produits de la lutte contre la corrosion tels que des solvants, des écailles de peinture, etc., représentent une pollution importante pour le sol, l'eau et l'air.

Par conséquent, la corrosion est un problème très répandu et aux conséquences très néfastes. Cet état de fait a un rapport avec des phénomènes redox, c'est-à-dire avec des réactions de transfert d'électrons.

Dans un mince film d'eau ou dans une goutte d'eau de ce type en contact avec la surface en fer, on retrouve tous les constituants qui vont donner naissance à une cellule de corrosion. Dans une cellule de corrosion de ce type, on distingue: une zone anodique, une zone cathodique, un milieu dans lequel les électrons peuvent se déplacer (le métal en cours de corrosion) et une solution aqueuse dans laquelle des ions peuvent se mouvoir.

Posons-nous la question de savoir comment peuvent apparaître, dans la situation décrite, une zone anodique et une zone cathodique. Tout tourne autour des demi-réactions électrochimiques et de leurs potentiels de réduction représentés ci-après (I.1) et (I.2) :



Selon les valeurs indiquées ci-dessus pour les potentiels de réduction normaux, le Fe, la surface métallique forme l'anode et l'O₂ forme la cathode.

Par le contact avec l'air, dans la partie supérieure de la goutte d'eau, la concentration d'oxygène gazeux est manifestement supérieure à celle que l'on retrouve dans le petit cratère, par conséquent, c'est surtout ce côté supérieur de la goutte d'eau qui fait office de zone cathodique. Selon l'équation de Nernst (I.3), le pouvoir oxydant s'élève au fur et à mesure que la pression partielle de O₂ augmente :

$$E = 0,40 - 0,059 / 4 \times \log([\text{OH}^{-}]^4/p_{(\text{O}_2)}) \quad (\text{I.3})$$

Pour autant que des entraves cinétiques éventuelles ne soient pas insurmontables, on peut escompter entre le Fe et O₂, la réaction redox (I.4)



qui s'entretient d'elle-même. Les ions de fer(II), qui se sont ainsi formés dans le petit cratère de corrosion, vont y rencontrer les ions hydroxyde diffusant plus rapidement et, étant donné la

solubilité minime de l'hydroxyde de fer(II), ils vont former avec eux un précipité selon la réaction suivante (I.5) :



La cathode ou la zone cathodique contient par conséquent quelque chose de plus que le fer métallique. Fe forme, conjointement avec Fe(OH)_2 , FeO , voire Fe(OH)_3 et Fe_2O_3 , une surface anodique relativement complexe : la rouille. Entre la zone anodique et la zone cathodique, s'opère une diffusion constante de particules (voir les demi-réactions). Etant donné que la cathode est pour ainsi dire alimentée via l'air, on désigne cette forme d'attaque du fer par l'expression corrosion atmosphérique.

Du fait de la grande diffusion des particules, surtout de OH^- à partir de la zone cathodique, l'attaque peut être très localisée et avoir une ampleur importante. Remarquons qu'en l'occurrence, l'étendue de la zone anodique est plusieurs fois supérieure à celle de la zone cathodique.

La présence de sels dans le film d'eau donne lieu via une augmentation de la conductivité ionique de la solution à un renforcement du phénomène.

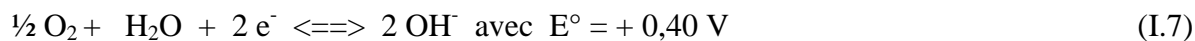
Pour que l'attaque se poursuive, il est nécessaire que la mince couche de rouille qui s'est formée, reste conductrice pour les électrons. Dans le cas du fer, cette condition est amplement satisfaite, à moins que l'on ajoute à l'alliage d'acier une quantité déterminée de chrome et de nickel (par exemple, 18% de Cr et 8% de Ni, dans le cas de l'inox 18/8).

Dans ce dernier cas, on obtient sur l'acier une petite couche de CrO_2 parfaitement isolante. Si une attaque du fer se déclenchait, elle serait stoppée de manière pratiquement immédiate étant donné l'absence de conductivité pour les électrons. On appelle de l'acier qui comprend une quantité suffisante de ce Cr, de l'acier inoxydable.

Vu que l'on obtient des ions hydroxyde en cas de formation de rouille, la présence de constituants acides dans l'eau va accélérer la corrosion.

La nécessité d'avoir une bonne conductivité à la cathode joue un rôle important dans des applications dans lesquelles on lie différents métaux l'un à l'autre pour lutter contre la corrosion du fer. Quand on utilise par exemple un boulon en cuivre pour fixer l'une à l'autre

deux plaques en fer, le cuivre métallique fait partie d'une demi-réaction possédant un pouvoir réducteur de loin inférieur à celui du fer. Les couples redox dont les réactions suivantes (I.6) et (I.7)



se trouvent même très près l'un de l'autre dans le tableau des potentiels de réduction normaux. Dans des conditions non normales, l'ordre de succession peut même être inversé et Cu et O₂ ne représentent plus un réducteur ou un oxydant potentiel. Par conséquent, le cuivre n'est guère soumis à une corrosion. Néanmoins, il possède une grande conductivité électrique. Par conséquent, il peut jouer le rôle d'une surface cathodique possédant une bonne conductivité et il favorise ainsi la corrosion des plaques en fer. Ainsi, la durée de vie du boulon en cuivre dépasse celle des plaques en fer elles-mêmes.

I.2.1 Les blocs de corrosion

L'utilisation de blocs de corrosion permet l'attaque délibérée de ces matières et empêche ainsi la corrosion des matériaux que l'on veut protéger. Des exemples d'une telle protection cathodique contre la corrosion sont représentés sur la figure I.6.

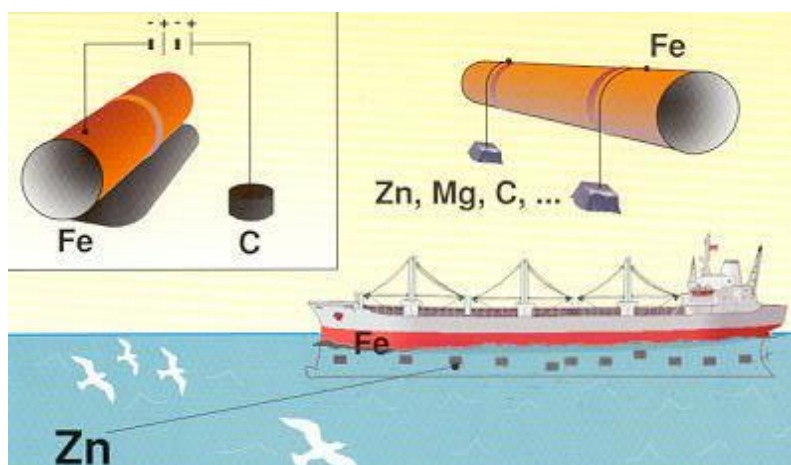


Figure I.6 Exemples de protection cathodique

Pour pouvoir bien suivre les représentations sur ce schéma, il est nécessaire de bien garder en mémoire les données qui figurent dans le tableau des potentiels de réduction normaux dans le cadre de la protection par le zinc ou l'étain. Des blocs de corrosion ou des anodes que l'on

sacrifiées sont constitués d'un métal tel que Mg, Al et Zn appartenant à une demi-réaction qui possède un pouvoir réducteur supérieur à celui du couple redox Fe^{2+}/Fe .

La partie inférieure de la figure I.6 présente la méthode de soudage de blocs de zinc sur la coque en acier d'un navire et sur les montants d'une plate-forme de forage. Le Zn, encore plus électro-négatif que le Fe, a tendance à jouer le rôle de réducteur par rapport à O_2 dissous dans l'eau

Un inconvénient majeur lié à ce procédé réside dans le fait que le bloc de corrosion subit une corrosion très rapide et doit par conséquent être remplacé régulièrement. Les produits de la corrosion (ions Zn^{2+}) très polluants que l'on obtient en l'occurrence représentent un point négatif supplémentaire.

En haut à droite de la figure I.6, on montre la manière dont on relie à intervalles réguliers par voie électrique les tubes d'un pipe-line avec des blocs métalliques constitués de Mg, Al, Zn ou éventuellement de graphite. Des anodes de ce type que l'on sacrifie et que l'on enfonce dans le sol avec la canalisation en fer, protègent cette dernière contre la corrosion. Les inconvénients liés à ce procédé sont analogues à ceux qui surgissent lors de la protection des coques de navire contre la corrosion maritime.

Des mesures de protection d'une manière cathodique, dans le sens strict du terme, peuvent également être prises en amenant le potentiel électrique lui-même de la cathode à une valeur plus négative. On peut considérer la cathode d'une pile galvanique comme étant positive et l'anode comme étant négative. Toutefois, des électrons apparaissent également sur la cathode mais dans une moindre mesure que sur l'anode. Par conséquent, en alimentant la cathode en électrons via une source de courant externe, l'oxydation va s'y dérouler plus difficilement. Une diminution du potentiel électrique de 100 mV diminue la vitesse d'oxydation d'un facteur de 5 à 100. D'une manière relativement analogue, on peut également appliquer un courant cathodique sur le métal. Dans la pratique, on entoure le métal à protéger à l'aide de blocs bons conducteurs mais inertes (par exemple, en graphite) et une source de tension ou de courant apporte l'effet de protection recherché.

Les avantages liés à ce procédé par rapport à celui dans lequel on utilise des blocs de corrosion sont les suivants : une protection que l'on peut mieux mesurer et que l'on peut mieux contrôler, une demande inférieure en matière utilisée pour être sacrifiée et une diminution des

produits de la corrosion qui aboutissent dans le milieu. On rencontre cette technique de protection principalement dans la pétrochimie (tuyauteries et réservoirs de stockage), dans les constructions en béton (protection du fer à béton) et dans le monde maritime (bateaux, installations portuaires et plates-formes de forage). Cette protection contre la corrosion est particulièrement fiable mais elle coûte cher [10].

I.2.2 Les différents modes de corrosion

Les processus de corrosion sont des réactions hétérogènes de nature chimique, électrochimique ou mécanique qui s'effectuent à la surface de séparation d'un métal et du milieu ambiant. La corrosion est donc un mode de destruction du métal progressant à partir de la surface.

D'après leurs caractéristiques physico-chimiques, on peut distinguer plusieurs modes différents d'agressivité susceptibles d'intervenir simultanément :

- * corrosion sèche : corrosion à haute température,
- * corrosion chimique : corrosion par les métaux liquides, dégradation de matériaux organiques et du béton,
- * corrosion électrochimique : elle résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Son importance est très grande et se traduit par des transferts électroniques entre un métal et une solution aqueuse électrolytique à son contact,
- * corrosion biologique : bactéries, algues, coquillages,
- * corrosion liée à des facteurs mécaniques : frottement, vibrations, abrasion, érosion, cavitation.

I.2.3 Les principales formes de corrosion

Il est important de caractériser la corrosion non seulement quantitativement mais également par la nature de l'attaque, c'est-à-dire la répartition de la corrosion à la surface du métal. On distingue ainsi les morphologies suivantes :

- Corrosion uniforme :

Elle se manifeste avec la même vitesse en tous les points de la surface du métal, cas d'une tôle d'acier au contact de l'air avec formation de rouille. L'acier se corrode avec une vitesse relativement uniforme dans l'eau de mer égale à 25 mg/dm²/jour, c'est-à-dire 0,125 mm/an.

Suivant leur comportement dans les milieux agressifs où l'attaque est uniforme, les aciers peuvent être classés en trois groupes en fonction de leur vitesse de corrosion :

- $v < 0,125$ mm/an Bonne résistance à la corrosion
- $0,125 < v < 1,25$ mm/an Généralement non satisfaisant
- $v > 1,25$ mm/an Mauvaise résistance à la corrosion

- * Corrosion localisée :

La corrosion se manifeste par l'apparition de petits cratères qui se développent en profondeur (piqûres). Bien que la quantité de métal attaqué soit faible, ce type de corrosion est très dangereux car il peut conduire à la perforation rapide de tôles épaisses.

On peut caractériser cette forme de corrosion par le facteur de piquûre qui représente le rapport de la plus profonde pénétration dans le métal à la moyenne de pénétration déterminée par perte de poids de l'échantillon.

Ainsi le fer enterré dans le sol se corrode avec formation de piquûres superficielles, tandis que les aciers inoxydables immergés dans l'eau de mer se corrodent avec formation de piquûres profondes.

De nombreux métaux soumis à l'action des liquides s'écoulant à grande vitesse subissent une attaque localisée, souvent en forme de « fer à cheval », provenant de phénomènes d'érosion et de cavitation.

- Corrosion caverneuse

Lorsque dans le milieu corrosif, apparaissent des zones confinées au voisinage de surfaces, de dépôts ou d'assemblages, le pouvoir corrosif d'un tel milieu peut s'accroître

considérablement et la zone considérée peut être détruite plus rapidement. Il apparaît ainsi une morphologie de la corrosion sous forme de cratères, cavernes ou crevasses.

- Corrosion intergranulaire

La corrosion intercrystalline (ou intergranulaire) est un type de corrosion caractérisé par une susceptibilité plus grande des joints de grains à l'action du milieu corrosif. Le métal se corrode en profondeur suivant un trajet constitué par les joints de grains.

Comme la corrosion par piqûres, ce type de corrosion est particulièrement dangereux. Il affaiblit la cohésion des joints de grains et abaisse les caractéristiques mécaniques du métal, pour une faible production de produits de corrosion.

- Corrosion sélective

Elle peut se produire dans le cas de solutions solides et se caractérise par le fait qu'un seul constituant de l'alliage se dissout.

Un exemple en est fourni par la dézincification des laitons : si l'on considère un laiton (Cu = 70 %, Zn = 30 %), plongé dans une solution aqueuse de CuCl_2 , le zinc se dissout et le cuivre reste à la surface. Les caractéristiques mécaniques sont alors nettement diminuées.

- Corrosion sous tension

Dans ce cas, on a formation de fissures de fragilisation débouchant à la surface, sous l'action simultanée d'un milieu agressif et d'une contrainte appliquée. Cette fissuration peut être intergranulaire ou transgranulaire.

La fissuration intergranulaire par corrosion sous tension diffère nettement de la fissuration intergranulaire classique, qui peut se développer en l'absence de contrainte de traction.

Les fissures intergranulaires par corrosion sous tension sont principalement concentrées en une ou plusieurs zones étroites, et sont perpendiculaires à l'axe de la contrainte principale de traction en ces zones alors qu'en absence de contraintes, les fissures sont uniformément distribuées à travers le métal, sans direction préférentielle.

Un métal peut également se fissurer lorsqu'il est soumis à des efforts de traction répétés ou alternés dans un milieu corrosif : on observe alors un phénomène de fatigue-corrosion.

Les ruptures de fatigue-corrosion comme les ruptures de fatigue, sont transgranulaires mais peuvent présenter des ramifications. Souvent, il apparaît plusieurs fissures importantes à partir de la surface pouvant prendre naissance à partir de piqûres, ce qui différencie ce type de rupture d'une simple rupture par fatigue.

* Corrosion feuilletante (ou exfoliante)

La corrosion feuilletante, essentiellement relative aux alliages d'aluminium, désigne une forme de corrosion dans laquelle l'attaque se développe sélectivement le long d'une succession de plans parallèles. Les plans attaqués sont séparés par des feuillets de métal non corrodés très minces ; les produits de corrosion poussent les feuillets qui s'écartent les uns des autres, comme les feuilles d'un livre, d'où le nom donné à cette forme de corrosion.

Le métal doit avoir initialement une microstructure fibreuse, résultant notamment de l'écroutissage par laminage du métal, et des ségrégations locales au niveau de ces interfaces créant des micropiles galvaniques.

On observe souvent cette forme de corrosion en atmosphère marine.

• Corrosion filiforme

Des métaux recouverts de dépôts organiques peuvent présenter une forme particulière de corrosion, appelée « filiforme » car elle se présente en surface sous la forme de filaments ramifiés décollant le revêtement du métal de base. Ces filaments ont une largeur de 0,1 mm à 0,5 mm et se développent dans les directions aléatoires, mais qui ne se rencontrent jamais. Leur vitesse de croissance peut atteindre 0,5 mm/jour. Cette forme de corrosion se développe surtout en atmosphère agressive fortement humide.

1.2.4 Potentiel d'une électrode

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, il prend un certain potentiel par rapport à une électrode de référence impolarisable, caractérisant un état d'équilibre résultant d'un transfert de charges. Ce transfert peut être limité dans le temps, car les interactions électrostatiques résultantes limitent le phénomène, et conduisent à un état d'équilibre, sauf si

une réaction de dépolarisation du système vient consommer l'une des espèces chargées électriquement, qui se sont spontanément créés.

* Potentiel libre

Deux cas peuvent se présenter :

- a) Le métal est inerte et ne se corrode pas dans le milieu envisagé (par exemple une électrode de platine ou l'or dans de l'eau). Les phénomènes à considérer sont alors des réactions d'oxydation et de réduction spécifiques à la solution.
- b) Un métal est plongé dans une solution de l'un de ces sels : (Cu dans une solution de CuSO_4 , par exemple)

La réaction électrochimique est de la forme (I.8) :



Et le potentiel standard est (I.9) :

$$E^\circ = + 0,34 \text{ V/ ENH} \quad (\text{I.9})$$

Ce potentiel est réversible quand on fait varier la concentration de la solution en ions Cu^{++} . L'interface métal-solution ne se modifie pas en fonction du temps. L'électrode prend donc, par rapport à la solution, un potentiel d'équilibre indépendant au temps, qui suit la loi de Nernst.

Dans le cas du potentiel d'équilibre d'un métal, on peut donc écrire la réaction suivante (I.10):



et le potentiel d'équilibre est (I.11)

$$E = E^\circ_M + \frac{RT}{nF} \text{Ln} [\text{M}^{n+}] \quad (\text{I.11})$$

puisque $[\text{M}] = 1$ (phase solide)

E°_M est le potentiel normal ou potentiel standard du métal

On peut ainsi déterminer un classement des métaux, d'après les valeurs de leurs potentiels normaux, par rapport à la référence hydrogène (Tableau I.2) :

Tableau I.2 Classification des métaux par rapport à leurs potentiels normaux

Métal	Li/Li ⁺	Mg/Mg ²⁺	Al/Al ²⁺	Ti/ Ti ²⁺	Mn/Mn ²⁺	Zn/Zn ²⁺	Cr/Cr ³⁺
E° _M	- 3,05	- 2,37	- 1,66	- 1,63	- 1,18	- 0,76	- 0,74
Métal	Fe/Fe ²⁺	Cd/Cd ²⁺	Co/Co ²⁺	Ni/Ni ²⁺	Mo/ Mo ²⁺	Sn / Sn ²⁺	Pb/Pb ²⁺
E° _M	- 0,44	- 0,40	- 0,28	- 0,25	- 0,20	- 0,14	- 0,13
Métal	H/H ⁺	Cu/Cu ²⁺	Cu/Cu ⁺	Ag/Ag ⁺	Hg/Hg ⁺	Pt /Pt ²⁺	Au/Au ³⁺
E° _M	0,00	0,34	0,52	0,80	0,85	1 ;20	1,50

Ces valeurs sont déterminées à 25° C.

* Potentiel de dissolution ou de corrosion

Considérons un métal plongé dans un électrolyte quelconque. Des ions métalliques vont passer en solution, c'est à dire que le métal a tendance à se dissoudre et à se corroder. Le métal se charge donc négativement quand des ions positifs passent en solution. Le métal prend donc, par rapport à la solution, un certain potentiel qui évolue en fonction du temps pour se stabiliser (après quelques minutes jusqu'à quelques heures) à une certaine valeur appelée « potentiel de dissolution » Ed, ou « potentiel de corrosion » Ecorr.

Le passage des ions Mn⁺ en solution est limité dans le temps car, pour quitter le métal, ces ions doivent vaincre la répulsion des ions qui se trouvent déjà en solution et l'attraction des électrons en excès qui chargent négativement le métal.

Pour que la réaction de dissolution puisse se poursuivre, il faut qu'il existe une réaction électrochimique de dépolarisation consommant les charges électriques créées. Néanmoins, même dans ce cas, le potentiel tend vers une valeur stationnaire caractérisant l'état d'équilibre dynamique du système. Ce potentiel n'est pas caractéristique seulement du métal, mais dépend de l'environnement : nature, concentration, température du milieu agressif, ainsi que de l'état de surface du métal. C'est une grandeur physique de nature complexe, mais qui donne cependant des informations intéressantes sur le fonctionnement des mécanismes de corrosion.

* Mesure des potentiels

Il n'est pas possible de mesurer directement le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte, mais on mesure la f.e.m d'une pile constituée par la chaîne : métal-solution-électrode de référence. La mesure doit se faire en circuit ouvert pour éviter des phénomènes de polarisation aux électrodes, qui se produisent dès qu'un courant électrique circule.

On utilise donc en général un millivoltmètre électronique à très haute impédance d'entrée, environ $10^{12} \Omega$, si bien que pour une mesure d'une différence de potentiel de 1 volt, il circule un courant de 10^{-12} ampère, et qui peut être négligé .

1.2.5 Les paramètres de la corrosion

Les phénomènes de la corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent généralement non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexe les uns avec les autres. Ils sont classés selon la vitesse et la forme de la corrosion en deux grands groupes : les facteurs externes et les facteurs internes.

Les facteurs externes correspondent aux conditions de la corrosion, c'est-à-dire la nature du milieu corrosif : composition chimique, circulation du milieu agressif, température, pression. Les facteurs internes sont directement déterminés par le métal : composition chimique, structure cristalline, état de traitement de surface.

1.2.5.1 Nature du milieu corrosif

* Influence du pH

Le pH de la solution est l'un des principaux paramètres permettant de juger de son agressivité. Nous pouvons ainsi déterminer, pour les métaux usuels, différents types de diagrammes reliant la vitesse de corrosion au pH de la solution. On peut obtenir différents diagrammes selon les cas :

- la corrosion est très faible et indépendante du pH : Au, Pt
- la corrosion est faible pour des solutions neutres, élevée pour les milieux acides ou basiques : Al, Zn, Pb. On a dans ce cas, formation à la surface d'oxydes amphotères aussi bien solubles dans les milieux acides que basiques

- la corrosion est élevée en milieu acide, faible en milieu basique : Ni, Fe, Mg. On a alors formation d'un hydroxyde insoluble protecteur. Il faut cependant remarquer que pour le fer, pour des solutions très alcalines et à une température de 80 à 120 °C, il ya formation de composés solubles (ferrates) et la vitesse de corrosion augmente à nouveau.

- Influence des anions

Pour une même valeur de pH, on constate que la corrosion du fer ne se développe pas de la même manière dans une solution de HCl ou HNO₃. En effet, dans le second cas, les propriétés oxydantes de la solution développent à la surface du métal un film protecteur d'oxyde qui passive le métal et inhibe la corrosion. Les solutions concentrées de H₂SO₄ conduisent au même résultat. Le plomb présente aussi un excellent comportement vis-à-vis de l'acide sulfurique, par suite de la formation à la surface d'une couche protectrice de sulfate de plomb.

- Influence de l'oxygène

L'influence de l'oxygène dissous doit être étudiée de deux points différents qui, en, ce qui concerne la vitesse de corrosion, sont diamétralement opposés. D'une part, il est bien connu que l'oxygène augmente la valeur du courant de corrosion ; et d'une autre part, l'oxygène est un des facteurs qui augmente la stabilité des couches protectrices d'oxydes formés sur de nombreux métaux.

Les substances qui augmentent la vitesse de corrosion sont appelés stimulateurs de corrosion, tandis que celles qui ralentissent le processus sont appelés inhibiteurs. D'après ces définitions, on peut dire que l'oxygène tient simultanément à ces deux classes de substances. Il est stimulateur de corrosion puisqu'il est dépolarisant énergétique qui augmente la vitesse des réactions cathodiques, et augmente dans la vitesse de corrosion, mais en même temps, l'oxygène est un inhibiteur de corrosion puisque il renforce les couches protectrices à la surface du métal.

En pratique, pour des concentrations faibles et moyennes, l'oxygène augmente la vitesse de corrosion, tout en diminuant assez faiblement la probabilité d'attaque. Cette diminution de la probabilité de corrosion constitue, du point de vue pratique, non pas un avantage mais un inconvénient, car, bien que de ce fait, la corrosion soit localisée en un plus nombre de points, l'intensité de l'attaque en ces points sera plus importante si le nombre de points attaqués

était plus grand, on obtient ainsi de profondes piqûres. Ce n'est que pour de fortes concentrations d'oxygène que le risque de corrosion peut disparaître (probabilité de corrosion nulle). Le métal peut devenir passif dans les conditions considérées.

Plus la valeur du pH est faible, plus l'action de l'oxygène en tant que stimulant de la corrosion est marquée. En effet, dans ce cas, les couches protectrices formées à la surface de nombreux métaux sont peu stables. En solutions alcalines, le pouvoir inhibiteur de l'oxygène se manifeste vis-à-vis de métaux tels que le fer ou le nickel avec un maximum d'intensité. Dans de nombreux cas, une faible quantité d'oxygène suffit pour arrêter complètement la corrosion.

I.2.5.2 Les stimulateurs de corrosion

Un stimulateur de corrosion est un dépolarisant, ce qui a pour effet d'augmenter le courant de corrosion. L'oxygène peut jouer ce rôle, donc les corps qui transportent de l'oxygène peuvent potentiellement être des stimulateurs de corrosion.

Les sels ferriques sont également des stimulateurs de corrosion par suite de leur réduction à l'état de sels ferreux. La solution étant en contact de l'air, les sels ferreux sont transformés en sels ferriques sous l'action de l'oxygène, et le processus peut se poursuivre.

Un autre groupe de stimulateurs de corrosion est celui des substances qui ont tendance à former des complexes. La solution corrosive peut renfermer des substances qui forment avec les ions du métal dissous des composés complexes. Les cyanures par exemple, accélèrent notablement la corrosion de tous les métaux, y compris l'or et l'argent. Pour le cuivre, sont particulièrement dangereux l'ammoniaque et les sels ammoniacaux.

I.2.5.3 Les inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des corps, qui, même à très faibles concentrations, modifient la nature de l'interface métal-solution au niveau des cathodes et des anodes, favorisant leur polarisation, donc diminuent l'intensité du courant de corrosion. Il existe deux catégories d'inhibiteurs : les inhibiteurs minéraux et les inhibiteurs organiques. Par ailleurs, ils peuvent être soit cathodiques ou anodiques.

Les inhibiteurs anodiques sont des corps dont l'anion est susceptible de former avec les anodes des piles de corrosion un composé insoluble. Ainsi, le phosphate de sodium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans une solution aqueuse. Le phosphate étant soluble dans l'électrolyte, les anions PO_4^{3-} se déchargent sur les anodes et forment un phosphate de fer insoluble qui isole le métal du réactif.

Les inhibiteurs cathodiques sont des corps dont le cation est susceptible de former avec les cathodes de la pile de corrosion un composé insoluble. Le chlorure de magnésium est un inhibiteur de la corrosion du fer dans une solution aqueuse de NaCl ; le cation Mg^{++} forme à la cathode un hydroxyde $\text{Mg}(\text{OH})_2$ qui isole le fer de la solution, l'action inhibitrice de MgCl_2 permet d'interpréter le fait que la corrosion par l'eau de mer est moins importante que celle de l'action d'une solution aqueuse à 3 % de NaCl, qui, elle, ne contient pas de MgCl_2 .

Certains composés ont une action mixte, à la fois cathodique et anodique. Ainsi, le bicarbonate de calcium est un inhibiteur anodique par l'anion HCO_3^- et cathodique par le cation Ca^{++} avec formation à la cathode de $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Les inhibiteurs organiques sont de la forme R-X, R étant un radical hydrocarboné monovalent et X une fonction chimique monovalente (amine, aldéhyde, alcool). Pour qu'un inhibiteur soit efficace, il doit s'accrocher très solidement au métal par un processus qui fait intervenir des forces de Van der Waals par des liaisons covalentes entre le métal et l'inhibiteur, par l'intermédiaire d'une fonction chimique.

Il se forme généralement une couche monomoléculaire à la surface. Pour augmenter l'aptitude à la fixation, on peut multiplier le nombre de fonctions. La nature du radical modifie également l'action de l'inhibiteur. En effet, son rôle consiste à établir au voisinage de la surface une barrière destinée à empêcher les réactifs. Pour cela, on a intérêt à augmenter la longueur de la chaîne, c'est-à-dire le nombre d'atomes de carbone, on utilise des chaînes contenant donc 8 à 20 carbones.

Le grand avantage des inhibiteurs de corrosion réside dans le fait qu'il suffit de les utiliser en très faibles quantités pour obtenir une diminution de la corrosion ; cependant l'usage des inhibiteurs peut être très dangereux si la teneur minimale nécessaire n'est pas atteinte. La connaissance précise du mode d'action d'un inhibiteur implique nécessairement la détermination de son efficacité à une certaine concentration, afin de dépister par exemple les

inhibiteurs dangereux. Par ailleurs, il faut éviter de se fier à une seule mesure de détermination de la corrosion, les résultats peuvent être assez différents [11]

I.2.6 Le traitement des surfaces

Sur la base des connaissances concernant l'attaque des métaux, on peut envisager une série de traitements par lesquels des modifications peuvent être apportées pour lutter contre la corrosion :

1. à la surface anodique ou à la demi-réaction anodique
2. à la surface cathodique
3. à l'électrolyte
4. au type d'oxydant
5. à la conduction des électrons

Faisant partie de la première catégorie des mesures envisagées, la protection du métal à l'aide d'une mince couche de peinture (vernissage ou laquage), de zinc (galvanisation) et d'étain (étamage) est très répandue.

Il est très important de prendre en compte l'ordre de succession des potentiels de réduction normaux pour les demi-réactions impliquées. On ira consulter, dans le tableau des potentiels standards (E°), les potentiels de réduction normaux des couples Mg^{++}/Mg , Al^{3+}/Al , Zn^{++}/Zn , Fe^{++}/Fe , Sn^{++}/Sn , Cu^{++}/Cu et O_2/OH^- .

I.2.7 la corrosion du zinc

Dans le cas de la galvanisation du fer, le zinc fait partie d'une demi-réaction possédant un pouvoir réducteur supérieur à celui du groupe redox Fe^{2+}/Fe , et joue donc un double rôle.

Lorsque les conditions pour la corrosion atmosphérique sont réunies, l'attaque de la mince couche de zinc (de 0,1 à 0,5 mm) précédera celle du fer, à moins que des complications cinétiques ne se présentent. Par ailleurs, le mécanisme d'attaque du zinc est un mécanisme analogue à celui du fer. Néanmoins, l'avantage important lié à ce traitement en utilisant du zinc se manifeste surtout lorsque le fer apparaît à la surface suite à de petites attaques de dimension microscopique de la couche de zinc. Des ions Fe^{2+} éventuellement présents en petite quantité font partie d'une demi-réaction possédant un pouvoir réducteur inférieur à celui du Zn. En ce qui concerne ces ions Fe^{2+} , la surface cathodique possède une étendue très faible

comparée à celle présente lors du contact Cu-Fe envisagé dans le cadre du boulon de cuivre unissant deux plaques de fer.

La couche de zinc fait office d'anode et sera attaquée, étant donné sa très grande superficie, de manière homogène sur une zone étendue. Le fer sous-jacent à la surface de zinc restera protégé et au lieu d'une attaque locale en profondeur du fer lui-même, on est confronté à une attaque uniforme étendue du zinc. Malgré la très faible épaisseur de la couche, le zinc est ainsi en mesure d'offrir une protection durable au fer ou à l'acier pendant un très long moment.

I.2.8 La corrosion de l'étain

L'étain est un alliage doux, blanc et lustré d'un poids atomique de 118,7, de densité 7,3 et le symbole chimique Sn, provient de son nom latin, Stannum. Il possède une température de fusion relativement basse (231,9°C) et il est hautement résistant à la corrosion, ce qui en fait un élément idéal pour le revêtement de protection des métaux. Plus de 50 % de la production mondiale d'étain est utilisée pour la métallisation de l'acier ou d'autres métaux.

Près de 15 millions de tonnes de fer blanc sont produites actuellement chaque année par des méthodes de production rapides et hautement sophistiquées. Ces méthodes permettent de contrôler l'épaisseur de l'acier et les masses de revêtement de l'étain à l'intérieur desquelles les tolérances extrêmement fines requises par les procédés modernes de fabrication des boîtes comme le soudage rapide.

L'étain sert à protéger la base en acier contre la corrosion, que celle-ci soit externe (conditions aérobies) ou interne, lorsqu'elle entre en contact avec les aliments (conditions anaérobies). Dans les conditions anaérobies que l'on s'attend à rencontrer dans une boîte de conserve de fabrication ordinaire à l'intérieur, l'étain réagit normalement comme une anode sacrificielle et se dissout très lentement en protégeant la base en acier contre la corrosion et en créant un environnement réduit dans la boîte. C'est le mécanisme qui a offert à la boîte en fer blanc sa longévité et ses réussites tangibles quant à la fourniture d'aliments conformes aux règles de salubrité, toute l'année durant, permettant un stockage sûr pour de longues périodes. Dans l'industrie alimentaire, on utilise très fréquemment des boîtes (boîtes en fer blanc) qui sont constituées par de minces plaques de fer étamées. Dans ce cas, on applique une très mince couche d'étain qui possède un pouvoir réducteur de loin inférieur à celui de fer, et par

conséquent plus résistante à la chaleur que le fer. Ainsi, l'utilité du traitement à l'étain est évidente

Néanmoins l'utilisation d'étain comme agent anticorrosif n'est pas sans risque. Dans le cas où une mince couche d'étain est attaquée (à cause de fissures ou d'une corrosion locale), le Fe sous-jacent peut être oxydé par O_2 (dissous dans l'eau). Etant donné que, le plus souvent, la superficie de l'anode de Fe est de loin inférieure à celle de la cathode, une forte attaque locale peut intervenir sur le fer mis à nu.

Par conséquent, une mince couche d'étain offre une protection excellente tant qu'elle n'est pas endommagée.

L'utilisation répandue de l'étamage dans l'industrie alimentaire est due au fait que l'intérieur, par exemple de boîtes de conserve, n'est guère soumis à des fissures ou à une dégradation. De minces couches d'étain intactes offrent une protection solide contre la corrosion. En outre, de faibles quantités d'ions Sn^{2+} éventuellement présentes à la surface de boîtes endommagées, ne sont heureusement pas trop toxiques.

En présence d'eau, le potentiel de dissolution du couple Fe^{2+}/Fe est plus faible que celui du couple Sn^{2+}/Sn . Il y a donc une très petite anode (Fe) et une très grande cathode (Sn) ce qui entraîne une corrosion galvanique rapide et une perforation de la boîte de conserve,

Figure I.7 :

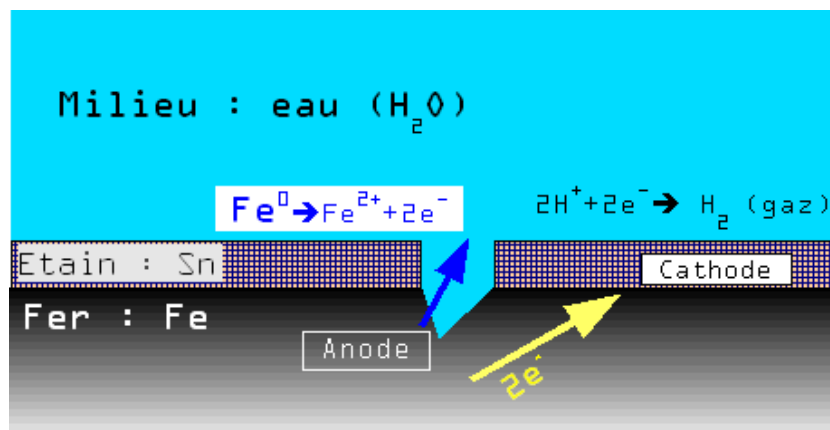


Figure I.7:Corrosion galvanique d'une tôle étamée en milieu aqueux, sur une discontinuité de la couche d'étain, avec création d'une piqûre.

En présence d'acide citrique (fréquent dans les liquides alimentaires) par complexation de différents éléments chimiques, la position relative des couples Fe^{2+}/Fe et Sn^{2+}/Sn s'inverse,

Figure I.8 :

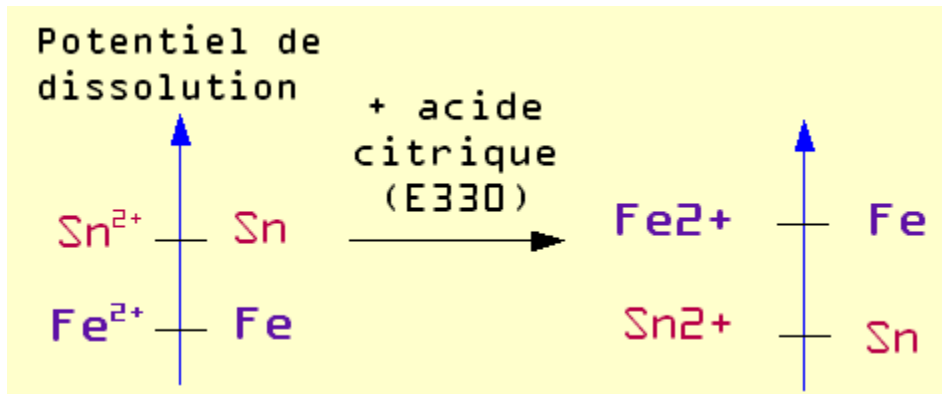


Figure I.8 : Positions relatives des couples Fe^{2+}/Fe et Sn^{2+}/Sn en milieu aqueux + acide citrique (liquide alimentaire).

Il y a donc dans ce cas une grande anode (Sn) et une petite cathode (Fe), et dissolution par corrosion de l'étain, Figure I.9. Mais compte tenu du rapport de surface, cette dissolution est extrêmement lente et sur une très grande surface, ce phénomène assurant la durabilité de la boîte de conserve [12].

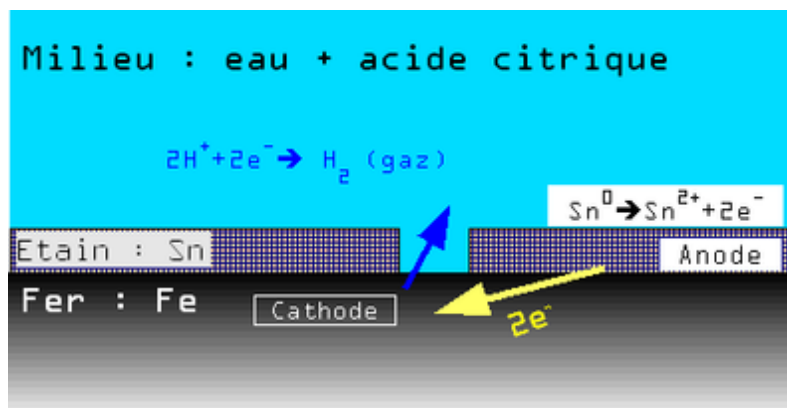


Figure I.9 Corrosion galvanique d'une tôle étamée dans un liquide alimentaire.

L'étain qui se comporte, en général, à l'intérieur des boîtes de conserve comme une anode sacrificielle assure une protection cathodique du fer (au contraire de ce que donnent les valeurs des potentiels standards d'oxydoréduction). Par contre dans le cas des boissons carbonatées, la pile Sn-Fe fonctionne dans le sens habituel et l'acier est rapidement attaqué. De plus, la protection intérieure des boîtes de conserve est renforcée par la présence d'un vernis, le plus courant étant époxyphénolique avec une épaisseur de 5 μm . Les vernis blancs qui apparaissent actuellement sont de composition identique aux précédents, la blancheur est obtenue par ajout de dioxyde de titane ou d'alumine Cette protection intérieure n'est pas

systematique. Les boîtes de fruits, de champignons, par exemple, sont souvent nues, permettant ainsi à l'étain de jouer son rôle antioxydant.

En fonction des taux d'étamage qui sont identiques ou différents sur les deux faces, les taux les plus courants varient de 1,0 à 8,4 g/m²/face.

Actuellement, des feuilles d'acier de 0,09 mm commencent à être utilisées, ainsi que des quantités déposées d'étain réduites à 0,5 g/m². De 1980 à 1996, l'épaisseur moyenne des boîtes, en France, a diminué de 0,234 mm à 0,202 mm (Tableau I.3) :

Tableau I.3 Caractéristiques du métal de base et du revêtement

	Composition	Épaisseur en nanomètres	Masse en g/m ²
Acier doux	Fe	200 000	
Solution solide	Sn dans Fe	100	
Alliage fer-étain	FeSn ₂	100	0,6
Étain libre	Sn	700	5,0
Couche passive	Cr et oxydes de Cr et Sn	2	0,002 de Cr
Film d'huile	Dioctylsébaçate (DOS)	5	0,003 à 0,006

Le fer blanc, le fer chromé et le fer noir constituent les aciers pour emballage. Le fer blanc représente plus de 80 % de la production d'aciers pour emballages.

Le fer chromé (ECCS : Electrolytic Chromium/oxide Coated Steel ou TFS : Tin Free Steel) est fabriqué sur certaines lignes électrolytiques. L'acier de base est le même, mais au lieu d'être revêtu d'étain, il est recouvert de chrome (épaisseur : 10 nm, 60 mg/m²), d'oxyde de chrome (épaisseur : 5 nm, 15 mg/m²) et d'huile (3-6 mg/m²). Il doit obligatoirement être verni sur les deux faces.

Le fer noir est la bande d'acier avant étamage qui peut être utilisée directement pour quelques applications (bidons d'huile, automobile,...).

I.2.8.1 Fabrication industrielle :

La coulée continue de l'acier fournit des brames qui sont laminées à chaud jusqu'à atteindre une épaisseur de l'ordre de 2 mm. La couche d'oxyde est enlevée par décapage à l'acide sulfurique (l'attaque dure 30 s). Après lavage et séchage, la bande d'acier est laminée à froid, en passant entre plusieurs jeux de cylindres (cages), jusqu'à 0,20 mm, par exemple. La vitesse de défilement de la bande peut atteindre 1800m/min. Après dégraissage, le métal qui est fortement écroui par le laminage, est recuit à 630°C en étant protégé de l'oxydation par de l'azote ou de l'hydrogène. La durée du recuit dépend du procédé utilisé (3 minutes en recuit continu, 72 heures pour la filière recuit base). Un léger laminage à froid (skin-pass) permet un écrouissage de surface améliorant les qualités mécaniques. Lorsque la réduction d'épaisseur est poussée jusqu'à 30 %, ce dernier laminage permet d'obtenir des bandes d'épaisseur de 0,10 mm. L'acier ainsi obtenu est alors appelé "double réduction". Avant étamage, la surface de la bande subit un dégraissage puis un décapage à l'acide sulfurique. L'acier avant étamage est appelé fer noir.

Le cycle de fabrication du fer-blanc passe donc par différentes étapes (figure I.10)

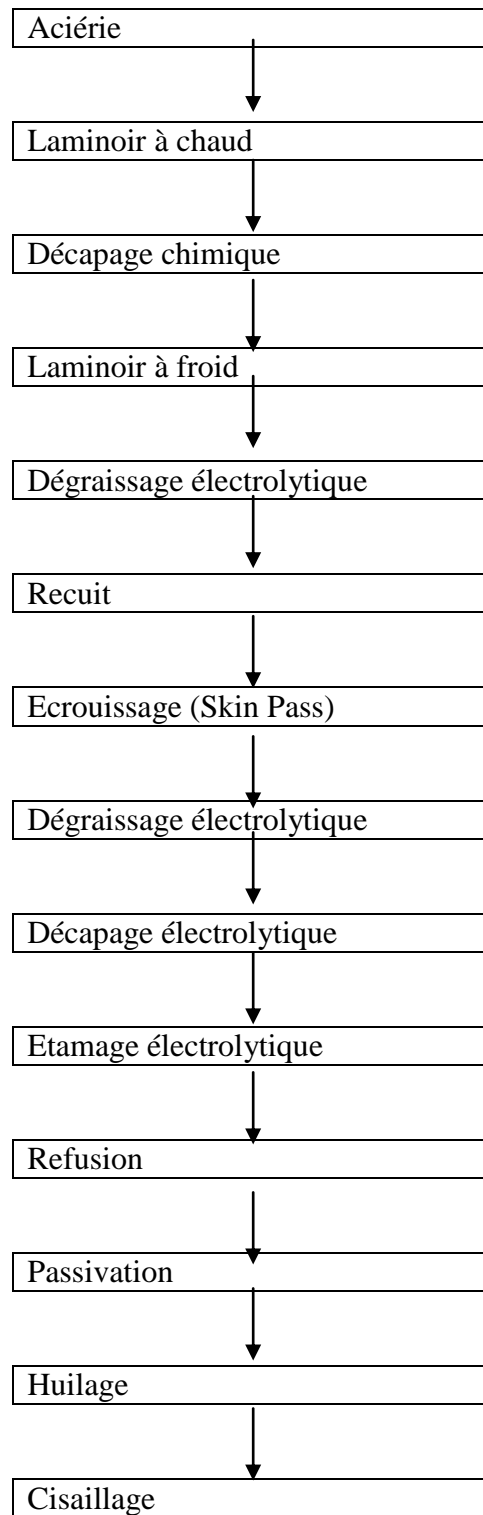


Figure I.10 Cycle de fabrication du fer-blanc

I.2.8.2 Étamage électrolytique :

Le procédé le plus utilisé est le procédé acide Ferrostan.

La bande à étamer sert de cathode, l'anode est constituée par des barres de 47 kg d'étain pur, qui alimentent en ions Sn^{2+} l'électrolyte. L'électrolyte est composé d'acide 4-hydroxybenzènesulfonique ($\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H}$) et de divers produits d'addition. L'électrolyse de la bande s'effectue en continu, celle-ci passant dans une succession de bacs d'électrolyse, à 35-40°C, dans lesquels Sn se dépose.

Les autres procédés utilisent d'autres compositions d'électrolyte : bains alcalins (stannates alcalins), bains à base d'halogénures.

I.2.8.3 Brillantage, passivation :

Après rinçage, le fer-blanc subit une refusion vers 300°C où il prend un aspect brillant et au cours de laquelle, se forme l'alliage FeSn_2 à l'interface Fe-Sn, par diffusion de Sn dans l'acier. Le chauffage est effectué par conduction (effet Joule) ou par induction. La passivation chimique est réalisée dans une solution de dichromate de sodium (20-30 g/l à 50°C) qui donne un dépôt d'oxyde de chrome de $0,10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ qui permet une bonne adhérence des vernis mais ne protège pas de la sulfuration. La passivation électrolytique avec polarisation cathodique de la bande, toujours dans une solution de dichromate de sodium, permet un dépôt de chrome métallique qui améliore la résistance à la sulfuration. Une couche d'huile, monomoléculaire, en général de dioctylsébaçate (DOS), permet de réduire les dommages créés par abrasion. Le vernis est, en général, appliqué après l'impression des motifs et avant la fabrication des boîtes. Les plus utilisés sont les vernis époxyphénoliques avec des épaisseurs de $5 \mu\text{m}$, la cuisson s'effectue, en général, à 200-210°C pendant 15 min [13].

I.3 Caractérisation chimique des surfaces

Pour étudier la composition chimique d'une surface, il existe de multiples techniques expérimentales regroupées sous le terme d'analyse de surface. Les informations obtenues par une analyse de surface proviennent d'une couche superficielle du solide dont l'épaisseur dépend de la technique et du matériau. Cette épaisseur qui est de l'ordre de quelques nanomètres est appelée profondeur d'analyse. La surface au sens physico-chimique possède donc une épaisseur.

Les techniques d'analyse de surface que nous avons exploité sont :

- la spectroscopie de photoélectrons X ou XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ; cette méthode renseigne sur la nature des atomes et des liaisons chimiques. C'est pourquoi, elle est aussi appelée spectroscopie d'électrons pour l'analyse chimique ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis),
- la microscopie électronique à balayage ; cette méthode (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie électronique basée sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

CONCLUSION

L'emballage est certainement le secteur où la diversité d'utilisation de l'étain est la mieux mise en valeur.

Dans ce domaine, la concurrence est très forte, et des matériaux aussi divers que les métaux, les plastiques, le papier, le carton et le verre sont des candidats à une part de marché.

L'étain a plusieurs atouts dans son jeu, puisqu'il est un constituant important de ces matériaux : le fer-blanc, le chlorure de polyvinyle (PVC) et le verre.

Le rôle de l'étain est différent dans chacun des cas. En ce qui concerne le fer-blanc, la fine couche d'étain protège le substrat en acier de la corrosion, augmente la formabilité et donne un dépôt d'aspect attrayant et non toxique. Sa résistance et son inertie chimique le rendent apte à l'emballage de beaucoup de produits.

Le terme « fer-blanc » se rapporte aujourd'hui à toute une gamme de matériaux où le type d'acier et son épaisseur, le taux d'étamage, le fini de surface et le traitement de passivation, peuvent tous être choisis de façon à adapter ce matériau à un emballage particulier.

L'efficacité du fer-blanc dépend de l'ensemble formé par le substrat en acier et la couche d'étain, cette dernière doit aussi être considérée comme un système où interviennent les traitements de passivation et les vernis éventuels. En sidérurgie, les développements portent sur un contrôle accru de la composition de l'acier, dans le but d'améliorer la résistance et la formabilité, sur l'expansion de l'acier coulé en continu pour augmenter la rentabilité, accroître l'emboutissabilité et surveiller constamment les suivis de production de ce matériau depuis la coulée continue jusqu'au fini de surface et ce, pour détecter tous les défauts afin d'améliorer la qualité.

L'étude que nous avons entreprise a pour objet de contribuer à améliorer l'état actuel des connaissances, de connaître par le biais des différentes caractérisations la nature du film déposé et le comportement électrochimique vis-à-vis de certains milieux.

La caractérisation par l'XPS ou ESCA est basée sur l'effet photoélectrique, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par les atomes cibles sous irradiation de photons X mono chromatiques permet de déduire leur énergie de liaison qui est caractéristique des atomes émetteurs et des liaisons chimiques entre eux. Elle permet donc de déterminer la nature des atomes en surface, leurs fonctions chimiques par leur déplacement chimique XPS et leurs concentrations et part conséquent la stœchiométrie et la composition chimique du matériau étudié

Les caractérisations électrochimiques (potentiodynamiques, potentiel d'abandon en fonction du temps, impédances) permettent de connaître le comportement et la résistance à la corrosion du matériau étudié vis-à-vis de certains milieux agressifs.

Références bibliographiques

- [1] P. Marsal, Réflexions sur quelques facteurs de corrosion, 8^{ème} congrès International de la conserve, Salonique, Grèce, Avril 1983
- [2] A. Sensor, Systonic Cephee, Industrie Sidérurgique, Détecteur de micro trou, Ramonville 2008
- [3] Agence Canadienne d'inspection des aliments, Manuel de défauts de boites métalliques, Caractérisation et classification des défauts, Septembre 2012
- [4] M. Zeze, A. Tanaka, R. Tsujino, Formation mechanism of sliver type surface defect with oxide scale on sheet and coil, *tetsu to Hagané* 87(2), (2001), 15-22
- [5] JM Galpin, Rapport de synthèse de vigie technique n°30, coulée continue solidification, RI 00.11, Juillet 2000
- [6] P. Gaugé, Compte rendu de la revue de projet « exfoliations et inclusions de surface » IRSID, M. Roscini, F&A 2000N 8437, Novembre 2000.
- [7] JM Galpin, D. Salvadori, F. Penet, D. Chambolle, la ligne inclusionnaire boursouflée sur tôles laminées à froid de nuances d'acier UBC, RI 98.92, Septembre 1999
- [8] H. Gaye, L.D Lucas, M. Olette, P.V Riboud, Metal-Slag interfacial properties : equilibrium values and « dynamic » phenomena, *Canadian Metallurgical Quartely* 23 (2) (1984) 179-191
- [9] P.L. Baudry, Mémoire , INSA de STRASBOURG, Défauts exfoliés générés en lingotière de coulée continue : application de la théorie TRIZ afin de formuler des solutions industrielles, 2010
- [10]- American Society of materials, 5^{ème} éd, Vol 13 of ASM Handbook, éd, International, 1996
- [11] D Stephen Cramer, S Bernard Covino Jr, ASM Handbook Commitee, Corrosion Fundamentals Testing and Protection, The Materials Information Company, Volume 13A, 2003

[12] D. Landolt, Corrosion et Chimie de surfaces des métaux, Vol 12 de traité des matériaux, éd, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993

[13] Documents et rapports annuels de la Chambre Syndicale des aciers pour emballage, La Boîte Boisson, Courbevoie, n° 7963, Avril 1994

Chapitre II

Chapitre II

Le second chapitre décrit la composition chimique de l'étain, l'acier de base utilisé dans notre étude, les caractéristiques du revêtement, les techniques expérimentales utilisées telles que l'impédance, l'analyse XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy Chemical Analysis)) et la microscopie électronique à balayage. Le montage expérimental que nous avons utilisé est présenté de façon détaillée.

A la fin du chapitre, nous avons présenté les paramètres de travail de la ligne d'étamage, le réglage des anodes d'étain dans le bain d'étamage. Ce réglage a une influence directe sur la qualité du film d'étain déposé.

II.1 Composition chimique de l'étain

II.2. Matériaux utilisés

II.2.1 Caractéristiques du revêtement E₂

II.2.1 Caractéristiques du revêtement E₃

II.3. Préparation des échantillons

II.4 L'impédance faradique

II.4.1 Principe de calcul d'une impédance faradique

II.4.2 Résistance d'électrolyte

II.4.3 Mesure des paramètres de l'impédance

II.5 L'analyse par l'ESCA

II.5.1 Principe de la méthode

II.5.2 Caractéristiques de la technique XPS

II.6 Microscopie électronique à balayage

II.7 Brouillard salin

II.8 Techniques pour l'étude de la tenue à la corrosion des produits revêtus

II.8.1 Généralités

II.8.2 Essais mécaniques

II.8.3 Essais électrochimiques

II.8.4 Equipement utilisé

II.8.5 Conditions expérimentales

II.8.6 Mesure des potentiels d'électrode

II.8.7 Choix de l'électrode de référence

II.9 Réglage des anodes

II.10 Paramètres de travail de la ligne d'étamage

II.10.1 Dégraissage électrolytique

II.10.2 Décapage électrolytique

II.10.3 Electrodeposition

II.10.4 Drag Out

II.10.6 Refusion

II.10.5 Bac de trempe

II.10.7 Bac de passivation

II.10.8 Huilage électrostatique

Références bibliographiques

II.1 Composition chimique de l'étain

L'étain utilisé pour la préparation électrolytique des bains d'étamage a la composition chimique suivante :

Tableau II.1 Composition chimique de l'étain

Sn (%)	Sb max(%)	As max(%)	Pb max(%)	Cu max(%)	Fe max(%)	Bi max(%)
99,9	0,04	0,05	0,05	0,04	0,015	0,015

II.2 Matériaux utilisés

a) Acier de base (substrat)

Nous avons utilisé un acier industriel élaboré à l'usine de SIDER ELHADJAR (Annaba) dont la composition chimique est donnée dans le tableau ci-dessous ;

Tableau II.2 Composition chimique de l'acier à étamer

C max(%)	Mn(%)	Si max(%)	S max(%)	P max(%)	Al(%)
0,07	0,25 à 0,35	0,04	0,025	0,02	0,02 à 0,12

L'acier étudié a une épaisseur de 0,22 mm.

b) Acier étamé

Les revêtements d'acier étamé ont été prélevés sur la ligne d'étamage de l'usine de SIDER ELHADJAR (Annaba). Les revêtements les plus utilisés sont les revêtements appelés E₂ (5,6 g/m² par face) et le revêtement E₃ (8,4 g/m² par face). Nous avons réalisé nos essais sur des revêtements E₃ brillants et mats.

c) Acier étamé, chromaté et huilé

L'acier étamé subit un traitement de chromage électrolytique puis un huilage électrostatique

II.2.1 Caractéristiques du revêtement E₂

Poids du dépôt : 5,6 g/m² sur chaque face

Température de l'électrolyte : 36 °C

Concentration en étain : 28 g/l

Intensité du courant : 20 KA face supérieure, 20 KA face inférieure

Vitesse de la bande : 120 m/min

II.2.2 Caractéristiques du revêtement E₃

Poids du dépôt : 8,4 g/m² sur chaque face

Température de l'électrolyte : 39 °C

Concentration en étain : 30 g/l

Intensité du courant : 24 KA face supérieure, 24 KA face inférieure

Vitesse de la bande : 130 m/min

II.3 Préparation des échantillons

A partir des feuilles de fer-blanc, nous avons préparé des échantillons pour les observations métallographiques, les essais climatiques (brouillard salin), les essais électrochimiques (potentiel d'abandon en fonction du temps, potentiodynamiques, polarisation cyclique et impédances électrochimiques) et la caractérisation par l'XPS

II.4 L'impédance faradique

II.4.1 Principe de calcul d'une impédance faradique

Le principe de la spectrométrie d'impédance électrochimique repose sur l'application d'une faible tension sinusoïdale (perturbation) superposée à la tension nominale et sur l'analyse de l'amplitude et du déphasage du courant de réponse (inversement, le signal d'entrée peut être le courant et le signal réponse, le potentiel).

Le rapport des amplitudes des tension/courant définit le module de l'impédance (Z) et le déphasage entre le courant et la tension complète l'information pour donner accès aux parties réelle et imaginaire de l'impédance complexe Z .

Lors des mesures, on balaye une gamme (généralement) assez large de fréquences ou spectres de fréquences. C'est là que vient sa dénomination de méthode spectroscopique. Cette méthode donne accès à diverses informations. D'un point de vue électrique, elle permet la modélisation d'une électrode par un circuit électrique dit équivalent. Les valeurs de conductance et de capacitance qui peuvent être calculées permettent de distinguer les matériaux isolants, semi-conducteurs ou encore conducteurs [14]

a) Régime stationnaire

Pour une réaction redox $R \leftrightarrow O + e$ qui se déroule à une interface électrode-électrolyte, en absence de gradient de concentration des espèces électroactives R et O, la relation densité de courant de transfert en fonction de la surtension d'électrode est donnée par la relation de Butler-Volmer:

$$j_t = j_0 (\exp(\alpha_o f \eta) - \exp(-\alpha_r f \eta)) \quad (\text{II.1})$$

j_0 est la densité de courant d'échange, α_o et α_r sont les facteurs de symétrie dans le sens de l'oxydation et de la réduction avec $\alpha_o + \alpha_r = 1$, η la surtension d'électrode avec $\eta = E - E_{\text{eq}}$ et $f = F/(RT)$, figure II.1

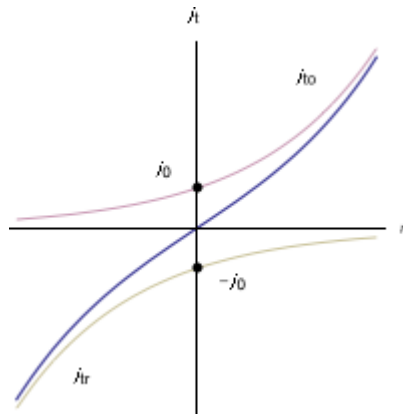


Figure II.1 : Graphe densité de courant de transfert de charge par rapport à la surtension d'électrode.

Le graphe de j_t vs. E n'est pas une droite (Figure II.1) et le comportement de la réaction redox n'est pas celui d'un système linéaire.

b) Régime dynamique

Supposons que la loi de Butler-Volmer décrive correctement le comportement dynamique de la réaction redox de transfert d'électron :

$$j_t(t) = j_t(\eta(t)) = j_0 (\exp(\alpha_o f \eta(t)) - \exp(-\alpha_r f \eta(t))) \quad (\text{II.2})$$

Le comportement dynamique de la réaction redox se caractérise alors par sa résistance différentielle définie par :

$$R_t = \frac{1}{\partial j_t / \partial \eta} = \frac{1}{f j_0 (\alpha_o \exp(\alpha_o f \eta) + \alpha_r \exp(-\alpha_r f \eta))}, \quad (\text{II.3})$$

résistance différentielle dont la valeur dépend de la surtension d'électrode. Dans ce cas simple, l'impédance faradique Z_f se réduit à la résistance de transfert R_t et l'on note en particulier que :

$$R_t = \frac{1}{f j_0} \quad (\text{II.4})$$

lorsque la surtension η est nulle.

Une interface électrode-électrolyte se comporte en régime dynamique comme un condensateur appelé condensateur de double couche interfaciale et est noté C_{dc} . Cette double couche électrique électrochimique est décrite par le modèle de Gouy-Chapman-Stern. Le comportement en régime dynamique d'une réaction redox en absence de gradient de concentration des espèces électroactives est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure II. 2.

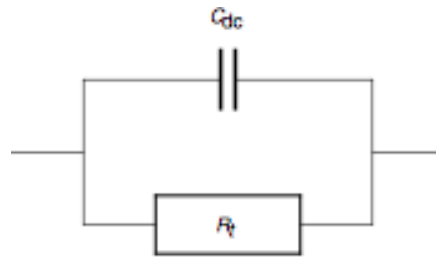


Figure II.2: Circuit électrique équivalent d'une réaction redox en absence de gradient de concentration.

L'impédance électrique de ce circuit se calcule facilement si on sait que l'impédance complexe d'un condensateur est donnée par :

$$Z_{dc}(\omega) = \frac{1}{i\omega C_{dc}} \quad (\text{II.5})$$

où ω est la pulsation, en rd/s, et $i = \sqrt{-1}$. On trouve :

$$Z(\omega) = \frac{R_t}{1 + R_t C_{dc} i\omega} \quad (\text{II.6})$$

Le graphe de Nyquist des électrochimistes qui porte la partie imaginaire changée de signe de l'impédance en fonction de sa partie réelle est, dans un repère orthonormé, un demi-cercle de

diamètre R_t et de pulsation au sommet égale à $1/(R_t C_{dc})$ (Figure II.3). D'autres représentations des impédances, représentation de Bode, de Black, etc., sont utilisables.

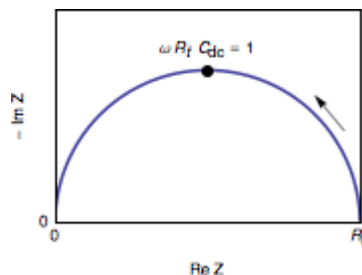


Figure II.3 : Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle. La flèche indique le sens des fréquences croissantes.

II.4.2 Résistance d'électrolyte

Lorsque la résistance de la portion d'électrolyte comprise entre l'électrode de travail et l'électrode de référence n'est pas négligeable, le circuit équivalent de la réaction redox comprend en plus la résistance R_Ω branchée en série avec le circuit de la Figure II.3. Le graphe d'impédance est alors translaté de la valeur R_Ω .

II.4.3 Mesure des paramètres de l'impédance

Le tracé du graphe de l'impédance d'une réaction redox à l'aide d'un potentiostat et d'un analyseur d'impédance, inclus dans la plupart des potentiostats modernes, permet donc la mesure de la résistance de transfert de la réaction, de la capacité du condensateur de double couche interfaciale et de la résistance d'électrolyte. Lorsque ce tracé est effectué pour une surtension nulle, il est possible de déterminer la densité de courant d'échange j_0 .

Pour des réactions électrochimiques plus complexes que la réaction redox et en présence de gradients de concentration des espèces électroactives, les graphes des impédances électrochimiques sont constitués de plusieurs arcs [15]

Dans le plan de Bode, on peut observer les variations du logarithme décimal du module de Z en fonction du logarithme de la fréquence d'une part, le déphasage en fonction du logarithme de la fréquence d'autre part. Il conduit notamment à distinguer les différentes constantes de temps du système électrochimique par la présence de rupture de pente.

C'est grâce à ces configurations précises que l'on peut distinguer les différentes étapes mises en jeu dans le mécanisme [16]

II.5 L'analyse XPS

L'XPS (X Ray Photo electron Spectroscopy) est basée sur l'effet photo électrique, l'analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis par les atomes cibles sous irradiation de photons X monochromatiques permet de déduire leur énergie de liaison (figure II.4) qui est caractéristique des atomes émetteurs et des liaisons chimiques entre eux. Elle permet donc de déterminer la nature des atomes en surface, leurs fonctions chimiques par leur déplacement chimique XPS, leurs concentrations et par conséquent la stœchiométrie et la composition chimique du matériau étudié.

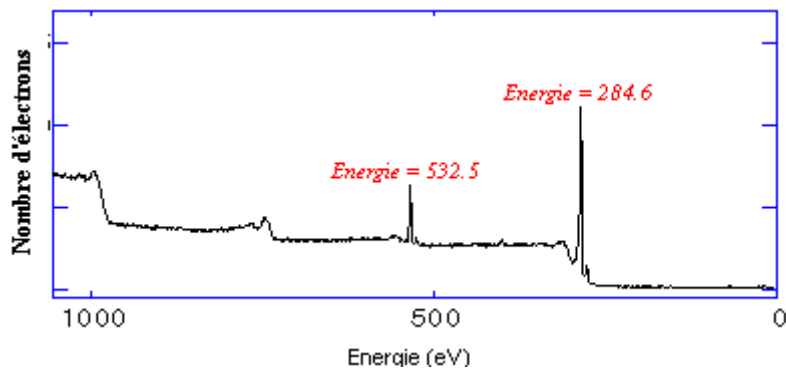


Figure II.4 Spectre XPS général

II.5.1 Principe de la méthode

La spectrométrie photoélectronique X, ou spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (en anglais, X-Ray photoelectron spectrometry : XPS) est une méthode physique d'analyse chimique mise au point à l'université d'Uppsala (Suède) dans les années 1960, sous la direction de Kai Siegbahn, ce qui lui a valu le prix Nobel en 1981. La méthode était anciennement nommée ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis : spectroscopie d'électron pour l'analyse chimique).

L'échantillon est irradié par des rayons X (figure II.5) monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique. L'énergie cinétique E_c de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée.

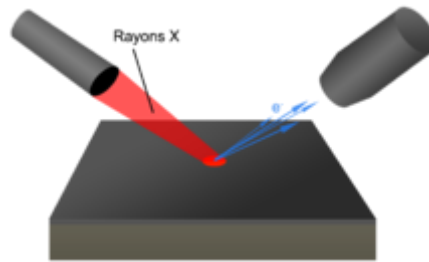


Figure II.5 Principe de la spectrométrie photoélectronique par rayons X

Chaque photon X incident a la même énergie $h \cdot \nu$, puisque le faisceau est monochromatique (h étant la constante de Planck et ν la fréquence de l'onde lumineuse incidente). Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison, E_L ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

	E_L	=	Énergie de liaison	[J]
	E_c	=	Énergie cinétique électronique	[J]
	h	=	Constante de Planck	[J s] ($\sim 6,626\ 0\ 755 \times 10^{-34}$)
	ν	=	Fréquence de radiation	[s ⁻¹]
	W_f	=	Travail de sortie des électrons	(eV)
$E_L = h \cdot \nu - E_c - W_f$				

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur : leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques, donc, de la nature de l'atome ; alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence, cette dernière (correspondant aux domaines de l'ultra visible proche et l'infrarouge en général) est faible devant celle des rayons X. (Figure II.6)

On a finalement accès à la composition chimique de la surface du matériau analysé sur une profondeur de 10 nanomètres environ, par comparaison avec des spectres connus. Des analyses semi-quantitatives peuvent être également extraites des spectres XPS normalisés en se basant sur l'intégrale des pics.

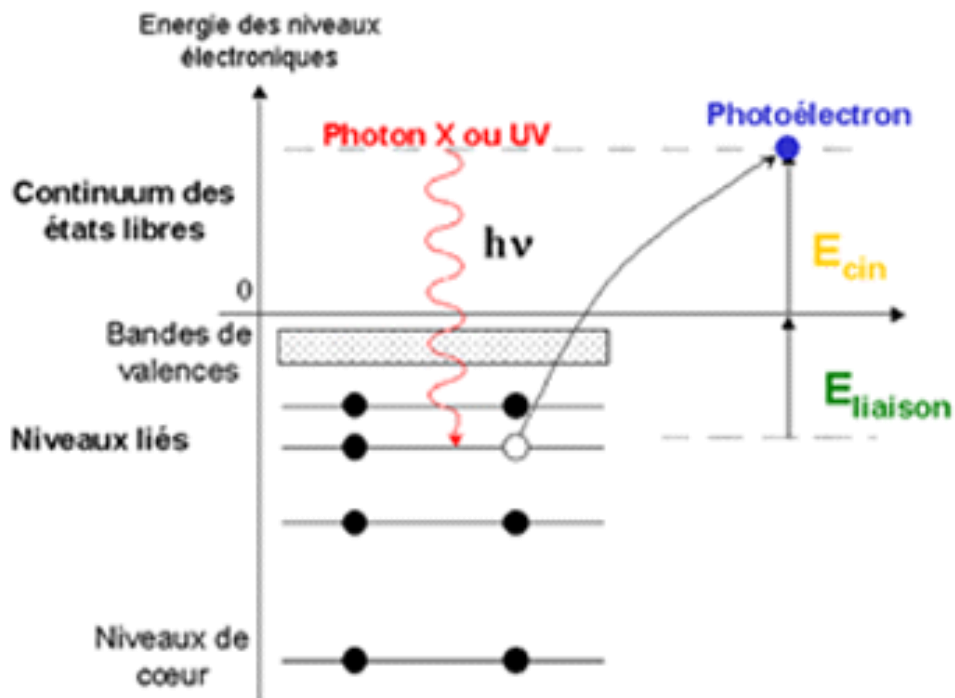


Figure II. 6 Principe de la détermination de l'énergie de liaison

II.5.2 Caractéristiques de la technique XPS

Travail sous ultra vide 10^{-9} mbar

Epaisseur analysée : 10 nm

Analyse de tous les matériaux (isolants et conducteurs)

Détection de tous les éléments de la classification périodique sauf l'hydrogène et l'hélium [17]

Les techniques disponibles pour la caractérisation des surfaces se répartissent en deux groupes : les techniques électroniques (XPS, AES) et les techniques ioniques (SIMS, SNMS). Dans les premières, on étudie l'énergie des particules, dans les secondes, leur masse. Le terme "analyses de surfaces" est inhérent aux techniques utilisées qui ne recueillent l'information qu'entre l'extrême surface et quelques nanomètres, voire quelques micromètres dans le cas d'un profil en profondeur. L'état de surface de l'échantillon, rugosité, pollution,...etc, est donc un facteur capital dans l'exécution d'une analyse. Le vide est nécessaire à la mise en œuvre des faisceaux électroniques et ioniques, un vide très poussé, l'ultravide, doit être établi pour préserver la surface étudiée de la pollution. Les techniques électroniques ne sont pas destructives. L'échantillon n'est pas dégradé si le rayonnement incident ne produit aucune altération.

Les techniques ioniques peuvent être soit destructives soit quasiment non destructives selon le type d'analyse envisagée.

La définition d'un protocole adapté à l'analyse pratiquée permet d'obtenir un résultat quantitatif pour des concentrations minimum comprises entre le pourcent et quelques ppm selon la méthode employée.

La grande originalité de la méthode réside dans le fait que l'énergie des niveaux électroniques d'un atome varie légèrement en fonction de l'environnement immédiat. La technique permet non seulement d'identifier un élément mais également son degré d'oxydation, c'est à dire la forme sous laquelle cet élément existe dans l'échantillon.

L'analyse XPS possède un large spectre d'applications tant fondamentales qu'industrielles [18]

C'est une technique de choix pour fournir la composition chimique de l'extrême surface de matériaux solides. C'est une approche quantitative basée sur l'expression fondamentale du signal XPS pour permettre d'obtenir un jeu cohérent de facteurs de réponse pour tous les éléments du tableau périodique sauf l'hydrogène et l'hélium [19]

La technique XPS convient aux problèmes d'adhésion, de corrosion, de catalyse hétérogène, de l'environnement. Elle est utilisée dans la recherche ainsi que dans l'industrie [20]

II.6 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour *Scanning Electron Microscopy* en anglais) est une technique qui repose sur le principe des interactions électrons-matière, capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2 μm . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

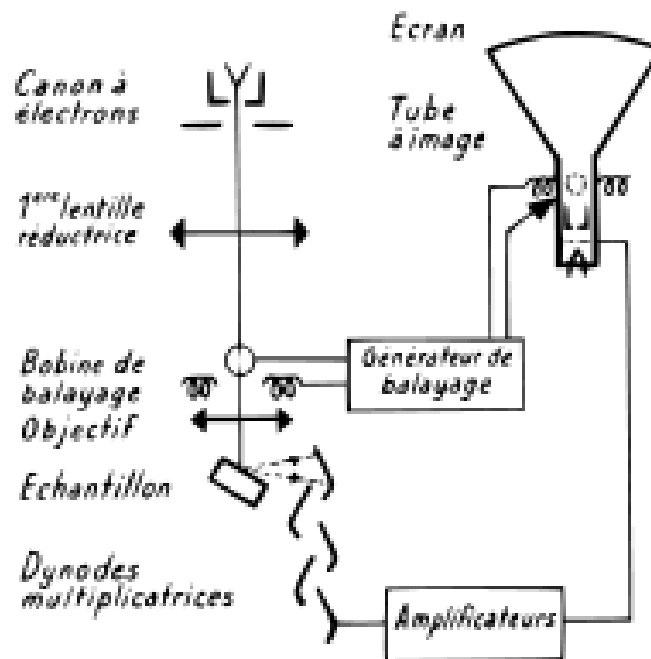


Figure II.7 Schéma de principe du microscope électronique à balayage.

La figure II.7 montre le principe de fonctionnement du microscope électronique à balayage. A chaque point d'impact correspond un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée.

Un microscope électronique à balayage est essentiellement composé d'un canon à électrons et d'une colonne électronique, dont la fonction est de produire une sonde électronique fine sur l'échantillon, d'une platine porte-objet permettant de déplacer l'échantillon dans les trois directions et de détecteurs permettant de capter et d'analyser les rayonnements émis par l'échantillon. En outre l'appareil doit nécessairement être équipé d'un système de pompe à vide [21]

II.7 Brouillard salin

C'est un test classique de corrosion, son principe repose sur une attaque corrosive accélérée provoquée par un brouillard salin artificiel dans des conditions bien définies de pression et de température. Le degré de corrosion est apprécié soit par la perte de poids, soit par la densité de piqûres par unité de surface ou par comparaison avec des échantillons normalisés.

La solution est une solution saline (NaCl) à 5 %, la pression est de 1000 mbar, la température est de 35°C.

La chambre d'essai (figure II.8) a un volume minimal de quatre cents litres qui sera adapté à la taille des pièces à tester. Le bâti et l'intérieur de la chambre seront en matière inerte à la corrosion afin d'éviter toute réaction de corrosion entre les échantillons à tester et la chambre. Selon sa taille, la chambre sera équipée d'une ou plusieurs buses permettant d'asperger la solution.

La pression d'air sera ajustable afin de permettre une bonne répartition du brouillard au moment de l'aspersion. Par ailleurs, l'équipement aura un réservoir contenant la solution à asperger. Un système de chauffage assurera le contrôle en température de la chambre le temps de l'essai.



Figure II.8 Schéma d'une enceinte climatique de brouillard salin

La conduite de ces essais est décrite par différentes normes (NF X 41-002, ASTM B117, DIN 50021, EN ISO 9227). Dans tous les cas, les pièces à évaluer sont disposées dans une chambre d'essai dans laquelle une solution salée est vaporisée à une certaine température. L'essai peut être réalisé de façon continue de six à plus de mille heures. Les matériaux les plus résistants à la corrosion peuvent être soumis à des essais plus longs.

L'essai au brouillard salin est une méthode de contrôle qualité des revêtements largement répandue dans l'industrie.

Les pièces posées sur un bâti ou suspendues seront réparties de telle sorte qu'il n'y ait pas de condensation sur les pièces inférieures et sans contact entre elles. Les surfaces planes seront inclinées d'un angle d'environ 20° par rapport à la verticale.

II.8 Techniques pour l'étude de la tenue à la corrosion des produits revêtus

II.8.1 Généralités

Les techniques expérimentales sont nombreuses du fait même du rôle joué par le revêtement ; il agit à la fois comme barrière physique entre l'environnement et le métal, comme inhibiteur chimique et résistance électrique [22]

La caractérisation des revêtements est l'affaire des laboratoires de recherche, des industriels à qui reviennent la recherche et le développement des produits ainsi que le contrôle de la qualité de fabrication ; cela concerne aussi les utilisateurs qui visent une adéquation à l'emploi toujours améliorée.

Les caractéristiques à déterminer sont dictées par les applications visées mais il s'agit bien souvent de :

- l'épaisseur,
- la porosité,
- la nature, c'est-à-dire la composition chimique, l'identification des phases avec leur structure cristallographique, leur texture et leurs propriétés métallurgiques (taille de grains, défauts de structure).

Une attention particulière doit être portée à l'extrême surface des couches et à l'interface revêtement/substrat qui peuvent posséder des caractéristiques bien différentes de la masse du revêtement,

- l'aspect mécanique (adhérence, dureté, contrainte).

Bien, d'autres propriétés peuvent être aussi recherchées, par exemple optiques, électroniques, magnétiques, thermiques, etc [23]

II.8.2 Essais mécaniques

Ces essais sont en général appliqués afin d'évaluer les caractéristiques d'adhérence d'un revêtement quand il est soumis à des contraintes mécaniques dans le cas de matériaux destinés à subir des déformations : tests de pliage, quadrillage, souplesse, etc,...

II.8.3 Essais électrochimiques

Les mesures électrochimiques sont en général bien adaptées pour les métaux nus ou encore recouverts d'un revêtement métallique, il faut néanmoins veiller à ne pas sortir du cadre de la

théorie, faute de quoi, la signification physique des mesures effectuées n'a généralement pas de sens [22, 24]

L'étude du pouvoir protecteur des revêtements par des techniques électrochimiques est presque aussi ancienne que celle de la corrosion des matériaux massifs. Elle remonte au tout début des années 40 après l'élaboration des concepts élémentaires de description de la corrosion en ambiance humide par des mécanismes galvaniques.

La méthodologie générale des techniques électrochimiques peut s'articuler autour des points suivants :

- caractérisation des propriétés du revêtement à l'état initial,
- évaluation du pouvoir protecteur et des mécanismes de protection,
- mécanismes et cinétiques de dégradation du film et perte d'efficacité,
- mécanismes à l'interface film-substrat.

On notera qu'elles peuvent s'appliquer soit à des surfaces ayant subi une dégradation en environnement naturel ou artificiel soit à un vieillissement accéléré conventionnel dans l'électrolyte de mesure lui-même [25]

La technique d'impédance électrochimique est une technique non destructive et répétitive qui permet d'obtenir des informations sur les mécanismes et les modèles de comportement du système métal revêtu/solution qui peuvent être établis avant même que des signes de défaillance du revêtement n'apparaissent.

Elle permet de déterminer la capacité de double couche. Cette dernière est proportionnelle à la surface réelle de l'électrode. L'impédance électrochimique est également très précieuse pour déterminer la configuration d'électrodes complexes (poreuses). On atteint ainsi non seulement la surface développée de l'électrode mais également la longueur, le rayon et la densité superficielle des pores [26]

II.8 Equipement utilisé

Dans le but de déterminer le potentiel de corrosion, la résistance de transfert et de suivre les essais potentiodynamiques pour une bonne caractérisation du fer-blanc, nous avons utilisé le montage classique à 03 électrodes rattaché à un système de mesure appelé potentiostat-galvanostat E.G.G, modèle 273A (figure II.9) piloté par un logiciel de corrosion M352, l'électrode de référence étant au calomel saturé (ECS) ou au sulfate saturé (ESS) et la contre électrode en platine. Les échantillons sont placés dans un porte échantillon qui constitue

l'électrode de travail. Les trois électrodes doivent être alignées et proches l'une de l'autre pour éviter la chute ohmique La représentation schématique est montrée dans la figure II.10

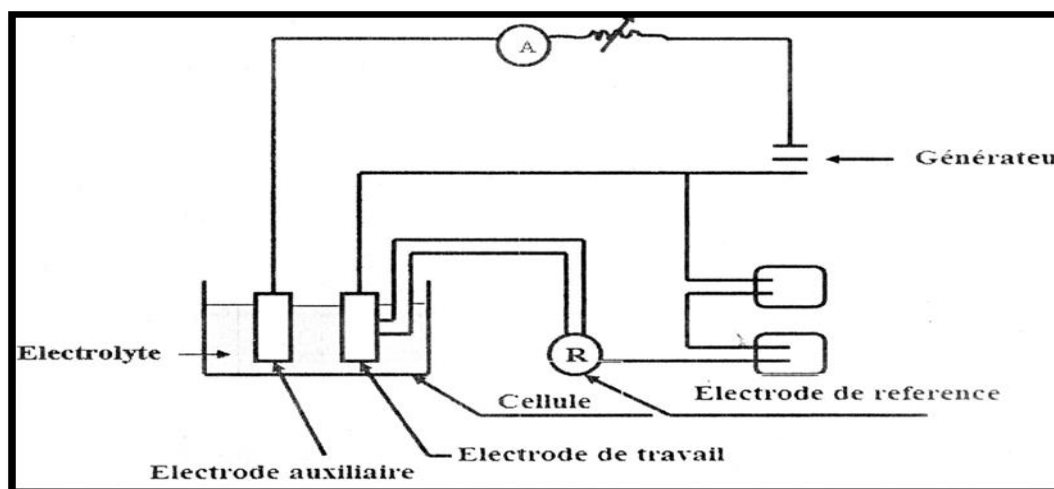


Figure II.9 : Système de mesure à 03 électrodes



Figure II.10: Représentation schématique du système de mesure du courant de corrosion

II.8.5 Conditions expérimentales

Les mesures électrochimiques ont été effectuées sur des échantillons de 1 cm^2 de surface sous forme de pastille, et les électrolytes utilisés sont le nitrate de potassium, l'acide sulfurique et le chlorure de sodium pour simuler la contenance des produits alimentaires dans les boites de fer-blanc.

Une fois la cellule électrochimique à 03 électrodes raccordée au potentiostat-galvanostat (E.G.G), et après une stabilisation de quelques minutes, on réalise le suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps, les essais potentiodynamiques, les essais de polarisation cyclique, le calcul de la résistance de transfert en utilisant les impédances électrochimiques.

II.8.6 Mesure des potentiels d'électrode

Lorsqu'un conducteur électronique est immergé dans un électrolyte, il apparaît une différence de potentiel (différence de potentiel) notée E ou U à l'interface métal-solution, appelée potentiel d'électrode. Ceci n'est pas directement mesurable, on ne mesure que des différences de potentiel aux bornes d'une pile formée par une chaîne électrochimique complète. Si l'électrode introduite pour constituer la chaîne est bien définie et stable dans le temps, elle constitue une référence et il est alors possible de comparer différentes électrodes entre elles par rapport à la référence adoptée.

Pour que la mesure soit correcte, aucun courant ne doit traverser les électrodes et en particulier l'électrode de référence, c'est à dire la pile ainsi formée ne doit pas débiter.

II.8.7 Choix de l'électrode de référence

De nombreux systèmes, stables dans le temps, bien définis et reproductibles, peuvent être utilisés à titre d'électrodes de référence.

Par convention internationale, le couple H_2/H^+ fixe l'origine des potentiels. Le potentiel standard ayant été pris égal à zéro à toutes températures, le potentiel d'électrode est nul si l'activité en ions H^+ et la pression partielle de H_2 sont égales à 1. L'échange de charges électriques s'effectue au niveau d'une électrode de platine. Dans ces conditions, l'électrode est dite électrode normale à hydrogène [27].

Nous avons utilisé les électrodes de référence au calomèl saturé (ECS) et au sulfate saturé (ESS) pour simuler les milieux agressifs utilisés dans les essais.

II.9 Réglage des anodes dans le bain d'étamage

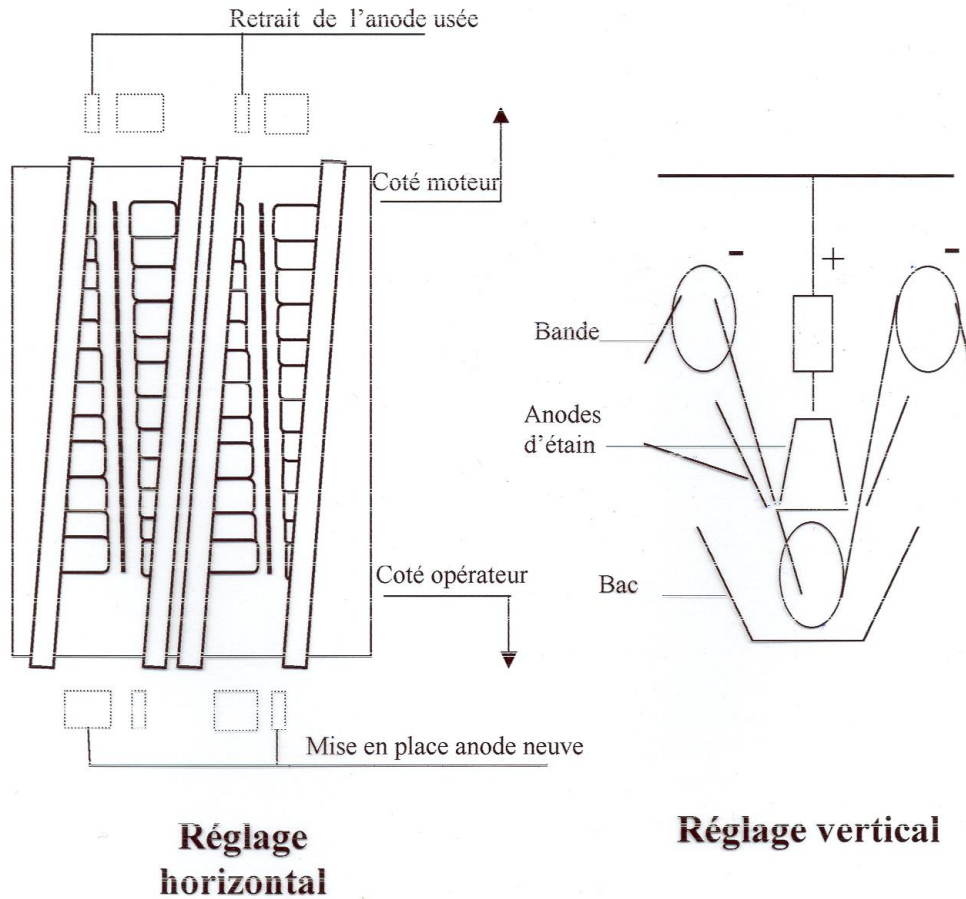


Figure II. 11 Schéma de disposition des anodes dans le bain d'étamage

Un bon réglage des électrodes dans le bain d'étamage est nécessaire (figure II.11), lorsque l'anode est très rapprochée de la cathode, la consommation de l'électrode d'étain est beaucoup plus importante au niveau de la côte supérieure et vice-versa et dans les deux cas, l'électrode d'étain se casse et tombe dans la cellule, ce qui a pour conséquence l'arrêt de la production. L'obtention d'un revêtement uniforme dépend essentiellement du respect de ce réglage. D'après la référence " US STEEL CORPORATION " la distance préconisée en haut entre la cathode et l'anode est de 53 mm si la côte inférieure a été fixée à 32 mm par le constructeur. En cas de contact, des défauts de surface appelés « tâches d'anode » se forment sur le dépôt d'étain et amoindrissent sa qualité. [28]

Ce bon réglage des anodes assure une distribution uniforme de courant qui permet une électrodéposition adéquate.

II.10 Paramètres de travail de la ligne d'étamage

II.10.1 Dégraissage électrolytique

- produit de dégraissage à base de NaOH 30 à 40 g/l
- Température 80 à 90 °C
- Densité de courant 11 A/dm²
- Rinçage : pression eau industrielle 3 à 4 Bars

II.10.2 Décapage électrolytique

- produit décapant H₂SO₄
- Température 27 à 37 °C
- Densité de courant 11 A/dm²
- Rinçage 1^{er} bac eau industrielle pression 3 à 4 Bars
2^{ème} bac eau déminéralisée pression 2 à 3 Bars
Température ambiante

II.10.3 Electrodeposition

- Sel d'étain 28 à 32 g/l
- Phénol sulfonique acide PSA 14 à 16 g/l
- Diphenil Dihydroxy Sulfone DDS 6 à 8 g/l
- Diphone V DV 6 à 8 g/l

II.10.4 Drag Out

- Bac 1 Sn⁺⁺ 2 à 4 g/l
 - Bac 2 Sn⁺⁺ 0 à 1 g/l
- Température 50 à 60 °C

II.8.5 Refusion

Alliage 20 à 30 %, capacité de fusion 65 à 70 % pour le revêtement E₁

Alliage 30 à 40 %, capacité de fusion 75 à 85 % pour le revêtement E₂, E₃, E₄.

II.8.6 Bac de trempe

Eau déminéralisée

II.10.7 Bac de passivation

- Produit passivant : Na₂Cr₂O₇
- pH de la solution : 3,5 à 4,5
- Densité de courant : 4 Coulomb/dm²
- Température : 47 à 52 °C

II.10.8 Huilage électrostatique

- Dioctylsébacate (D.O.S) : 5 à 10 mg/m² simple face

Références bibliographiques

- [14] K R Cooper, M Smith, Electrical test methods for on- line fuel cell ohmic resistance measurement, Scribner Associates INC, 150 E, Southern Pines, USA, February 2006
- [15] M. E. Orazen and B Tribollet, Wiley and Sons, lectrochemical Impedance Spectroscopy, Hobokken, 2008
- [16] E. Luminita, Thèse de Doctorat, Université de Pitest Roumanie et Institut National de Sciences Applications. Lyon, 2005
- [17] Vincent Blain, Technique XPS, une analyse chimique de l'extrême surface, CRITT, MDTS, Février 2005
- [18] CRISM, UMR, 6508, Laboratoire de cristallographie et Sciences des Matériaux, Février 2011
- [19] P. Beccat, P. Da Silva, Y. Huiban and S. Kasztelan Quantitative Surface Analysis by Xps (X-Ray Photoelectron Spectroscopy): Application to Hydrotreating Catalysts Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP, Volume 54, Number 4, Juillet-Août 1999
- [20] V, Fernandez, X ray photoelectron spectroscopy , XPS et son aptitude à la nanocaractérisation, Journées nanocaractérisation, Institut des matériaux de Nantes, Mars 2010
- [21] C.W. Oatley, The scanning electron microscope, The instrument, Cambridge University Press, London, 1972
- [22] G. Walter, Corrosion science, 1986, vol 26, n°1, p 27-38
- [23] J, C. Charbonnier et D. Loison, les méthodes de caractérisation et d'analyse de surface, Ecole d'été, Aussois, 1987
- [24] M Piens et B. Janssen Progress in Organic Coatings, 1979, vol 17, p 113-119
- [25] M. Duprat et M. Keddam, Etude des revêtements par les méthodes électrochimiques modernes, 1987]

[26] M. Froment, Méthodes électrochimiques, méthodes usuelles de caractérisation de surface, 1988

[27] K.Barton, Schutz gegen atmosphärische Korrosion, Verlag Chemie, Weinheim, p 73. 1973

[28] The electronitinning line, Applied Research Laboratory, United States Steel Corporation, April 1970

Chapitre III

Chapitre III

Ce chapitre aborde les résultats expérimentaux de notre étude. Nous présentons les résultats des essais de corrosion de l'acier étamé à différentes concentrations du bain d'étamage et les essais climatiques dans les mêmes conditions.

L'influence d'éléments agressifs pour déterminer le potentiel d'abandon en fonction du temps, les essais potentodynamiques, l'essai de polarisation cyclique pour la caractérisation de la couche de chrome et les essais d'impédance électrochimiques sont relatés dans ce chapitre.

L'analyse XPS et la microscopie électronique à balayage pour la connaissance des couches formées et la nature des défauts complètent ce chapitre.

III.1 Résultats électrochimiques

III.1.1 Détermination du courant de corrosion et de la résistance de polarisation en fonction de la concentration d'étain

III.1.2 Essais au brouillard salin

III.1.3 Essais de corrosion dans différents milieux

III.1.3.1 Essais de corrosion dans NaCl

III.1.3.1.1 Suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps dans NaCl

III.1.3.1.2 Essais potentiodynamiques dans NaCl

III.1.3.2 Essais de corrosion dans H₂SO₄

III.1.3.2.1 Suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps dans H₂SO₄

III.1.3.2.2 Essais potentiodynamiques dans H₂SO₄

III.1.3.3 Essais de corrosion dans KNO₃

III.1.3.3.1 Suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps dans KNO₃

III.1.3.3.2 Essais potentiodynamiques dans KNO₃

III.2 Essais de polarisation cyclique

III. 3 Essais d'impédance électrochimique

III.4 Caractérisation par l'ESCA

III.4.1 Procédé d'élaboration du fer étamé

III.4.2 Conditions expérimentales

III.4.3 Echantillons de référence

III.4.4 Traitement qualitatif du spectre complet

III.4.5 Analyse des régions à haute résolution

III.4.6 Variations angulaires

III.4.7 Traitement quantitatif

III.5 Observations métallographiques

III.5.1 Echantillons non revêtus

III.5.2 Echantillons revêtus

III.6 Rugosité de surface

Références bibliographiques

III.1 Résultats électrochimiques

III.1.1 Détermination du courant de corrosion et de la résistance de polarisation en fonction de la concentration en étain du bain

Des échantillons étamés prélevés à différentes concentrations du bain de la ligne d'étamage ont été soumis à des caractérisations électrochimiques (détermination du courant de corrosion et de la résistance de polarisation), le milieu choisi est une solution de KNO_3 à 50mg/l, les résultats trouvés figurent dans le tableau III.1 :

La concentration en étain recommandée dans le bain d'étamage pour le revêtement E_3 est de 30 g/l, cependant la présence d'un forte teneur en chlorures dans la qualité d'eau utilisée pour la préparation du bain réagit avec l'étain pour former des précipités qui vont au fond du bac appauvrissant ainsi la concentration du bain d'électrodéposition, ceci a été confirmé par la caractérisation chimique du précipité formé qui a donné des teneurs de 50 % en chlorures d'étain.

Tableau III.1 : Résultats des essais électrochimiques (I_{corr} et R_p en fonction de la concentration en étain du bain)

échantillon	1	2	3	4	5
Concentration en étain Sn^{++} (g/l)	30	25	23	21	18
Résistance de Polarisation ($k\Omega.cm^2$)	194,5	162,2	142,8	106,0	72,35
Courant de corrosion ($\mu A / cm^2$)	98,96	111,6	142,2	152,9	300,2

Le courant de corrosion augmente au fur et à mesure que diminue la concentration en étain dans le bac d'étamage, c'est l'inverse pour la résistance de polarisation, l'acier étamé résiste mieux à la corrosion lorsque le bain est riche en sels d'étain.

III.1.2 Détermination des essais au brouillard salin

Nous avons procédé à des essais climatiques en exposant les échantillons prélevés aux mêmes concentrations au brouillard salin selon la norme NF X 41-002, les résultats trouvés figurent dans le tableau III.2 :

Tableau III.2 : Résultats des essais au brouillard salin selon la norme NF X 41-002

échantillon	1	2	3	4	5
Concentration en étain Sn ⁺⁺ (g/l)	30	25	23	21	18
Résistance au brouillard salin (Heures)	24	20	18	16	10

Les essais au brouillard salin confirment les essais électrochimiques, à savoir la résistance à la corrosion dépend de la concentration en étain du bain d'étamage. Comme la densité de courant d'électrodéposition est déterminée en fonction de la concentration de l'étain du bain, ceci va avoir donc des influences néfastes sur la qualité du dépôt déposé.

III.1.3 Essais de corrosion dans différents milieux

III.1.3.1 Essais de corrosion dans NaCl

La corrosion du fer-blanc dans les cas des emballages métalliques est de même nature que celle affectant des ouvrages d'art en acier ; dans les deux cas, il s'agit du passage d'un état métallique à un état oxydé. A l'intérieur de la boîte en fer-blanc, la corrosion se porte sur l'étain dans la plupart des cas. Cet élément se sacrifie pour protéger l'acier de base. Dans le cas contraire, l'étain se recouvre d'un film passivant plus ou moins couvrant qui inverse la polarité de Sn et Fe engendrant un risque de perforation. A l'extérieur de la boîte, le mode classique est la rouille formée en présence d'humidité ou la présence d'ions chlorures qui favorise la corrosion par piqûres :

III.1.3.1.1 Suivi du potentiel d'abandon en fonction du temps dans NaCl

Les essais ont été réalisés dans une solution de NaCl à 3 %, l'électrode de référence est une électrode au calomèl saturé, la contre électrode est une électrode en platine

A $t = 0$, le potentiel d'abandon est de -540 mV/ECS, le potentiel décroît vers les valeurs négatives pour atteindre -640 mV/ECS, ce qui montre qu'il y a une corrosion de la couche d'étain et pas de protection dans NaCl, figure III.1

III.1.3.1.2 Essais potentiodynamiques dans NaCl

Dans le domaine anodique, la couche est immédiatement perturbée par les ions chlorure qui détruisent la couche passive, donc aucune protection n'existe dans NaCl, figure III.2

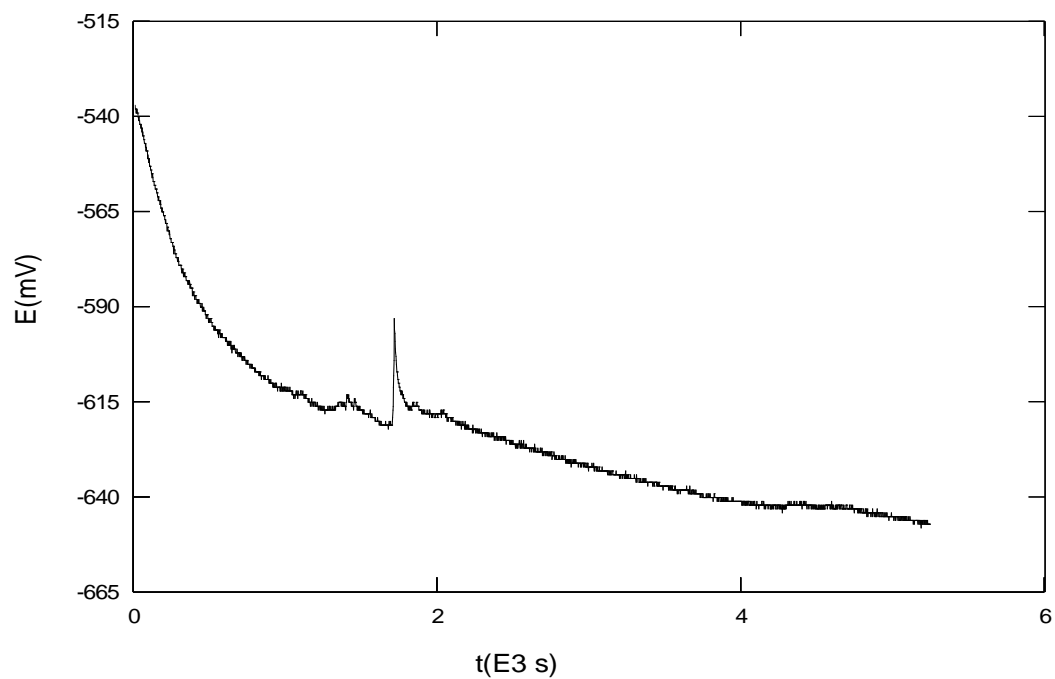


Figure III.1 : Courbe potentiel en fonction du temps dans NaCl

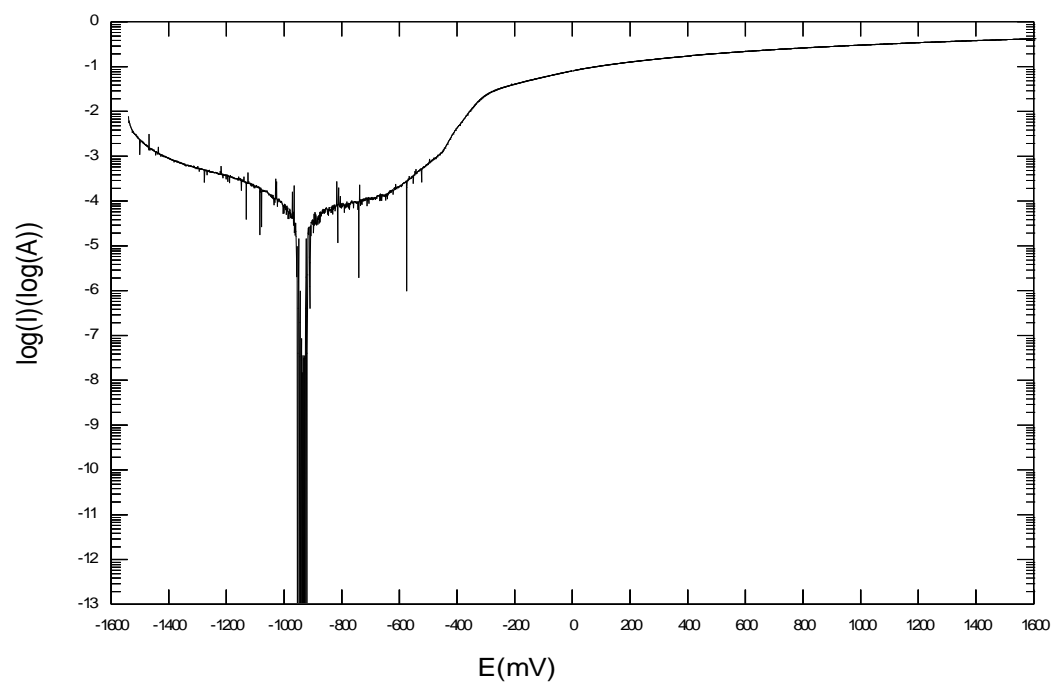


Figure III.2 : Courbe potentiodynamique dans NaCl

III.1.3.2 Essais de corrosion dans H_2SO_4

L'action des acides provoque une corrosion lente. La boîte de conserve est considérée comme une pile où deux métaux (fer et étain) sont en contact, formant un circuit fermé sur un électrolyte qui se trouve à l'intérieur où passe un courant électrique allant de l'anode (-) vers la cathode (+) à travers l'électrolyte. La source de courant provient de la dissolution de l'un des deux métaux. La dissolution ou corrosion du fer doit être accélérée par l'étain. Les sels d'étain formés sont des inhibiteurs de corrosion du fer même s'il ne reste plus d'étain pour protéger électrolytiquement le fer, ils ralentissent ou arrêtent la corrosion.

L'acidité du milieu s'exerçant sur les pores qui existent fatalement est le point de départ de la corrosion mais cette dernière reste influencée par de nombreux facteurs qui modifient sa vitesse. Ces facteurs qui adsorbent les ions stanneux sont des inhibiteurs de corrosion, c'est le cas d'une solution d'acide sulfurique :

III.1.3.2.1 Suivi du potentiel d'abandon dans H_2SO_4

Les essais ont été réalisés dans une solution d'acide sulfurique à 0,1 N. L'électrode de référence est une électrode au sulfate saturée. La contre-électrode est une électrode de platine

A $t = 0$, le potentiel est de -635 mV/ESS, s'anoblit jusqu'à -580 mV/ESS puis décroît à -610 mV/ESS, ce qui montre qu'il y a une protection au début puis une corrosion, figure III.3.

III.1.3.2.2 Essais potentiodynamiques dans H_2SO_4

Dans le domaine anodique, on observe un léger palier de passivation qui s'étend de -800 mV/ESS jusqu'à -400 mV/ESS puis corrosion, figure III.4

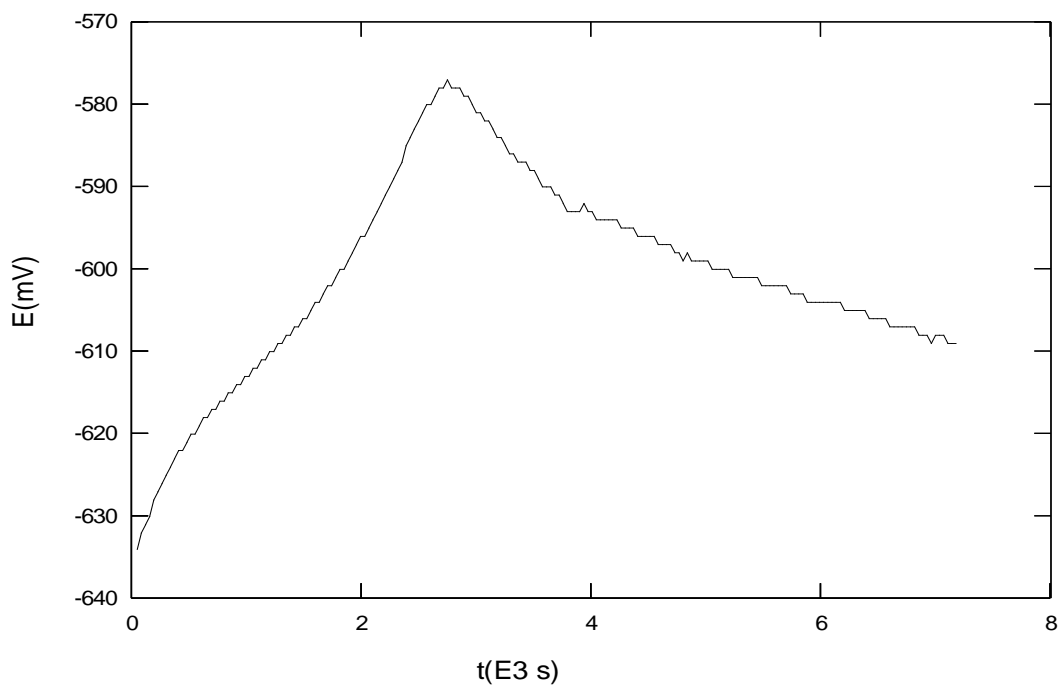


Figure III.3 : Courbe potentiel en fonction du temps dans H_2SO_4

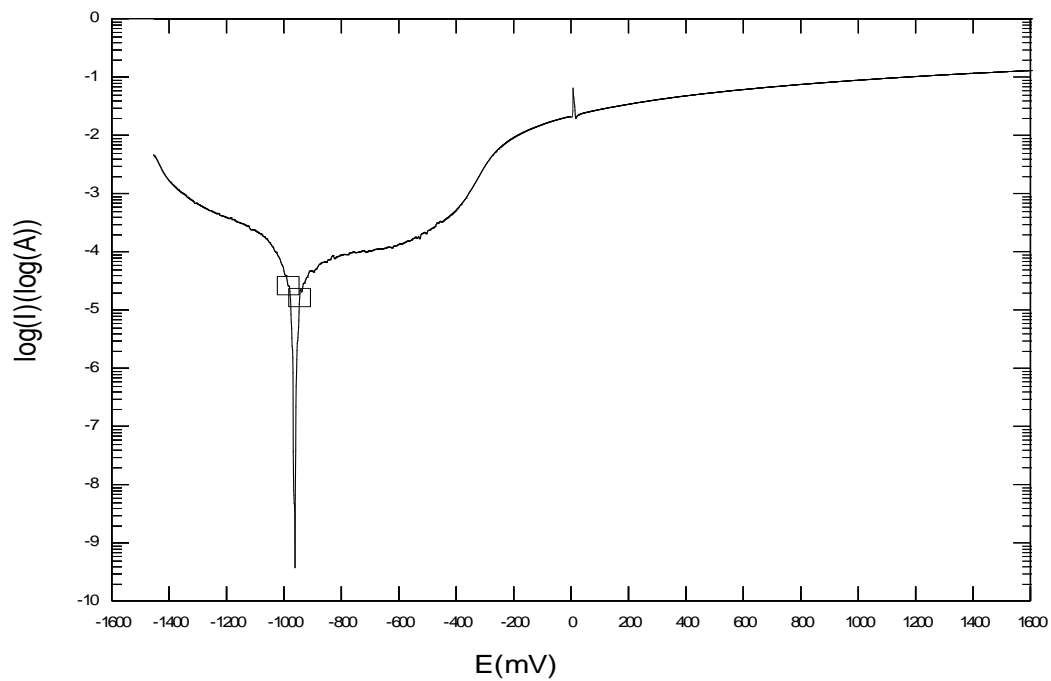


Figure III.4 : Courbe potentiodynamique dans H_2SO_4

III.1.3.3 Essais de corrosion dans KNO_3

Au cours de l'entreposage, le revêtement d'une boîte en fer-blanc se dissout plus ou moins lentement dans le produit alimentaire. Le désétamage dépend d'un certain nombre de facteurs : la nature du produit conservé, le type de fer-blanc, la présence éventuelle d'un vernis de protection, la température et la durée de stockage. En général, le jeu conjugué de tous ces facteurs n'entraîne qu'une corrosion lente permettant ainsi à la boîte de fer-blanc de protéger le contenu pendant longtemps. Pour des raisons électrochimiques, l'étain subit préférentiellement dans la grande majorité des cas l'agressivité de l'aliment et le support ferreux s'en trouve protégé cathodiquement.

La pile constituée par l'association du fer et de l'étain voit parfois son activité perturbée par certaines substances apportées par le produit alimentaire. Parmi ces substances, il ya l'ion nitrate :

III.1.3.3.1 Suivi du potentiel d'abandon dans KNO_3

Les essais ont été réalisés dans une solution de KNO_3 à 50 mg/l. L'électrode de référence est une électrode au sulfate saturé. La contre électrode est une électrode de platine

Le potentiel d'abandon commence à -580 mV/ESS, s'anoblit vers les valeurs nobles jusqu'à -570 mV/ESS après environ un quart d'heure puis on a la destruction de la couche passive et la décroissance vers les valeurs les moins nobles pour se stabiliser à -605 mV/ESS après 02 heures de temps, figure III.5.

III.1.3.3.2 Essais potentiodynamiques dans KNO_3

Dans le domaine anodique, on observe un palier de passivation de -800 mV/ESS jusqu'à -600 mV/ESS plus ou moins perturbé, signe d'une légère protection dans ce milieu, figure III.6

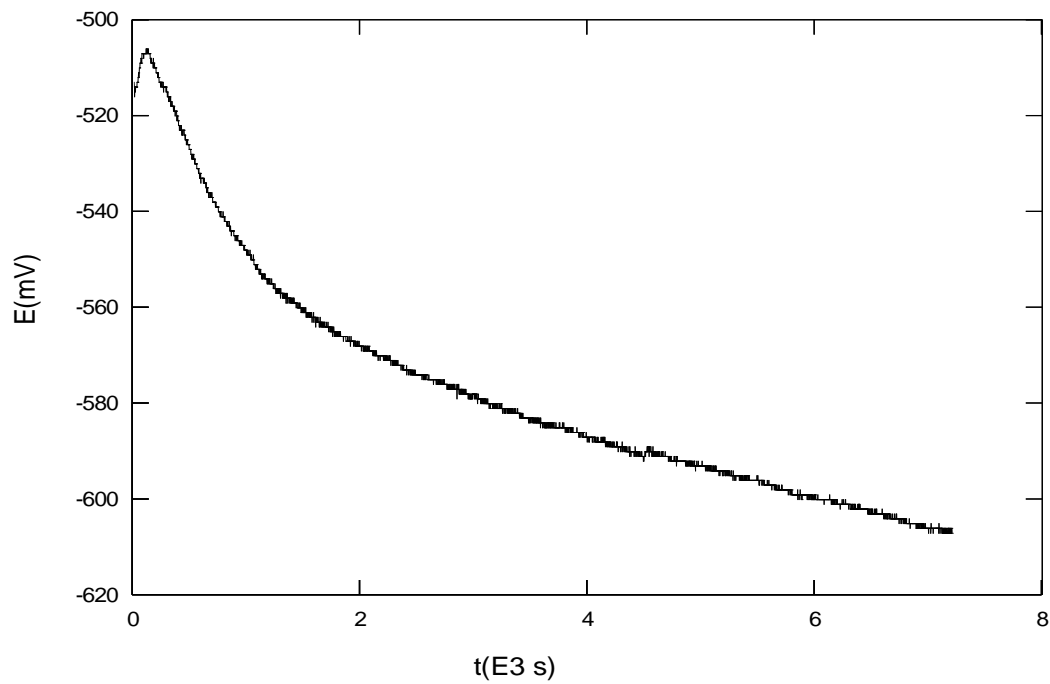


Figure III.5 : Courbe potentiel en fonction du temps dans KNO_3

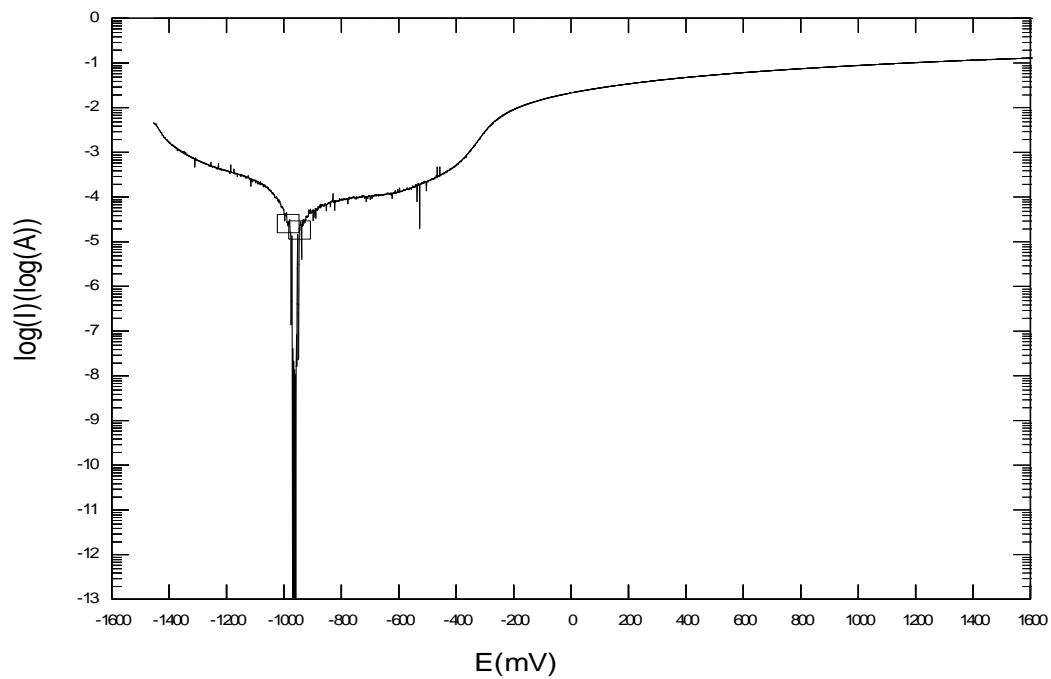


Figure III.6 : Courbe potentiodynamique dans KNO_3

III.2 Essais de polarisation cyclique

Des essais de polarisation cyclique ont été réalisés dans un milieu (solution de Na_2HPO_4 M/20), en balayages aller et retour, potentiel croissant de -1400 mV/ECS à + 1400 mV/ECS, potentiel décroissant de + 1400 mV/ECS à - 1400 mV/ECS

Les courbes aller et retour (figure III.7) ne mettent aucune évidence d'un pic de potentiel, signe d'une transformation d'oxydes de chrome en surface ; la couche déposée lors du chromage électrolytique serait un hydroxyde de chrome qui ne protège pas la surface contre la corrosion.

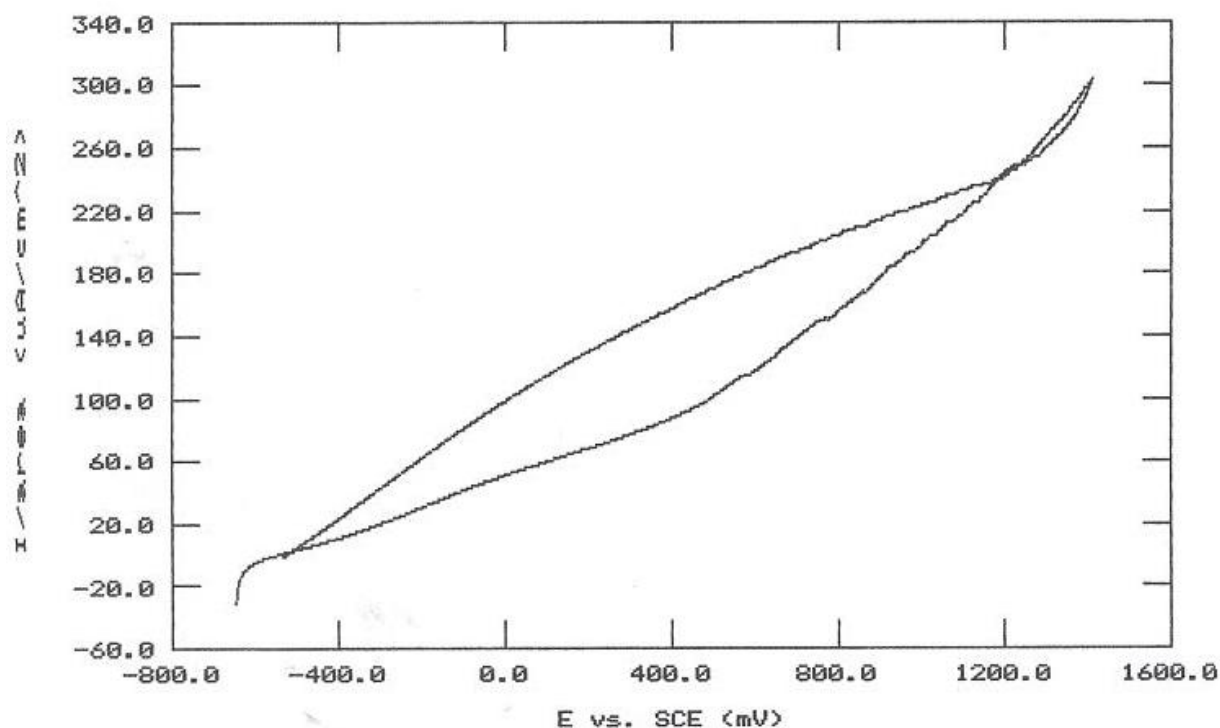


Figure III.7 : Courbe de polarisation cyclique de l'échantillon local

A titre de comparaison, nous avons réalisé le même essai (polarisation cyclique) sur un échantillon de fer-blanc importé [29]. L'essai réalisé montre un potentiel d'oxydo-réduction. Ce

pic se situe à un potentiel de + 800 mV/ECS Ce pic montre qu'il ya des transformations de l'oxyde de chrome au cours du balayage des potentiels, figure III.8

L'oxydation de l'oxyde de chrome est attribuée à une oxydation de CrO_2 en CrO_3 , ce qui démontre l'existence de différentes couches d'oxydes de chrome.

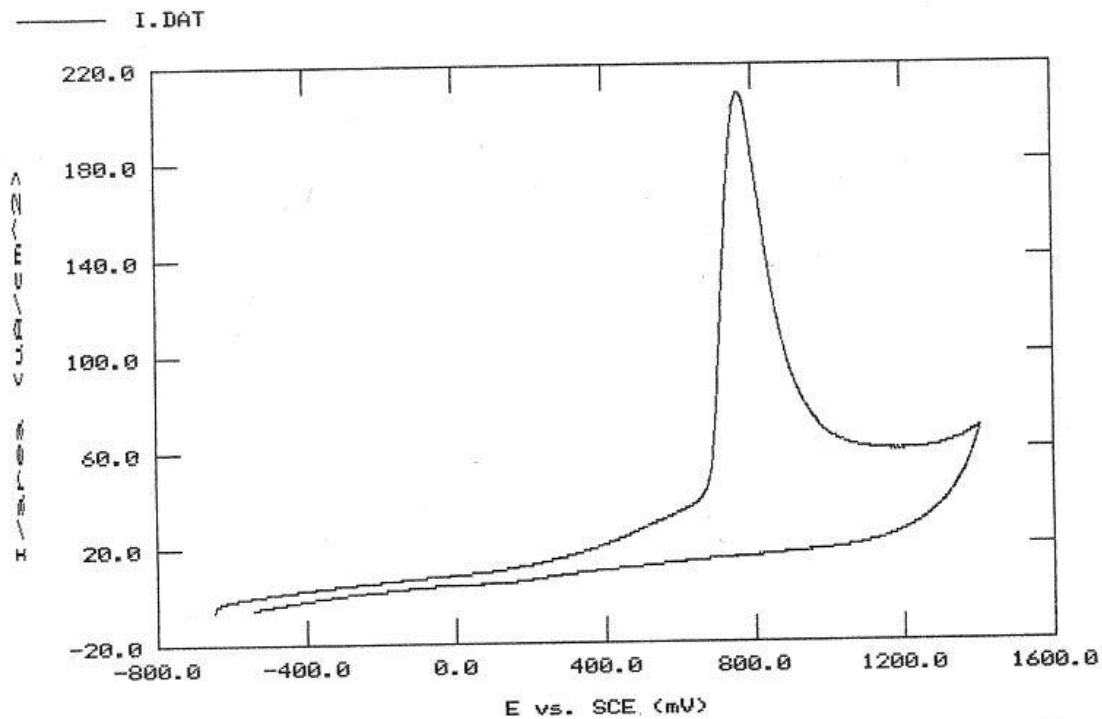


Figure III.8 : Courbe de polarisation cyclique de l'échantillon importé

A la suite de ces essais, il apparaît que la couche de passivation de notre échantillon n'est en fait qu'une simple couche d'hydroxyde de chrome, elle ne confère pas à l'acier une bonne protection vis-à-vis de la corrosion et ne favorise pas l'adhérence de vernis.

Les essais réalisés sur l'échantillon étamé importé montrent un meilleur comportement. La courbe obtenue montre une stabilité électrochimique de l'oxyde de chrome formé en surface et le

rôle que celui-ci peut jouer en tant que composant du film se passivation à base de chromate. C'est cette composition d'oxydes de chrome formée qui permet de réduire de façon importante la porosité du film, d'avoir une meilleure résistance vis-à-vis de la corrosion et assurer une bonne adhérence des vernis.

III.3 Résultats des essais d'impédance

La caractérisation du comportement à long terme de l'interaction contenant/contenu est une préoccupation importante car, il faut, que l'aspect, les propriétés organoleptiques du produit, l'alimentarité ne soient pas affectés.

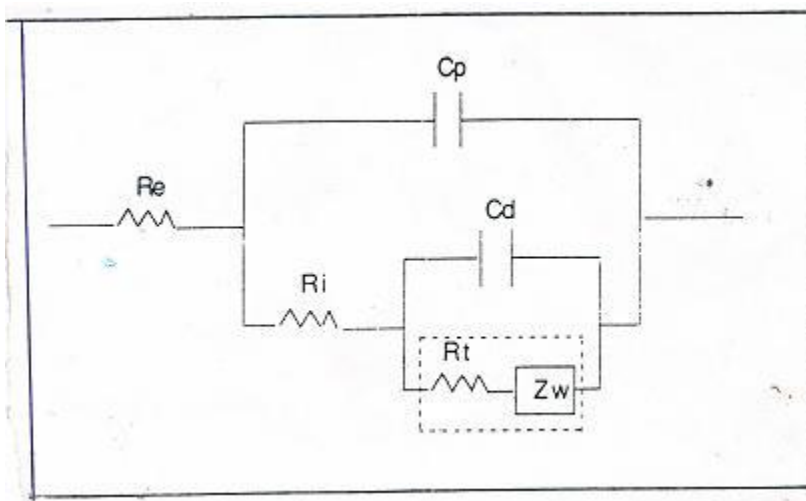
Les conséquences de la dégradation d'un emballage sont extrêmement importantes, ce sont de grandes séries qui sont affectées. Pour éviter ces désagréments, le monde de l'emballage a acquis une très grande expérience des problèmes possibles et des règles ont été établies. Des vérifications sont effectuées à l'aide de tests qui sont généralement regroupés sous deux grandes catégories

- les tests de stockage
- les tests accélérés qui sont les méthodes électrochimiques, en particulier, la spectroscopie d'impédance électrochimique. La mesure est effectuée à l'aide d'un courant alternatif de très faible amplitude qui n'induit pas d'artefact par lui-même [30]

La spectroscopie d'impédance électrochimique est adaptée pour étudier les différents phénomènes se déroulant à l'interface électrode-solution. Ainsi, elle est largement répandue dans différents champs de recherche tels que la corrosion, la caractérisation de couches minces, la cinétique d'électrodes. Elle permet une meilleure compréhension d'un système électrochimique. L'un des avantages de cette technique est le fait que le comportement électrique de l'interface électrode-solution et les processus faradiques qui y prennent place peuvent être traités en terme de circuit électrique équivalent.

Cette technique permet aussi l'étude des processus rapides qui donneront une réponse aux fréquences élevées, des processus lents qui donneront une réponse aux plus basses fréquences. Il est donc possible de séparer les différents processus des plus rapides aux plus lents [31]

Les mesures d'impédance ont été réalisées en mode potentiostatique, avec imposition automatique du potentiel d'équilibre préalablement déterminé par ajustement sur courant nul. L'amplitude de la perturbation sinusoïdale choisie est fixée à 6 mV et la gamme de fréquences balayées varie de 100 KHz à 100 mHz. La limite basse fréquence a été fixée de façon à ne pas dépasser un temps d'analyse d'environ 300 secondes. Les diagrammes obtenus sont équivalents au système électrochimique métal revêtu-électrolyte, figure III.9.



C_p : capacité diélectrique du film

C_d : capacité de double couche

R_e : résistance d'électrolyte

R_i : résistance à l'intérieur des pores

R_t : résistance de transfert

Z_w : impédance électrochimique

Figure III.9 : Schéma de Randles équivalent au système électrochimique métal revêtu-électrolyte

Les courbes d'impédance obtenues dans les 03 milieux sont représentées dans les figures III.10, III.11 et III.12

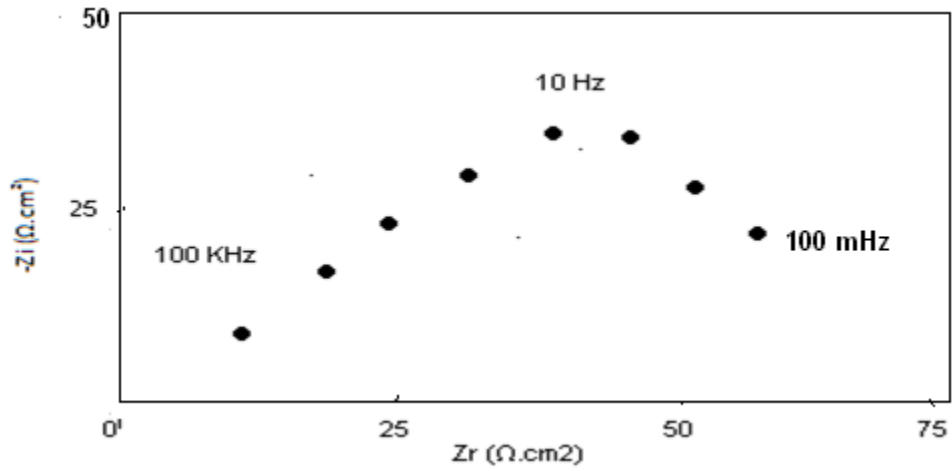


Figure III.10 Courbe d'impédance dans NaCl

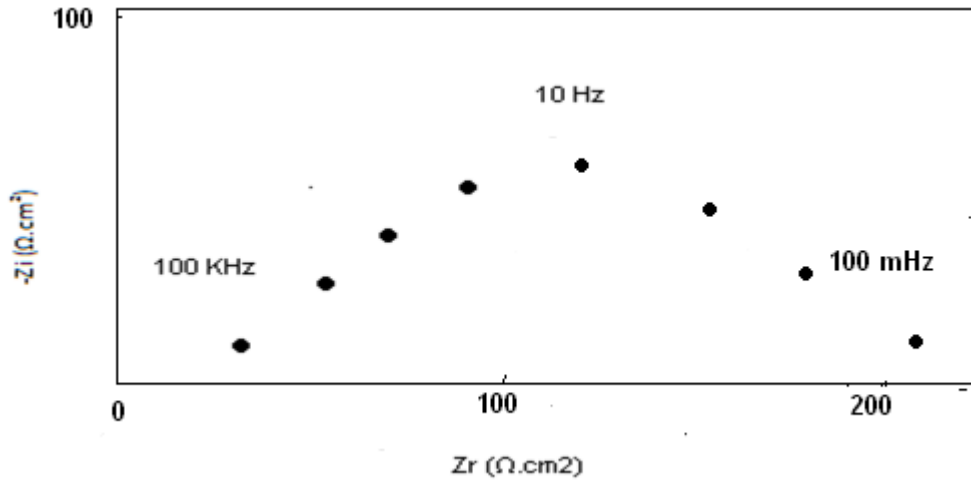


Figure III.11 Courbe d'impédance dans H_2SO_4

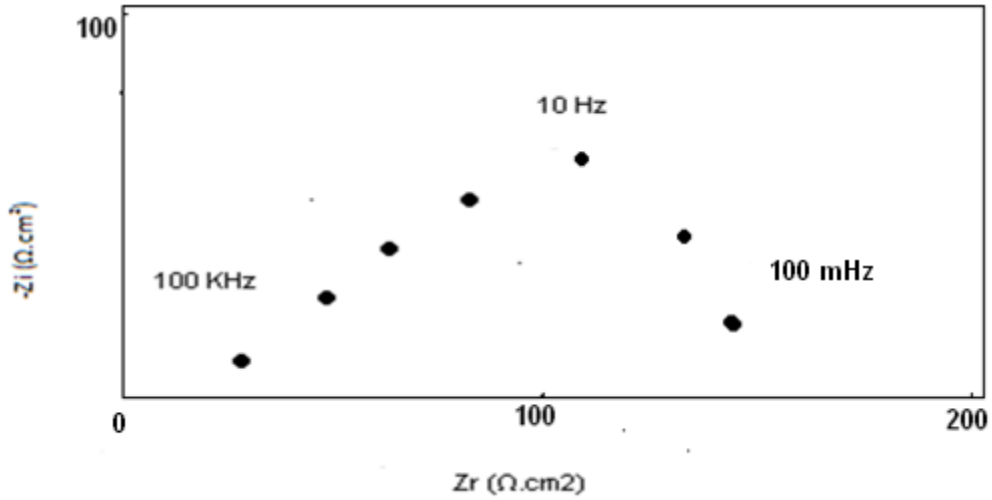


Figure III.12 Courbe d'impédance dans KNO_3

Les résultats des caractéristiques électrochimiques dans les trois (03) milieux se trouvent dans le tableau III.3 :

Les valeurs des résistances de transfert (R_t) trouvées sont faibles. Des essais d'impédance réalisées sur du fer-blanc ne présentant aucun défaut de surface ont donné des résistances de transfert de 120, 470 et 1000 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ et ce respectivement dans NaCl 3,5 %, KNO_3 50 mg/l et H_2SO_4 0,1 N [32]

Tableau III.3 Résultats des essais d'impédance

	E (i = 0)	Rp. $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_t . $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Cd mF/cm^2
NaCl	- 640 mV/ECS	0,069	70	0,027
KNO_3	- 605 mV/ESS	4,75	150	0,274
H_2SO_4	- 610 mV/ESS	137,3	240	92,97

Les diagrammes d'impédance montrent une boucle capacitive associée à la dissolution du métal dans le milieu dans les 03 solutions d'essai

La valeur de la capacité de double couche est beaucoup élevée pour le milieu H_2SO_4 , pour être attribuée uniquement à la capacité de double couche de l'interface métal-solution. En effet, l'augmentation de la capacité de double couche résulte de la formation de produits d'attaque de l'étain au cours de la dissolution conduisant à une augmentation de la surface réactionnelle.

Le résultat pourrait être expliqué par les propriétés électriques du film dans ce milieu (sulfates), les échanges de charges et de matière peuvent avoir lieu à l'interface couche d'étain/électrolyte mais aussi dans les pores du revêtement.

Ainsi, l'augmentation finale de la capacité de double couche dans le milieu H_2SO_4 (92,97 mF/cm^2) résulte de la formation de composés d'oxydes et d'hydroxydes de fer au cours de l'attaque du métal à travers les pores débouchants et de l'augmentation importante de la surface réactionnelle.

D'après l'allure des courbes d'impédance, on assiste à un déplacement des points de l'arc capacitif vers les basses fréquences et à une augmentation de son diamètre (R_t) traduisant le colmatage des pores par les produits de corrosion et la diminution de la surface du matériau en contact avec la solution .dans le cas des milieux KNO_3 (150 $\Omega \cdot \text{cm}^2$) et H_2SO_4 (240 $\Omega \cdot \text{cm}^2$)

En effet, l'électrolyte pénètre dans les pores et entraîne l'attaque de l'acier. Le processus de corrosion conduit rapidement à la formation de produits de corrosion traduisant ainsi une augmentation de la capacité C_d . L'accumulation de ces produits de corrosion entraîne une diminution de la surface du matériau en contact avec le milieu et en conséquence une augmentation de la résistance R_t dans un milieu comme les sulfates. Les pores peuvent être colmatés par des produits de corrosion et entraîner l'augmentation de R_p , ce qui explique la valeur de $137,3 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour les sulfates

Ces évolutions traduisent d'une part la diminution à l'interface du transfert de charges lié à la dissolution de l'acier et d'autre part à une diminution de la surface active de l'échantillon.

L'évolution dépend de l'épaisseur, la composition du revêtement et son uniformité.

.La taille du demi-cercle aplati diminue, dénotant ainsi une diminution de l'impédance du film déposé. Ce phénomène résulte d'une dégradation de la couche protectrice pour le cas de NaCl, ($R_t = 70 \Omega \cdot \text{cm}^2$ et $R_p = 0,069 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$), donc une attaque de la couche passive par les chlorures qui provoquent une corrosion localisée dangereuse se traduisant parfois par la perforation de la couche passive. La capacité de double couche s'en trouve affectée ($0,027 \text{ mF/cm}^2$).

Il est souvent difficile de déduire un mécanisme réactionnel unique à partir de spectres d'impédance même si on recourt à une simulation numérique pour comparer les modèles physiques et les résultats expérimentaux. Toutefois, de nombreuses applications ne requièrent pas une connaissance détaillée des mécanismes réactionnels. La méthode d'impédance peut ainsi servir ainsi à mesurer la vitesse de corrosion uniforme, à observer la durabilité de revêtements organiques ou à contrôler la qualité de revêtements inorganiques ou métalliques.

III.4 Caractérisation par l'ESCA

Les défauts de surface du fer étamé électrolytique élaboré en ligne sont à l'origine de la mauvaise qualité du matériau et par suite de la dégradation du revêtement dont le rôle est primordial par rapport à la résistance à la corrosion et des propriétés superficielles.

La structure générale du fer étamé est composée d'une feuille d'acier extra-doux recouverte sur les deux faces d'une couche d'alliage d'étain. Le matériau est ensuite recouvert d'une couche de passivation au chrome dont la couche est composée essentiellement d'oxydes d'étain et de chrome et même de chrome métallique. Dans une structure aussi complexe que le fer étamé, les problèmes de surface et d'interface jouent un rôle prépondérant, d'une part dans l'élaboration du matériau et d'autre part, dans son comportement en matière de résistance à la corrosion en tant qu'emballage métallique pour l'agro-alimentaire [33,34]. Ce sont les couches superficielles

du matériau donc qui sont responsables de l'aptitude du fer étamé à la résistance à la corrosion et l'adhérence des vernis et au soudage étain/plomb,

La spectroscopie de photoélectrons XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) nous a permis de caractériser le matériau. C'est une technique d'analyse chimique de surface permettant d'identifier la nature, la concentration et les états de valence des éléments composant la surface analysée. L'analyse angulaire résolue en profondeur permet de connaître la stratification de ces éléments.

III.4.1 Procédé d'élaboration du fer étamé

La ligne d'étamage électrolytique comprend diverses sections

- Préparation de la surface de l'acier de base
- dégraissage et décapage électrolytiques
- Etamage électrolytique
- Refusion et brillantage du revêtement
- Traitements de surface (passivation et huilage). Le fer étamé électrolytique obtient son état brillant et sa couche d'alliage qu'après fusion du revêtement d'étain. Lorsque l'opération de fusion n'est pas effectuée, le fer étame est dit mat.

L'opération de refusion a pour but de briller le dépôt d'étain, La bande étamée est portée à une température supérieure au point de fusion de l'étain de 30 degrés, par effet joule ou induction Ensuite la bande est trempée dans l'eau (50 degrés) pour solidifier le dépôt d'étain.

La fusion du dépôt d'étain crée une couche d'alliage d'étain $FeSn_2$ qui améliore l'accrochage de l'étain sur le fer, l'aptitude au soudage et la résistance à la corrosion.

La passivation se fait par un traitement cathodique dans un bain de dichromate de sodium. Ce traitement stabilise le film d'oxyde d'étain pour une meilleure résistance contre la corrosion.

Le huilage a pour but de faciliter le glissement des feuilles de fer étamé. Le type d'huile utilisée est la Diotylsebacate (DOS). L'uniformité et l'importance du film d'huile jouent un grand rôle dans les opérations d'impression et de vernissage.

Les deux faces du fer étamé électrolytique peuvent avoir le même revêtement d'étain ou des revêtements différentiels [35,36].

La technique XPS est donc très adaptée pour la caractérisation des différentes couches de ce matériau (fer blanc).

III.4.2 Conditions expérimentales

. La spectroscopie ESCA est une technique très performante permettant une caractérisation chimique précise des surfaces, en raison de l'analyse quantitative superficielle (les premières couches atomiques sous-jacentes à la surface du matériau étudié), et des informations fournies sur la nature chimique des éléments (variation de l'énergie de liaison en fonction de l'environnement chimique des atomes photoionisés et de leur degré d'oxydation. Les analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre VG ESCALEB Mark II. La source de rayons X utilisée est la raie K du Mg (1253,6 eV) [37].

III.4.3 Echantillons de référence

a) Chrome

Les films passifs formés sur le chrome ou sur des alliages contenant du chrome ont été étudiés en XPS aux laboratoires de recherche [38,39]. Les références pour les énergies de liaison de chrome sont Cr2p3/2 dans l'oxyde Cr₂O₃ et l'hydroxyde Cr(OH)₃, tableau III.4

Tableau III.4 Valeurs des énergies des films passifs

Elément	Cr métallique	Cr ⁺³ oxyde	Cr ⁺³ hydroxyde
EB (eV)	574,2	576,5 – 576,9	577,2 – 577,4

b) Etain

Deux films sur l'étain ont été étudiés [40] un film épais d'oxydes d'étain et un film mince composé d'une composante d'oxydes et d'une composante métallique. Les valeurs des énergies sont dans le tableau III.5

Tableau III.5 : Valeurs des énergies des films d'étain

Etat d'oxydation	Sn métallique	Sn oxyde
EB (eV)	485,1	487,1

Les valeurs des énergies dans le HandBook of X Ray photoelectron spectroscopy [41] sont Sn métallique 484,65 eV et Sn oxyde 486,4 e V.

III.4.4 Traitement qualitatif du spectre complet

L'analyse du spectre complet révèle la présence de chrome, étain, oxygène et carbone, figure III.13

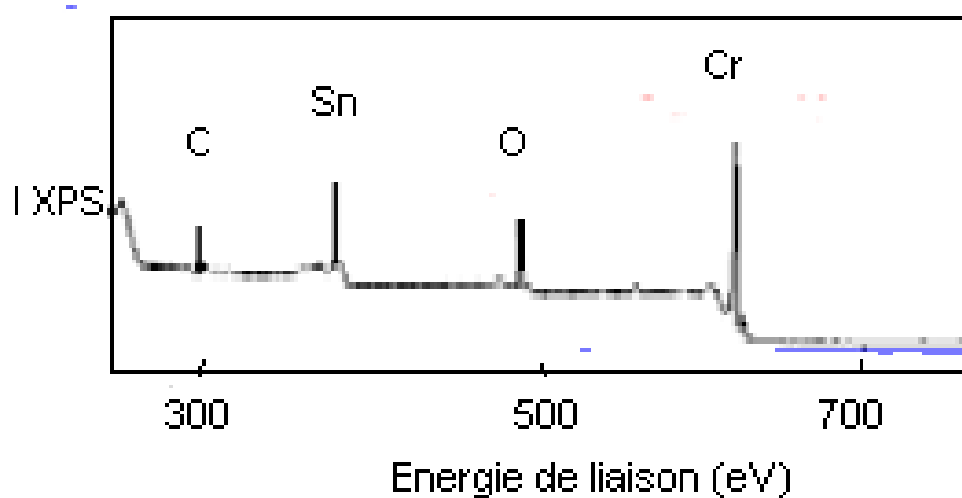


Figure III.13 Spectre ESCA de l'échantillon étudié

III.4.5 Analyse des régions à haute résolution

Des analyses à haute résolution pour les éléments Sn, Cr, O, C ont montré après traitement des spectres :

L'analyse de la région Sn3d présente 02 contributions :

un pic correspondant à une énergie de liaison de 487,1 eV relatif à l'oxyde SnOx (SnO, SnO₂) et un pic à une énergie de liaison de 485,1 eV et relatif à l'étain métallique Figure III.14

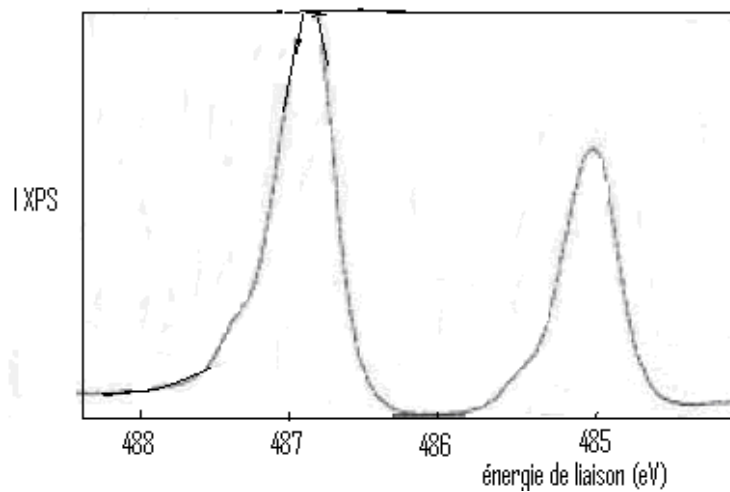


Figure III. 14 Spectre à haute résolution de la région Sn3d

L'analyse de la région Cr2p révèle la présence de Cr^{+3} (hydroxyde) et pas de Cr^{+6} qui est complètement réduit en Cr^{+3} . Il ya absence de chrome métallique. L'énergie de liaison de Cr^{+3} est de 577,6 eV, Figure III.15

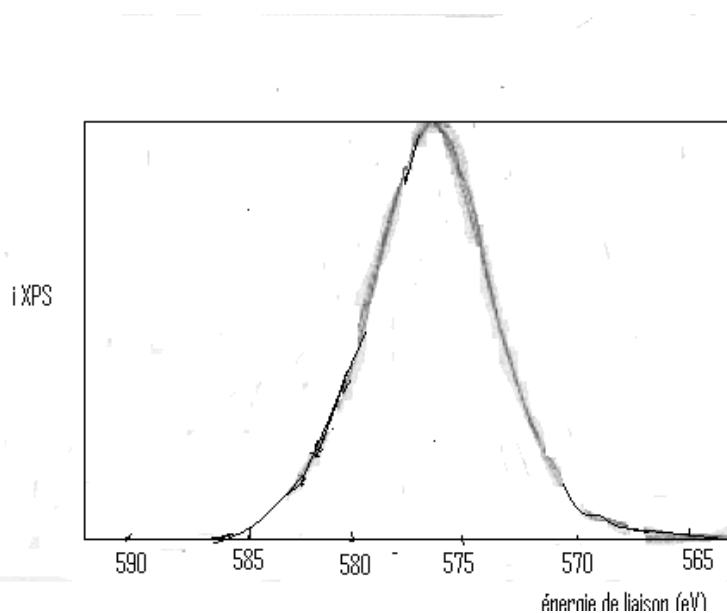


Figure III.15 Spectre à haute résolution de la région Cr2p3/2

L'absence du chrome métallique pourrait être attribuée à une éventuelle oxydation du chrome initialement présent à l'état passif

III.4.6 Variations angulaires

Les analyses angulaires permettent de connaître la stratification éventuelle du film de surface .après traitement, figures III.16 III.17

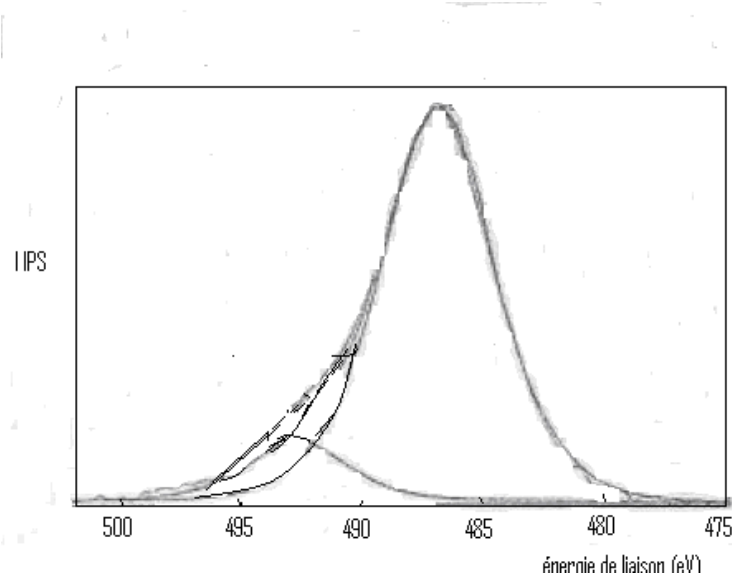


Figure III.16 Spectre à haute résolution de la région Sn3d après traitement

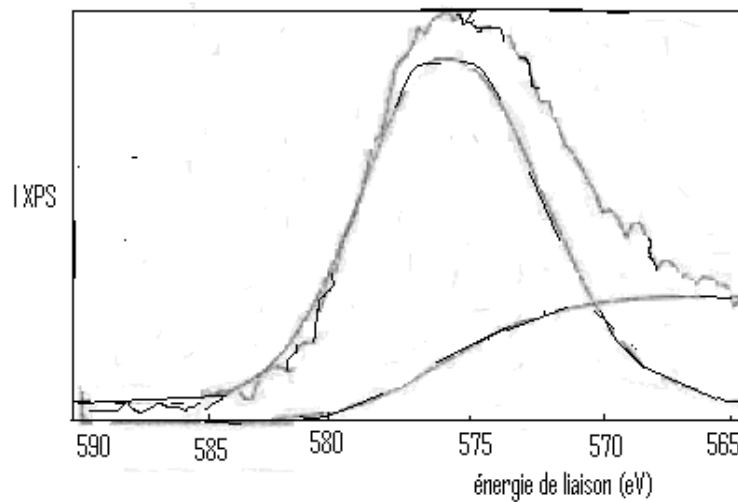


Figure III.17 Spectre à haute résolution de la région Cr2p3/2 après traitement

On ne constate pas d'effet angulaire, le rapport des intensités I_{Cr}/I_{Sn} (Angle = 45° et 90°) ne varie pas beaucoup avec la diminution de l'angle d'analyse. Les résultats sont dans le tableau III.6

Tableau III.6 Rapport des intensités

Angle d'analyse	I_{Cr}/I_{Sn}
90°	0,33
45°	0,41

L'absence d'effet angulaire peut s'expliquer par

- une grande rugosité de surface impliquant une mauvaise définition de l'angle d'analyse
- un film de passivation discontinu ou une porosité de la couche d'étain
- le chrome Cr^{+3} n'est pas localisé au dessus de l'étain

III.4.7 Traitement quantitatif

Nous avons calculé les valeurs des libres parcours moyens de l'étain métallique et l'oxyde. Les facteurs de sensibilités atomiques sont dans le Handbook Wagner, les résultats trouvés se trouvent dans le tableau III.7 [42]

Tableau III.7 Valeurs des libres parcours moyens

	Sn métallique	SnO	SnO ₂
λ (90°), A°	12,1	23,8	17,7
λ (45°), A°	8,55	16,8	12,5

Les densités sont $6,45 \text{ g/cm}^3$ pour SnO, $6,95 \text{ g/cm}^3$ pour SnO₂ et $7,30 \text{ g/cm}^3$ pour Sn métallique.

Le film est composé de 50 % de SnO_x et 50 % de Cr(OH)₃.

L'analyse XPS des échantillons étudiés, révèle la présence d'un film d'oxydes en surface non stratifié, d'épaisseur 40 - 45 Å. et de composition 50 - 60 % SnO_x et 40 -50 % de Cr' sous forme d'hydroxyde.

Dans ce film, la présence de SnOx peut-être attribuée à une réduction incomplète lors de l'opération de passivation. La présence de Cr(OH)₃ est due à la réduction des chromates; nous n'observons ni Cr⁺⁶, ni Cr à l'état métallique.

Cet oxyde n'est pas stratifié, le mélange SnOx et Cr hydroxyde est homogène.

Si le film est constitué d'îlots d'oxydes, les défauts de surface peuvent être attribués aux défauts à l'interface Cr(OH)₃ - SnOx.

La couche mixte Cr(OH)₃.SnOx en surface montre que le traitement de surface n'a pas été convenablement réalisé puisque la surface n'est pas recouverte d'un film continu d'oxydes de chrome. La discontinuité du film de dioxyde de chrome et l'absence de Cr⁺⁶ peuvent expliquer la mauvaise résistance à la corrosion engendrant des défauts de surface.

Ceci confirme l'essai électrochimique de polarisation cyclique qui montre la présence d'une simple couche d'hydroxyde de chrome qui ne protège pas le matériau contre la corrosion, contrairement à l'échantillon importé qui montre la présence d'un pic d'oxydo-réduction démontrant qu'il ya des transformations de l'oxyde de chrome au cours des balayages de potentiels

III. 5 Observations métallographiques

Les échantillons analysés montrent que :

- le défaut est représenté par une ligne parallèle au sens de laminage à environ 3 cm des rives
- sa longueur varie entre 100 et 200 mm.
- Il apparaît sur les deux faces du produit, souvent sur une rive et parfois sur les deux rives.
- un trou de diamètre de 1 à 2 mm traversant de part et d'autre la tôle étamée
- des points nus sur le revêtement
- un film d'étain perturbé (discontinu)
- un film poreux

III.5.1 Echantillons non revêtus :

Sur les échantillons non revêtus, le défaut se présente comme une ligne le long de laquelle on observe des décohésions légères de métal d'une largeur de quelques millimètres, figure III.18.

Les décohésions de métal en surface sont repérées par des lames au sommet qui peuvent s'extraire de la surface du métal.

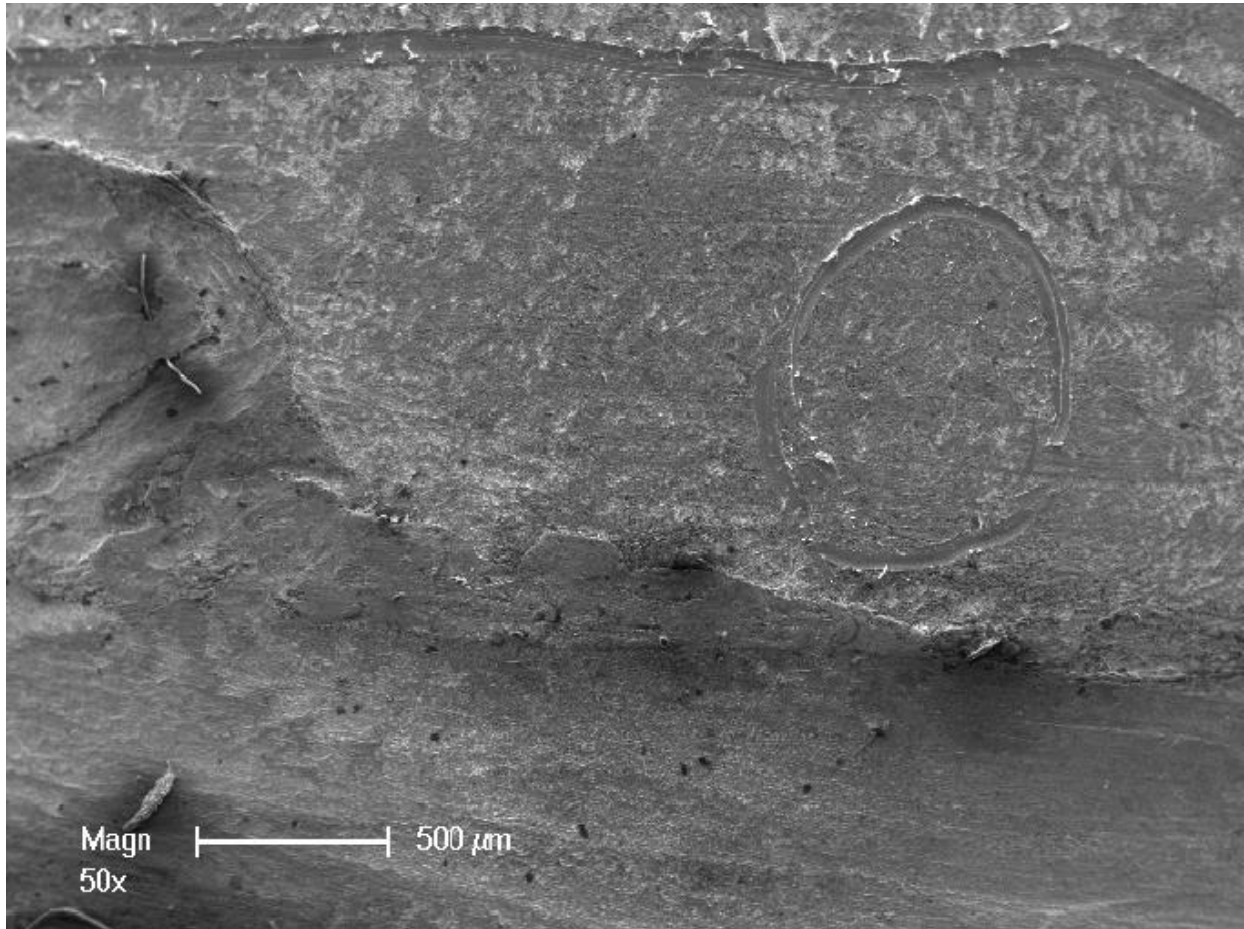


Figure III.18 : Aspect microscopique du défaut sur tôle laminée à froid

Nous avons caractérisé le défaut présent sur l'échantillon laminé à froid par des observations au microscope électronique à balayage (MEB) et l'analyse de spectres

Au voisinage du défaut, quatre aires distinctes ont été identifiées et observées. La Figure III.19 indique la position des 04 aires :

L'aire 1 est la surface en dessous de la lame

L'aire 2 est la surface du défaut au contact de la lame

L'aire 3 est la surface du défaut révélée après l'extraction de la lame du métal

L'aire 4 est la surface intacte qui se trouve en bordure de la ligne du défaut

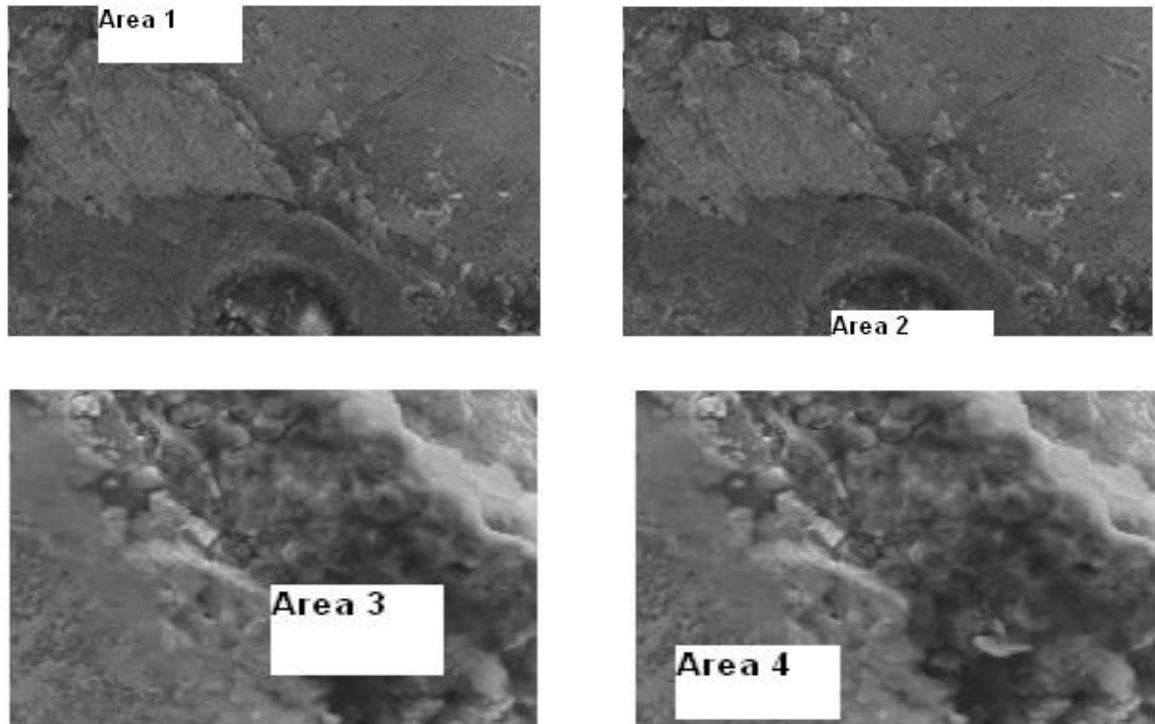


Figure III. 19 : Repérage des 4 zones caractéristiques du défaut qui ont été identifiées et observées

III.5.2 Echantillons revêtus :

Le défaut sur tôle étamée apparaît comme un trou traversant de part en part la tôle avec parfois des zones dénudées autour du trou (Figure III.20 et III.21.a et III.21.b).

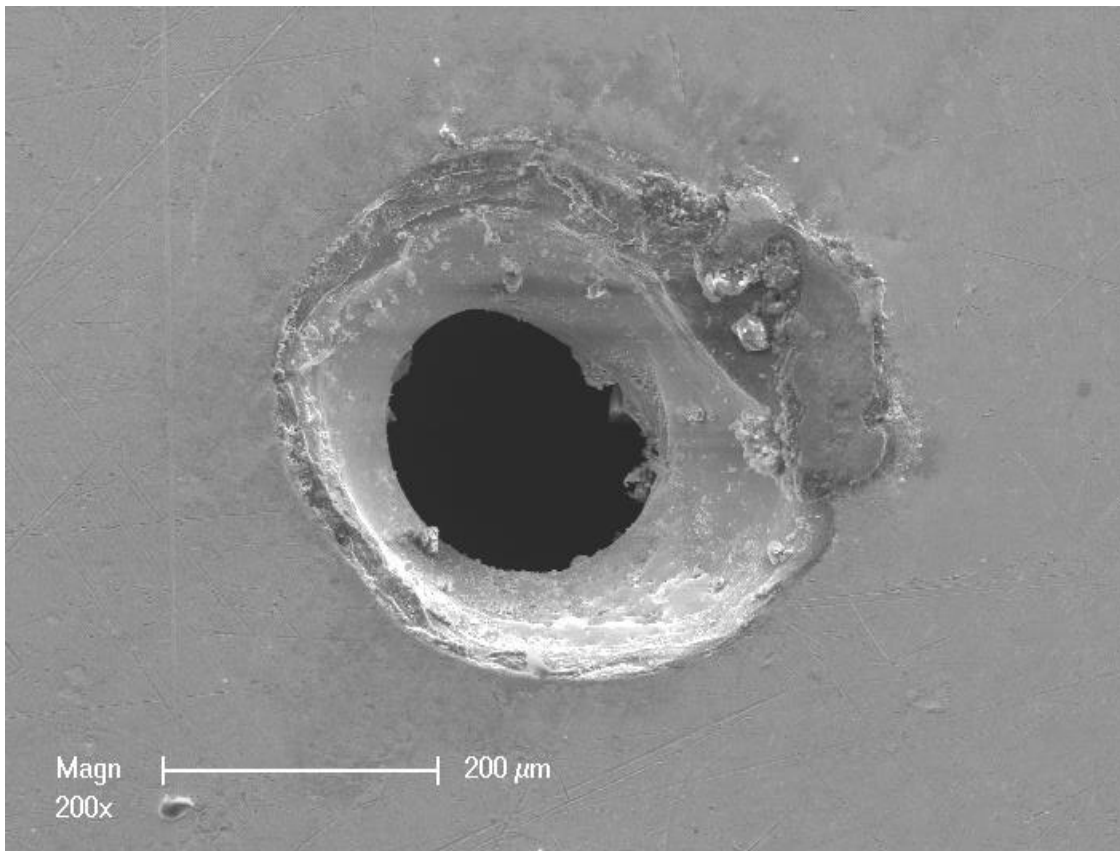


Figure III. 20 : Echantillon étamé présentant un trou

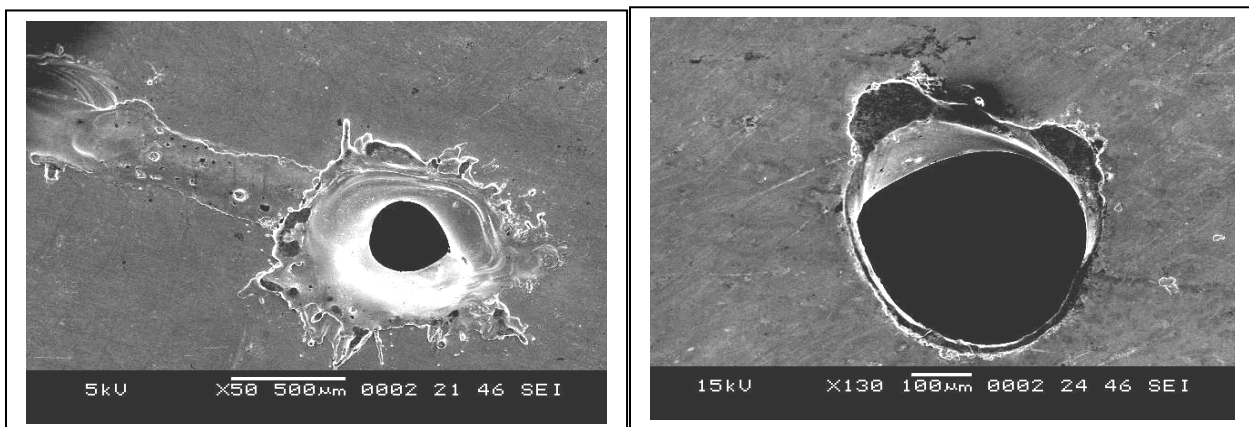


Figure III. 21. a Echantillon étamé présentant un trou avec autour des zones dénudées

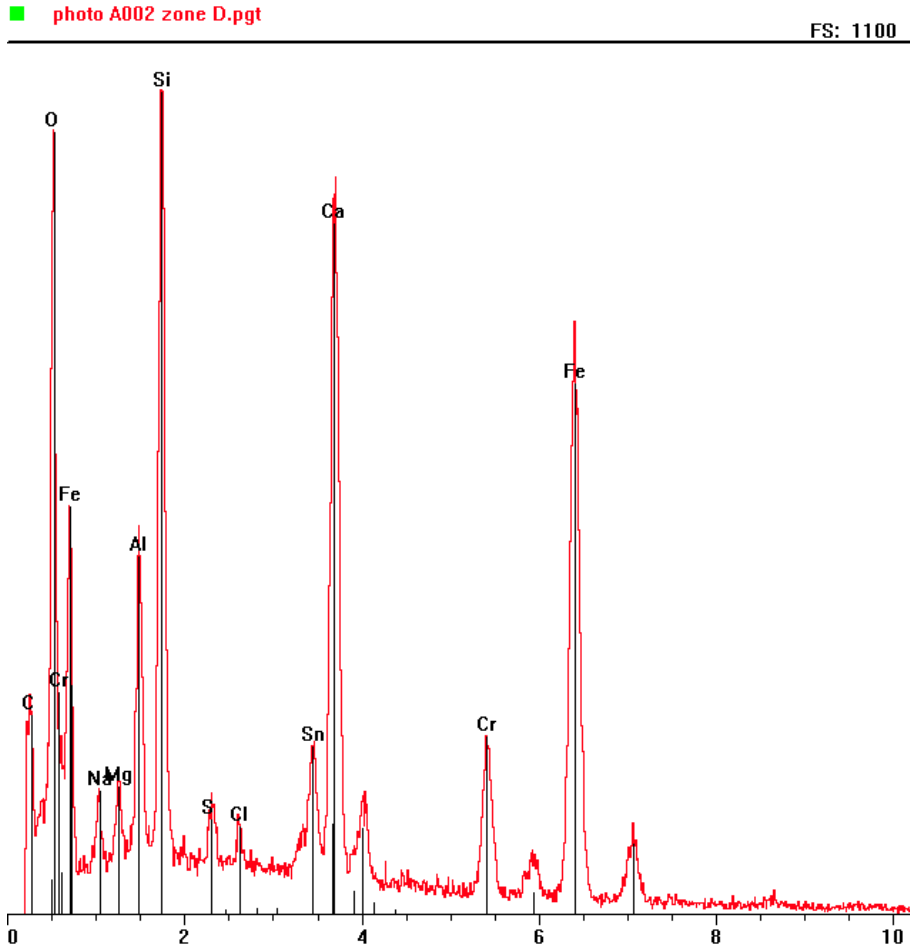


Figure III. 21. b Analyse du trou formé sur tôle étamée

L'observation au M.E.B et l'analyse à l'EDAX montrent le défaut et la présence importante de calcium, magnésium, silicium et aluminium, éléments se trouvant en proportions importantes dans les laitiers de lingotière

Près de ces entassements, on observe la présence d'oxyde de fer indiquant que la surface du métal sous la lame, a été en contact avec une atmosphère gazeuse oxydante à haute température lors d'une des étapes d'élaboration après la coulée

L'observation de la surface du métal en bordure de défaut montre une surface assez solide constituée principalement de fer métal, avec par endroits des points d'oxyde de fer, caractéristique d'un état de sous-décapage (présence du défaut : calamine incrustée).

Ce défaut est donc un défaut particulier du défaut ligne inclusionnaire exfoliée.

La formation de ce défaut a pour genèse, le piégeage au front de solidification d'une inclusion de laitier de lingotière et probablement du gaz argon. Cette inclusion, piégée en peau de brame s'ouvre lors du passage de la brame dans le four de réchauffage ou lors du laminage à chaud. Les parois de l'inclusion se recouvrent d'oxydes de fer.

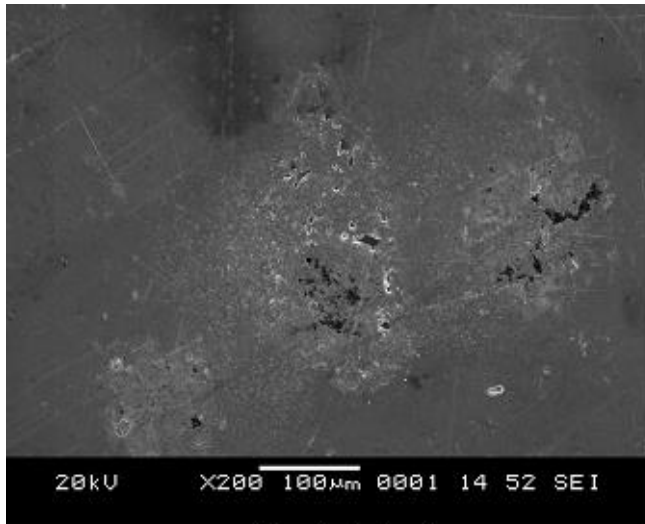
C'est au niveau de la coulée continue en lingotière que les inclusions de laitier de lingotière vont être engendrées, charriées en lingotière et prises au front de solidification. Les principales causes qui favorisent les conditions d'apparition de ce défaut sont: une faible surchauffe du métal en répartiteur, des variations brusques du niveau d'acier dans la lingotière, un fort débit d'argon dans la busette de coulée, une faible vitesse de coulée du métal, une viscosité faible du laitier au niveau de la lingotière.

Ce défaut est typiquement un cas des aciers destinés à être revêtus d'étain.

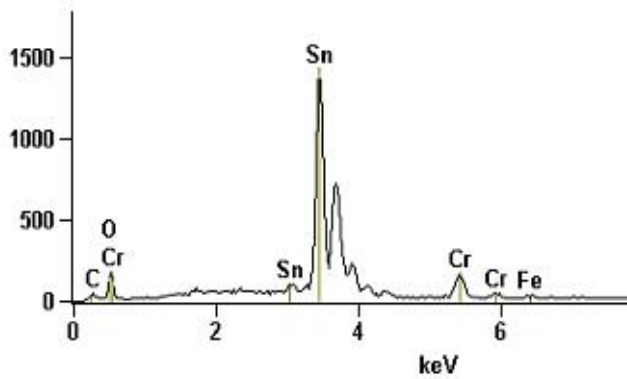
D'autres échantillons étamés présentant des défauts (02 brillants et 01 mat ont été analysés. L'observation montre une zone de revêtement nu de l'ordre de 300 microns sur l'échantillon brillant n° 1, figure III.22. Elle apparaît comme une zone rugueuse dans le revêtement d'étain blanc (point 1) avec une zone plus représentative de l'ordre de 10 microns (point 2). Le spectre obtenu au niveau du point 1 montre la présence de chrome et certains contaminants de surface ayant empêché le mouillage de la surface lors de la refusion de l'étain.

Une autre observation de l'échantillon n°1 sur un autre endroit, figure III.23 montre un arrachement du revêtement provoqué par la refusion de l'étain qui n'a pas été convenablement faite. Cet état de discontinuité de film a fait que le chrome de la passivation est confondu en surface avec de l'étain.

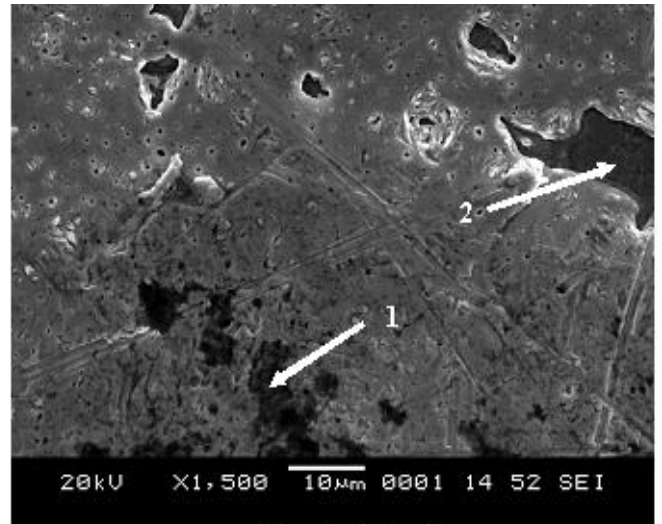
L'observation de l'échantillon brillant N°2, figure III.24 montre une zone de revêtement perturbée de l'ordre de 200 microns de diamètre. Le spectre obtenu montre la présence de fer et d'étain et le pic relativement important du fer montre que le revêtement d'étain n'est pas continu



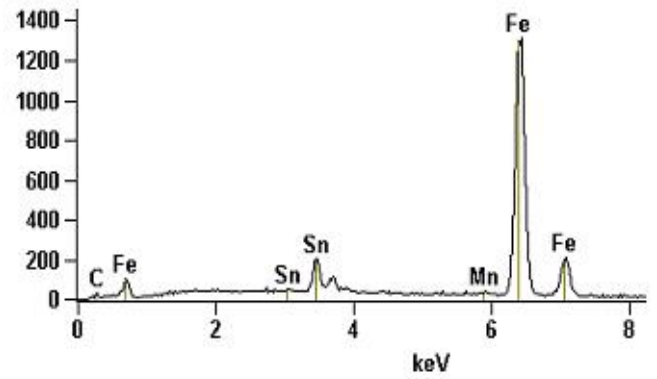
Sample 1, Area 1



EDS Spectrum from spot 1

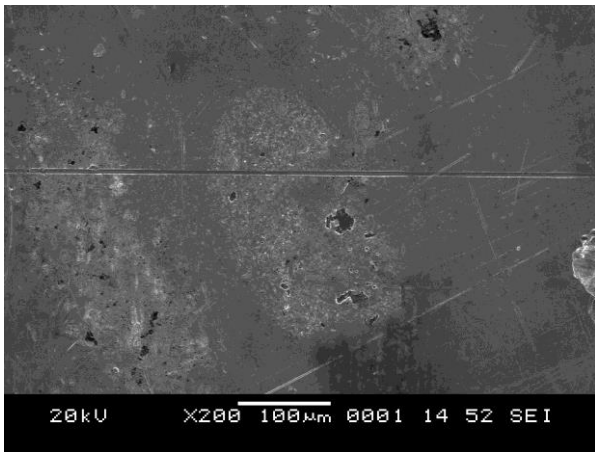


Sample 1, Area 1

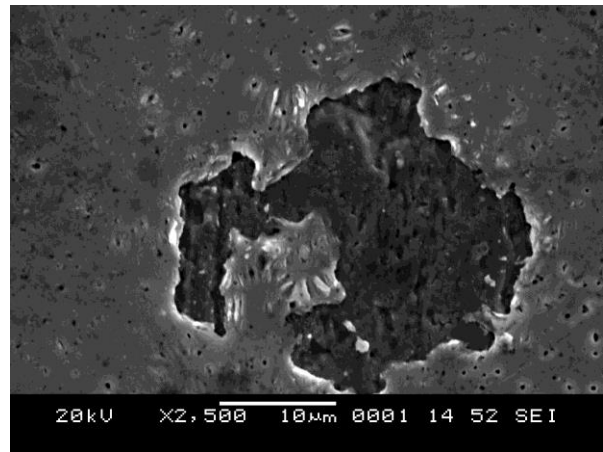


EDS Spectrum from spot 2

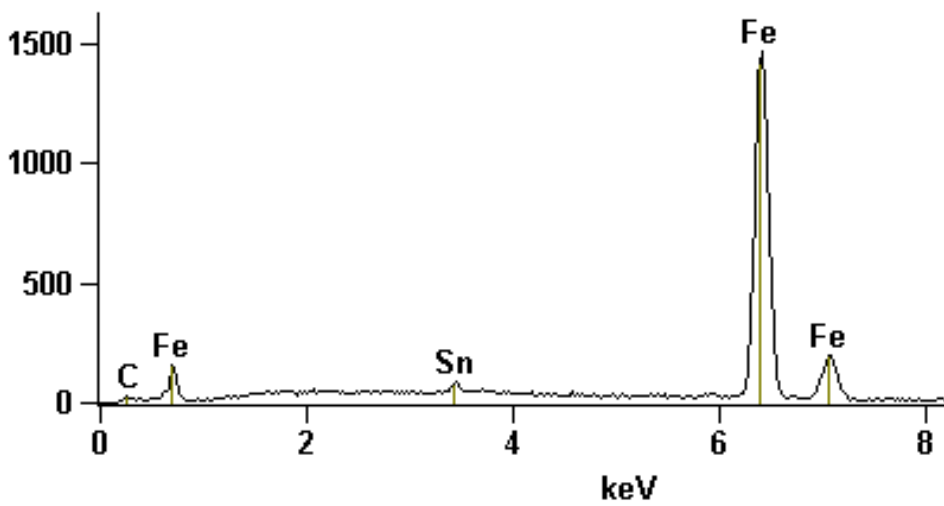
Figure III. 22. Micrographies et spectres obtenus de l'échantillon n° 1 (aspect brillant) indiquant des zones de revêtement nu



Echantillon 1, Point 2

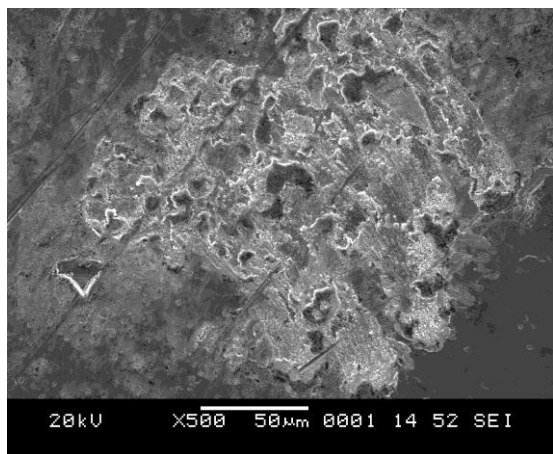


Echantillon 1, Point 2,

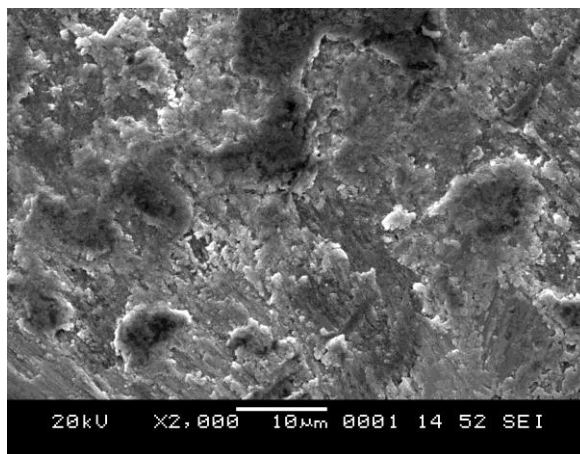


EDS obtenu de l'échantillon 1, Point 2,

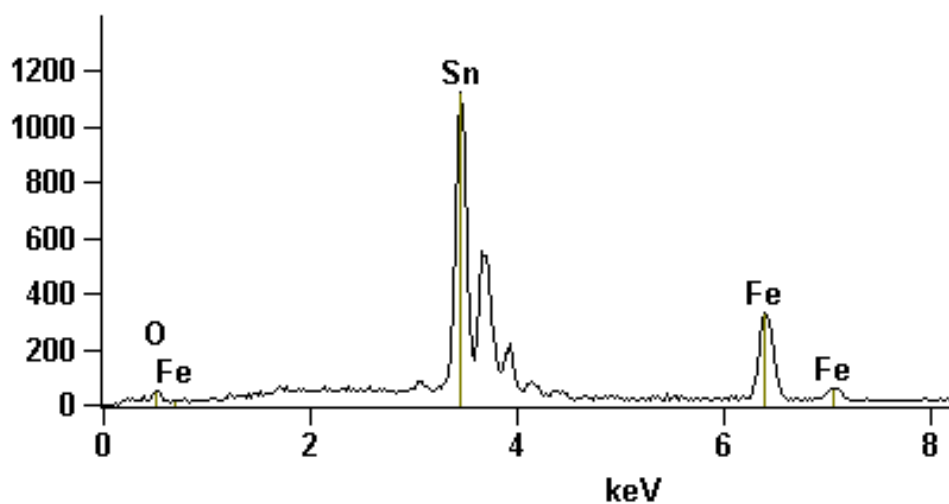
Figure III.23 Micrographies et spectre de l'échantillon n° 1 (aspect brillant) montrant l'arrachement du revêtement



Echantillon 2, Point 1



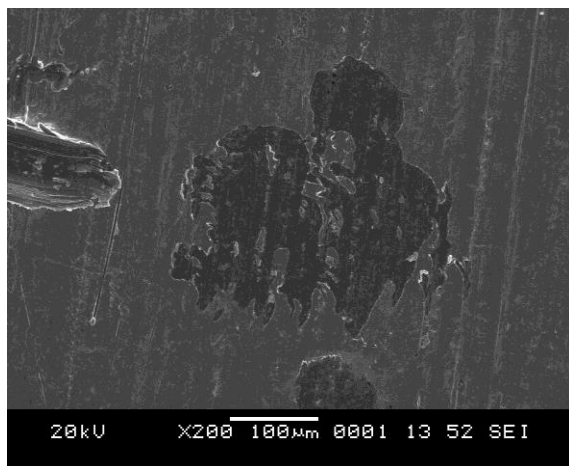
Echantillon 2, Point 2



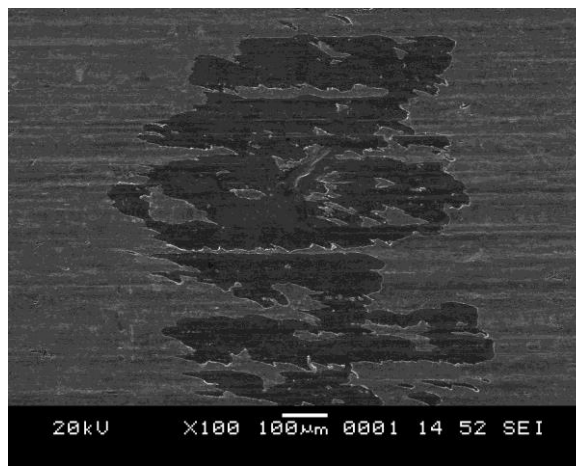
(C) EDS obtenu de l'échantillon 2, Zone 1, Point 1

Figure III.24. Micrographies et spectre obtenus de l'échantillon n° 2 (aspect brillant) indiquant que le revêtement est très perturbé.

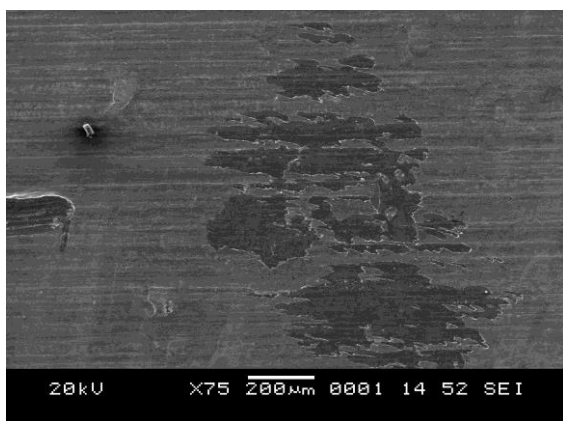
L'échantillon N°3 d'aspect mât, figure III.25 a de nombreux points nus jusqu'au 1 mm de diamètre. Des exemples d'identification de points nus sont révélateurs dans le spectre obtenu. Ce spectre n'a pas détecté la présence d'un polluant sur la surface mais il est possible que des polluants aient été éliminés lors du rinçage final.



Echantillon 3, Point 1



Echantillon 3, Point 2



Echantillon 3, Point 3

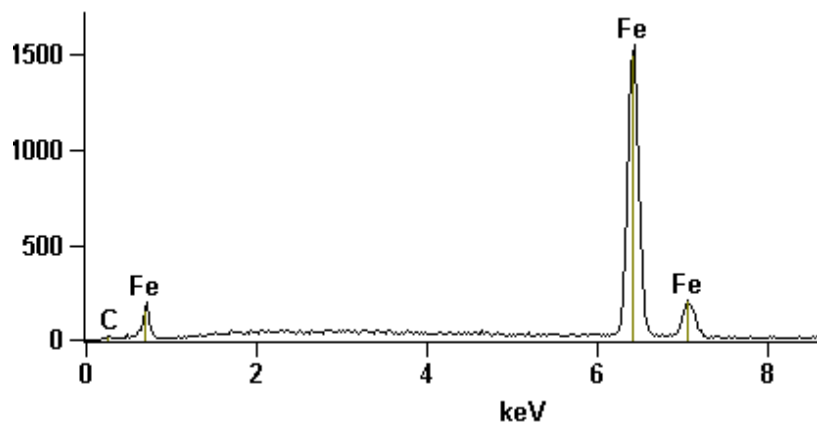


Figure III.25. Micrographies et spectre obtenus de l'échantillon n° 3 (aspect mât) indiquant la présence de grandes zones dénudées

La figure III.26 de l'échantillon n° 2 en un autre endroit montre un revêtement perturbé. Ces défauts pourraient être attribués à un arc électrique qui a provoqué la fusion de l'étain. Ceci est provoqué par un échauffement localisé extrêmement élevé du métal dû à un contact électrique. Le seul endroit où cela pourrait se produire, c'est durant l'opération du revêtement. Les observations montrent des plaques d'étain montrant que la formation d'arc s'est produite dans les cellules des bacs d'électrolyse. La bande a l'aspect d'un cordon de soudure.

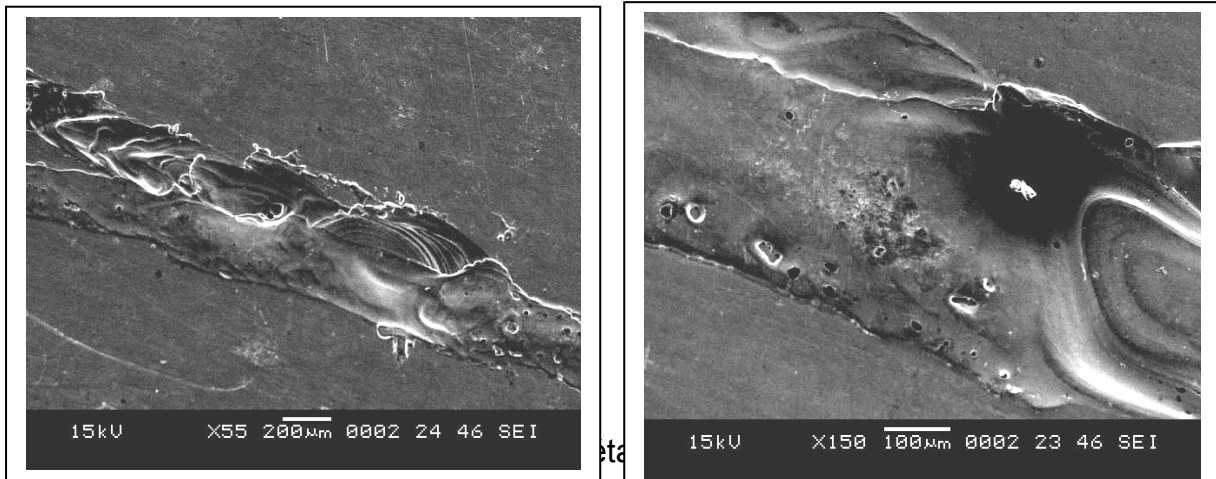


Figure III.26 Micrographie de l'échantillon n° 2 (autre endroit) montrant des plaques d'étain

La figure III.27 (coupe transversale) montre la largeur du défaut, le défaut généré a une grande influence sur la continuité du film d'étain, ce qui va provoquer une source de corrosion localisée et une attaque accélérée du substrat.

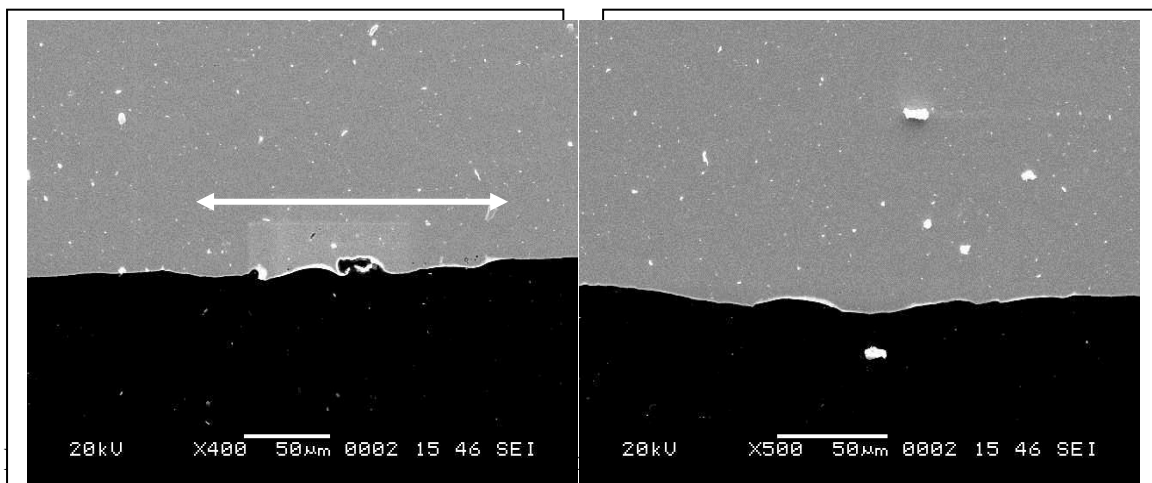


Figure III.27- Coupe transversale du revêtement brillant . La flèche indique la largeur approximative du défaut de surface

III.6 Rugosité de surface

La rugosité de surface des trois échantillons a été mesurée sur les deux côtés. Les résultats sont résumés dans le tableau III.8

Tableau III.8: Rugosité de surface.

Echantillon No.	Moyenne	Face 1		Face 2	
		Ra - Microns	Pic maximal (1.27 μm) - ppcm	Ra - Microns	Pic maximal (1.27 μm) - ppcm
1	Moy. Long..	0.05	0	0.05	0
	Moy. Trans.	0.07	1	0.07	1
2	Moy. Long...	0.05	0	0.05	1
	Moy. Trans.	0.06	0	0.05	0
3	Moy. Long	0.42	11	5.60	12
	Moy. Trans.	0.56	37	7.64	38

Les valeurs trouvées donnent une surface plus ou moins rugueuse ne permettant pas une bonne qualité de l'interface substrat/revêtement.

Références bibliographiques

- [29] A. Kissoum, M. Labaiz, Caractérisation par essai de polarisation cyclique de la couche de chrome sur fer-blanc importé, Direction de la Recherche Appliquée, Annaba, 2009
- [30] P. Gimenez, A. Frichet, A. Le Talludecx, Utilisation de l'impédance dans l'industrie de l'emballage, Matériaux et Techniques, n° 1-2, 1994
- [31] V.E.T Hien, Thèse de Doctorat, Unioversité Paris IV, 2002
- [32] A. Kissoum, M. Labaiz, Caractérisation par essai de l'impédance électrochimique sur fer-blanc ne présentant pas de défaut de surface, Direction de la Recherche Appliquée, Annaba, 2011
- [33] D. Fousse, G Dekainus, spectroscopie ESCA, son principe et ses applications au fer-blanc, Bulletin CRFB, 1982
- [34] D Fousse, JM Darre, Synthèse des études ESCA sur l'adhérence des vernis époxyphénoliques, Bulletin CRFB, p 6-8, 1981
- [35] P Marsala, Etamage continu, Principe et applications, Galvano Organo 526, p 431-734, 1982
- [36] Operating manuel electrotinning line, developed by US United States Steel Corporation, 1980
- [37] P. Marcus, T. Duc Mina, Spectroscopie de photoélectrons ESCA, méthodes usuelles de caractérisation de surfaces, Editions Eyrolles, p 48-64, 1988
- [38] W.P. Yang, D. Costa, P. Marcus, Electrotechnical Analysis, 1994
- [39] D. Vito, P. Marcus, Surface Interf Analysis, 1992

[40] M. Ferrag, H. Taallah, caractérisation du fer étamé électrolytique par XPS, Congrès interméditerranéen, Nantes 1998

[41] C. D. Wagner, W. M. Riggs, E. Davis, J. F. Moulder, F. Muilenberg, HandBook of X Ray Photoelectron Spectroscopy Perkin Elmer, Phys Elect, Décembre 1978

[42] M.F. Seah, W.A. Dench, Electron Spectroscopy of surfaces, a standard data base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids, Surface and Interface Analysis, Vol n° 1, 1979

*Conclusions
et
Perspectives*

La qualité d'un revêtement, c'est-à-dire sa faculté de résistance à la corrosion (décollement, porosité, oxydation, ...) est conditionnée par les procédés d'élaboration et de préparation de surface du substrat à revêtir, ainsi que les traitements d'électrodéposition dont il a fait l'objet.

Cette étude nous a permis de connaître, par l'utilisation de la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie ESCA et les mesures électrochimiques, la nature du film déposé et les défauts générés au niveau de l'élaboration de l'acier et au cours de l'électrodéposition de l'étain, qui peuvent se répercuter sur le produit fini, en l'occurrence le fer-blanc et les performances électrochimiques de l'acier étamé élaboré au complexe d'Arcelor Mittal (Annaba) vis-à-vis de certains milieux agressifs.

Le chapitre I rapporte les points clés de l'étude bibliographique retenus pour la suite de notre étude. Nous avons présenté de manière détaillée, les défauts générés suite à des inclusions lors de l'élaboration de l'acier, la corrosion du fer-blanc, la résistance à certains milieux agressifs, les caractéristiques du métal de base et du revêtement et la fabrication industrielle

Dans le chapitre II, nous avons présenté la technique de microscopie électronique à balayage, les techniques d'impédance, la technique XPS et les techniques expérimentales pour effectuer les mesures électrochimiques. Les équipements nécessaires à la réalisation de ces expériences ont fait également l'objet de ce chapitre.

Dans le chapitre III, nous avons présenté les divers résultats expérimentaux dont la caractérisation par microscopie électronique à balayage pour identifier les défauts générés sur tôle noire et produit fini. L'analyse ESCA a mis en évidence la nature du film déposé. Des mesures électrochimiques (essais potentiodynamiques et impédances électrochimiques) ont également été réalisées pour déterminer le comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier étamé. Des tests au brouillard salin ont également été réalisés pour avoir une idée sur la résistance à la corrosion accélérée.

Les essais électrochimiques et de brouillard salin ont montré l'importance de la concentration d'étain dans le bain.

Ces essais électrochimiques (potentiel d'abandon en fonction du temps et potentiodynamiques dans 03 milieux différents (H_2SO_4 , $NaCl$ et KNO_3) ont montré :

- Dans $NaCl$, on observe une corrosion accélérée et destruction de la couche passive par les ions chlorures
- Dans H_2SO_4 , une formation de couche passive qui protège plus ou moins le métal
- Dans KNO_3 , on observe la présence d'un léger palier de passivation s'étendant sur une plage de potentiel de 200 mV qui assure une protection.

Les essais d'impédance électrochimique ont donné des valeurs de résistance de transfert très faibles pour le fer-blanc.

L'analyse XPS des échantillons de fer étamé, révèle la présence d'un film d'oxydes de surface non stratifié, d'épaisseur 40 - 45 Å. et de composition 50 - 60 % SnO_x et 40 -50 % de Cr sous forme d'hydroxyde, nous n'observons ni Cr^{+6} , ni Cr à l'état métallique. La discontinuité du film d'oxyde de chrome et l'absence de Cr^{+6} peuvent expliquer la mauvaise résistance à la corrosion et les défauts de surface.

Les observations métallographiques ont montré les défauts formés avant revêtement et après électrodéposition de l'étain.

En se basant sur les résultats de cette étude, on peut dégager les principales conclusions suivantes :

Au niveau du laminage à froid, le défaut se présente sous forme d'une ligne plus ou moins sombre sur métal nu orientée dans le sens du laminage. Le long de ces lignes, le métal est systématiquement déchiré d'où la présence de revêtements d'étain discontinus

(points nus) ou carrément des trous traversant la tôle de part et d'autre au niveau du produit fini.

L'observation au MEB du dessous de cette languette et l'analyse à l'EDAX révèlent la présence d'amas de particules d'oxydes, constitués principalement de calcium, de silicium, d'aluminium et de traces de sodium et de magnésium. On retrouve tous ces éléments dans les laitiers de lingotière.

L'observation de la surface du métal en bordure de défaut montre une surface assez rugueuse constituée principalement de fer métal, avec par endroits de l'oxyde de fer, caractéristique d'un état de sous-décapage conduisant à la présence de calamine incrustée (l'oxyde de fer).

Ce défaut est bien un défaut exfoliation ou ''défaut ligne inclusionnaire exfoliée''.

Les paramètres process principaux qui favorisent les conditions d'apparition du défaut 'ligne inclusionnaire exfoliée' sont : une faible surchauffe du métal en répartiteur, de brutales variations du niveau d'acier dans la lingotière, un fort débit d'argon dans la busette de coulée, une faible vitesse de coulée du métal, un laitier de lingotière de faible viscosité.

Pour éviter ce type de défauts, il faut donc

- éviter les variations de vitesse en cours de coulées et contrôler la régularité du niveau de métal en lingotière pour permettre d'avoir des épaisseurs de solidification constante et éviter le piégeage au front de solidification de la brame.
- un contrôle strict du débit d'argon,
- amélioration de la qualité des poudres utilisées dans le tundish
- rechercher les conditions pour avoir une amélioration de la viscosité du laitier

Au niveau de la production du produit fini (ligne d'étamage), le défaut se présente sous forme de trous traversant de part et d'autre la tôle étamée. et parfois par des revêtements discontinus ou des points nus. C'est pour cela que les essais électrochimiques ont montré la mauvaise qualité du film dans les milieux agressifs qui sont habituellement en contact avec le fer-blanc.

La disposition des lits d'anodes a un rôle important dans la qualité du film déposé : un bon réglage des électrodes est nécessaire : lorsque l'anode est très rapprochée de la cathode, la consommation de l'électrode d'étain est beaucoup plus importante au niveau de la côte supérieure et vice-versa et dans les deux cas, l'électrode d'étain se casse et tombe dans la cellule, ce qui a pour conséquence l'arrêt de la production.

L'eau utilisée pour la préparation du bain d'étamage doit être exempte de chlorures, sinon on va avoir une influence néfaste sur la qualité du dépôt. Des teneurs de 50 - 200 mg/l de chlorures dans l'eau réagissent avec l'étain du bain et forment des dépôts qui vont au fond du bac appauvrissant la concentration de l'étain se répercutant sur les densités du courant qui ont été calculées pour une concentration d'étain donnée alors que la réalité est tout autre. Une eau ne renfermant pas de chlorures stabilisera la concentration en étain du bain pour un calcul adéquat de densité de courant et donc une meilleure qualité du produit étamé.

La température du bain d'étamage doit être respectée pour éviter la précipitation des éléments d'addition dans le bain.

Etant donné que l'utilisation de couches de chromatation comme moyens de protections temporaires contre la corrosion vient d'être prohibée en Europe et aux Etats Unis à cause de la toxicité prouvée du chrome, il est impératif que cette prohibition soit élargie à tous les pays qui utilisent ce type de protection vu que la recherche dans ce domaine avance à grands pas et que des chercheurs proposent des couches exemptes de chromates.

Au niveau local et en collaboration avec ARCELOR MITTAL/CHICAGO, nous sommes en contact avec un groupe de travail pour la recherche d'un substituant au chrome [43].

Des produits à base de phosphate, de zirconium, de laques, des solutions de BRUGAL ont été essayés et l'épaisseur du film testée et caractérisée. Des essais d'adhérence ont été réalisés pour apprécier les performances du film D'autres produits sont en cours d'essais.

Enfin, il serait intéressant que les techniques de mesures électrochimiques soient des moyens de contrôle de fabrication intégrée aux unités de production faisant intervenir des traitements de surface, ce qui permettra d'améliorer en temps réel les performances des couches de protection contre la corrosion.

Références bibliographiques

[43] R. Clausius, The development and Exploitation of a suitable Environmentally Acceptable Viable Tinplate Passivation System That Excludes the use of Cr+6, Based Treatements, October 2009, January 2010, . April 2010,, August 2010, October 2010, February 2011,

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure	Titre	Pages
I.1	Ligne inclusionnaire exfoliée	7
I.2	Amas d'alumine	7
I.3	Ligne inclusionnaire alumine et laitier de lingotière	7
I.4	Répartition des bulles de gaz dans l'épaisseur de la brame	8
I.5	Défauts révélés en surface	8
I.6	Exemple de protection cathodique	14
I.7	Corrosion galvanique d'une tôle étamée en milieu aqueux	28
I.8	Position relative du couple Fe^{+2}/Fe et Sn^{+2}/Sn en milieu aqueux et en milieu aqueux + acide citrique	29
I.9	Corrosion galvanique d'une tôle étamée dans un liquide alimentaire	29
I.10	Cycle de fabrication du fer-blanc	32
II.1	Graphe densité de courant de transfert de charge par rapport à la surtension d'électrode	46
II.2	Circuit électrique équivalent d'une réaction redox en absence d'un gradient de concentration	47
II.3	Graphe de Nyquist d'un circuit RC parallèle	48
II.4	Spectre XPS général	49
II.5	Principe de la spectrométrie XPS	50
II.6	Principe de la détermination de l'énergie de liaison	51
II.7	Schéma de principe de fonctionnement du M.E.B	53
II.8	Schéma d'une enceinte climatique du brouillard salin	54
II.9	Système de mesure à 03 électrodes	57
II.10	Représentation schématique du système de mesure	58

II.11	Schéma de disposition des anodes dans le bain d'étamage	59
III.1	Suivi du potentiel en fonction du temps dans NaCl	71
III.2	Essai potentiodynamique dans NaCl	71
III.3	Suivi du potentiel en fonction du temps dans H ₂ SO ₄	73
III.4	Essai potentiodynamique dans H ₂ SO ₄	73
III.5	Suivi du potentiel en fonction du temps dans KNO ₃	75
III.6	Essai potentiodynamique dans KNO ₃	75
III.7	Essai de polarisation cyclique de l'échantillon local	76
III.8	Essai de polarisation cyclique de l'échantillon importé	77
III.9	Schéma de RANGLES	79
III.10	Essai d'impédance dans NaCl	80
III.11	Essai d'impédance dans H ₂ SO ₄	80
III.12	Essai d'impédance dans KNO ₃	80
III.13	Spectre large du fer étamé	85
III.14	Spectre à haute résolution de la région Sn3d	86
III.15	Spectre à haute résolution de la région Cr2p3/2	86
III.16	Spectre à haute résolution de la région Sn3d après traitement	87
III.17	Spectre à haute résolution de la région Cr2p3/2 après traitement	87
III.18	Aspect microscopique du défaut sur tôle laminée à froid	90
III.19	Repérage des 04 zones caractéristiques du défaut	91
III.20	Echantillon étamé présentant un trou	92

III.21	Echantillon étamé présentant un trou et des zones dénudées	92
III.22	Echantillon avec des zones de revêtement nu	95
III.23	Zones avec arrachement d'étain	96
III.24	Revêtement perturbé	97
III.25	Echantillon présentant de grandes zones dénudées	98
III.26	Revêtement avec plaques d'étain	99
III.27	Coupe transversale du revêtement	99

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Titre	Pages
I.1	Concentration surfacique mesurée par radiographie	9
I.2	Classification des métaux par rapport à leurs potentiels normaux	21
I.1	Caractérisation du métal de base et du revêtement	30
II.1	Composition chimique de l'étain	44
II.2	Composition chimique de l'acier à étamer	44
III.1	Résultats des essais électrochimiques (Icorr et Rp) en fonction de la concentration de l'étain	69
III.2	Résultats des essais au brouillard salin en fonction de la concentration de l'étain	70
III.3	Résultats des essais d'impédance	81
III.4	Valeurs des énergies des films passifs	84
III.5	Valeurs des énergies des films d'étain	85
III.6	Rapport des intensités	88
III.7	Valeurs des libres parcours moyens	88
III 8.	Rugosité de surface	100