



## ETUDE DE NOUVELLES FONTES A HAUT-SILICIUM POUR LA TENUE A LA CORROSION EN MILIEU ACIDE

**D. NAJJAR**

*Colloque sur les matériaux utilisés en conditions extrêmes, jeudi 11 mai 2023, Lunéville*

## ELEMENTS DE CONTEXTE



P. PAUL CONSTANT, S. CATTEAU

- Arras (62), 80 personnes, 230 T/m fontes (GL, GS) 15 T/m aciers moulés (faiblement alliés, réfractaires, inox)
- Pompes et robinetterie, Outillage, Machines-Outils, Mécanique Générale, Sidérurgie
- **Solution fonte pour la fabrication d'électrodes pour le décapage acide d'aciers inoxydables**



- Villeneuve d'Ascq (59), UMR CNRS 9013, 110 personnes (50% permanents), 3 plateformes
- Comportement et mécanismes d'endommagement (frottement, usure, fatigue, effets d'environnement)
- Matériaux et structures pour le transport, le génie civil, la santé et l'énergie
- **Elaboration par fonderie en collaboration avec J.C. Tissier Conseil et essais d'évaluation de la résistance à la corrosion**

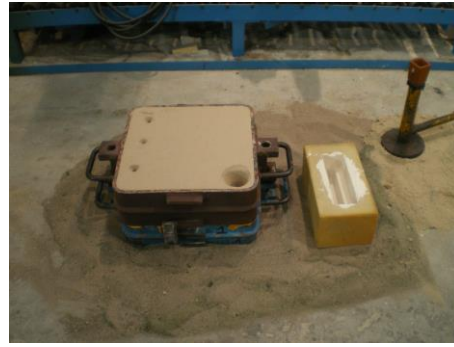
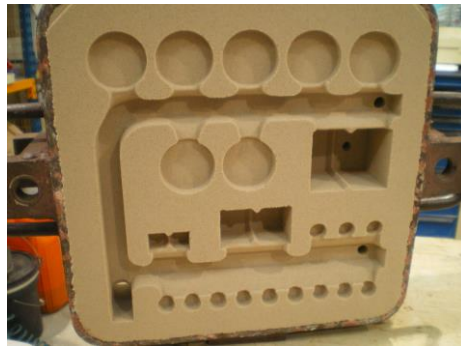
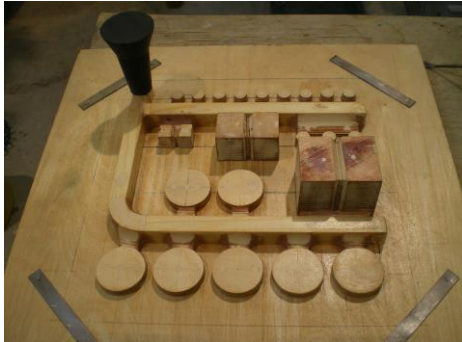


J.P. CHOBOUT, A. BASTIEN

- Lunéville (54), 16 personnes, sciences des matériaux et thermique
- Aérospatial, automobile, énergie, pétrochimie, incinération, réfractaires, chimie, verre, sidérurgie, fonderie, cimenterie
- Essais, supervision, R&D industrielle et collaborative, expertises, formation
- **Microstructure, dureté et transfert industriel en collaboration avec J.C. Tissier Conseil**

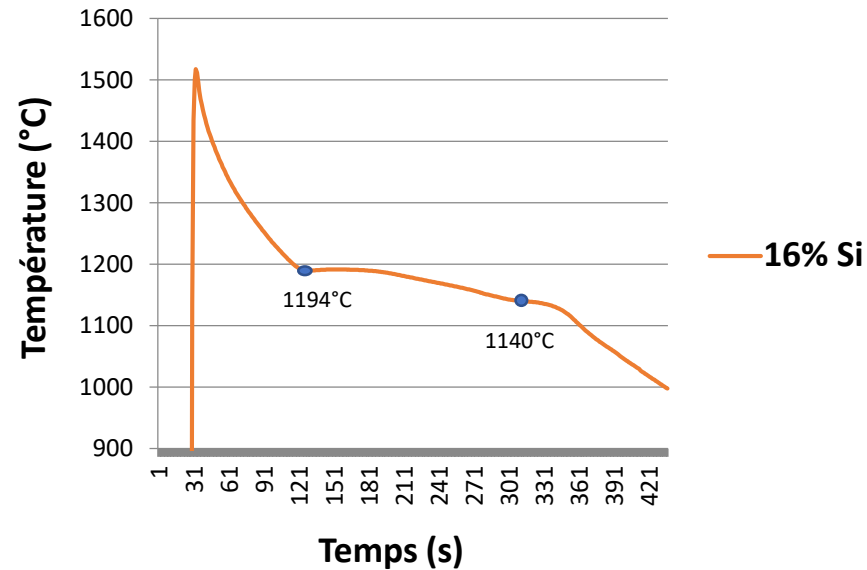
# ELABORATION DE FONTES A HAUT-SILICIUM (10 à 20%) ET BAS CARBONE (0,7%)

Conception de l'outillage, fabrication des moules en sable à prise chimique et définition des lits de fusion (17 kg)



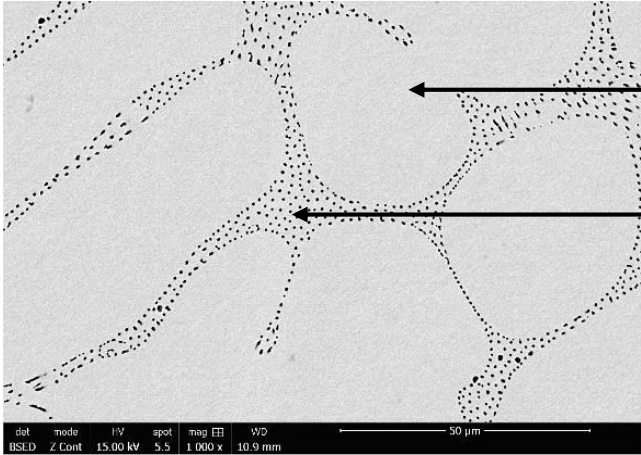
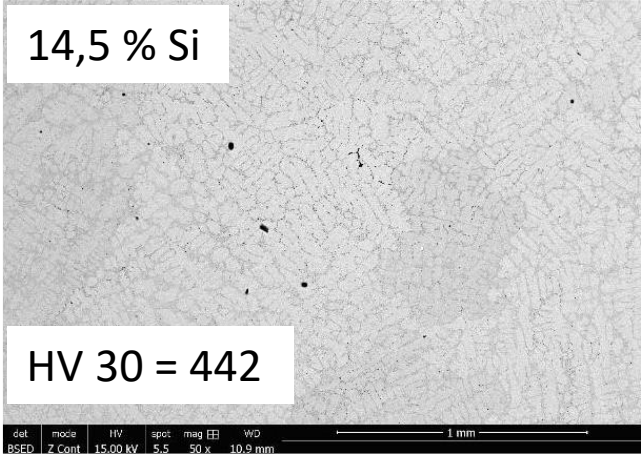
MATIERES	C	Si	Mn	Cr	S	P	Mo	Cu
Débouchure ECLille	0,2	0,2	0,3	0,1	0,042	0,052	0	0,1
Si Métal SCARPE	0,00	100,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Recarburant SCARPE	99,80	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
FeSi 75	0,00	75,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Fusion par induction (60 KW) dans un creuset graphite-argile avec contrôles de températures et compositions chimiques





# MICROSTRUCTURES / DURETE

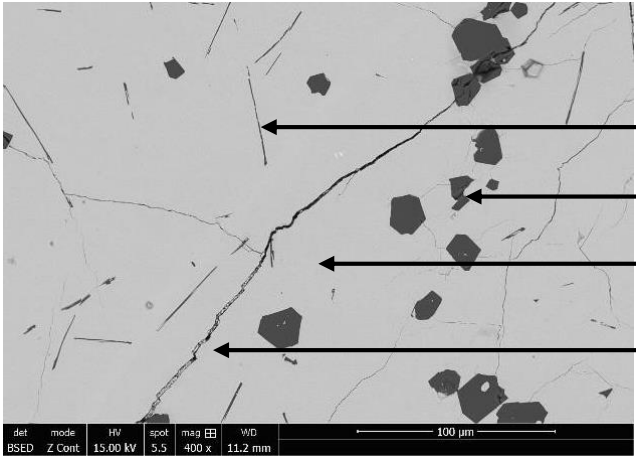
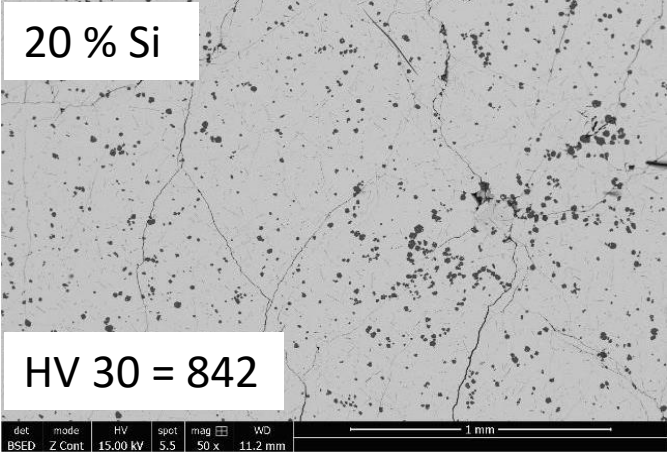


Dendrites Ferrite riche en Si

Eutectique Ferrite + Graphite ponctiforme

From [Kubaschewski]

Phase	Composition, wt% Si	Pearson symbol	Space group
( $\gamma$ Fe)	0 to 10.9	<i>cF4</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>
( $\alpha$ Fe)	0 to 1.63	<i>cI2</i>	<i>Im<math>\bar{3}m</math></i>
$\alpha_2$	~5 to 12	<i>cP2</i>	<i>Pm<math>\bar{3}m</math></i>
$\alpha_1$	~5 to 18	<i>cF16</i>	<i>Fm<math>\bar{3}m</math></i>
Fe <sub>2</sub> Si	~20.1	<i>hP6</i>	<i>P<math>\bar{3}m1</math></i>
Fe <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	23.2	<i>hP16</i>	<i>P6<sub>3</sub>/mcm</i>
FeSi	~34	<i>cP8</i>	<i>P2<sub>1</sub>3</i>
$\beta$ FeSi <sub>2</sub>	53.4 to 58.2	<i>tP3</i>	<i>P4/mmm</i>
$\alpha$ FeSi <sub>2</sub>	50.2	<i>oC48</i>	<i>Cmca</i>
(Si)	100	<i>cF8</i>	<i>Fd<math>\bar{3}m</math></i>



Batonnets FeSi<sub>2</sub>

Particules SiC

Matrice FeSi ou Fe<sub>2</sub>Si

Fissures

Formation de constituants de plus en plus durs mais fragiles quand la teneur en silicium augmente

# PRINCIPE PHYSIQUE : MICROPILES ET REACTIONS ELECTROCHIMIQUES SIMULTANEEES

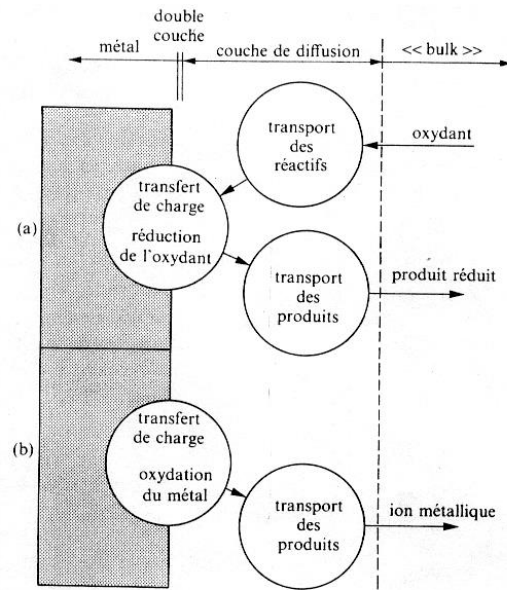
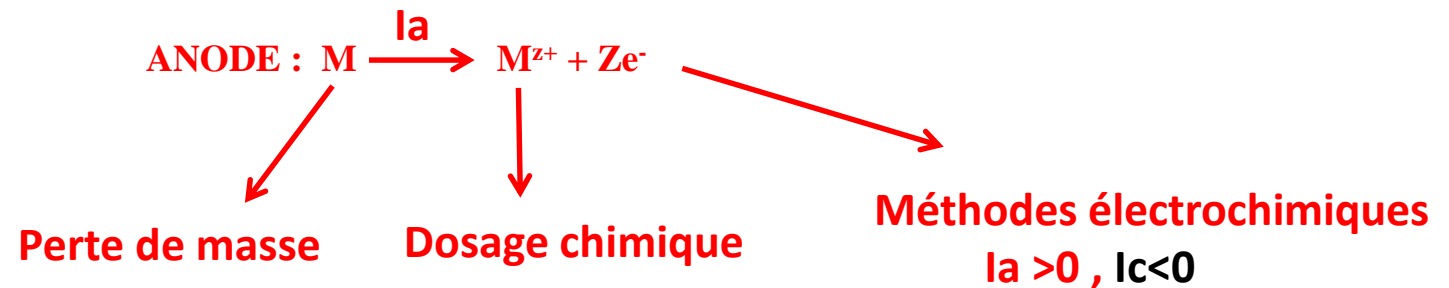
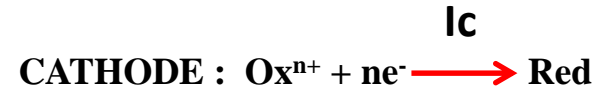
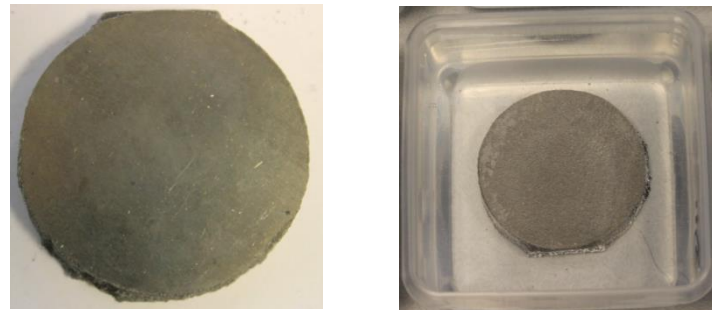


Fig. 4.6 Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide: (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.



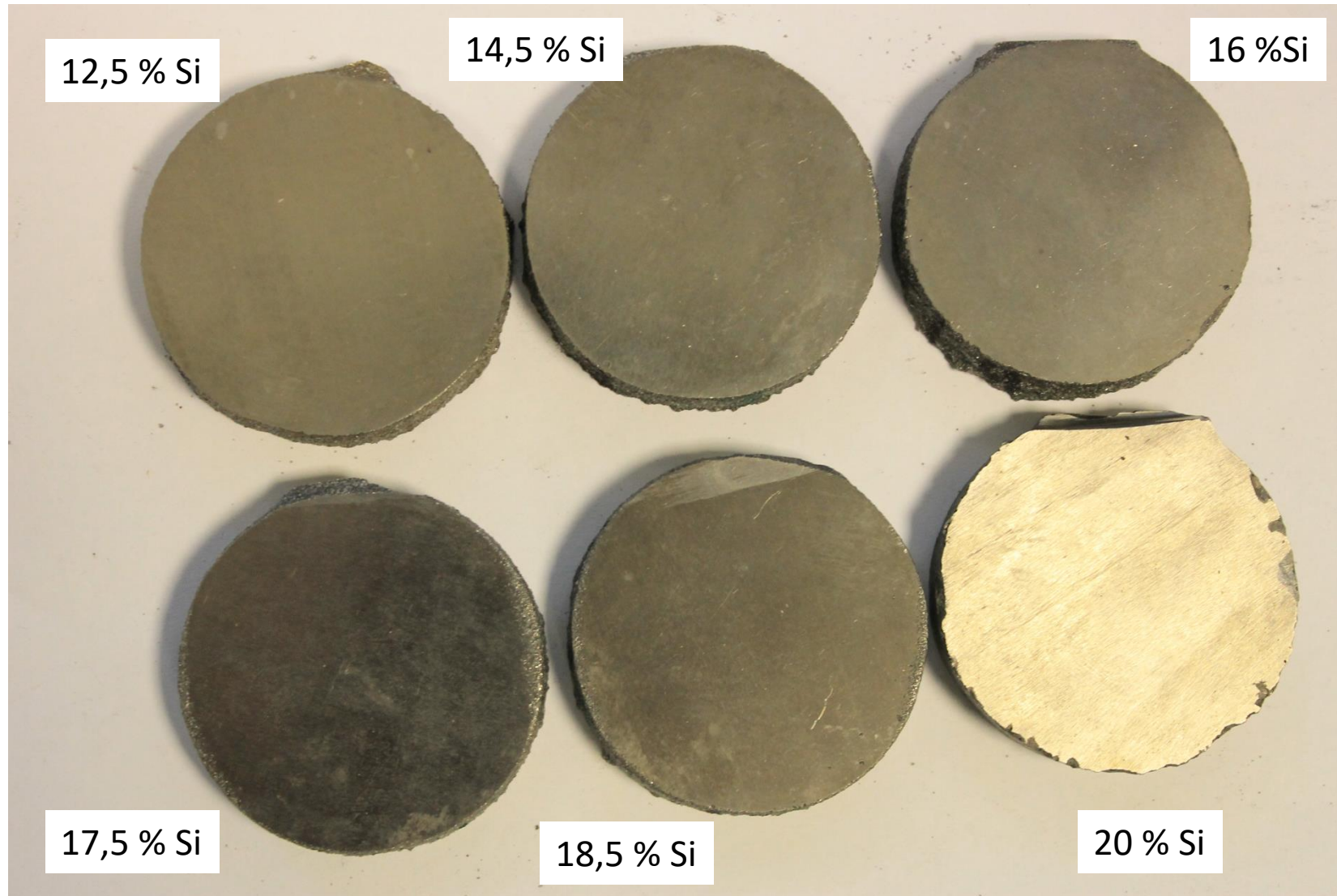
## ESSAIS D'IMMERSION A POTENTIEL LIBRE DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%

Conditions d'essais : échantillon 50 mm diamètre et 10 mm d'épaisseur avec surface rectifiée, 1 mois d'immersion



Plus l'intensité de la dissolution anodique est élevée, plus la perte de masse est grande, plus la résistance à la corrosion est faible

# SURFACES AVANT IMMERSION A POTENTIEL LIBRE DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%





# SURFACES APRES IMMERSION 1 MOIS A POTENTIEL LIBRE DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%



12,5 % Si



14,5 % Si



16 % Si



17,5 % Si

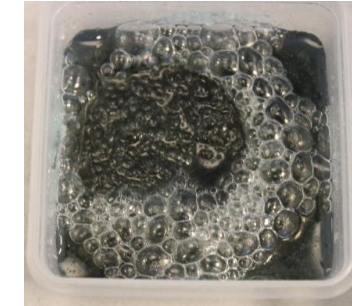


18,5 % Si

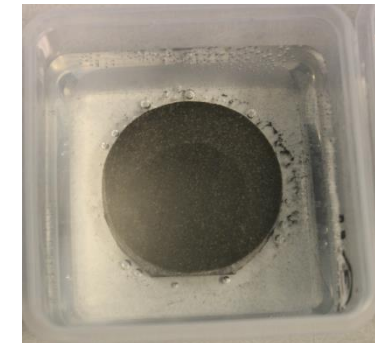


20 % Si

T0 + 7j



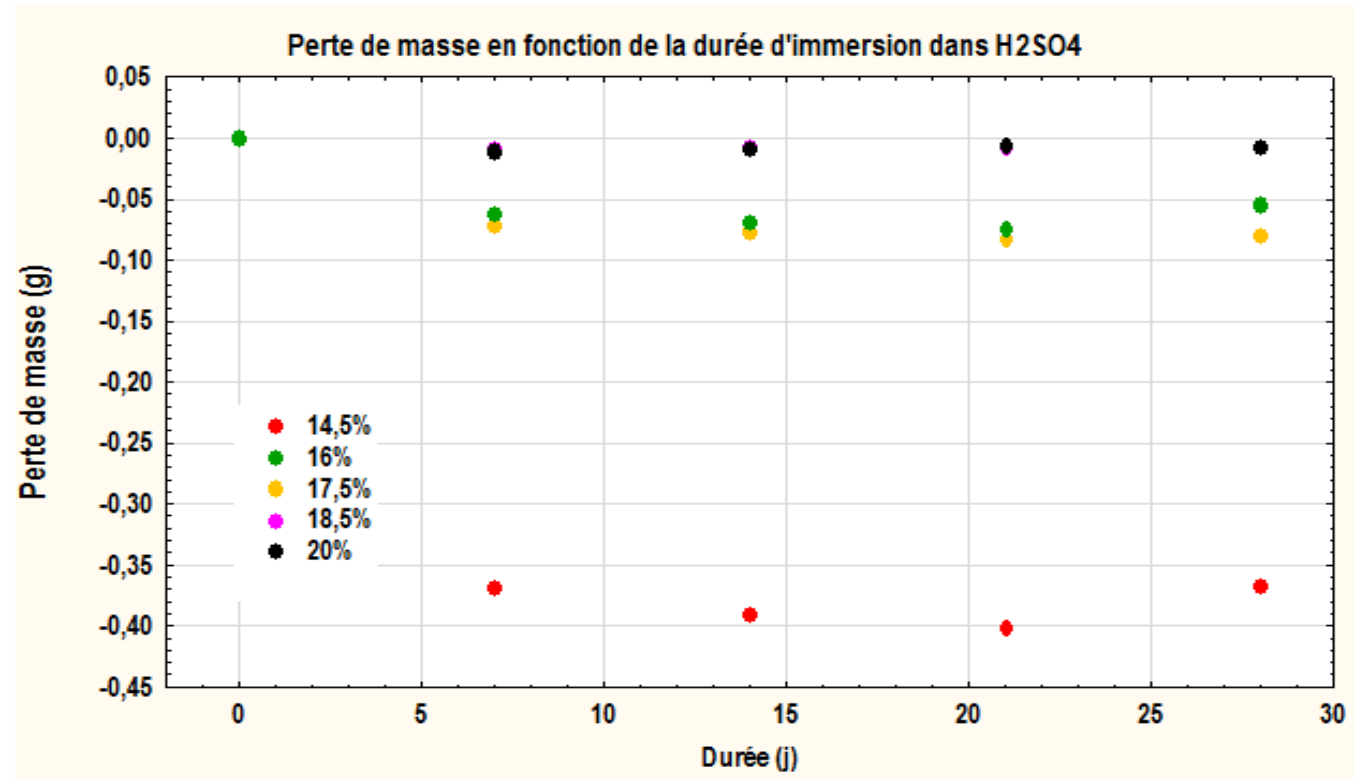
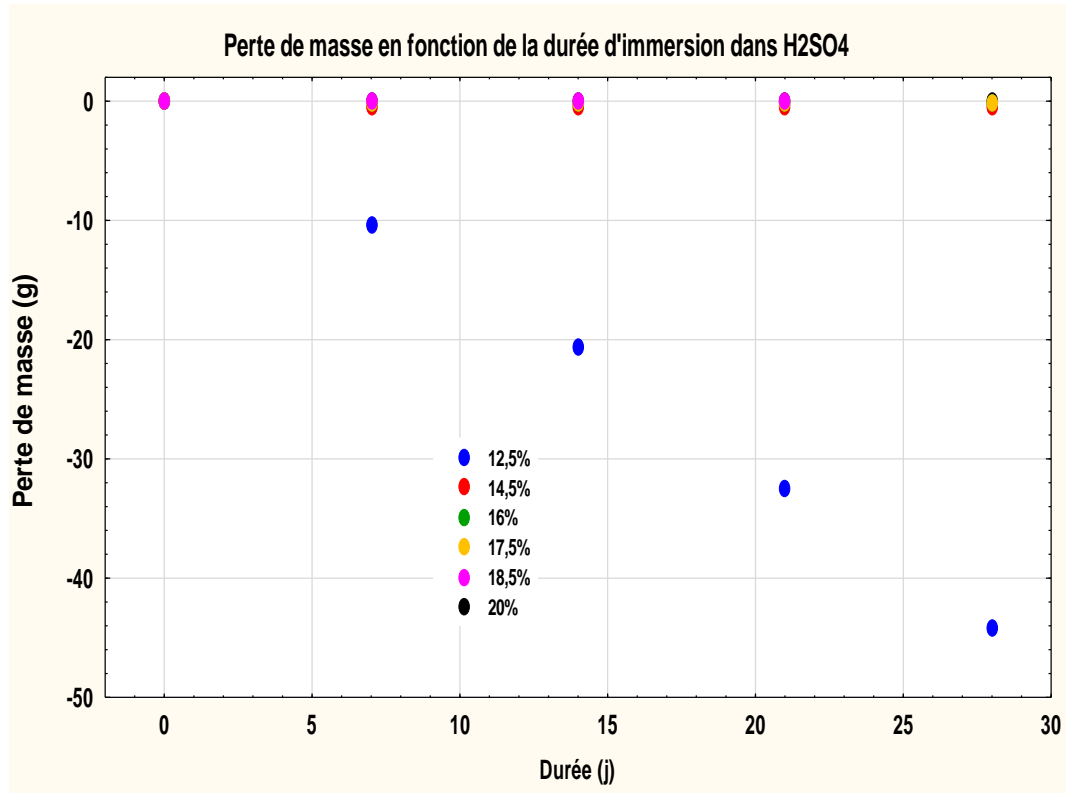
12,5 % Si



14,5 % Si

- La dégradation de la surface de l'échantillon à 12,5% Si est très prononcée
- Formation d'une gangue dans le bac de l'échantillon à 12,5% Si dès la première semaine d'immersion
- La dégradation des surfaces des échantillons diminue significativement dès 17,5% Si

# PERTES DE MASSE EN FONCTION DE LA DUREE D'IMMERSION A POTENTIEL LIBRE



- L'évolution de perte de masse de l'échantillon à 12,5% Si est très significative par rapport à celles des autres échantillons
- Les pertes de masse sont faibles dès 14,5% Si
- La résistance à la corrosion augmente significativement pour des teneurs en silicium supérieures à 14,5% Si
- La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en silicium



# ESSAIS POTENTIODYNAMIQUES DE POLARISATION DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20% (ASTM G5-87)

Conditions d'essais : échantillon diamètre 16 mm avec surface polie G600, dispositif expérimental à 3 électrodes, 1h à potentiel libre, vitesse balayage à 600 mV/h du potentiel libre jusque 1,6V/ECS

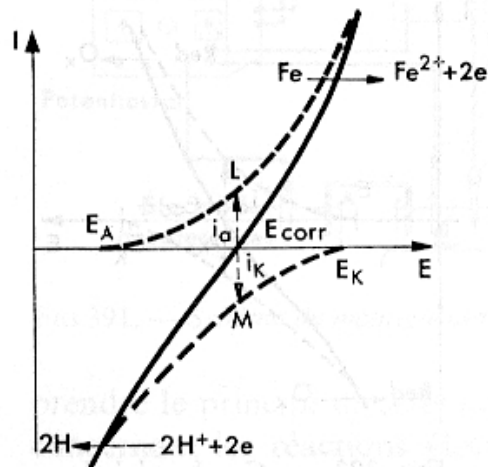
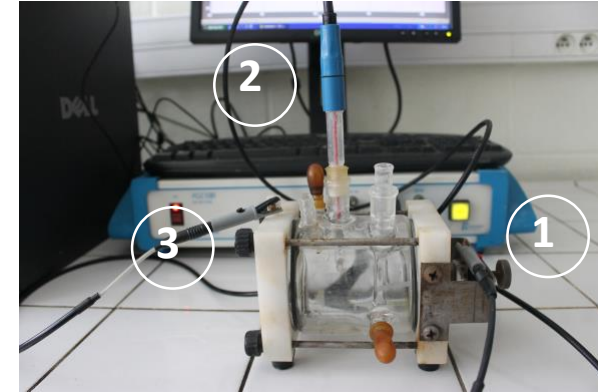
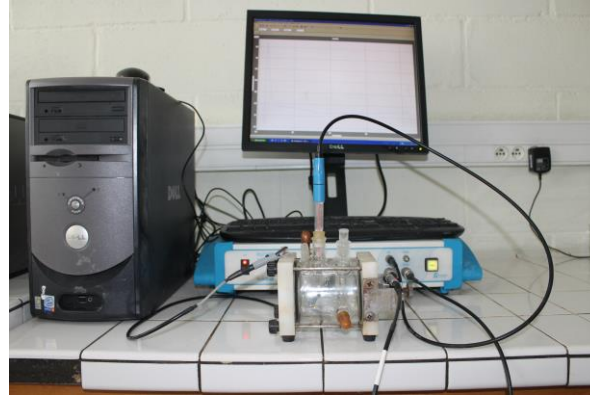
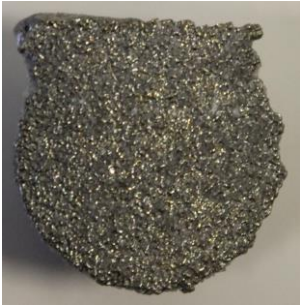


FIG. 394. — Courbe intensité-potential dans le cas du fer dans une solution aqueuse de NaCl

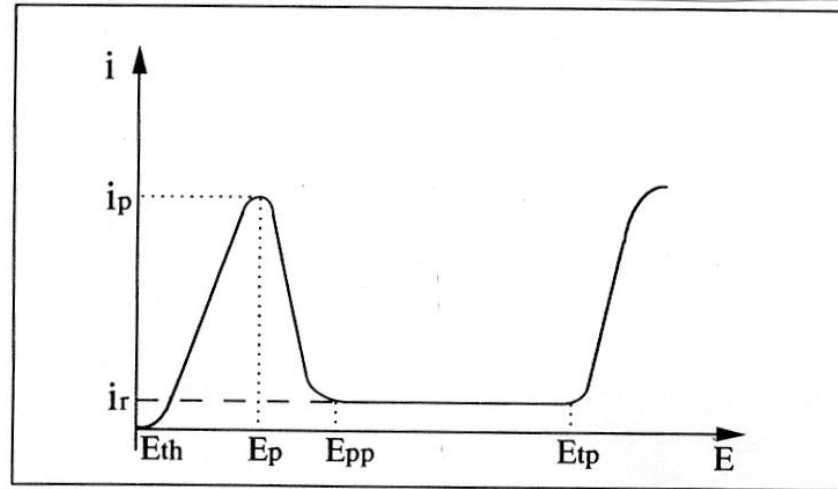
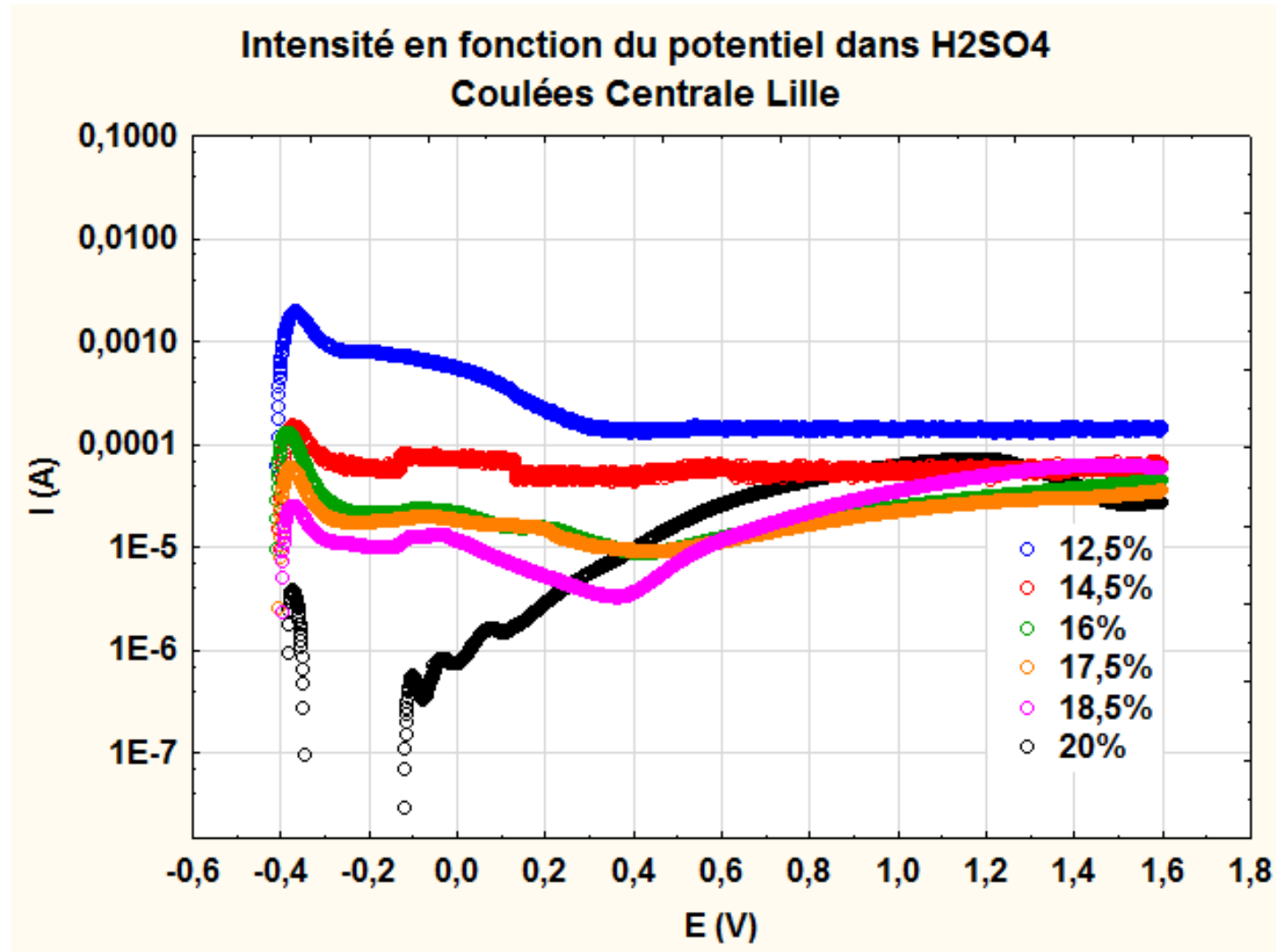


Fig. 14. — Courbe de polarisation anodique d'un matériau passivable.

**Plus l'intensité de la dissolution anodique est élevée, plus la résistance à la corrosion est faible**

# INTENSITE DE LA DISSOLUTION ANODIQUE EN FONCTION DU POTENTIEL DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%



- Au voisinage du potentiel libre, l'intensité de la dissolution anodique diminue quand la teneur en silicium augmente
- La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en silicium

# ESSAIS DE SPECTROSCOPIE D'IMPEDANCE ELECTROCHIMIQUE DANS H2SO4 20%

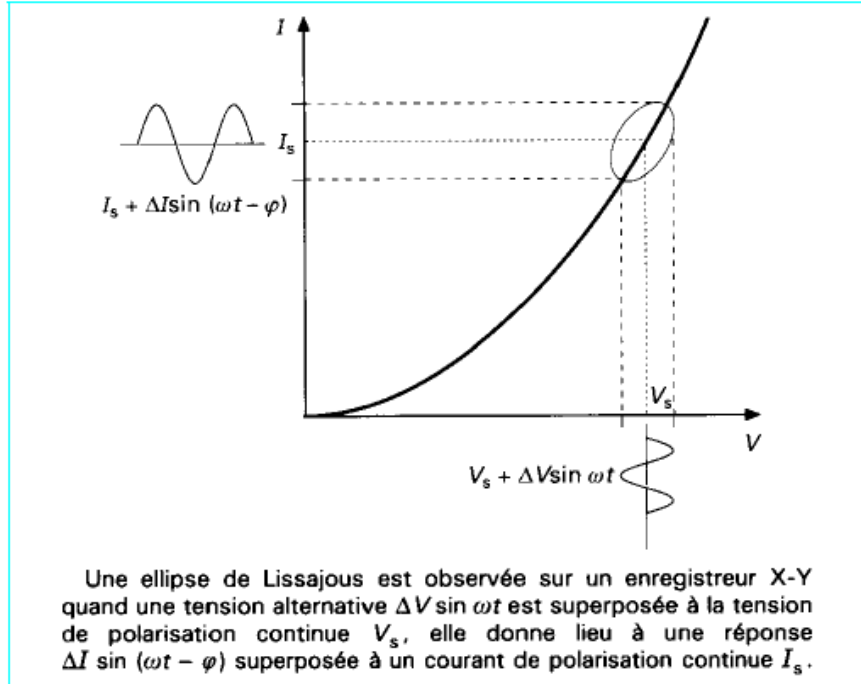


Figure 3 - Principe de l'analyse en petits signaux d'un système non linéaire

$$Z(\omega) = |Z| \exp j \varphi = \text{Re}Z + j \text{Im}Z$$

$$\text{Re}Z = |Z| \cos \varphi \text{ et } \text{Im}Z = |Z| \sin \varphi$$

$$|Z|^2 = (\text{Re}Z)^2 + (\text{Im}Z)^2 \text{ et } \varphi = \arctan \frac{\text{Im}Z}{\text{Re}Z}$$

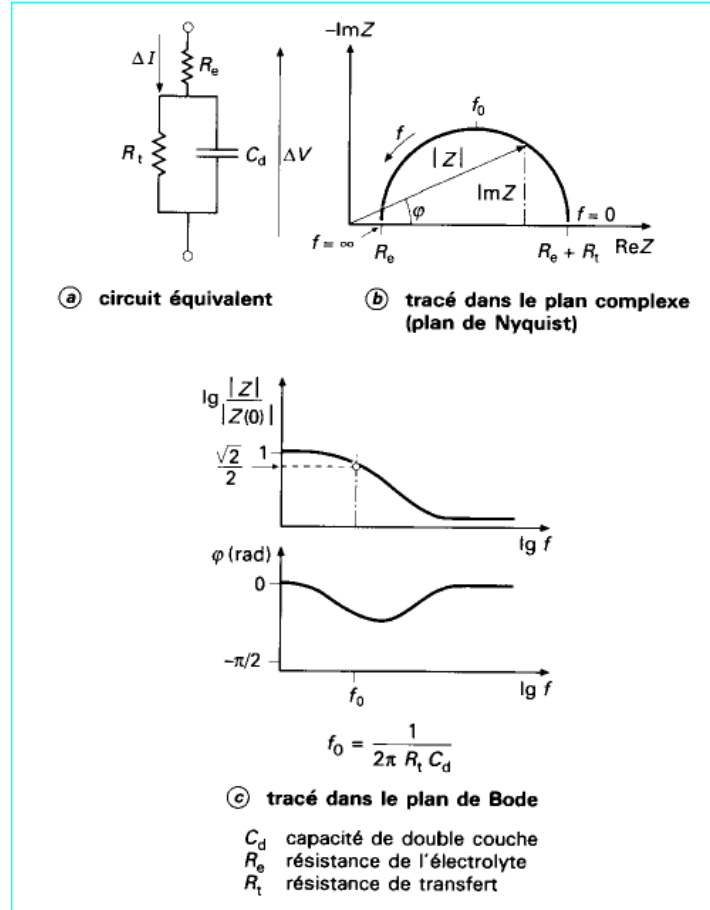


Figure 2 - Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique

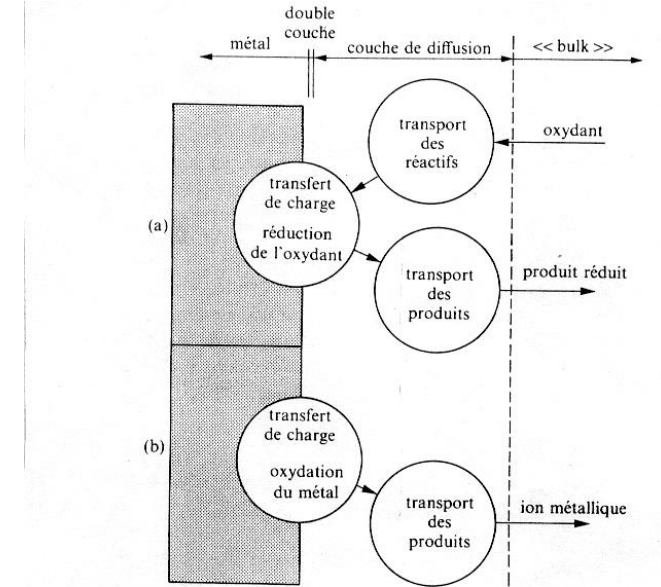


Fig. 4.6 Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide: (a) réaction partielle cathodique, (b) réaction partielle anodique.

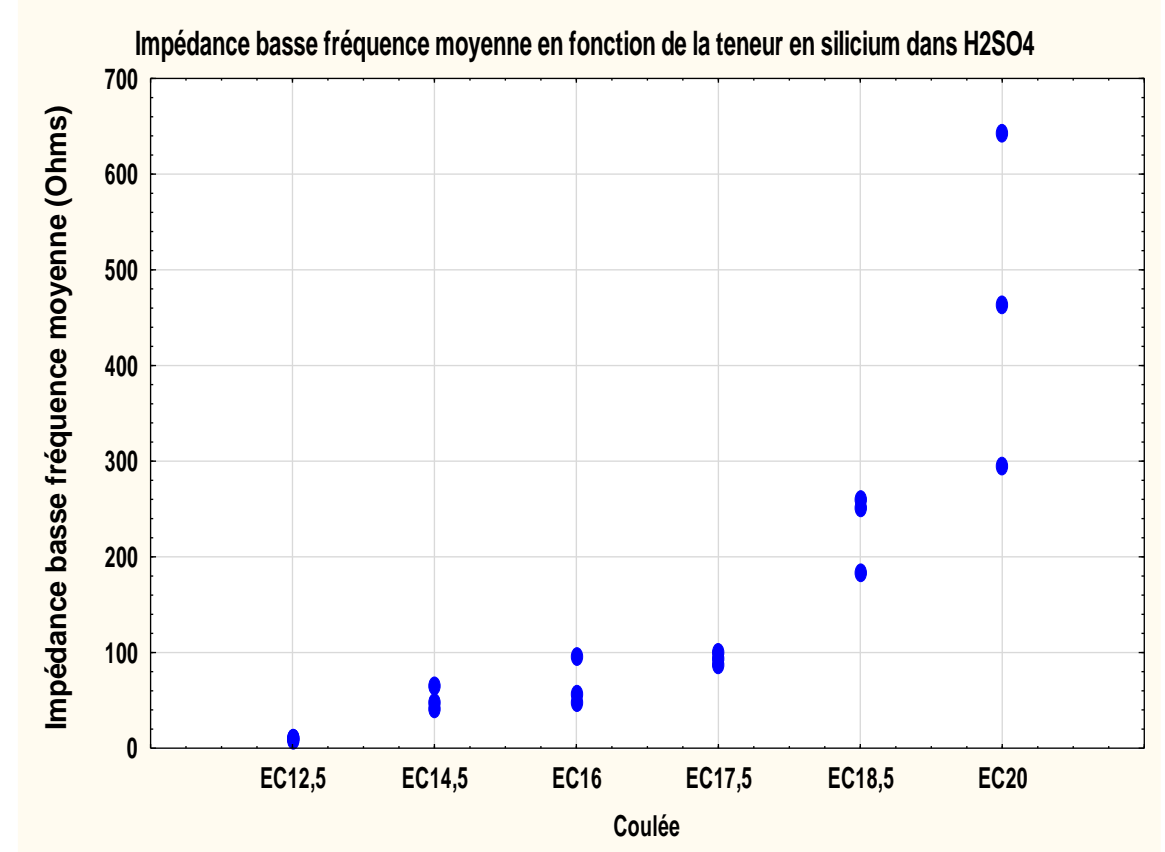
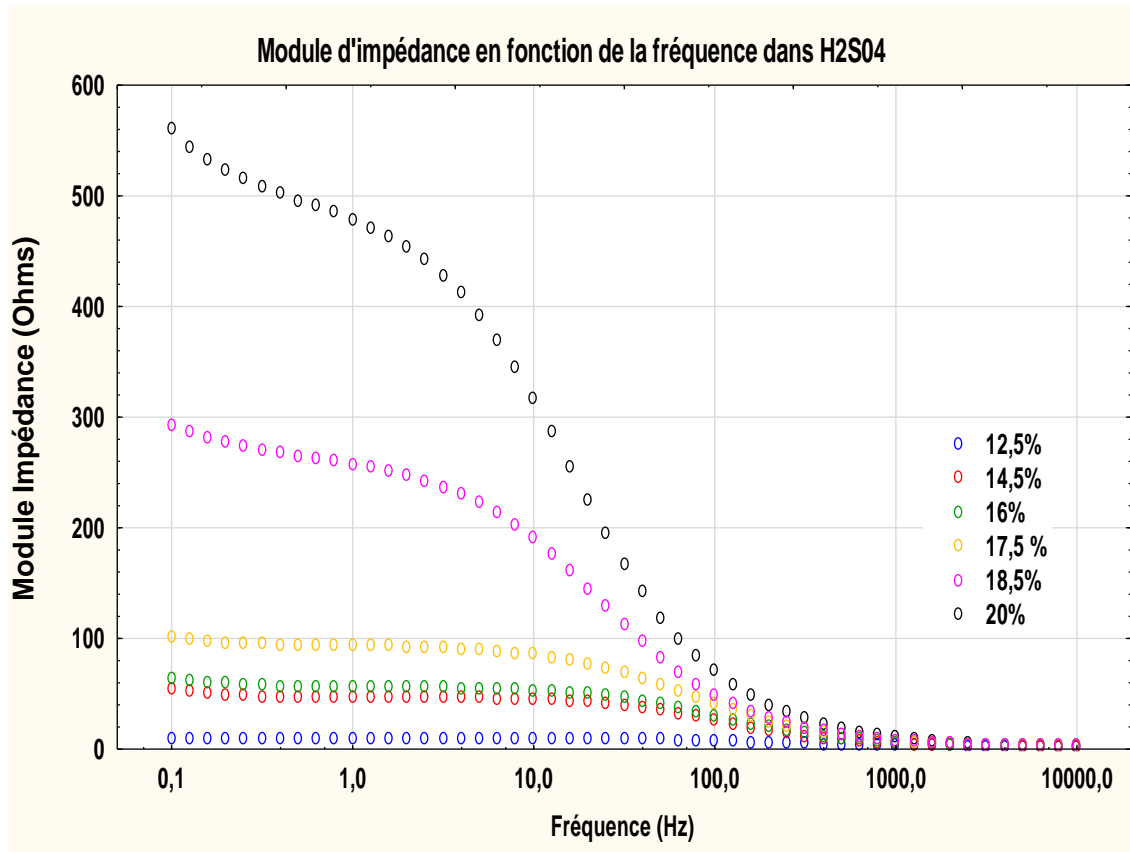
$$Z(\omega) = R_e + \frac{1}{\frac{1}{R_t} + j C_d \omega}$$

Conditions d'essais : échantillon diamètre 16mm avec surface polie G600, dispositif expérimental à 3 électrodes, 1h à potentiel libre, potentiel libre  $\pm 10$  mV, balayage de 0,1 Hz à  $10^4$  Hz, 10 cycles par fréquence

Plus l'impédance est élevée, meilleure est la résistance à la corrosion dans un milieu donné

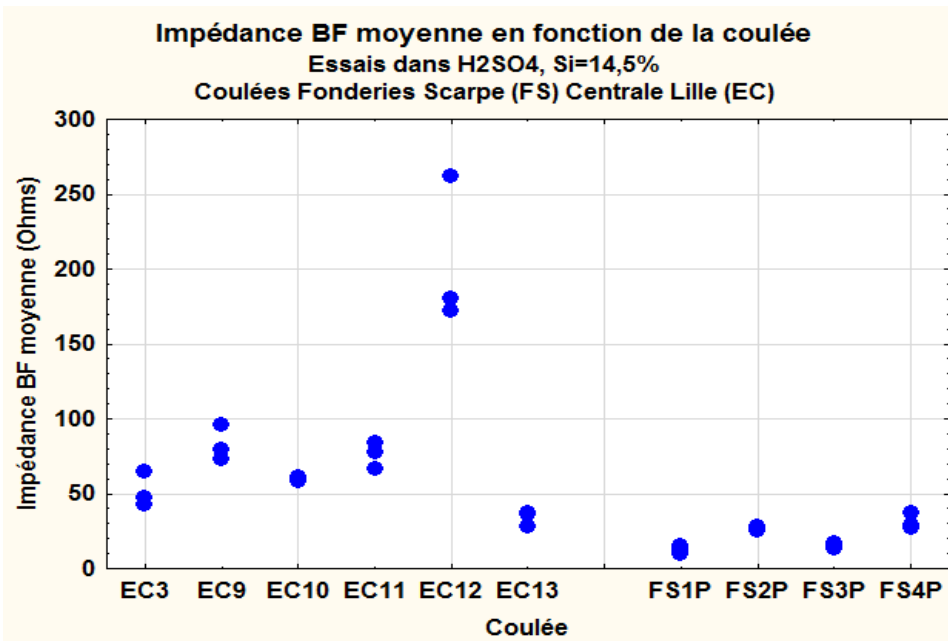
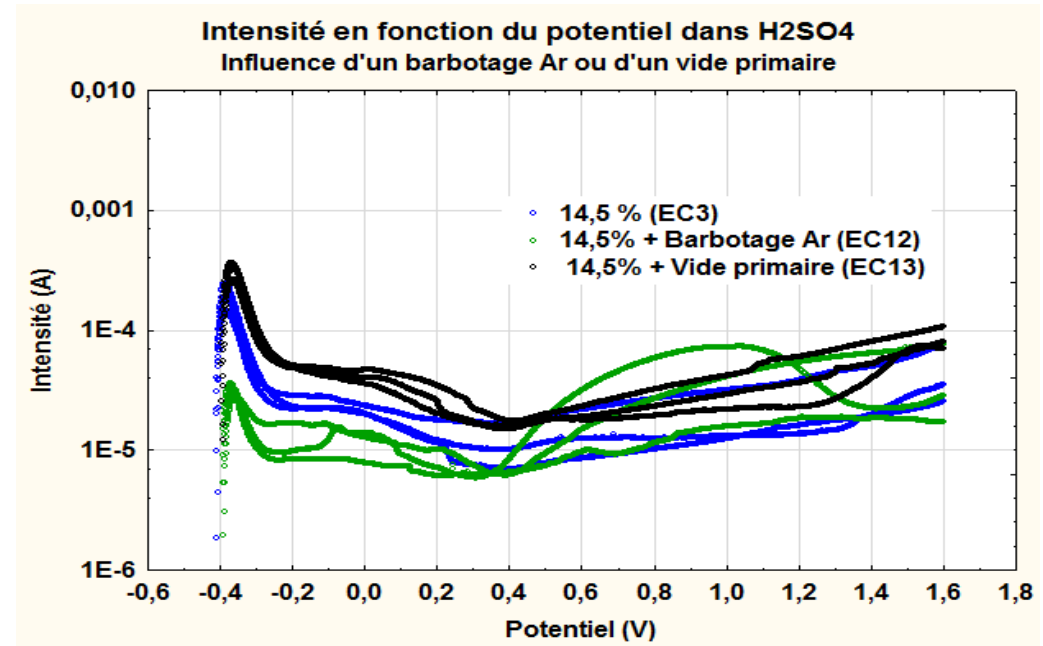
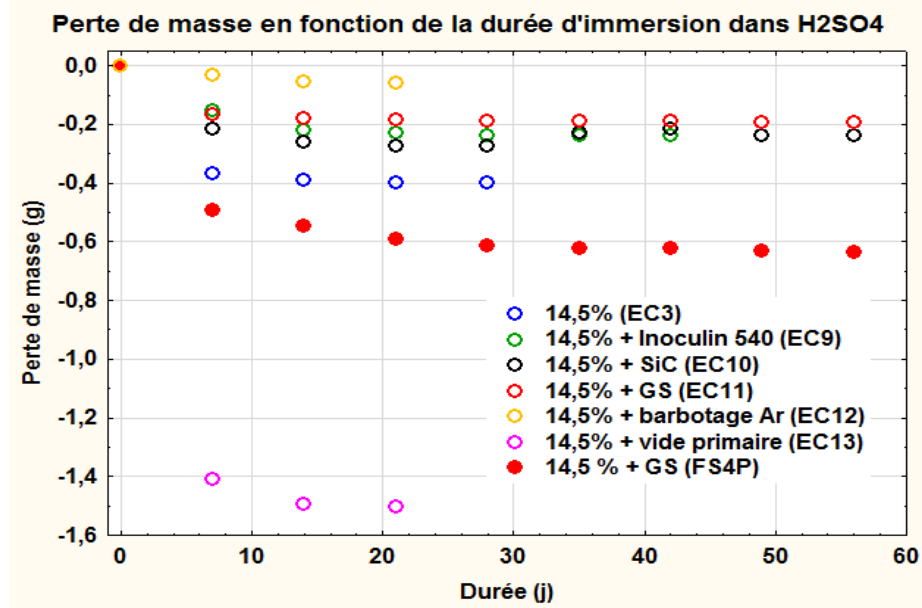


# IMPEDANCE DE LA SURFACE EN FONCTION DE LA FREQUENCE DANS H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 20%



- Au voisinage du potentiel libre, l'impédance de la surface augmente avec la teneur en silicium quelle que soit la fréquence
- La variabilité de l'impédance BF de la surface augmente pour les fortes teneurs en silicium
- La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en silicium

# FONTE A 14,5% Si : EFFET D'UN TRAITEMENT METALLURGIQUE



- Un barbotage à l'argon pendant la fusion par induction permet de réduire la perte de masse pendant l'immersion à potentiel libre, l'intensité de la dissolution anodique au voisinage du potentiel libre tout en augmentant l'impédance BF de la surface
- Un barbotage à l'argon pendant la fusion par induction induit une augmentation de la résistance à la corrosion de la fonte à 14,5% Si

## CONCLUSIONS / PERSPECTIVES

- Mise au point d'une procédure d'élaboration par fonderie de fontes à haut-silicium et bas carbone : conception de l'outillage, fabrication des moules, définition des lits de fusion, des étapes de fusion par induction/coulée à partir de calculs thermodynamiques et des contrôles
  - Caractérisation des microstructures et des duretés
  - Mise au point d'essais d'évaluation de résistance à la corrosion : cinétique de perte de masse, évolution de l'intensité de la dissolution anodique avec le potentiel, évolution de l'impédance de surface avec la fréquence
  - Transfert industriel
- 
- Formation de constituants de plus en plus durs mais fragiles quand la teneur en silicium augmente
  - La résistance à la corrosion de la fonte augmente avec la teneur en silicium
  - Un barbotage à l'argon pendant la fusion par induction de la fonte à 14,5%Si augmente sa résistance à la corrosion
  - Le transfert industriel a montré que la fonte à 14,5% Si était trop fragile par rapport à la géométrie de l'électrode coulée et que la résistance à la corrosion était inférieure à celle de la fonte coulée en laboratoire en suivant la même procédure d'élaboration
- 
- Etude des mécanismes de corrosion des différentes fontes élaborées
  - Optimisation de la géométrie de l'électrode coulée et compatible avec le process de fonderie
  - Etude de l'influence de la thermique du moule vis-à-vis de la vitesse de solidification de la fonte et des contraintes résiduelles