Un exemple d'activité pratique pour illustrer l'importance du chrome et l'intérêt des mesures électrochimiques dans l'enseignement de la corrosion

Florian Schumacher, Patrice Berthod

▶ **To cite this version:**

Florian Schumacher, Patrice Berthod. Un exemple d'activité pratique pour illustrer l'importance du chrome et l'intérêt des mesures électrochimiques dans l'enseignement de la corrosion. 2023. hal-04166324v2

HAL Id: hal-04166324
https://hal.science/hal-04166324v2

Preprint submitted on 20 Jul 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

HAL open science

Un exemple d'activité pratique pour illustrer l'importance du chrome et l'intérêt des mesures électrochimiques dans l'enseignement de la corrosion

An example of practical activity for illustrating the important role of chromium and the great help provided by the electrochemical techniques in the corrosion teaching frame

Florian Schumacher, Patrice Berthod

Université de Lorraine
Faculté des Sciences et Technologies, Campus Victor Grignard, Boulevard des Aiguillettes,
54500 Vandoeuvre-lès-Nancy, France
Courriel : patrice.berthod@univ-lorraine.fr

Soumis le 19 juillet 2023 / Submitted on July 19th, 2023

Citation : F. Schumacher, P. Berthod, hal-04166324 (2023)
https://hal.science/hal-04166324

Résumé : Une série d'aciers binaires base Fe et ternaires base Fe-10%Ni à teneur croissante en chrome, élaborés par fonderie au sein d'un laboratoire, ont été mis à disposition sous forme d'électrodes de travail pour un poste de travaux pratiques de corrosion dédié à la sensibilisation des étudiants à la notion de seuil critique en chrome. Il est attendu de ces derniers de réaliser des mesures électrochimiques de suivi de potentiel, de polarisation de faible amplitude centrée sur le potentiel libre, et des polarisations de grande amplitude exploitables pour déterminer la densité de courant de corrosion et pour juger de la possibilité ou non d'un accès à un état passif. Les résultats obtenus permettent aux étudiants de constater par eux–mêmes le rôle bénéfique du chrome pour lutter contre la corrosion et de l'importance de sa présence à une teneur minimale à respecter.

Mots-Clefs : Corrosion ; Chrome ; Aciers de synthèse ; Mesures électrochimiques

Abstract: A series of Fe–based and (Fe, 10%Ni)–based alloys added chromium in an increasing quantity, elaborated by neighbor laboratory, and prepared as electrodes, were given to students for a practical work devoted to the search of the chromium content threshold. They are expected to run electrochemical tests of open circuit potential follow-up, short and bright potential range polarizations for specifying polarization resistance, determining the current density of corrosion and the for investigate the possibilities of passivation. These results allow students to see themselves the beneficial role of chromium to combat corrosion, as well as the existence of a limit in content to overpass.

Keywords: Corrosion; Chromium; Model steels; Electrochemical measurements

Introduction

Les possibilités et vitesses de corrosion en milieu aqueux sont à prendre en grand considération lorsque des matériaux métalliques sont employés. La durabilité des pièces et structures métalliques est le plus souvent en grande partie conditionnée par ces phénomènes de dégradation. Ce n'est pas un hasard si la corrosion occupe souvent une grande place dans l'enseignement des sciences des matériaux. Sans doute le premier élément chimique qui intervient lorsque l'on parle de résistance à le corrosion est le chrome. Après avoir décrit son mode d'action en cours magistral et donné une quantification de son effet lors des travaux dirigés, des travaux pratiques sont généralement prévus pour observer matériellement l'action protectrice du chrome (ou de revêtements protecteurs métalliques ou non). C'est généralement très bien illustré par la comparaison entre le fer non allié et des aciers inoxydables commerciaux (tels les AISI 304 ou 316) qui démontre l'indiscutable supériorité de ces derniers dans ce domaine. Mais dans certains cas il peut manquer la notion de seuil critique en chrome, au-dessus duquel la résistance à la corrosion est bonne et en deçà de laquelle la corrosion peut exister. Lorsque cela est possible (présence et accessibilité d'un moyen d'élaboration d'alliages à façon) préparer une série d'alliages à teneur croissant en chrome et les mettre à disposition des étudiants pour leurs essais de corrosion en salle de Travaux Pratiques peut leur permettre d'être vraiment confrontés à l'importance d'une teneur minimale en chrome (grâce à des essais longs en immersion, ou par des mesures électrochimiques) pour l'aspect qualitatif, et de plus leur donner l'occasion d'étudier la progression de valeurs numériques diverses (telles que celles du potentiel et de l'intensité de corrosion) avec la teneur en chrome.

Le travail qui va être présenté ici commence par l'élaboration, par fonderie de laboratoire, de deux séries d'aciers binaires (Fe & Cr) – à associer aux aciers utilisés en art de la table par exemple – et ternaires (Fe, Ni & Cr) – en rapport avec les aciers inoxydables – à teneur en chrome croissante. Après confection d'électrodes à partir de morceaux provenant des lingots obtenus, différents mesures électrochimiques vont être réalisées, certaines tenant à la possibilité ou non d'une corrosion (potentiel libre à comparer aux diagrammes de Pourbaix des éléments constitutifs de ces aciers modèles), d'autres précisant les aspects cinétiques de la corrosion (résistance de polarisation, densité de courant de corrosion …) en mettant en œuvre – non seulement à titre de découverte – mais aussi pour une vraie exploitation, en tant que moyens d'investigation, des techniques électrochimiques classiquement utilisées dans la caractérisation de la résistance à la corrosion et enseignées pour cela [1–4].

Détails expérimentaux

Origine des alliages des deux séries ; teneurs en chrome visées

Tous les alliages ont été synthétisés à l'Institut Jean Lamour au moyen d'un four à induction à haute fréquences (environ 100 kHz) fonctionnant sous atmosphère contrôlée (400 millibars d'Argon pur). Pour chaque fusion, des éléments Fe, Cr (et Ni pour une série) de plus de 99,9% de pureté (Alfa Aesar) ont été pesés et mis dans le creuset du four. Ce dernier, en cuivre, était segmenté et refroidi constamment par une circulation continue d'eau réfrigérée (en fait maintenue à 20°C).

Après montée à environ 1600°C en une à deux minutes, le bain liquide a été maintenu pendant 10 minutes pour parachever l'homogénéisation chimique, la baisse de puissance électrique injectée à conduit au refroidissement et à la solidification.
Les métaux et alliages ainsi élaborés sont (% massiques) :

- Fer pur ou additionné de 2,25%, 4,5%, 9% et 18% de Cr
- Fe–10%Ni binaire ou additionné de 2,25%, 4,5%, 9% et 18% de Cr

Confection des électrodes

Enrobés dans une résine durcissant à froid pour aider à la préhension pour le sciage, une entaille a été pratiquée en sommet de lingot pour y insérer la partie dénudée d'un fil électrique gainé sous la pression exercée par un étau. Un complément de résine a permis après d'isoler cette jonction. La découpe de l'autre côté a mis au jour un disque métallique qui a ensuite été poli au papier SiC #800.

Réalisation des essais de caractérisation de la corrosion

Une cellule à trois électrodes a été mise en place avec l'électrolyte d'étude, une électrode de référence en potentiel (Calomel saturé, +242 mV/ENH), une contre–électrode (électrode auxiliaire de platine) et les électrodes de travail successives préparées précédemment une fois pour toute (excepté les « re-polissages » entre chaque série de mesures).
L'électrolyte a été choisi de façon à être assez agressif pour « forcer le contraste » entre les aciers assez riches en Cr et ceux qui en sont trop pauvres, mais aussi pour montrer que malgré cette agressivité du milieu, le chrome présent en quantité suffisante permet de limiter la corrosion à de très faibles vitesses.
Les expériences ont été conduites par l'intermédiaire d'un potensiostat EGG VersaSTAT3. Ces dernières ont consisté en :

1/ trois suivis successifs de 5 minutes du potentiel libre (E_{ocp}) alternant avec les trois polarisations linéaires du point 2/ ;

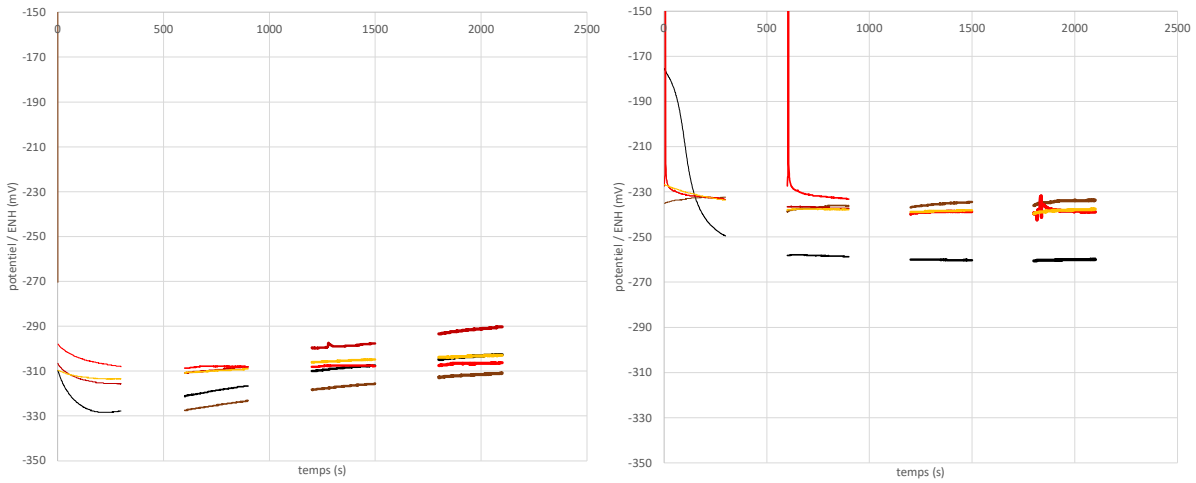
2/ une polarisation linéaire à 10mV/min entre E_{ocp} – 20 mV à E_{ocp} + 20 mV pour déterminer la résistance de polarisation Rp à partir de la pente de la tangente à la courbe en I = 0 (méthode de Stern–Geary) ; polarisation répétée trois fois en alternance avec le suivi de potentiel (1/)

3/ une polarisation potensiodynamique de E_{ocp} – 150 mV à + 1700 mV / ENH pour juger de l'état de l'électrode (actif ou passif) et de la possibilité de l'alliage à se passiver (et de la difficulté d'y arriver) ; ne prendre que la partie E_{ocp} – 150 mV à E_{ocp} + 150 mV de cette courbe permet de retrouver le potentiel de corrosion E_{corr} et d'estimer la densité de courant de corrosion J_{corr}, ainsi que les coefficients de Tafel cathodique et anodique, en appliquant la méthode de Tafel ; la courbe de polarisation potensiodynamique peut être poursuivie par une descente en potentiel jusqu'à la valeur de départ, pour juger de la stabilité de l'éventuelle couche passive formée à l'aller (dépassivation/retour à l'état actif, ou non).

Résultats et discussion

Potentiels libres

Un exemple des courbes que l'on peut obtenir avec le suivi de potentiel est donné dans la Figure 1 : on peut y voir que ce premier paramètre peut ne pas dépendre clairement de la teneur en chrome, et que d'autre facteurs peuvent jouer un rôle plus important que lui, tel qu'une différence d'oxygénation de l'électrolyte (les étudiants peuvent se rendre compte que ce n'est pas aussi simple qu'il y paraît, et que H^+ (malgré sa concentration élevée car pH ≈ 0) n'est pas forcément le seul oxydant présent puisque l'oxygène dissous peut aussi additionner son action oxydante). Cela est révélé par la possible non dépendance monotone de E_{ocp} vis-à-vis de Cr.
Par contre ils peuvent se rendre compte de l'influence que peut avoir un autre élément d'alliage, Ni, « plus noble » (Ni^{II}/Ni^0 : -0,25V/ENH) que Fe (Fe^{II}/Fe^0 : -0,44V/ENH) et que Cr (Cr^{II}/Cr^0 : vers -1V/ENH) : pas loin de 100 mV en plus pour les courbes E_{ocp} (t) des aciers Fe-10Ni-xCr par rapport aux courbes correspondantes des aciers Fe-xCr. Les étudiants peuvent aussi utilement se référer aux diagrammes E-pH (diagrammes de Pourbaix) de Fe, Ni et Cr et y superposer ces courbes pour constater leurs positions respectives par rapport aux horizontales M^{II}/M^0. Les austénitiques (10%Ni) apparaissent ainsi comme potentiellement plus résistants à la corrosion que les aciers ferritiques (0%Ni).



Aciers Fe-xCr : **x=0**, **x=2,25%**, **x=4,5%**, **x=9%**, **x=18%**

Aciers Fe-10%Ni-xCr : **x=0**, **x=2,25%**, **x=4,5%**, **x=9%**, **x=18%**

Figure 1 : évolution du potentiel libre sur environ une demi–heure après immersion (à gauche : aciers Fe-xCr, à droite : aciers Fe-10Ni-xCr, teneurs en chrome données par les couleurs)

(Figure 1: evolution of the open circuit potential over about half an hour after immersion (left: Fe-xCr steels, right: Fe-10Ni-xCr steels, Cr contents given by the used colors))

Résistances de polarisation

Les résistances de polarisation, restant toutes aux alentours de 100 Ω × cm², montrent que tous les alliages sont à l'état actif, probablement.

Courbes de « Tafel »

Les courbes de Tafel extraites des courbes potensiodynamiques sont présentées en Figure 2. Les étudiants peuvent y retrouver le fait que les potentiels de corrosion E_{corr} sont d'environ 70 mV plus élevés pour les aciers ferritiques que pour les aciers austénitiques et que les densités de courant de corrosion I_{corr} tendent à être plus faibles pour les aciers austénitiques que pour les aciers ferritiques. Il reste par contre encore difficile de voir l'effet de la teneur en chrome sur E_{corr} et I_{corr}, en raison de l'état actif dans tous les cas.

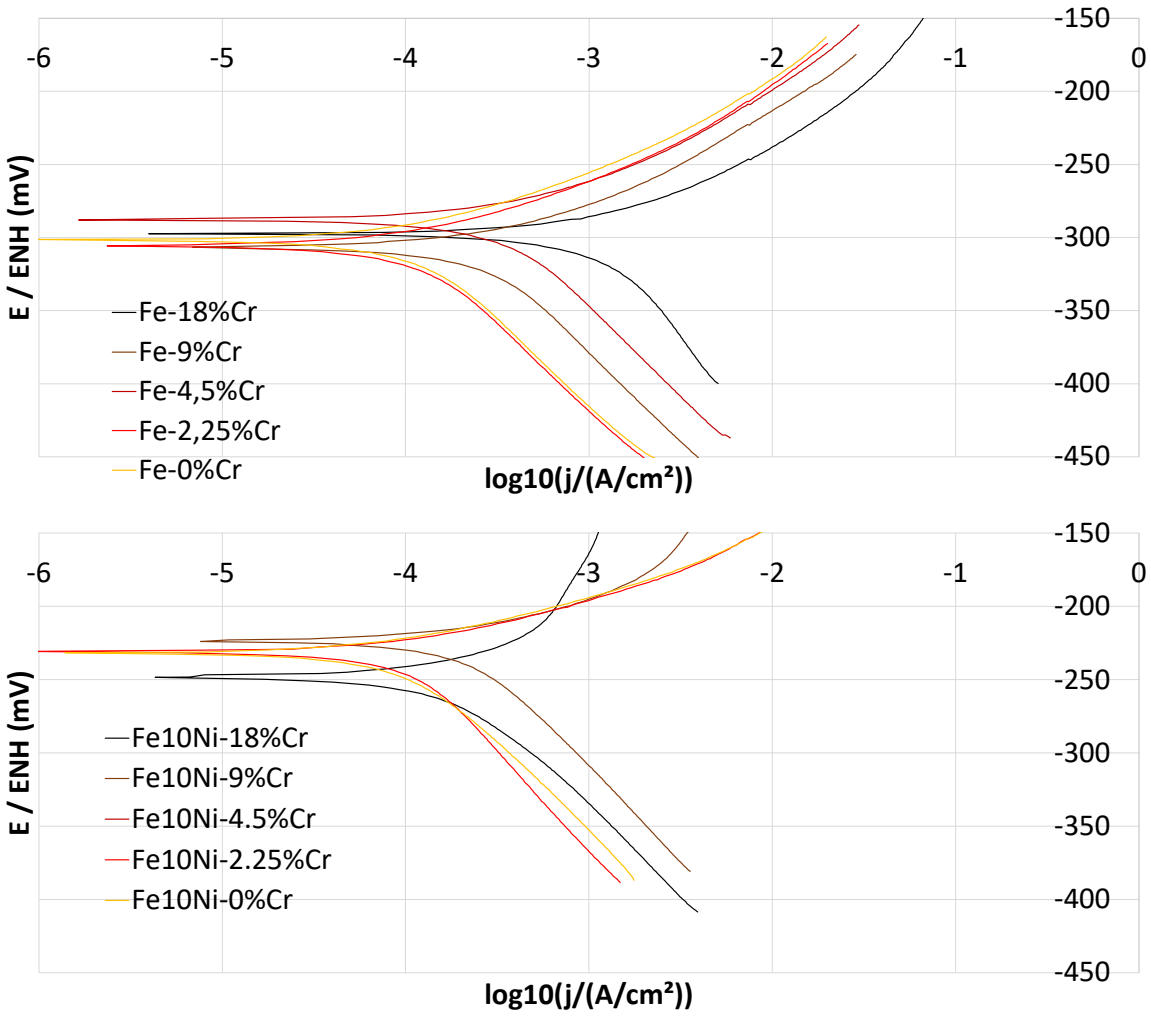


Figure 2 : parties « Tafel » des courbes potensiodynamiques
(en haut : aciers Fe-xCr, en bas : aciers Fe-10Ni-xCr, teneurs en chrome données par les couleurs)
(Figure 2: "Tafel" parts of the potensiodynamic curves (top: Fe-xCr steels, bottom: Fe-10Ni-xCr steels, Cr contents given by the used colors))

Courbes de polarisation potensiodynamique

Les courbes potensiodynamiques entières sont présentées dans la Figure 3. C'est là que les étudiants peuvent le mieux voir l'influence de la teneur en chrome. Tous les alliages étaient bien à l'état actif et ils sont tous capables de se passiver. Cet état passif est difficile à obtenir

pour les faibles teneurs en chrome (fortes valeurs du courant critique de passivation/pic anodique) que pour les hautes teneurs en chrome (surtout pour les aciers austénitiques). Les potentiel de passivation diminue quand la teneur en chrome augmente, que ce soit pour les austénitiques ou les ferritiques, autre indication comme quoi l'acier est plus facile à passiver quand sa teneur en chrome est élevée.

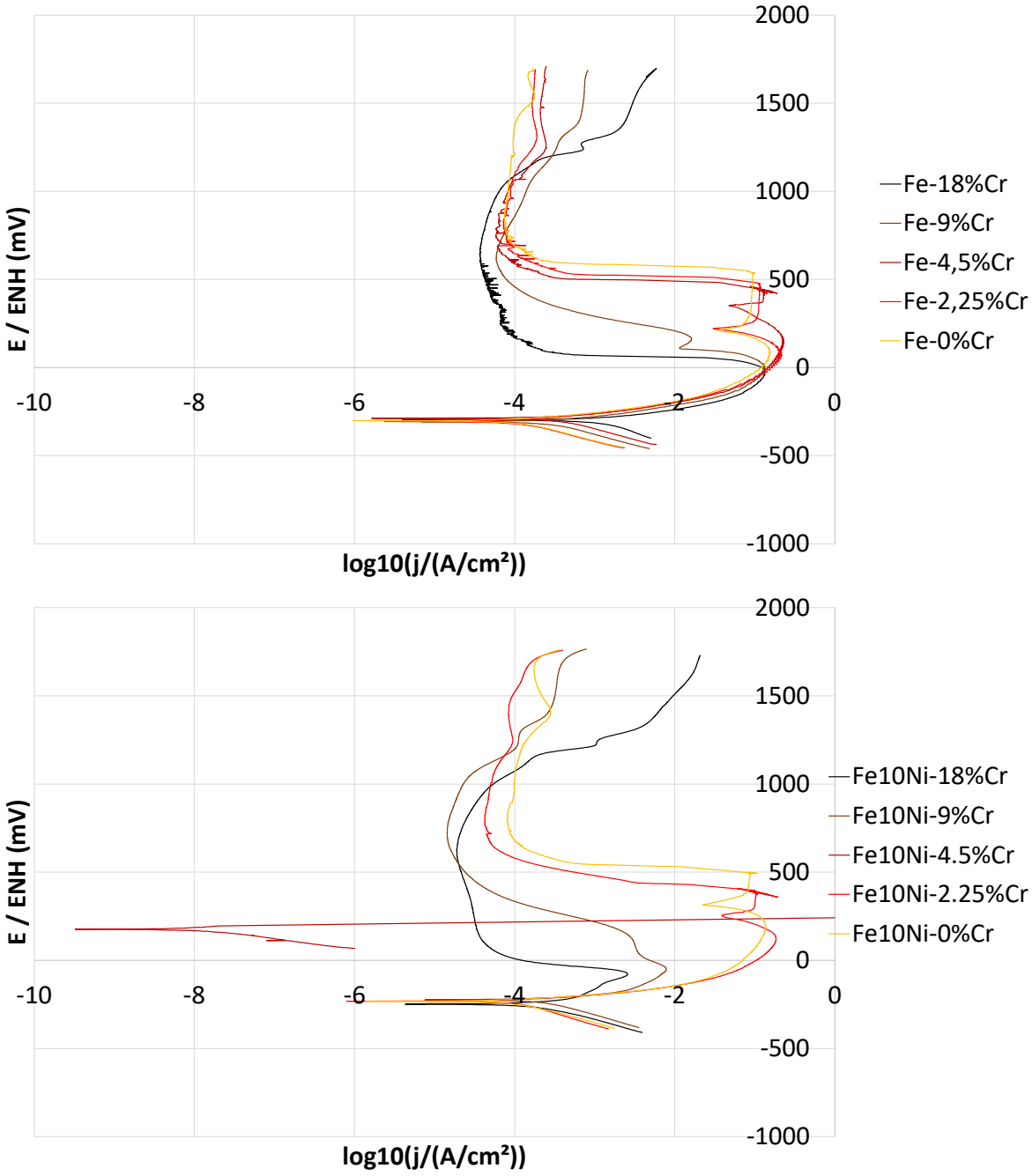


Figure 3 : courbes potensiodynamiques entières
(en haut : aciers Fe-xCr, en bas : aciers Fe-10Ni-xCr, teneurs en chrome données par les couleurs)
(Figure 3: the whole potensiodynamic curves (top: Fe-xCr steels, bottom: Fe-10Ni-xCr steels, Cr contents given by the used colors))

Les courbes Les étudiants peuvent aussi se rendre compte de l'évolution du courant anodique à l'état passif qui décroît quand la teneur en chrome dans l'acier augmente, et que la couche de passivation est plutôt $Cr(OH)_3$ ou Cr_2O_3 que $Fe(OH)_2$.

Courbes de polarisation cyclique

En complétant les courbes de polarisation potensiodynamique par un retour au potentiel de départ on obtient une courbe de polarisation cyclique qui permet de juger de la stabilité de l'état passif. En pratiquant ce type de polarisation cyclique les étudiants, après avoir assisté à la passivation à la montée en potentiel, peuvent se rendre compte que les hautes teneurs en chrome conduisent à un état passif plus stable. A titre d'exemple, l'acier Fe-4,5Cr se dépassive en dessous d'un certain potentiel tandis que l'acier Fe-10Ni-18Cr reste passif jusqu'à la fin de la polarisation cyclique, et continue de bénéficier de la minimisation du courant de corrosion. Ils peuvent aussi en conclure que la couche d'oxyde ou hydroxyde de chrome est plus pérenne que celle formée à partir du fer.

Pour les aciers ferritiques (Fe-xCr) la dépassivation se produisant pour toutes les teneurs en chrome égales à 2,25%, 4,5% et 9% et ne se produisant plus pour 18%Cr, les étudiants peuvent conclure quant à une teneur seuil ou critique située entre 9% et 18%. Etre plus précis nécessiterait d'élaborer et de tester des aciers Fe-xCr avec des teneurs intermédiaires. Pour les aciers austénitiques (Fe-10Ni-xCr) cette teneur critique semble plus basse, inférieure à 9%Cr.

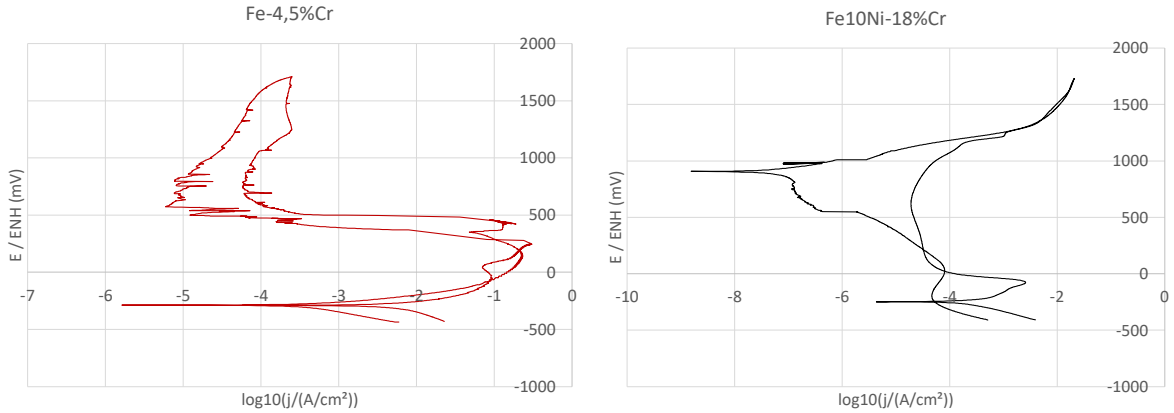


Figure 4 : deux exemples de courbes de polarisation cyclique
(à gauche : acier Fe-4,5Cr se dépassivant, à droite : acier Fe-10Ni-18Cr conservant son état passif)
(Figure 4: two examples of cyclic polarization curves (left: the Fe-4,5Cr steel which depassivates, right: the Fe-10Ni-18Cr steel which keeps its passive state))

Conclusion

Ainsi, en suivant le potentiel libre, en mesurant les résistances de polarisation et en exploitant une fraction de la courbe de polarisation potensiodynamique, les étudiants peuvent se rendre compte que – comme ils peuvent le prévoir par la consultation des diagrammes de Pourbaix de leurs éléments constitutifs – les aciers sont à l'état actif dans une solution si acide. C'est en

favorisant la passivation en polarisant anodiquement que les différences apparaissent et montrent la plus grande facilité des aciers à forte teneur en chrome à se passiver pour résister à la corrosion avec une densité de courant de corrosion inférieure à 0,1 mA/cm² pour des potentiels appliqués conséquents. La stabilité de l'état passif, propriété très importante également, nécessite aussi que la teneur en chrome soit suffisante.

Après la découverte de cette notion par les étudiants à l'issue de leurs essais électrochimiques, le seuil en chrome ou la teneur en chrome critique peut aussi être évoquée dans le cas de l'oxydation sèche, par les gaz à haute température : existe-il aussi une teneur seuil en chrome pour les alliages exposés à l'air à 1000°C par exemple : la réponse qui peut leur être faite est oui : 20%Cr pour les alliages base nickel, 30% pour les alliages base cobalt [5, 6].

Bibliographie

[1] Rochaix, C. Electrochimie : Thermodynamique – Cinétique (1996) Nathan.

[2] Landolt, D. Traité des Matériaux (Tome 12) : Corrosion et chimie de surfaces des métaux (1997) Presses Polytechniques et Universitaires Romandes.

[3] Béranger, G ; Mazille, H. Corrosion et anticorrosion – Pratique industrielle (2002) Lavoisier.

[4] Baroux, B. La corrosion des métaux – Passivité et corrosion localisée (2014) Dunod.

[5] Kofstad, P. High temperature corrosion (1988) Kluwer Academic Publishers.

[6] Young, D. High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, 2nd edition (2016) Elsevier Science.