



HAL
open science

Etude de l'influence de la présence de silicium sur le comportement en corrosion du fer en milieu sulfurique au moyen de la spectroscopie d'impédances électrochimiques

Maria Estephan, Patrice Berthod

► To cite this version:

Maria Estephan, Patrice Berthod. Etude de l'influence de la présence de silicium sur le comportement en corrosion du fer en milieu sulfurique au moyen de la spectroscopie d'impédances électrochimiques. 2023. hal-04167272

HAL Id: hal-04167272

<https://hal.science/hal-04167272>

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

Etude de l'influence de la présence de silicium sur le comportement en corrosion du fer en milieu sulfurique au moyen de la spectroscopie d'impédances électrochimiques

Study of the influence of the presence of silicon on the corrosion behavior of iron in sulfuric acid using EIS

Maria Estephan, 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 20 juillet 2023 / Submitted on July 20th, 2023

Citation : M. Estephan, P. Berthod, hal-xxxx (2023)
<https://hal.science/hal-xxxx>

Résumé : Quatre aciers basés sur le fer pur et additionné de silicium en teneur croissante de 0 à 4 % pds ont été élaborés par fonderie. Leur comportement en corrosion dans une solution H_2SO_4 1M a été étudié au moyen de la spectroscopie d'impédances électrochimiques. Les diagrammes de Nyquist obtenus, quasiment demi-circulaires pour la gamme de fréquences [100 kHz – 0.1 Hz], sont de diamètre clairement décroissant en fonction de l'augmentation de la teneur en silicium. La résistance de transfert R_t décroît de façon hyperbolique tandis que la capacité de double couche croît régulièrement. Globalement, le silicium nuit à la résistance du fer à la corrosion en milieu acide, particulièrement dès le premier %Si ajouté.

Mots-Clefs : Corrosion ; Silicium ; Aciers de synthèse ; Spectroscopie d'impédances électrochimiques

Abstract: Four steels based on pure iron and added with more and more silicon – from 0 to 4 wt.% – were synthesized by melting. Their corrosion behaviors in a molar H_2SO_4 solution were investigated using EIS. The obtained Nyquist diagrams, almost looking as the half of a circle for the [100 kHz – 0.1 Hz] frequency range, present a diameter which clearly decreases with the increase in Si content. The transfer resistance decreases hyperbolically while the double layer capacity increases regularly. Globally, Si weakens the iron resistance against corrosion in acidic milieu, specifically after the first Si percent added.

Keywords: Corrosion; Silicon; Model steels; Electrochemical Impedance Spectroscopy

Introduction

Le silicium est un « fidèle compagnon » du fer depuis la réduction initiale du minerai de fer. La fonte de première fusion qui sort liquide à une percée du haut-fourneau contient par exemple 3,5 %pds C et 2 %pds Si, suite à la présence du coke (C) et de réduction de la silice présente dans la gangue du minerai (Si). Cet élément, qui favorise la solidification de la fonte et les transformations à l'état solide conformément au diagramme stable austénite-graphite, est qualifié de « graphitisant » et « ferritisant ». Une fonte grise ferritique, qu'elle soit à graphite lamellaire ou sphéroïdal, contient du silicium dans sa matrice ferreuse.

Une fonte grise est très sensible à la corrosion aqueuse. Le graphite, plus ou moins exposé en profondeur suivant s'il est lamellaire ou sphéroïdal, y est très sensible. La matrice devient à terme la seule phase à être exposée à la corrosion après que le graphite sphéroïdal – qui n'est pas présent sous la forme d'un réseau quasi – continu comme peut l'être le graphite lamellaire – ait fini d'en être affecté. La poursuite de la corrosion de la fonte GS va être conditionnée par le comportement de cette matrice ferritique polycristalline, exempte de carbone qui est de très faible solubilité dans le réseau cubique centré du fer (<< aux 0,02% de solubilité maximale à la température du palier eutectoïde) et contenant tout le silicium.

Dans la présente étude, en rapport avec la corrosion d'une fonte GS non alliée en milieu très acide, consiste en l'étude spécifique du fer cubique centré (ferrite) polycristalline, pur ou additionné de plus ou moins silicium pour représenter une fonte à 1 %pds Si car peu de Si initialement et peu ou pas inoculée au ferro-silicium (FeSi75 par exemple) mais à matrice totalement ferritique quand même (possible en cas de vitesse de refroidissement assez faible que ce soit à l'état liquide ou à l'état solide), ou plus fortement riche en silicium – 4 %pds Si – (plus de silice dans la gangue, forte inoculation), et deux fontes à teneurs en silicium intermédiaires (2 et 3 %pds). Ces alliages binaires Fe-xSi vont être étudiés en corrosion dans une solution molaire d'acide sulfurique au moyen de la spectroscopie d'impédances électrochimiques [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 et Si 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 maintenue à 20°C au moyen d'un dispositif spécial.

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 a conduit au refroidissement et à la solidification.

Les alliages – que l'on peut qualifier d'aciers – ainsi élaborés sont (% massiques) Fer pur, Fe–1 %Si, Fe–2 %Si, Fe–3 %Si et Fe–4 %Si.

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 (H_2SO_4 1M), 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.

Les expériences de spectroscopie d'impédances électrochimiques ont été conduites par l'intermédiaire d'un potentiostat EGG VersaSTAT3. Les paramètres opératoires en étaient :

- Amplitude de 10 mV autour de E_{ocp} (open circuit potential, potentiel libre)
- Fréquences variant de 100 kHz à 0,1 Hz, cinq valeurs par décade
- Répétée trois fois

Résultats et discussion

Diagrammes de Nyquist obtenus

Les résultats sont présentés sous forme de diagrammes de Nyquist dans la Figure 1 (fer pur), Figure 2 (Fe-1 %Si), Figure 3 (Fe-2 %Si), Figure 4 (Fe-3 %Si) et Figure 5 (Fe-4 %Si). Ces graphes sont des demi-cercles, mais dont la partie droite (basses fréquences) est plus ou moins perturbée (ceci suggérant que le circuit électrocinétique est probablement un petit peu plus complexe que la simple mise en série d'une résistance R_e (électrolyte) avec un montage en parallèle de la résistance de transfert R_t et de la capacité de double couche C_{dc}).

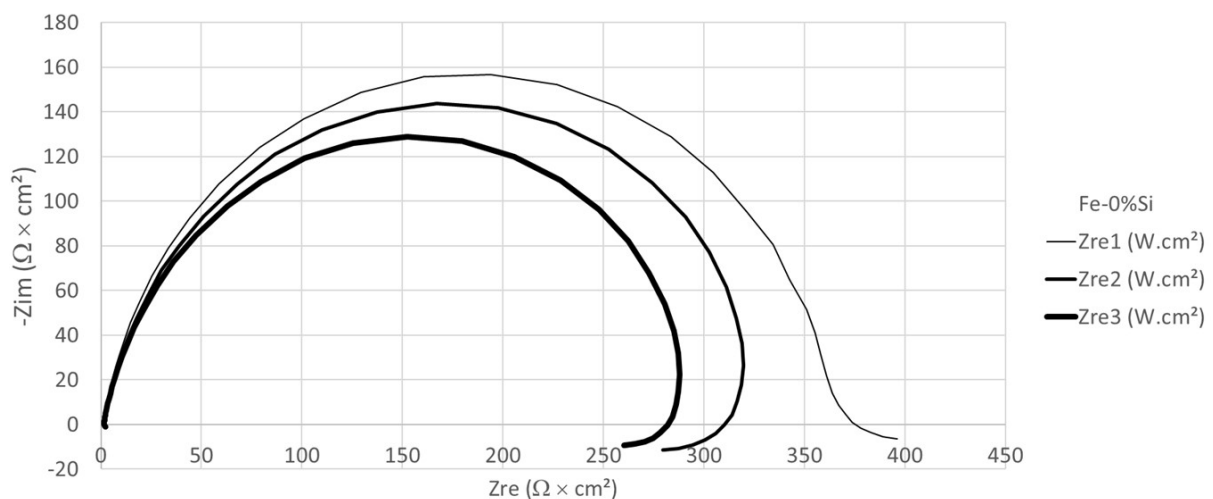


Figure 1 : les trois diagrammes de Nyquist successifs pour le fer pur
(Figure 1: the three successive Nyquist diagrams for the pure iron)

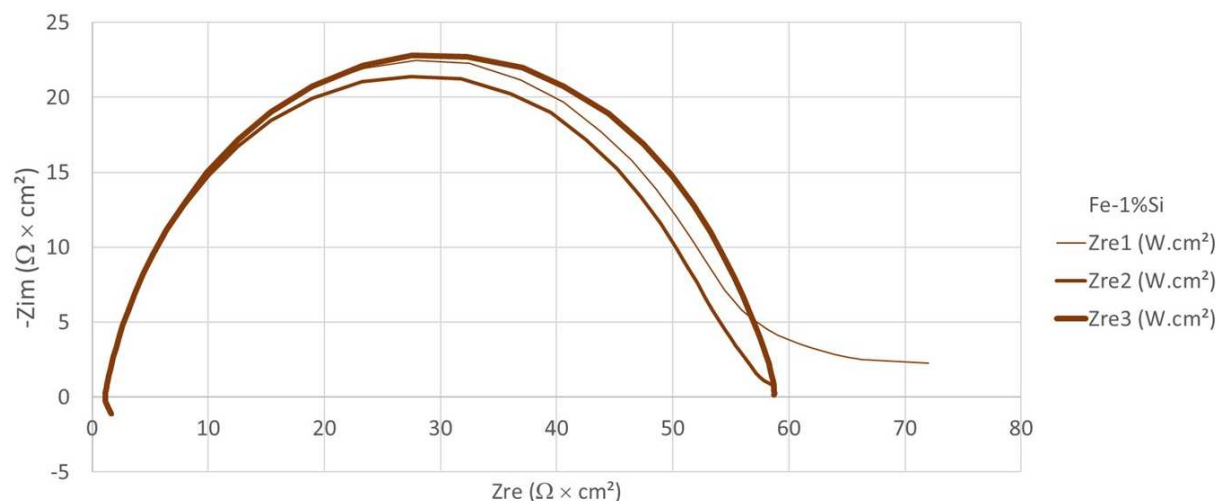


Figure 2 : les trois diagrammes de Nyquist successifs pour l'acier Fe – 1 %pds Si
(Figure 2: the three successive Nyquist diagrams for the Fe – 1 wt.%Si steel)

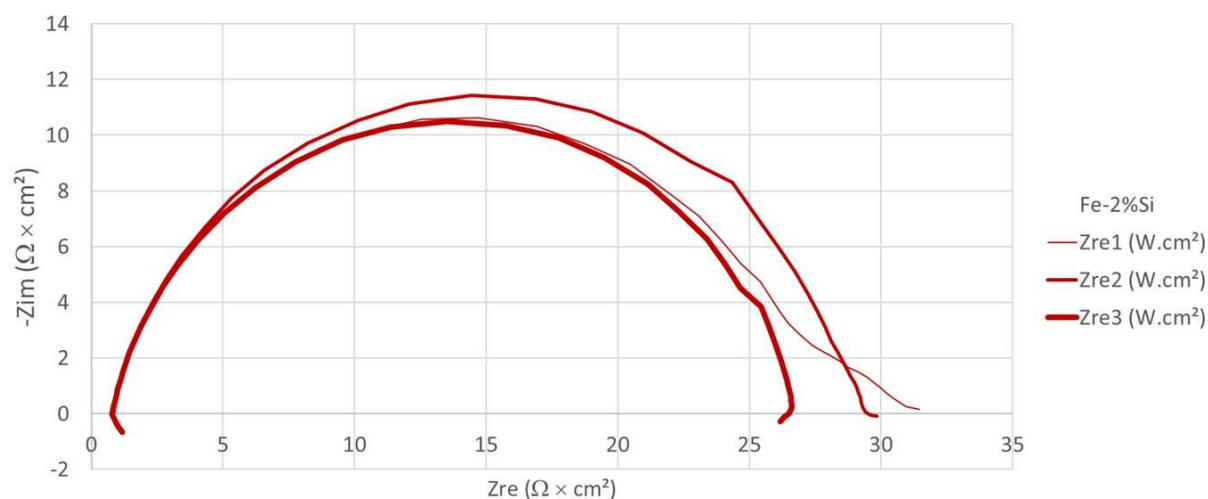


Figure 3 : les trois diagrammes de Nyquist successifs pour l'acier Fe – 2 %pds Si
(Figure 3: the three successive Nyquist diagrams for the Fe – 2 wt.%Si steel)

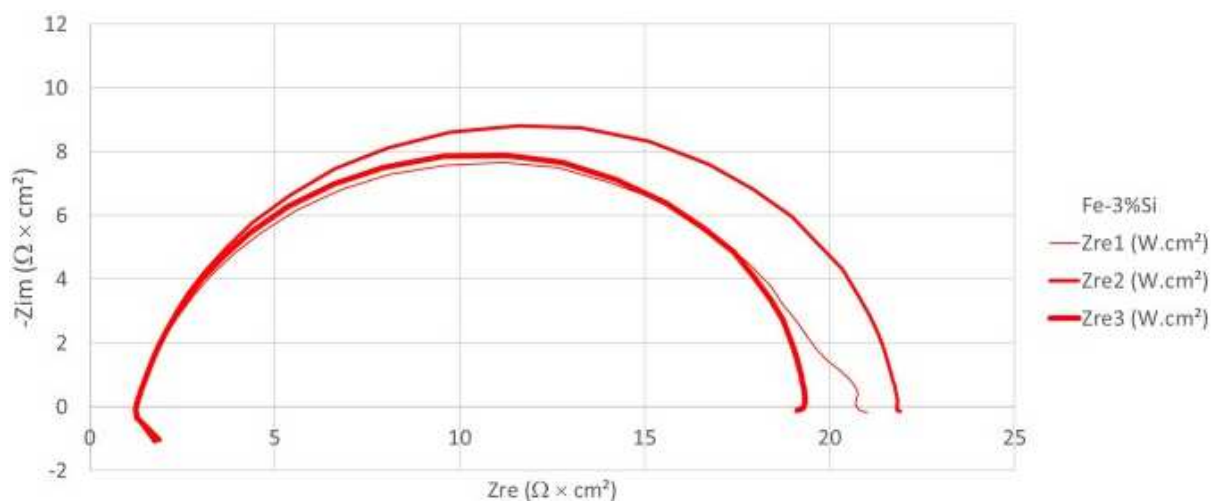


Figure 4 : les trois diagrammes de Nyquist successifs pour l'acier Fe – 3 %pds Si
(Figure 4: the three successive Nyquist diagrams for the Fe – 3 wt.%Si steel)

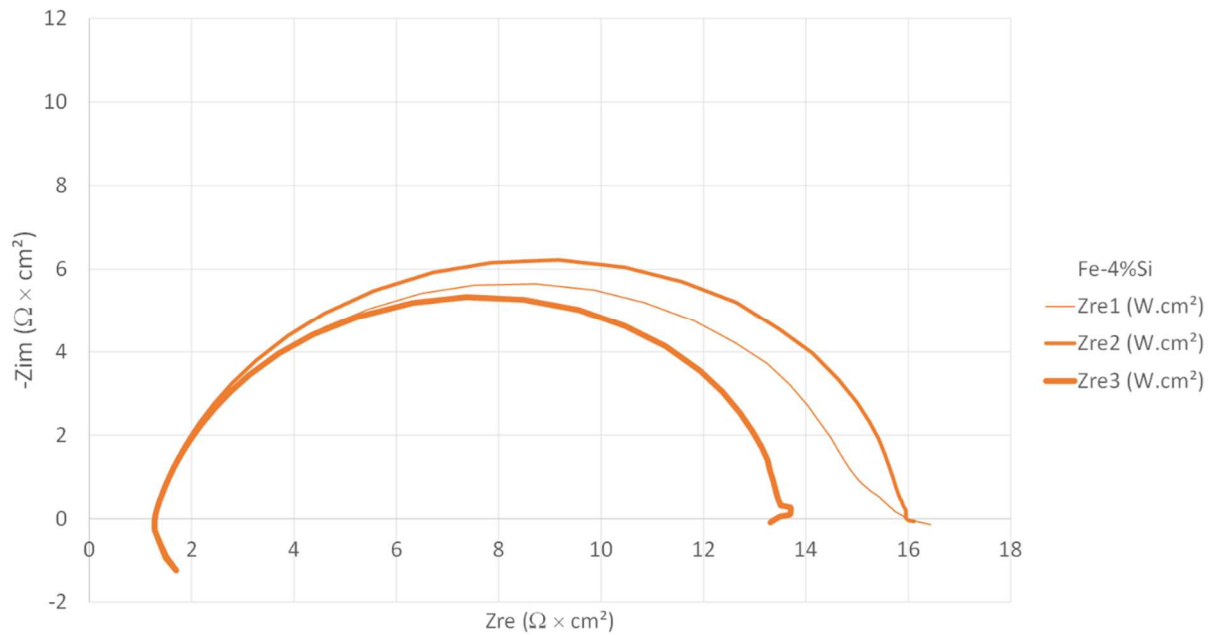


Figure 5 : les trois diagrammes de Nyquist successifs pour l'acier Fe – 4 %pds Si
(Figure 5: the three successive Nyquist diagrams for the Fe – 4 wt.%Si steel)

On peut noter aussi que le diamètre du demi-cercle a généralement tendance à diminuer au fur et à mesure de la répétition de l'expérience. Ce diamètre diminue aussi au fur et à mesure de l'augmentation de la teneur en silicium dans l'acier, signifiant que la résistance de transfert diminue et qu'il en est de même pour la résistance de polarisation ($R_p = R_t + R_e$). Il semblerait alors que la densité du courant de corrosion J_{corr} , qui est inversement proportionnelle à R_p , augmente quand la teneur en silicium augmente.

Exploitation quantitative

Les résistances de transfert déterminées à partir des diagrammes de Nyquist sont données dans le Tableau 1 et leurs sommes avec les résistances de l'électrolyte – résistances de polarisation – le sont dans le Tableau 2. Manifestement, les résistances de polarisation ($R_p = R_e + R_t$, Figure 6), qui ont tendance à décroître lors des expérimentations successives, diminuent fortement en passant du fer pur à l'acier à 1 %pds Si, puis plus lentement pour chaque nouvel incrément de 1 %pds Si (Figure 6).

Tableau 1 : valeurs des résistances de transfert R_t pour tous les alliages et les trois expériences en EIS successives

(Table 1: values of the transfer resistances for all alloys and the three successive EIS runs)

| | Fe pur | Fe-1%Si | Fe-2%Si | Fe-3%Si | Fe-4%Si |
|--------------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| $R_{t1} / (\Omega.cm^2)$ | 375.32 | 70.88 | 30.63 | 19.61 | 14.93 |
| $R_{t2} / (\Omega.cm^2)$ | 307.74 | 57.53 | 29.02 | 20.58 | 14.81 |
| $R_{t3} / (\Omega.cm^2)$ | 279.31 | 57.63 | 25.69 | 18.07 | 12.37 |

Tableau 2 : valeurs des résistances de polarisation ($R_p = R_e + R_t$) pour tous les alliages et les trois expériences en EIS successives

(Table 2: values of the polarization resistances ($R_p = R_e + R_t$) for all alloys and the three successive EIS runs)

| | Fe pur | Fe-1%Si | Fe-2%Si | Fe-3%Si | Fe-4%Si |
|---------|---------|---------|---------|---------|---|
| Re1 | 2.743 | 1.135 | 0.812 | 1.242 | 1.301 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| Re2 | 2.494 | 1.122 | 0.808 | 1.248 | 1.299 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| Re3 | 2.434 | 1.12 | 0.807 | 1.244 | 1.278 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| Re1+Rt1 | 378.064 | 72.015 | 31.443 | 20.851 | 16.229 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| Re2+Rt2 | 310.234 | 58.652 | 29.829 | 21.824 | 16.111 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| Re3+Rt3 | 281.741 | 58.745 | 26.492 | 19.318 | 13.651 / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |

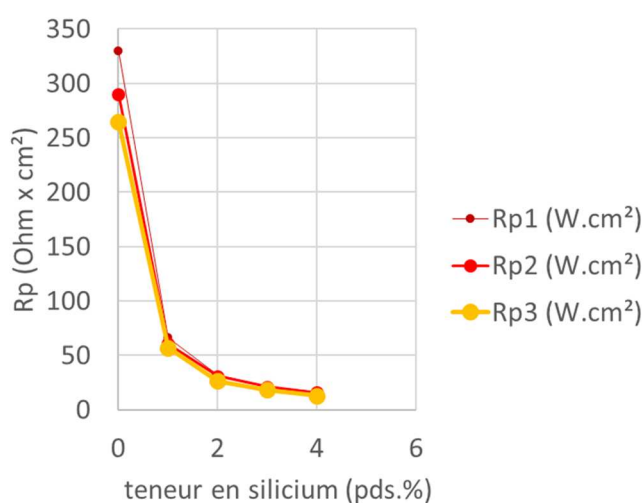


Figure 6 : les trois diagrammes de Nyquist successifs pour l'acier Fe - 4 %pds Si
(Figure 5: the three successive Nyquist diagrams for the Fe - 4 wt.%Si steel)

Concernant la capacité de double couche électrochimique, les valeurs sont données dans le Tableau 3, à la suite de celles de l'abscisse du sommet du demi-cercle de Nyquist et des fréquences et pulsation correspondantes. Cette capacité C_{dc} , inverse du produit de la résistance de transfert avec la pulsation correspondant au sommet du demi-cercle, tend manifestement à augmenter lorsque la teneur en Si augmente.

Conclusion

Ainsi, alors que le silicium joue un rôle protecteur analogue à celui du chrome en oxydation à haute température [5,6], il semble avoir ici un effet inverse à celui bien connu du chrome. Si Cr renforce la résistance à la corrosion, Si la diminue, et ce de façon très sensible dès le premier % ajouté au fer. De fait, la matrice des fontes grises non alliées, qui contient l'intégralité des plusieurs % de silicium qui sont usuellement présents dans ces fontes (élément graphitisant

présent dès la première fusion venu avec la gangue du minerai), serait pénalisée par Si, du moins dans le milieu très acide considéré ici.

Tableau 3 : abscisses des sommets du demi-cercle de Nyquist, fréquence, pulsations et capacités de double couche correspondantes

(Table 3: abscissa of the tops of the Nyquist circles, and corresponding values of the frequencies, pulsations and double layer capacities)

| | Fe pur | Fe-1%Si | Fe-2%Si | Fe-3%Si | Fe-4%Si | |
|-----------------------------------|-------------|------------|------------|------------|------------|----------------------------------|
| Sommet demi-cercle Nyquist : | | | | | | |
| Z réel sommet demi-cercle Nyquist | | | | | | |
| Zréel1 somm | 193.93 | 27.828 | 12.523 | 11.17 | 8.72 | / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| Zréel2 somm | 167.203 | 27.434 | 14.444 | 11.596 | 9.169 | / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| Zréel3 somm | 152.403 | 27.565 | 13.52 | 11.249 | 7.362 | / ($\Omega \cdot \text{cm}^2$) |
| | | | | | | |
| f (Hz) 1 | 7.943282127 | 31.6227798 | 63.0957298 | 79.4328232 | 100 | |
| f (Hz) 2 | 7.943282127 | 31.6227798 | 50.118721 | 79.4328232 | 100 | |
| f (Hz) 3 | 7.943282127 | 31.6227798 | 50.118721 | 79.4328232 | 125.892502 | |
| | | | | | | |
| ω (rad/s) 1 | 49.90911355 | 198.691786 | 396.442163 | 499.091148 | 628.318531 | |
| ω (rad/s) 2 | 49.90911355 | 198.691786 | 314.905211 | 499.091148 | 628.318531 | |
| ω (rad/s) 3 | 49.90911355 | 198.691786 | 314.905211 | 499.091148 | 791.005918 | |
| | | | | | | |
| Cdc = 1/(Rt x ω) | | | | | | |
| Cdc1 | 5.338475806 | 7.10062175 | 8.23491248 | 10.2179715 | 10.6615048 | x10 ⁻⁵ Farad |
| Cdc2 | 6.510827576 | 8.7483412 | 10.9422789 | 9.73776259 | 10.7450002 | x10 ⁻⁵ Farad |
| Cdc3 | 7.173619273 | 8.73391877 | 12.3634758 | 11.0857698 | 10.2175143 | x10 ⁻⁵ Farad |

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.