**III.1.** Oxydation des aciers

L'acier inoxydable, est un alliage avec une teneur élevée en chrome, dont la propriété est de ne pas être sensible à la corrosion et de ne pas se dégrader en rouille. La présence de chrome dans l'acier provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui lui confère son inoxydabilité. D'autres composants peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité, ou encore le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres qu'ambiante.

La nomination de l’acier vient du latin populaire aciarum (pointe, tranchant ), ou du latin classique (aciers). Pratiquement, la deuxième partie du processus de l'élaboration sidérurgique est l'affinage de la fonte pour en faire de l'acier . L'affinage de la fonte est l'élimination d'une partie du carbone de la fonte pour obtenir des aciers ordinaires contenant de 0.02 à 0.5% en C.

D'autres éléments comme le Si, le S, le P, etc., voient aussi leur pourcentage diminuer au cours de l'opération d'affinage.

La corrosion électrochimique (humide) est un phénomène de corrosion la plus répondue. Elle est due à une réaction d’oxydoréduction irréversible entre le métal est un agent oxydant contenu dans l’environnement. L’oxydation du métal implique la réduction de l’agent oxydant.

 *Métal + agent oxydant métal oxydé + agent réducteur* **[26**].

*Exemple :*

La corrosion du fer dans l’acide chlorhydrique est due à la réaction :

Fe (s) + 2HCl FeCI2 + H2 (g)

**Définitions**

***Oxydation*:**

C’est une perte d’électron : **Fe**  **Fe 2+ + 2e-**

***Réduction :***

C’est un grain d’électron : **Fe 2+ + 2e-**  **Fe**

***Oxydant (Ox) :***

Réactif capable de provoquer une oxydation. C’est donc une espèce (atome, ion ou molécule) capable de fixer des *eˉ*.

En corrosion humide, les deux principaux oxydants rencontrés en pratique sont:

 Les protons solvates.

 L’oxygène dissous.

D’autres oxydants peuvent aussi corroder les métaux, tels que :

 Les cations métalliques oxydants : Cu2+, Fe3+, Sn4+, etc.

Les anions oxydants : NO2- , NO3- , CrO42- , OCl-, etc.

 Les gaz dissous oxydants : O3 , Cl2 , SO3, etc.

***Réducteurs (Red) :***

Réactif capable de provoquer une réduction. C’est donc une espèce capable de céder des *eˉ.*

*Les réactions d’oxydoréduction correspondent à un transfert d’électron, ce sont des réactions électrochimiques*

**III.1.1.Fonctionnement de la pille de Daniell**
La pile de Daniell est caractérisée par une réaction d'oxydoréduction, dont l'échange d'électrons entre le **zinc**, servant d'**anode**, et le **cuivre**, servant de **cathode**, est à l'origine du courant électrique.  Dans cette pile il y a deux compartiments dont l'un contient une solution de sulfate de zinc (ZnSO4) dans laquelle est immergée une plaque de zinc métallique.  L'autre compartiment de la pile contient une solution de sulfate de cuivre (CuSO4) dans laquelle baigne une plaque métallique de cuivre.
Le transport des ions d'un compartiment à l'autre est réaliser par un **pont électrolytique,**qui rend les ions très solubles dans l'eau, pour compléter le conductivité ionique en fermant le circuit et éviter l'accumulation de charges à chacune des électrodes.  La conductivité ionique peut aussi être assurée par l'utilisation d'un verre poreux ou d'un vase en céramique permettant l'échange d'ions entre les deux solutions sans que celles-ci ne se mélangent **[27**].

**Exemple :**Quelle(s) différence(s) y a-t-il entre une pile électrochimique et une cellule électrolytique?

**Réponse:**

Dans une pile on utilise une réaction spontanée pour produire du courant électrique. Dans une cellule électrolytique, on utilise l'électricité pour provoquer une réaction qui sans cela n'aurait pas lieu spontanément.

**III.1.2.Réaction d'oxydo-réduction**Dans une pile de Daniell, le déplacement des électrons produit un courant électrique circulent de l'**anode,** qui est l'électrode de signe **négatif,** vers la **cathode,** représentant l'électrode **positive**.  Voir la Figure 1, le zinc métallique, servant d'anode, cède deux électrons pour être oxydé sous la forme de Zn chargé 2+.Ce zinc sous forme ionique passe alors en solution.



Figure III-1.Schéma de fonctionnement de la pile de Daniell **[28**].

C’est la demi-réaction d'**oxydation**: Les électrons libérés par le zinc sont ensuite captés par la plaque de cuivre qui permet la réduction des ions de Cu chargé 2+ en solution sous forme de cuivre métallique.
Cette réaction représente la demi-réaction de **réduction**:

Lorsque l'on combine les deux demi-réactions, on obtient la réaction globale d'oxydo-réduction qui se produit durant le fonctionnement de la pile.
Réaction **globale** d'**oxydo-réduction**:

# III.1.3. L’oxydation à haute température :

Lorsque les matériaux sont soumis à des températures élevées (supérieures à 500°C),

Ils sont détériorés par l’environnement gazeux extérieur. Ils sont exposés à des atmosphères plus ou moins complexes composées des gaz contenus dans l’air : N2, O2, CO2 et H2O, mais

Également des gaz tels que S2, SO2, … résidus de combustion des carburants (moteurs,

Réacteurs) ou résidus de sels fondus tel que NaCl (incinérateurs) qui entraînent leur

Dégradation : c’est la “*corrosion sèche*“ ou la “*hot corrosion*“ dans le cadre des incinérateurs de déchets ménagers.

L’objet des études présentées dans ce travail, est focalisé sur les effets de l’oxygène,

de la vapeur d’eau et du soufre gazeux sous différentes formes sur des dépôts d’alumine

de titane réalisés par un traitement de cémentation en caisse sur différents substrats

métalliques. L’intérêt sera porté plus particulièrement sur des produits de

Corrosion formés et sur les mécanismes d’oxydation et de dégradation à haute température de ces systèmes complexes.

**III.1.4.Force électromotrice**La force électromotrice (**FEM**) de la pile, exprimée en volt, est obtenue par la différence de potentiel entre le potentiel standard de la cathode et celui de l'anode.  Dans le cas de la pile de Daniell, la FEM est calculée par la différence de potentiel entre l'électrode de Zn et de Cu, ce qui correspond à 1.1 volt à 25°C.
**Symbole de la pile**
Chaque pile est schématisée en plaçant l'anode à gauche et la cathode à droite selon la convention suivante, l'anode et la cathode sont séparée par le pont électrolytique représenté par deux barres verticales ( || ).
Dans chaque compartiment, anodique et cathodique, les espèces chimique sont placées dans l'ordre suivant: métal, solide, gazeux, liquide ou aqueux.  Chaque phase différente de matériaux est séparée par une barre verticale ( | ) et chaque composantes d'une même phase sont séparées par une virgule (,).  Lorsque l'électrode n'est pas métallique, on utilise le platine (Pt) comme métal pour catalyser la réaction à la demi-pile puisqu'il est inerte chimiquement.

**III.2.** La vitesse d’oxydation :

a vitesse d’oxydation et la variation de masse en fonction du temps doivent

aussi être pris en compte :

 **III.3.** Mode d’élaboration de l‘acier

Pour passer de la fonte vers l’acier ; on procède par deux phases :

 1) phase d’oxydation (élimination de C, Si, Mn, P)

 2) phase de réduction et de désulfuration

La teneur en carbone de l'acier est donc nettement inférieure à celle de la fonte.

L'élimination de ce carbone ainsi que d'une partie des impuretés se fait tout

simplement par oxydation en utilisant de l'oxygène de l'air ou pur, cela dépend

des procédés mais la tendance est à l'oxygène pur. Au point de vue des éléments,

il vient que :

- le carbone brûle avec l'oxygène et s'élimine facilement à l'état gazeux sous forme CO et CO2,

- le silicium brûle avec l'oxygène et se transforme en SiO2 qui se retrouve dans les scories (laitier), combiné aux oxydes basiques (MnSiO3, CaSiO3, FeSiO3, etc.),

- le manganèse brûle et s'oxyde donc en MnO, oxyde basique qui peut se combiner avec SiO2 et se retrouver aussi dans les scories,

- le phosphore s'élimine plus difficilement par l'oxygène, le P2O5 formé n'est pas stable en présence de C, il faut introduire de la chaux (CaO) pour qu'elle se combine au P2O5 formé et ainsi passer dans les scories,

- le soufre ne s'élimine pas par l'oxygène car la température est trop élevée (en fait,

il est combiné au Fe ou au Mn), il faut de nouveau utiliser de la chaux (formation de CaS).

Avant 1858, on procédait par « puddlage » qui est le processus de martelage de loupes de fer à l’état pâteux, dans un four à réverbère, à partir de l’affinage à la flamme de fontes. C’était avant l’invention du Convertisseur.

En général l’acier peut être obtenu par deux manières :

 **a)** A partir de la fonte de 1ère fusion élaborer en haut fourneau, il y a donc des ***aciéries à l’oxygène.***

 **b)** A partir des déchets d’acier récupérer (Ferrailles).il ya les ***aciéries******électriques.***

On procède de la manière suivante :

***Eliminer les éléments indésirables de la fonte afin d’obtenir l’acier à l’état liquide***

La conversion de la fonte en acier s’effectue dans une cornue géante, ***le convertisseur***. **III.4.** Les aciers moins dégradables :

A l'heure actuelle, trois matériaux sont principalement importants, à savoir : l'acier (galvanisé), les polymères et les alliages à bases d'aluminium. Cependant, l'utilisation de l'acier reste très largement prédominante dans les système de fabrication.
 Les raisons principales de l'utilisation de l'acier dans la fabrication sont le faible coût de production, ainsi que les propriétés de résistance supérieures à celles des autres matériaux donc ils sont moins dégradables .

Les aciers au carbone sont des aciers dont le principal composant d'alliage est le carbone, les autres éléments d'alliages étant en quantité très faible. Plus la teneur en carbone n’est élevée, plus la résistance de l'acier est augmentée par traitement thermique, au détriment de sa ductilité.



Figure III-2.**:** Diagramme Fer-Carbone **[26**].

La fonte liquide est versée dans le convertisseur, sur une charge de chaux et de ferrailles. Pour une bonne résistance à la dégradation l’oxygène insufflé, doit brûler presque totalement les éléments indésirables (carbone, silicium, phosphore, ...)si non les propriété attendu seront inacceptables. Les oxydes ainsi formés sont fixés par la chaux et forment un laitier qui est évacué pour être valorisé. Reste le fer presque pur. Cette combustion provoque une élévation de la température du bain qui passe de 1250°C (fonte liquide) à plus de 1600°C (acier liquide).

***Ajuster la composition chimique de l’acier pour lui donner sa pureté optimale***

L’outil de ces ultimes opérations : le four de métallurgie secondaire.

Les réactions chimiques ont lieu sous vide ou sous atmosphère contrôlée, pour tout ou partie des opérations :

addition des éléments d’alliage; divers traitements visant à améliorer la pureté et la qualité du métal (dégazage, homogénéisation, etc.)

 **III.4.1.** **Dégradation des alliages** Un alliage est la combinaison d'un élément métallique avec un ou plusieurs autres [éléments chimiques](https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89l%C3%A9ment_chimique) par fusion. Un [métal](https://fr.wikipedia.org/wiki/M%C3%A9tal) pur a des caractéristiques mécaniques qui sont la plupart du temps relativement faibles c’est pourquoi leur résistance et généralement difficile a déterminé c’est un calcul intégrale de quelque élément. D’ici on peut comprendre que leur dégradation va apparaitre entre les éléments de caractéristique différentes même si le fait d'ajouter d'autres éléments permet de « durcir » le métal en augmentant ses caractéristiques mécaniques. Outre les renforcements mécaniques engendrés par déformation, tel que l'[écrouissage](https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89crouissage), il existe des durcissements chimiques par addition d'éléments en [solution solide](https://fr.wikipedia.org/wiki/Solution_solide) ou par précipitation de phases secondaires durcissantes telles que les [carbures](https://fr.wikipedia.org/wiki/Carbure). Ces ajouts permettent également de modifier les caractéristiques chimiques, telle que la résistance à la [corrosion](https://fr.wikipedia.org/wiki/Corrosion), ou d'améliorer d'autres caractéristiques, par exemple la [coulabilité](https://fr.wikipedia.org/wiki/Coulabilit%C3%A9).

Dans un alliage, l'élément métallique majoritaire, c'est-à-dire constituant la plus importante partie du mélange, est appelé « métal de base » ou « base ». Les éléments ajoutés volontairement sont appelés « éléments d'alliage » ou « éléments d'addition » et les éléments non désirés sont appelés « impuretés ». Les éléments d'alliage sont le plus souvent des métaux, mais peuvent également être d'autres éléments chimiques tels que le [carbone](https://fr.wikipedia.org/wiki/Carbone) dans l'[acier](https://fr.wikipedia.org/wiki/Acier) ou la [fonte](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fonte_%28m%C3%A9tallurgie%29), le [silicium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Silicium) dans l'[aluminium](https://fr.wikipedia.org/wiki/Aluminium), etc.

## III.4.2. Caractérisation des alliages :

En général, la résistance à la corrosion d'un alliage peut être considérablement supérieure à celles de ses constituants pris séparément puisque les propriétés des alliages sont très différentes de celles de leurs éléments constitutifs.C'est pourquoi on utilise plus fréquemment les métaux alliés que les métaux purs. Cependant, les **propriétés d'un alliage** n'évoluent pas de façon linéaire avec celles des constituants qui le composent. Il est donc difficile de prévoir les caractéristiques d'un alliage à partir des propriétés de ses composants. Ainsi, on détermine expérimentalement les propriétés d'un alliage donné. En général, les alliages ont une température de fusion inférieure à celle de leurs constituants.

Il existe plusieurs familles d’alliages, les plus connues sont les alliages titane-nickel (Ti-Ni) et les alliages cuivreux (Cu-Zn-Al, Cu-Al-Ni, Cu-Al-Be), car ils possèdent de bonnes propriétés thermomécaniques tout en ayant des prix industriellement compétitifs. À l’opposé, les alliages d’or (Au-Cd, Cu-Au-Zn) et d’argent (Ag-Cd) sont coûteux et n’ont donc que des intérêts scientifiques puisqu’ils ne sont pas commercialisables. Finalement, ils existent des alliages de Fer (Fe-Mn-Cr-Ni-Si, Fe-Cr-Ni-Co-Mn-Si) peu coûteux, mais possédantes des propriétés thermomécaniques plutôt limitées. De plus, même avec l’ajout de chrome, ces alliages ne supportent pas bien les milieux corrosifs.

**III.4.3**. **dégradation des aciers austénitiques**
Il existe au-dessus d'un certain pourcentage de manganèse, de nickel ou d'autres éléments un certain **γ**-état, il est aussi stable à partir de la température ambiante jusqu'à la température de fusion. De tels alliages de fer hautement alliés sont appelés des aciers austénitiques. Contrairement aux autres alliages de fer, les aciers austénitiques (et ferritiques) n'ont pas de transformations lors du chauffage et du refroidissement **[1]**. Par conséquent, aucun traitement thermique n'est utilisé pour durcir les aciers austénitiques.
Donc la structure d'austénite est obtenue avec une teneur élevée en élément d'alliage dans l'acier, la région d'étalement γ-phase (Ni, Mn, etc.), dans ce cas appelé acier austénitique ou acier de la classe austénitique **[2]**.
Pour les aciers austénitiques, le chrome fournit une résistance à l'oxydation et à la corrosion, le nickel stabilise la structure austénitique et augmente la résistance à haute température, la ductilité et l'aptitude au traitement, y compris - à des hautes et basses températures, ce qui explique la large utilisation des aciers austénitiques comme matériaux des structures dans différentes conditions (milieu corrosif, hautes températures, etc.).

**III.4.4**.Dégradation des revêtements par les hautes températures :

La dégradation des matériaux à haute température est provoquée par leurs interactions avec le milieu environnant. Trois principaux types de dégradation peuvent être observés à hauts température : La corrosion de type I, celle de type II, ainsi que le type III par oxydation. Les deux premiers se produisent à des températures inférieures à 950°C alors que l’oxydation devient prédominante au dessus de cette température. La corrosion de type II se produit aux températures intermédiaires (entre 600°C et 800°C avec un maximum à 700°C).

Elle correspond à des phénomènes de sulfuration. Aux températures comprises entre 800°C et 950°C, le type de corrosion qui prédomine est le type I.

Elle correspond à la dissolution de l’oxyde protecteur par des sels fondus et/ou oxydes (fluxage) et peut conduire à une corrosion à « catastrophique» d’autres formes de dégradation des barrières thermique peuvent également intervenir, comme celles induites par la formation de « dépôts de sels fondus » de type CMAS (calcium, magnésium, aluminium, silicates) à température supérieurs à 1150-1200°C , la dégradation par impact d’objets à hauts vitesse ou encore les phénomènes d’érosion.