

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou  
Faculté des sciences- département de chimie



Filière : chimie

Thème :

Elaboration, caractérisation physico-chimique et électrochimique des alliages  
Zr-Sn-Fe

Mémoire soutenu pour l'obtention d'un master en chimie.

Spécialité : chimie- physique.

Nom de l'étudiant : OUHOCINE Karim.

Soutenu le : 14/07/2022

Devant le jury composé de :

Mme MELLIL Baya	Professeur	UMMTO	Présidente
Mr ZAID Bachir	docteur	Dir.de Recherche (CRND)	Promoteur
Mr KADRI Abdelaziz.	Professeur	UMMTO	Co-promoteur
Mr BOUDINAR Salem	MCA	UMMTO	Examineur

Année universitaire : 2021/2022



## ***Remerciements***

Avant tous je remercie le Dieu tout puissant pour m'avoir donné la force et le courage afin d'achever ce modeste travail.

Toutes mes infinies gratitudee à toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin au bon déroulement de mon stage au sein de Département Métallurgique, au Centre de Recherche Nucléaire de Draria (CRND).

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon encadreur de mémoire Docteur ZAID Bachir Directeur de Recherche des Chercheurs, Département Métallurgie, qui m'a donné beaucoup de conseils et de bonnes critiques sur mon travail, grâce à ses remarques mon travail est plus complet.

Un grand merci à notre Co-encadreur, Mr KADRI Abdelaziz, professeur à l'université MOULOUD MAMMERI de Tizi-Ouzou, pour sa cofinance, ses orientations, ses motivations, sa présence, et son écoute tout au long de ce travail de recherche. Je tiens également à remercier les membres de jury Madame MELLIL Baya et Monsieur BOUDINAR Salem.

Je tiens à remercier tous ceux qui m'ont aidé pendant mon stage. Je voudrais en particulier remercier :

- Mr SAIDI Djafer, Chef de Département Métallurgie, (CRND).
- Mr SADOUKI Mohammed, Mr BOUMRIDJA.

## *Dévouement :*

Je dédie ce travail à :

Qui m'a élevé et illuminé mes chemins et m'a aidé avec des supplications aux personnes les plus précieuses de cette existence ma chère mère bien-aimée.

A celui qui a travaillé dur et dur pour moi et m'a appris le sens de la lutte et m'a amené à ce sur quoi mon cher et honorable père que DIEU le perpétue sur ma tête et prolonge sa vie.

A l'âme de ma chère sœur TOUNSSIA à qui je demande à DIEU de bénir son âme de sa miséricorde, et d'habiter ses vastes jardins.

A ma famille OUHOCINE mes sœurs ANISSA et HAKIMA, et mes chers frères que Dieu les protège et a tous mes chers amis.

Et à tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.

## Résumé :

Dans ce sujet, on se propose d'élaborer les alliages à base de zirconium moyennant d'un four à arc.

Dans une première étape, des alliages Zr-Sn-Fe avec différents ajouts des éléments Fe et Sn seront élaborés, puis traités thermiquement et trempés dans l'azote liquide.

On essaiera dans deuxième étape de caractériser les alliages ainsi obtenus par la technique physicochimique (MO). Et pour terminer, on réalisera une étude comparative du comportement électrochimique de ces alliages en milieu NaCl 3.5%.

## Abstract :

In this subject, it is proposed to develop alloys based on zirconium by means of an arc furnace.

In a first step, Zr-Sn-Fe alloys with different additions of Fe and Sn elements will be developed, then heat treated and quenched in liquid nitrogen.

We will try in the second step to characterize the alloys thus obtained by physicochemical technique (MO). And finally, a comparative study of the electrochemical behavior of these alloys in 3.5% NaCl medium will be carried out.

Mot//: Elaboration, caractérisation physico-chimie et électrochimique des alliages Zr-Sn-Fe.

# SOMMAIRE

## Introduction Générale

### Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction	01
I-1- Métallurgie du zirconium	02
I-1-1 : Zirconium pur	02
I-1-2 : Oxyde de zirconium ZrO <sub>2</sub>	02
I-1-3 : Domaine de stabilité de zirconium	03
I-2- Les alliages à base de zirconium	03
I-2-1 : Alliages binaires	03
I-2-1-1 : Diagramme des phases	04
I-2-2 : Alliages ternaires	05
I-3- Rôle des éléments d'addition sur le zirconium	06
I-3-1 : Rôle de l'étain	06
I-3-2 : Rôle de fer	07
I-4- La passivation	07
I-4-1 : Film passifs	07
I-5- La protection anodique	08
I-6- La corrosion	08
I-6-1 : La corrosion uniforme	09
I-6-2 : La corrosion localisée	09
I-6-2-1 : Corrosion par piquûre	09
I-6-2-2 : Corrosion intergranulaire	09
I-6-2-3 : Corrosion par crevasse	09
I-6-2-4 : Corrosion galvanique	10
I-6-2-5 : Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion	10
I-7- Dégradation mécanique des matériaux	10
I-7-1 : Usure	10
I-7-2 : Fatigue	11

I-7-3 : Rupture	11
I-7-4 : Fragilité	11
I-7-5 : Ductilité	11
I-7-6 : fluage	12
I-8- Cycle de vie des matériaux	12
Chapitre II : Matériaux et méthodes expérimentales	
Introduction	13
II-1- Elaboration de : Fe-Sn-Fe	13
II-1.1 Four à arc	13
II-2-Elaboration de l'acier	14
II-2.1-Amorçage	14
II-2.2- Fusion	14
II-2.2.1-Fusion congruente	14
II-2.2.2-Fusion non-congruente	14
II-3-Affinage	15
II-4-Préparation d'électrode de travail	15
II-4.1-L'élaboration de lingot	15
II-4.2-Traitement thermique	15
II-4.2.1-Trempe	15
II-4.2.2-Revenu	16
II-4.3-Découpage	16
II-4.4 Enrobage	17
II-5- Outils de Mesures électrochimiques	17
II-5.1-Dispositif de mesures électrochimiques	17
II-5.2-Potentiel à circuit ouvert (PCO)	18
II-5.3-Courbe de polarisation potentiodynamique et cyclique	18
II-6-Etude microstructurale	19
II-6.1-Microscope optique	19
II-6.2-Microduromètre	19

Chapitre III : Résultats et discussion	
III-1-Etude métallographique des échantillons avec le microscope optique	22
III-1.1-Observations après trempe	22
III-1.2-Observations après trempe dans l'azote + Revenu	25
III-2- Testes de microdureté	26
III-2.1- Echantillons de l'état trempé	27
III-2.2-Echantillons de l'état trempé + revenu	28
III-3-Comportement électrochimique des alliages Zr-Sn-Fe	30
III-3.1- Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP)	33
III-3.2- Courbe de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl 3.5 %	31
Conclusion	35
Conclusion générale	36
Références bibliographies	



**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**

## INTRODUCTION GENERALE

Le zirconium et les alliages de zirconium représentent une importante catégorie de matériaux due à la haute valeur technologique, mais ces alliages sont sensibles à la corrosion, et la corrosion par piqûre en contact d'un environnement agressif (Cl<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>).

Pour la protection des alliages de zirconium en milieu NaCl à 3.5%, avec l'ajout de l'étain et de fer pour améliorer la résistance des alliages de zirconium on utilise des techniques de recherche et de développement, comme la technique de microscope optique.

Afin de mettre en évidence l'effet du masse en pourcentage du l'étain et de fer, en 06 séries à base de zirconium (Zr-1.5%Sn-0.1%Fe ; Zr-1.5%Sn-0.25%Fe ; Zr-1.5%Sn-0.5%Fe ; Zr-1.7%Sn-0.1%Fe ; Zr-1.7%Sn-0.25%Fe ; Zr-1.7%Sn-0.5%Fe.) avec l'échantillon Zy-4.

Pour faire ces études, en se basant sur la méthode électrochimique suivante (OM), et une méthode physique de la microdureté.

La manuscrit s'articule sur trois chapitres dont :

Le chapitre I donne un état des connaissances assez exhaustif autour des différents points de ce travail (les alliages, les rôles des éléments ajoutés, la corrosion, la passivation....).

Le chapitre II décrit les méthodes et techniques d'études expérimentales utilisées dans le cadre de ce mémoire.

Le chapitre III regroupe les résultats expérimentaux ainsi que les micrographies des échantillons étudiés en milieu NaCl à 3.5%.

En fin, une conclusion générale reviendra sur les différents acquis du travail avec une confrontation entre les résultats expérimentaux.

## Introduction

Les paragraphes suivants donnent tout d'abord un aperçu sur le zirconium et ses alliages notamment Zr- Sn-Fe en mettant en exergue l'influence de ces éléments d'addition sur le comportement du matériau vis-à-vis de son environnement. On décrira ensuite les différentes formes de corrosion auxquelles sont sujets ces alliages notamment la corrosion par piqûre.

### I-1- Métallurgie du zirconium

Le zirconium est principalement un matériau de construction pour les réacteurs atomiques. De ce fait, des exigences très sévères sont requises pour la pureté du métal notamment des teneurs limites très basses pour un grand nombre d'impuretés et fourchettes de composition souvent étroites pour les éléments d'addition. Autrement dit, une rigueur sur les nombreux contrôles effectués aux différents stades qui, seuls, peuvent permettre d'obtenir de façon reproductible la très haute qualité requise [1].

#### I-1.1 Zirconium pur

A température ambiante, le zirconium pur présente une structure cristalline hexagonale compacte, une phase  $\alpha - Zr$ , stable jusqu'à  $860^{\circ}C$ , avec un rapport de paramètre de maille  $c/a = 1.0596$  ( $a = 0.323 \text{ nm}$ ,  $c = 0.515 \text{ nm}$ ). Ce rapport inférieur à la valeur théorique de 1.633 pour un métal de structure hexagonale compacte de la famille (5 A) [1]. Quelques propriétés physicochimiques du zirconium sont regroupées dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Propriétés du zirconium**

Numéro atomique	40
Masse atomique (g/mol)	91.22
Energie d'ionisation (pm)	6.633
Electronégative	1.4
Configuration électronique	[Kr] ; $5s^2, 4d^3$

#### I-1. 2 Oxyde de Zirconium $ZrO_2$

La zircone ( $ZrO_2$ ) est un oxyde stable à température ordinaire, existe à l'état naturel (Baddelevite), il cristallise dans le système monoclinique. Il se transforme vers  $1000^{\circ}C$  en une variété quadratique plus dense [1].

Les propriétés chimiques de la zircone dépendent également de son mode préparation. Ainsi, lorsqu'elle est fortement thermique, elle devient pratiquement insoluble dans tous les acides, sauf

l'acide fluorhydrique. Les réactions de transformation de la zirconite en zirconates ne se réalisent qu'à des températures élevées ; par exemple, par fusion avec les carbonates alcalins ou les oxydes et chlorures des métaux alcalino-terreux.

### I-1. 3 Domaine de stabilité du zirconium

Le zirconium est un métal très noble, son domaine de stabilité est situé très en-dessous de celui de l'eau. Il posséderait une forte tendance à décomposer  $H_2O$  avec dégagement d'hydrogène en se dissolvant sous forme d'ions zirconiques  $Zr^{3+}$  et zirconyles  $ZrO^{2+}$  dans les solutions très acides et sous forme d'ions zirconates  $HZrO_4^-$  dans les solutions très alcalines. En milieu modérément acide, neutre et modérément alcalin, le métal se recouvrirait d'un film d'oxyde [1].

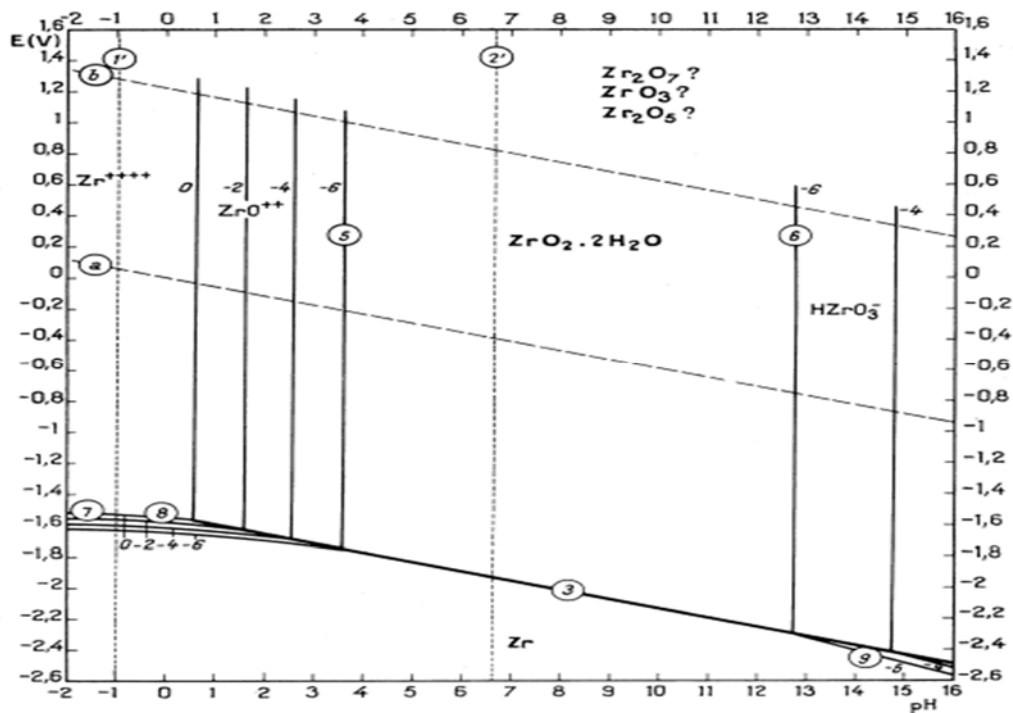


Figure I.1 Diagramme Potentiel – pH du système  $Zr - H_2O$ , à  $25^\circ C$   
(Diagramme tracé en considérant  $ZrO_2, 2H_2O$ ) selon [1]

## I-2 Alliages à base de zirconium

### I-2. 1 Alliages binaires

Les alliages binaires, en général, sont constitués par association avec d'autres éléments chimiques. Deux alliages de zirconium sont considérés dans le cadre de ce mémoire. Il s'agit d'alliages  $Zr - Sn$  et  $Zr - Fe$  plus précisément  $Zr_{80}Sn_{20}$  et  $Zr_{76}Fe_{24}$

## I-2. 1. à Diagramme des phases

Les diagrammes de phases présentés sur les Figures 3 et 4, relatifs respectivement aux alliages  $Zr_{76}Fe_{24}$  et  $Zr_{80}Sn_{20}$ , indiquent que les domaines d'existence des phases  $Zr_3Fe$  et  $Zr_4Sn$  sont relativement proches des intervalles de température définis par les plateaux de germination obtenus par simulation [12]. En conséquence et dans le cas des alliages considérés, pour les lesquels les diagrammes de phases sont bien établis, ce résultat peut être interprété comme une contribution à la validation des calculs [11]. La figure ci-dessous représenté la phase de Fe-Zr donnant les domaines de températures et compositions susceptibles de précipitations des phases intermétalliques. Les triangles indiquent les températures de transformation déterminées par ATD. Les triangles blancs et les lignes tire-pointillées appartiennent aux températures de curie des deux phases magnétiques ( $\alpha$ Fe) et de  $Fe_2Zr$  [11].

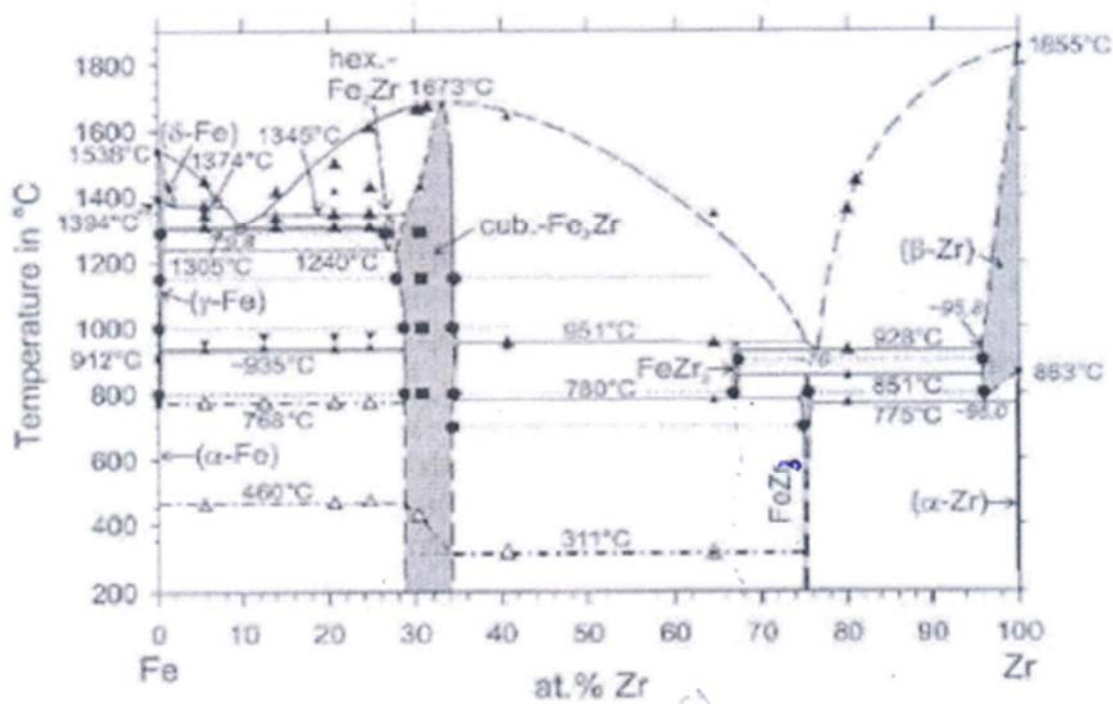


Figure I.2 Diagramme de phase de Fe-Zr [11].

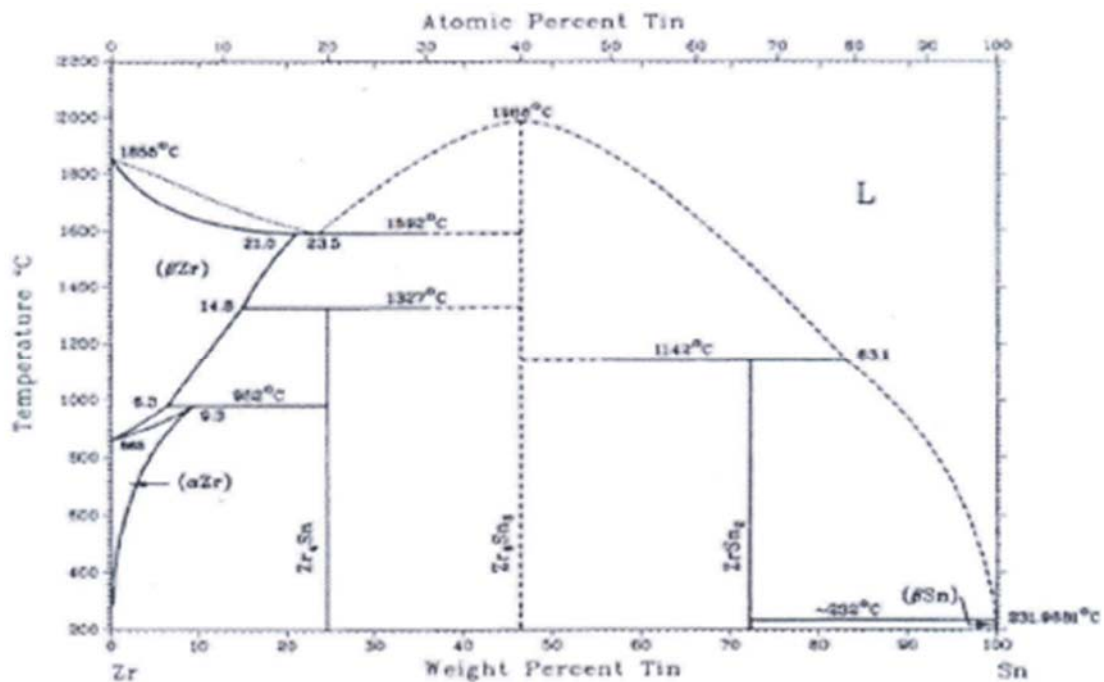


Figure I.3 : Diagramme de phase de Zr-Sn donnant les domaines de températures et compositions susceptibles de précipitations des phases intermétalliques [11].

### I-2. 2 Alliages ternaires

Les alliages ternaires sont le produit de l'union de trois éléments dont l'un, au moins, est un métal. Dans notre cas, on a considéré les alliages ternaires à base de zirconium ( $Zr - Sn - Fe$ ). Avec le manque important des données sur la nature et le domaine d'existence des phases du système  $Zr - Sn - Fe$ . Nous nous proposons donc d'avancer dans la connaissance métallurgique de ce système. Ainsi, on a effectué des approximations pour mettre en exergue ce système ternaire.

Si on considère, par exemple, le ternaire  $Zr - Nb - Fe$  ; ce système a été étudié sur un large domaine de composition et de température où des sections isothermes entre 500°C et 1600°C ont été déduites [4]. L'étude des évolutions microstructurales par irradiation sur l'alliage  $Zr-1\% Sn-1\% Nb-0.4\% Fe$  [4] a été réalisée. Les résultats ont révélé qu'après irradiation, la structure et les phases présentes dans cet alliage tendent vers l'équilibre et une recristallisation complète de la matrice est observée [20]. De plus, les phases précipitées secondaires se transforment en nouvelles phases d'équilibre ;  $\beta - Nb$  et  $Zr_{3-4}Fe$ , enrichies de niobium et en fer [20].

### I-3. Rôle des éléments d'addition sur le zirconium

La différence de réactivité entre les différents alliages est certainement à l'origine de l'intérêt porté aux rôles des éléments d'addition [6]. En effet, les éléments d'addition, même à faible teneur, peuvent sensiblement modifier la résistance à la corrosion des alliages à base de zirconium [6].

#### I-3.1 Rôle de l'étain

L'étain, métal phare, de l'âge de bronze, est élément chimique (*Sn*) (du latin stannum). Ce métal, relativement rare et cher, est malléable et ductile. Il est plus dur mais moins lourd que le plomb, sa brillance argentée persiste longtemps quand il est exposé à l'air sec aussi bien à l'extérieur qu'à l'intérieur [1]. Le Tableau 2 présente quelques propriétés de l'étain. La vitesse d'oxydation de l'alliage augmente avec la teneur en étain. Cet élément intervient essentiellement lors de la transition cinétique [5]. En effet, le temps à la transition ainsi que l'épaisseur à la transition diminuent lorsque la concentration en étain augmente. Pour la mise en évidence du rôle de *Sn* trois approches ont été proposées dans la littérature [5] :

- influence de l'étain sur la transformation quadratique-monoclinique ;
- étude de l'oxydation de l'étain ;
- ségrégation de l'étain aux joints de grains.

**Tableau 2 : Propriétés de l'étain**

Numéro atomique	50
Masse atomique (g/mol)	118.69
Rayon atomique (pm)	140
Rayon ionique (nm)	0.112 (+2) ; 0.070 (+4)
Température de Fusion (°C)	232
Energie de 1 <sup>ere</sup> ionisation ( $kJ.mol^{-1}$ )	708,4
Configuration électronique externe	[Kr] :5s <sup>2</sup> 5d <sup>10</sup> 5p <sup>2</sup>

### I-3.2 Rôle du fer

Le fer est un métal instable en présence d'eau et de nombreuses solutions aqueuses non oxydantes. Le fer subit une réaction de corrosion avec un dégagement de dihydrogène. Cette action, très vive dans les solutions acides. La présence du processus d'oxydation, dans une solution, engendre une augmentation du potentiel d'électrode de fer. Ce phénomène peut provoquer soit la passivation plus ou moins parfaite du métal soit au contraire, d'en accroître la vitesse de corrosion selon que cette élévation du potentiel sera ou ne sera pas suffisante pour porter le point représentatif du métal dans le domaine de passivation.

Le tableau ci-dessous montre les propriétés de fer :

**Tableau 3 : Propriétés de fer.**

Numéro atomique	26
Masse atomique (g/mol)	55.845
Rayon atomique	1.83
Energie d'ionisation (kJ/mol)	132
Configuration électroniques	[Ar] : 4s <sup>2</sup> 3d <sup>6</sup> 4p <sup>6</sup>

### I-4. Passivation

Le phénomène de passivation ou la passivation proprement dite caractérise un état des matériaux métalliques dans lequel la vitesse du processus de corrosion se trouve notablement ralenti grâce à la présence d'un film protecteur (film passif) naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'il serait en l'absence de ce film. La passivation peut être obtenue par des moyens électrochimiques (par exemple polarisation anodique du fer en solution de bicarbonate de sodium) et par des moyens chimiques (par exemple immersion du fer dans une solution concentrée d'acide nitrique) [1].

#### I-4. 1 Films passifs

Les films passifs sont des oxydes dont la structure et la stœchiométrie exacte dépendent des conditions de formation. Souvent (mais pas toujours), les films passifs formés sur les métaux résistent bien à la corrosion. Ils ont une structure amorphe. La croissance d'un film amorphe ne dépend pas de l'orientation des grains du substrat et en conséquence de tels films sont plus homogènes que des films cristallins. Ils devraient donc mieux protéger le métal. En effet, on a

trouvé, par DRX, que les films passifs formés sur le fer dans l'acide sulfurique sont cristallins, tandis que ceux formés sur les alliages fer-chrome, ayant une teneur en chrome élevée, sont amorphes. Cependant, le rôle exact de la structure des films passifs par rapport à la corrosion n'est pas connu avec certitude [3]. La composition des films passifs formés sur les alliages est plus complexe encore. Généralement, la composition moyenne en ions métalliques diffère de celle du métal de base et en plus, elle varie en fonction de la profondeur. Les films passifs formés sur les alliages fer-chrome illustrent ce propos [3].

### I-5. Protection anodique

Une protection anodique est une méthode utilisée pour prévenir la corrosion. Cette méthode est le plus souvent utilisée dans des environnements hautement corrosifs pour protéger un métal immergé dans une solution présentant des qualités inhabituellement acide ou base. Dans son principe, elle consiste à déplacer le potentiel de l'électrode, en contact avec le milieu corrosif, dans le domaine de potentiel correspondant à son état passif. Le courant engendré par la polarisation entraîne un processus de dissolution et par conséquent, les produits de corrosion constitueront un film à la surface du matériau protégé. C'est une méthode largement utilisée dans l'industrie notamment dans la protection des ouvrages et ou des installations.

### I-6. La corrosion

D'une manière générale, la corrosion correspond à l'ensemble des phénomènes chimiques et électrochimiques constituant la dégradation des matériaux, en général métalliques, sous l'action du milieu environnant. Dans certaines situations, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité. Elle détruit et élimine un grand nombre d'objets, abandonnés dans la nature. Certains procédés industriels font également appel à la corrosion [8].

Il existe trois principaux types de corrosion : la corrosion chimique, la corrosion électrochimique et la corrosion bactérienne. L'essentiel du travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est consacré à l'étude des processus de **corrosion** électrochimique qui se produisent à l'interface *Zr – Sn – Fe / solution NaCl 3.5%*. On s'intéressera principalement aux phénomènes de corrosion uniforme et la corrosion par pique.

### **I-6. 1 Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme ou généralisée est un processus de dissolution du matériau avec une vitesse uniforme sur toute la surface notamment lorsqu'il en contact avec un environnement corrosif. Ce qui se traduit par une diminution de l'épaisseur du matériau et/ou un ternissement.

### **I-6.2 Corrosion localisée**

Une attaque localisée de la surface se produit d'une manière générale sur des matériaux passif ou passivables. Ainsi, on peut distinguer différentes formes ou types de corrosion localisée.

#### **I-6.2.1 Corrosion par piqûre**

En contact d'un environnement corrosif, les matériaux métalliques dans leur état passif peuvent être sujets à une corrosion par piqûre dont l'origine est souvent la rupture locale du film passif. Le développement du phénomène de piqûration se produit souvent de manière insidieuse avec une propagation. A l'intérieur de la cavité ainsi formée, les cations métalliques subissent une hydrolyse ce qui engendre une diminution du pH local par conséquent le processus de dégradation d'hydrogène se poursuit.

#### **I-6.2.2 Corrosion intergranulaire**

La corrosion intergranulaire est une conséquence de la précipitation de carbures dans les joints de grain au cours de chauffage entre 700 et 900°C, causé par exemple par le soudage. La sensibilité à ce type de corrosion est d'autant plus marquée que la teneur en carbone est forte et que la teneur en chrome est plus faible. La sensibilité à la corrosion intergranulaire dépend aussi de la structure de l'acier ; ainsi la structure ferritique est plus sensible que la structure austénique.

#### **I-6.2.3 Corrosion par crevasse**

La corrosion par crevasse ou caverneuse se produit à la surface d'un matériau métallique lorsqu'il est en contact d'un environnement où l'oxygène accède de manière différenciée. Ainsi les zones de surface où l'oxygène n'accède pas facilement deviennent l'anode, l'autre partie de la surface plus oxygénée, constituera la cathode de la pile dite à aération différentielle.

### **I-6.2.4 Corrosion galvanique**

La corrosion galvanique est une attaque préférentielle de la phase la moins noble d'un alliage présentant deux phases. La corrosion galvanique se produit aussi entre deux métaux couplés immergeant dans un même milieu ; il se forme ainsi une pile galvanique. Plus les métaux en présence sont éloignés sur l'échelle galvanique, plus la pile formée dispose d'énergie pour provoquer les transformations. Le métal le moins noble constitue de la pile. Notons que le rapport de surface anode/cathode est un paramètre qui joue un rôle très important. En effet, plus la surface de l'anode est petite, plus grande sera la vitesse de dissolution.

### **6.2.5 Corrosion sous contrainte et fatigue-corrosion**

Ce phénomène de corrosion résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique dont la conséquence est la fissuration du métal. Cette forme de corrosion est due notamment à l'application répétée des contraintes. Les alliages de zirconium sont sujets à ce type de corrosion lorsqu'ils sont en contact des environnements aqueux et non aqueux. Les alliages de zirconium, par exemple, se fissurent également dans des environnements aqueux et non aqueux ; ces derniers, comme l'iode, seraient impliqués dans les défaillances des gaines de combustible nucléaire [8].

## **I-7. Dégradation mécanique des matériaux**

La dégradation des matériaux est un processus qui entraîne la modification de leurs propriétés due aux effets de leurs environnements. Tous les matériaux qu'il s'agisse de matières plastiques, de matériaux organique, de céramiques, de métaux ou de matériaux composites, se dégradent à un rythme plus ou moins rapide, Autrement dit, les matériaux perdent leurs propriétés, notamment les propriétés mécaniques[14].

### **I-7.1 Usure**

L'usure des surfaces désigne le phénomène des couches superficielles d'un solide sous l'action mécanique du milieu extérieur. Cette usure est souvent associée aux phénomènes chimiques dus à la corrosion. Elle peut prendre la forme d'une perte de masse, ou encore d'une modification de la structure [14]. Cependant, l'usure mécanique contient quatre types :

- usure par laminage ;
- usure par corrosion ;
- usure par adhérence ;

- usure par abrasion.

### I-7. 2 Fatigue

La fatigue désigne l'endommagement d'une pièce sous l'effet d'efforts ou thermique répéter. C'est un processus (succession de mécanismes) qui, sous l'action de contraintes, de la variation de chaleur ou de déformations variables dans le temps modifie les propriétés locales d'un matériau. On distingue la fatigue mécanique et fatigue thermique.

Par exemple, la fatigue superficielle caractérise les surfaces endommagées par les particules sont excessivement sollicitées par une charge répétée (Figure I.5). [14]

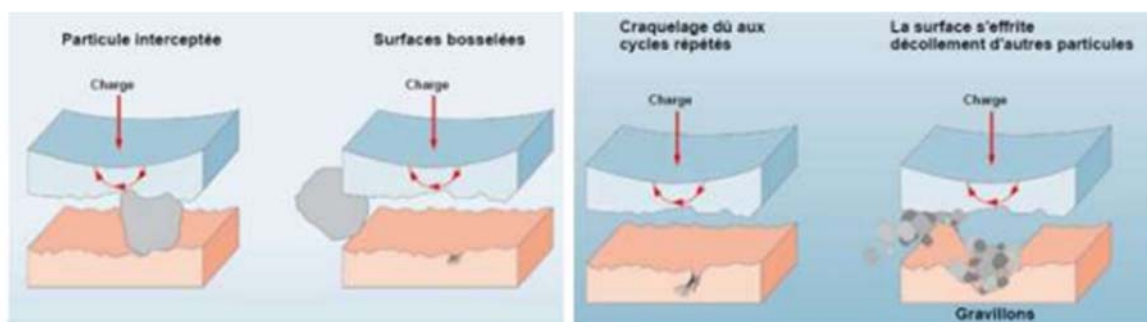


Figure I.5 Corrosion par fatigue superficielle [14]

### I-7. 3 Rupture

En science des matériaux, la rupture ou fracture d'un matériau est la séparation, partielle ou complète, en deux ou plusieurs pièces sous l'action d'une contrainte.

### I-7. 4 Fragilité

La fragilité est l'état d'une substance qui se fracture lorsqu'on lui impose des contraintes mécaniques ou quand on lui fait subir des déformations brutales (choc), sa fraction n'exige qu'une faible énergie.

### I-7.5 Ductilité

En résistance des matériaux, la ductilité désigne la capacité d'un matériau à se déformer plastiquement sans se rompre. La rupture se fait lorsqu'un défaut (fissure ou cavité), induit par la déformation plastique, devient critique et se propage. La ductilité est donc l'amplitude d'un matériau à résister à cette propagation. S'il y résiste bien, il est ductile, sinon il est dit fragile. La rupture fragile, au contraire de celle ductile, est caractérisée par l'absence de

déformation plastique macroscopique et donc par la propagation très rapide des fissures avec une faible consommation d'énergie.

### I-7. 6 Fluage

Déformation plastique évoluant avec le temps, dans un matériau soumis à une contrainte constante (rupture possible)

### I-8 Cycle de vie des matériaux

L'analyse du cycle de vie est une méthode qui consiste à mesurer l'impact d'un matériau sur l'environnement. Autrement dit, à évaluer le coût environnemental d'un produit. Le cycle se déroule de la quête des matières première jusqu'à la fin de vie utile du matériau (Figure I.6). On parle de l'extraction de la matière première, du transport, de la fabrication, de l'installation, de l'entretien, de la démolition (s'il y a lieu) et de recyclage.

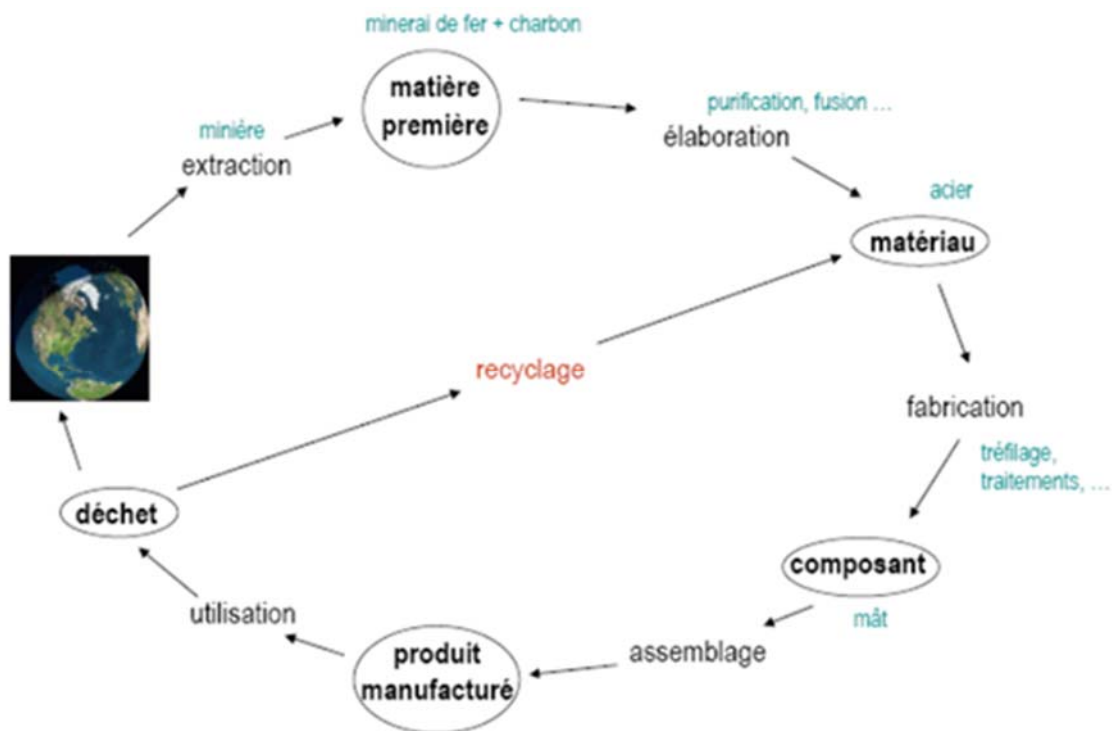


Figure I.6 : le cycle de vie des matériaux [13].



**Chapitre II :**  
**Matériaux et méthodes expérimentales**

## II-1- Elaboration de : $Zr - Sn - Fe$

### II-1.1 Four à arc

Le four à arc d'aciérie est un outil de fusion destiné à fondre le métal primaire qui est en général de la ferraille de faible densité, ce qui nécessite un grand volume. Il est constitué d'une cuve garnie de réfractaires ; l'énergie nécessaire est fournie par des arcs électriques jaillissant entre des électrodes en graphite et la charge (Figure II.1). La fusion des éléments de l'alliage s'effectue sous argon pour éviter l'oxydation de  $Zr$



**Figure II.1 Four à arc électrique (SANTOR)**

### II-2-Elaboration des alliages $Zr-Sn-Fe$ :

Ont été fait de la manière suivant :

-Etant donné la faible température de fusion de l'étain, nous avons dans une première phase élaborée l'alliage mère au moyen du four à arc  $Zr-Sn$  qu'est électrique.

-Ensuite le dosage de l'étain et de fer est effectué grâce à un logiciel de calcul des concentrations atomiques visées. Les masses aussi choisies vont suivi pour fabriquer les alliages de zirconium au moyen du four à arc.

-Les trempes sont effectuées au moyen d'un four sous vide adapté pour four des trempes à l'azote liquide de façon ultra rapide

-Les mêmes échantillons sont sommés aux traitements de revenus à  $950^{\circ}C$ .

L'élaboration des alliages s'effectue en trois étapes :

### II-2-1 Amorçage

Première période de la fusion pendant laquelle les électrodes creusent leurs puits à travers les ferrailles froides, la puissance électrique et la tension de l'arc ne sont généralement pas maximales par souci de stabilité électrique de l'arc. On cherche ainsi une vitesse de descente des électrodes rapide pour augmenter la distance arc-voûte et donc à limiter le rayonnement thermique sur la voûte [6].

### II-2.2 Fusion

La charge est fondue par rayonnement direct de l'arc sur les ferrailles, ou par échange de chaleur (rayonnement conduction) du bain avec les ferrailles. Au début de cette phase, l'arc électrique étant complètement entouré par la charge ; il n'y a pas de dégradation pour les réfractaires. La puissance et la tension de l'arc sont pratiquement à leur niveau maximal. Au fur et à mesure de l'avancement de la fusion, les ferrailles situées entre les arcs et les parois sont fondues ou s'affalent dans le bain. Progressivement, les parois du four sont exposées au rayonnement de l'arc et la puissance est alors réduite si le rayonnement devient trop intense [6].

#### II-2-2.1 Fusion congruente

Un composé à fusion congruente, peut se fondre si on le chauffe. Et lorsqu'on le refroidit on obtient le même composé en retour.

Le composé il est stable jusqu'à leur point de transformation, quand le composé défini est issu d'une phase liquide on dit qu'il est congruente dans une réaction invariante type ;  $(L + \alpha = A_x B_y)$  [14].

#### II-2-2.2 Fusion non congruente

Un composé à fusion non congruente fond. Lorsqu'on le refroidit, le liquide obtenu n'est pas le même composé. On obtient, en général, un mélange du composé initial avec ses produits de décomposition.

Le composé il se décompose avant d'atteindre leur point de transformation théorique. Pour cette fusion le composé défini est issu d'une phase liquide on dit qu'il est de fusion non congruente ;  $(L = A_x B_y)$  [14].



**Figure II.2 Four de fusion.**

### **II-3 Affinage**

Durant l'affinage sont effectuées la montée en température de l'acier jusqu'à la température de coulée ainsi que les différentes opérations métallurgiques. Dans cette dernière phase, la puissance et la tension d'arc sont abaissées à un niveau compatible avec l'usure des réfractaires des parois latérales [6].

### **II-4 Préparation d'électrode de travail**

#### **II-4.1 L'élaboration de lingot**

L'alliage ainsi élaboré à partir de **Zr** pur et **Sn** et **Fe** (**99.9%**) dans le four présenté ci-dessus. La température de l'arc est à **1020°C**. Le four est constitué d'une cathode en tungstène, le creusé en cuivre constitue l'anode. Le creusé en cuivre est refroidi par l'azote comprimé dans une bouteille en INOX. L'enceinte du four contient le tube de traitement pour les échantillons sous vide.

#### **II-4.2 Traitement thermique (Figure II.3)**

##### **II-4.2.1 Trempe**

Cette étape de traitement s'effectue après une mise en solution de certains composés avec une température **1020 et 650°C**, pendant **30 min**. L'échantillon est ensuite plongé dans (l'huile, eau,) après on refroidit avec les phases suivants (azote, liquide, gaz)

### II-4.2.2 Revenu

Le principe ici consiste en un chauffage ambiant a  $590^{\circ}\text{C}$ , pendant **02 heures** ensuite on laisse l'échantillon dans le tube avec le système de refroidissement, jusqu'à avoir le métal de travail.



Figure II.3 Four de traitement thermique

### II-4.3 Découpage

Des coupons d'alliages sont découpés à l'aide d'une micro-tronçonneuse Mecatome T18 (Figure II.4).



Figure II. 4 Micro-tronçonneuse de découpage (MECATOME T 180).

#### II-4.4 Enrobage

Les éprouvettes ainsi préparées sont enrobées dans une résine époxy (*NX MET*) ( **1 volume de XF10 + 1 volume de XF70**) grâce à un moule d'enrobage. La figure II.5 présente la configuration de l'électrode de travail utilisée dans le cadre de ce mémoire.

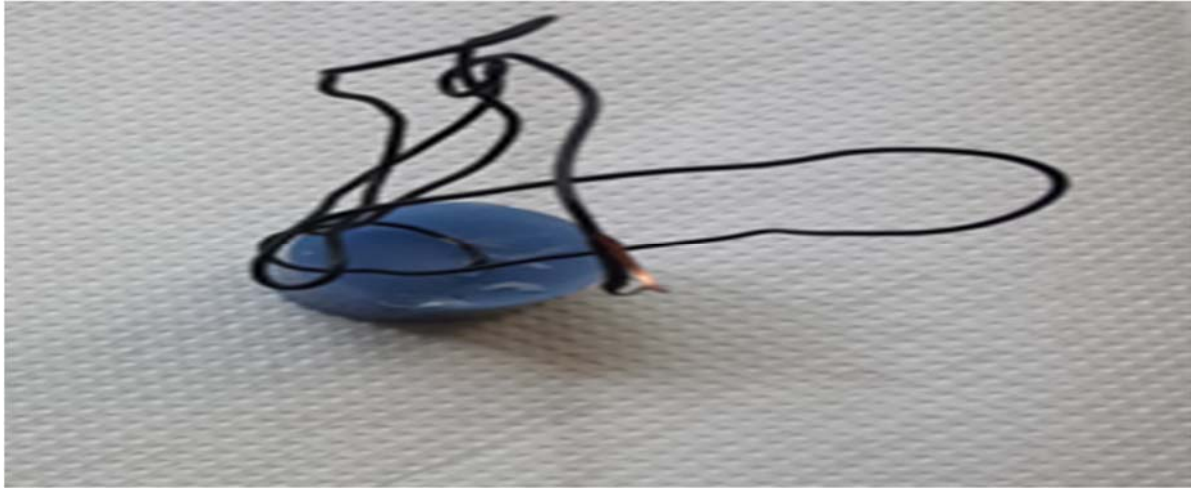


Figure II.5 Configuration de l'électrode de travail

#### II-5 Outils de Mesures électrochimiques

##### II-5.1 Dispositif de mesures électrochimiques (Figure II.6)

Les essais électrochimiques ont été réalisés au laboratoire de l'électrochimie et corrosion du centre de recherche nucléaire de Draria (CRND). Le montage électrochimique mis en œuvre pour l'étude du comportement à la corrosion de l'alliage Zr-Sn-Fe ainsi élaboré lorsqu'il est en contact d'une solution de NaCl à 3.5% est constitué :

- D'une cellule électrochimique à trois électrodes comprenant une électrode de travail (Zr-Sn-Fe), une électrode auxiliaire en platine et la mesure du potentiel est réalisée grâce à une électrode de référence au calomel saturé (**Pt/Hg**)/ (**Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Cl<sup>-</sup>**) : (**ECS**)
- D'un potentiostat/Galvanostat EG&G 273A couplé à une détection synchrone ce qui nous permet d'effectuer, l'enregistrement des courbes de potentiel à circuit ouvert et le tracé des courbes de polarisation.

La cellule électrochimique est reliée au dispositif grâce à un électromètre différentiel. Le dispositif de mesure est piloté par un microordinateur qui nous permet l'acquisition et le traitement des données grâce aux logiciels de mesures électrochimiques.



Figure II.6 Dispositif de mesures électrochimiques

### II-5.2 Potentiel à circuit ouvert (*PCO*)

L'évolution temporelle du potentiel à circuit ouvert de l'électrode de **Zr – Sn – Fe** lorsqu'elle est en contact de la solution de **NaCl** à 3.5% nous permet d'avoir une indication sur le comportement électrochimique du matériau notamment les processus de corrosion qui sont susceptibles de se produire à interface. Lorsque l'état stationnaire est atteint, l'observation optique de la surface nous renseigne sur le comportement à la corrosion du matériau.

### II-5.3 Courbe de polarisation potentiodynamique et cyclique

L'enregistrement de la caractéristique courant–tension ( $I = f(E)$ ) est effectué à l'état stationnaire (après l'enregistrement de la courbe *PCO*). En fermant le circuit, la polarisation de l'électrode de travail est réalisée dans la zone de potentiel  $-250 \leftrightarrow 600\text{mV}$  en partant du potentiel cathodique vers la zone anodique avec une vitesse de balayage du potentiel fixée à  $1\text{mV}/\text{sec}$ . La figure II.8 illustre une représentation schématique de la courbe de polarisation de l'alliage avec les points caractéristiques.

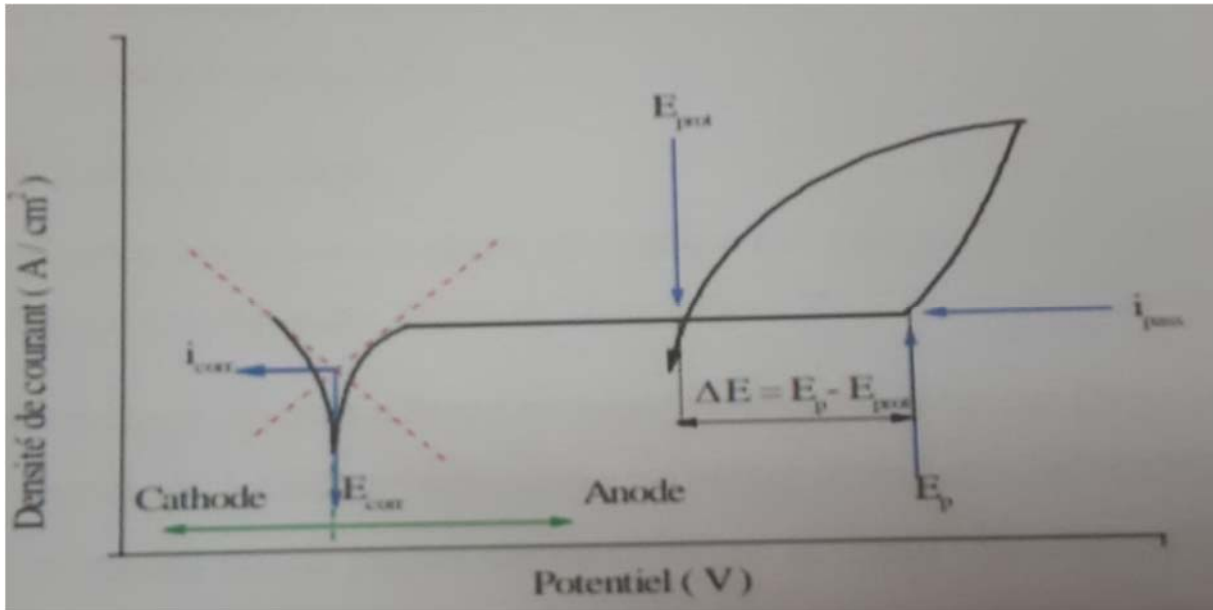


Figure II. 7 Courbe de polarisation potentiodynamique

## II-6- Etude microstructurale

### II-6.1 Microscope optique

L'observation microscopique de la surface de l'alliage **Zr – Sn – Fe** et **Zr<sub>4</sub>** après trempe et recuit sont réalisées à l'aide d'un microscope optique ZEISS (Figure II.8).



Figure II.8 Microscope optique (ZEISS)

### II-6.2 Microduromètre

Le microduromètre permet d'effectuer des tests de dureté Vicker rapidement, précise et de façon fiable sur les métaux, les matériaux frittés, les céramiques, les circuits intégrés, les

revêtements. Les mesures de dureté sont réalisées grâce à un microduromètre Falcon 400 (Figure II.9).



**Figure II.9 Microduromètre FALCON 400.**

Le principe de la mesure consiste à réaliser une empreinte (Figure II.10) sur une zone de la surface et on obtient la mesure de dureté (HV).



**Figure II.10 Essai de microduromètre sur l'échantillon 6 après trempe.**

Le calcul de la dureté est schématisé sur la Figure II.11.

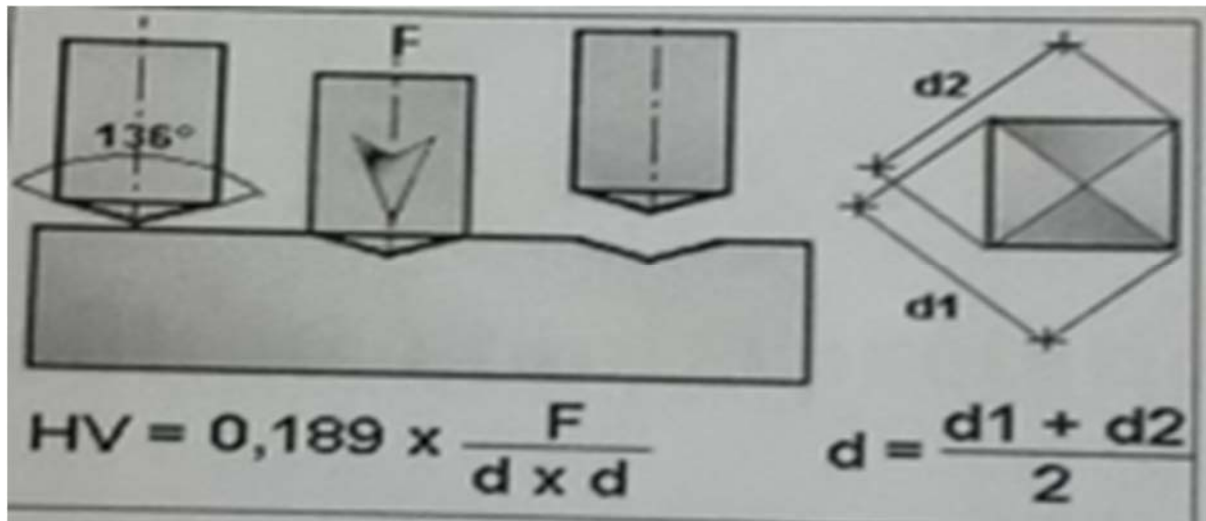


Figure II.11 : Dimension de l'empreinte et formule de calcul de la dureté Vickers [8].



**Chapitre III :**  
**Résultats et discussion**

### Introduction

Après l'élaboration des alliages binaires et ternaires de zirconium moyennant l'utilisation d'un four à induction et d'un four à arc, à savoir la nuance 1.5 %Sn et 1.7%Sn avec le fer qui varie entre (0.1 et 0.5%), nous avons opéré sur ces alliages les traitements thermiques suivants :

- a) Echantillons ayant subits une trempe dans l'azote liquide après un maintien de 30mn à 1020°C
- b) Echantillons ayant subits une trempe dans l'azote liquide suivie d'un recuit à 950°C/2h, puis un refroidissement lent dans le four.

A partir de ces alliages traités, les échantillons utilisés dans cette étude ont été confectionnés selon la méthode décrite au chapitre II.

### 1-Etude métallographique des échantillons avec le microscope optique :

#### 1.1-Observations après trempe :

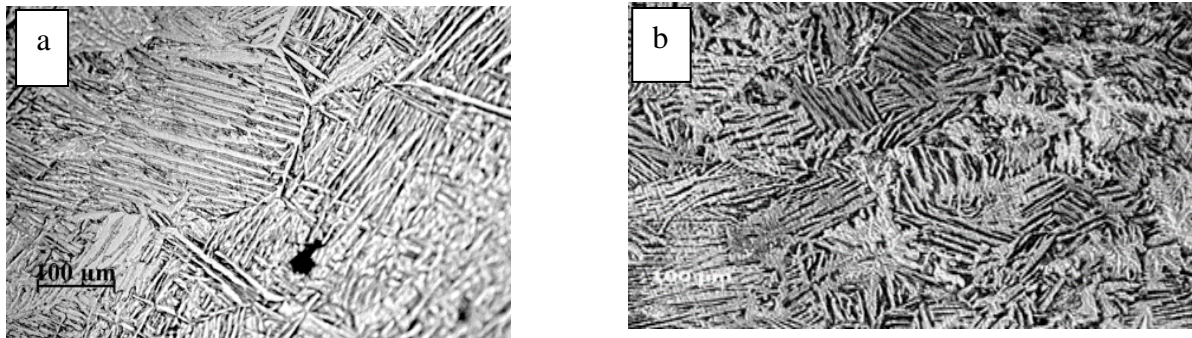


Figure 1 : Micrographies optique des échantillons après trempe dans l'azote :

a) (Zr-1.5% Sn-0.1%Fe),

b) trempé azote (Zr-1.7%Sn-0.1%Fe).

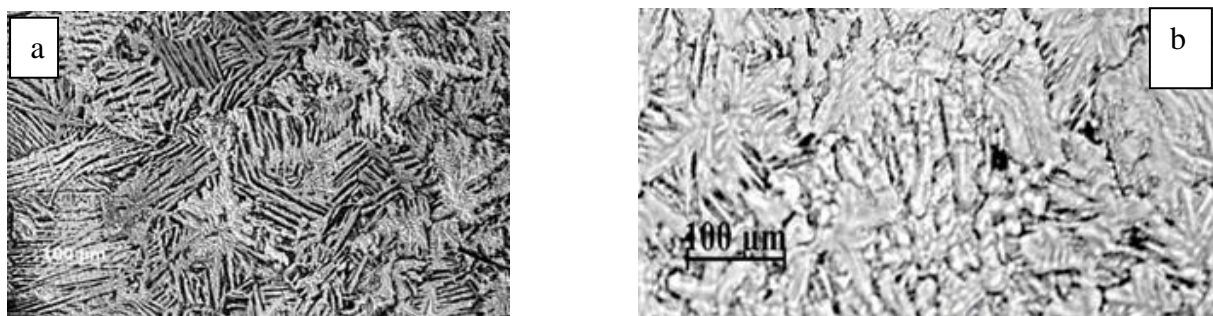


Figure 2 : Micrographies optique des échantillons après trempe dans l'azote :

a) Zr-1.5% Sn-0.25% Fe,

b) Zr-1.7%Sn-0.25%Fe.



**Figure 3 : Micrographies optique des échantillons après trempe dans l'azote :**

**a) Zr-1.5% Sn-0.5% Fe,**

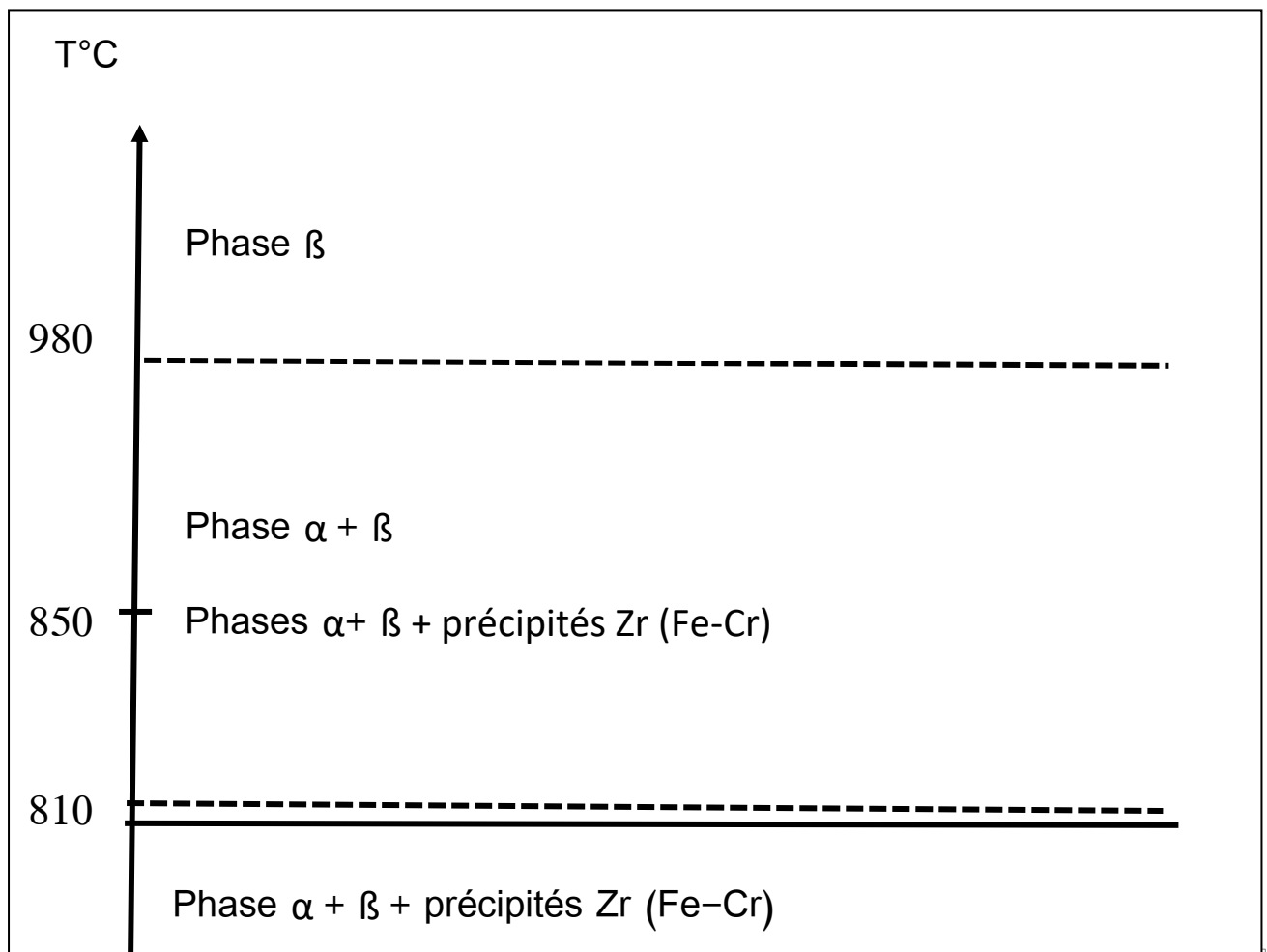
**b) Zr-1.7%Sn-0.5%Fe.**

La transformation de phase obtenue par trempe rapide depuis le domaine  $\beta$  se produit par un mécanisme de cisaillement avec germination athermique (formation sans diffusion de la phase martensitique) [9]. La phase ainsi obtenue est dite phase  $\alpha'$ , cette phase possède la même composition chimique que la phase  $\beta$  avec une structure cristalline hexagonale pseudo-compacte dont les paramètres de maille sont très proches de ceux de la phase  $\alpha$  qui apparaît sous forme d'aiguilles. Dans le cas d'un refroidissement plus lent représenté par les Figures 1a, 2a et 3a et 1b, 2b et 3b, le diamètre des aiguilles de la martensite augmente significativement en accord avec les observations de certains auteurs [10]. Ces aiguilles vont laisser place à une autre forme dite aciculaire (lamellaire) d'épaisseur de plus en plus importante, qui se distingue par une morphologie de type Widmanstätten. Cette phase est formée au court du refroidissement par un mécanisme de germination et croissance le long d'un ensemble de plans cristallographiques préférentielles de la matrice  $\beta$ .

En effet, les micrographies de la figure 1a, 2a et 3a relatives aux échantillons E1, E2 et E3 avec des compositions chimiques d'étain de 1.5% et 0.1, 0.25 et 0.5 % de Fer respectivement, illustrent bien l'effet de l'ajout de l'élément gamma-gène qui est le Fer. Cette structure aciculaire est constituée de lamelles de martensite enchevêtrées dans les grains de l'ex phase  $\beta$ . Ces lamelles se développent en colonies suivant des directions privilégiées. En outre, la formation d'autres colonies d'aiguilles qui s'étendent suivant d'autres directions marquent une certaine présence d'interface assimilée aux joints de grains.

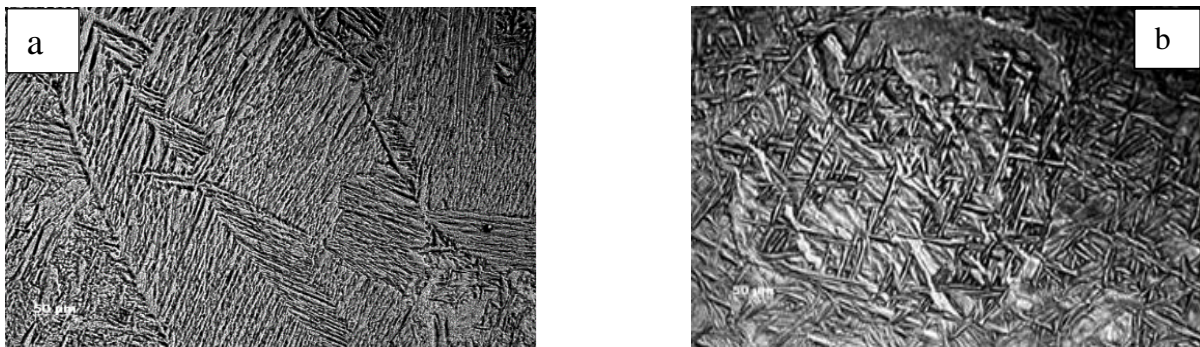
Il est à noter que le développement de ces lamelles de martensite commence sur les plans d'accolements (frontière des grains de l'ex structure  $\beta$ ) et se développe à l'intérieur du grain.

Jusqu'à ce qu'il rencontre d'autres lamelles. La micrographie (2a) relative à l'échantillon E2, présente cependant un autre type de structure (rosas), la micrographie de l'échantillon (E3) représente l'allure générale de la surface de l'échantillon possédant le taux de fer le plus élevé (élément béta-gène), la structure est similaire à celle de l'échantillon E1, mais avec des lamelles de tailles plus longues et moins fines. Pour cette structure les grains sont plus gros et allongés. L'espace entre les lamelles est plus important comparativement à celui observé dans l'échantillon E1 de la figure 3a. En outre, met en présence deux microstructures différentes, une de couleur grise formée par des grains renfermant des lamelles de faibles tailles, et une deuxième phase de couleur noire qui se présente sous une morphologie à grain renfermant des lamelles orientées plus grandes. Cette structure est probablement liée à une phase  $\beta$  hors équilibre présente à température ambiante. La présence de cette phase, souvent mise en évidence à haute température, est due au fort taux de l'élément béta-gène en l'occurrence le fer. La densité d'aiguilles diminue au fur et à mesure que le taux de fer augmente. Sur les micrographies relatives aux échantillons (E4, E5 et E6), figure 4, 5 et 6 la microstructure observée, garde plus tôt aspect granulaire des structures comparativement aux autres échantillons E1, E2 et E3 représentés sur les figures 1, 2 et 3.



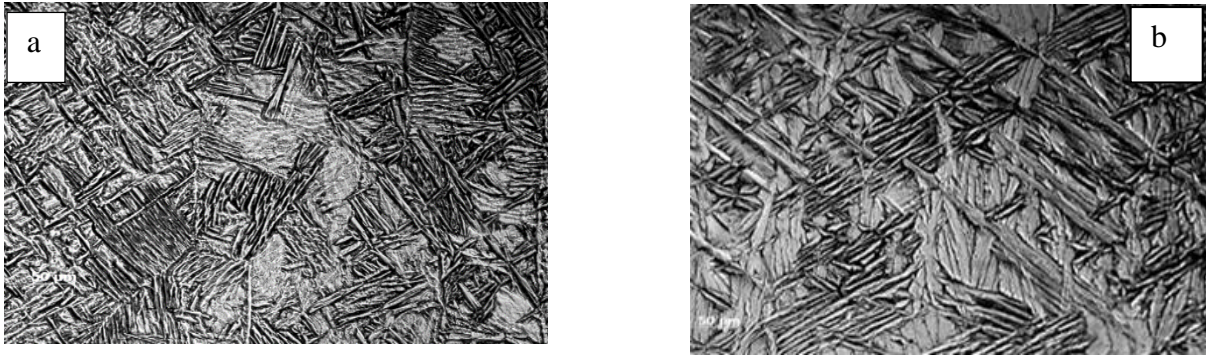
**Figure 4 Domaine de phases du zircaloy-4 [7].**

Cependant, il existe une certaine différence relative à cette microstructure (échantillon 4) par comparaison à l'échantillon (E1) (contenant le même taux de fer), liée à la teneur de l'étain, générant ainsi des aiguilles plus fines courtes et moins denses dans la structure martensitique. Ce phénomène pourrait être expliqué par l'augmentation du taux d'étain (élément alpha-gène) dans l'alliage qui a pour effet d'élever la température de transition  $\beta \rightarrow \alpha$ . Par conséquent les grains de l'ex phase  $\beta$  sont plus petits que dans le cas de l'échantillon (E1) pour laisser place à une matrice riche en zirconium avec une meilleure solubilité de l'étain. Pour l'échantillon contenant un taux de fer plus élevé (0.5% masse), la structure est comparable à celle des premiers échantillons avec une forte densité d'aiguilles. Par conséquent, Les alliages à base de zirconium avec une composition chimique de 1.7% d'étain et de 0.1 à 0.25% en fer se rapprochent beaucoup plus des structures à grains de type Widmanstätten.

**1.2-Observations après trempe dans l'azote + Revenu**

**Figure 5 : Micrographies d'échantillon 01 de :a) trempé azote + revenu (Zr-1.5%Sn-0.1%Fe), b) trempé azote+ revenu.(Zr-1.7%Sn-0.25%Fe).**

Les structures relatives aux échantillons trempés puis revenus se distinguent par l'apparition de joints de grains plus prononcés. En effet, sur la figure 5a, un changement de morphologie est très visible en comparaison avec l'état trempé sans le revenu. Le changement lié à cette transformation implique la formation de grain colonnaire avec des lamelles très fines.

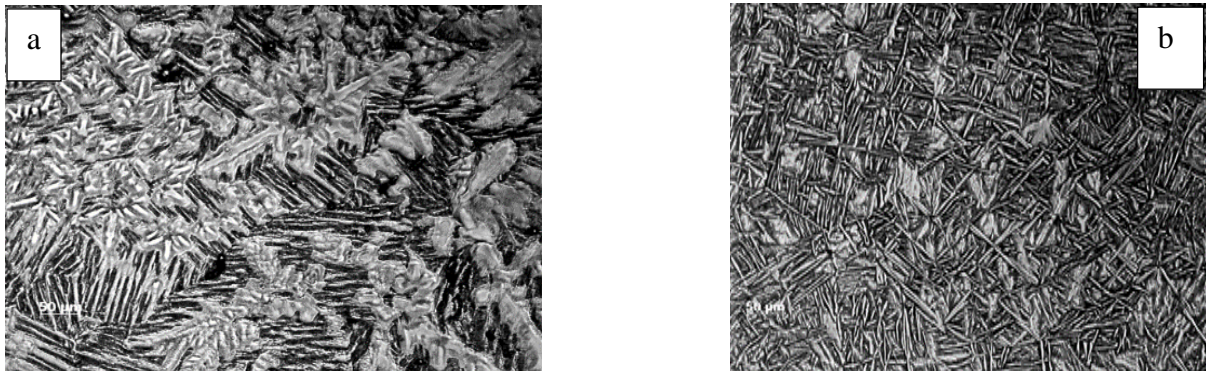


**Figure 6 : Micrographie d'échantillon 02 après trempe dans l'azote + revenu**

**a) Zr-1.5%Sn-0.25%Fe, b) Zr-1.7%Sn-0.25%Fe.**

La micrographie 6a est composée de grains alpha et beta. Les grains de type alpha (phase riche en étain) sont moins présents comparativement au grains de type beta

L'augmentation de la concentration d'étain (1.7% Sn) rend la structure plus différente avec la formation de lattes plus larges et moins denses (Figure 7). En outre, la redistribution des éléments chimiques dans la matrice montre la présence de deux phases de type blanche avec des lattes beaucoup plus larges et longues alors que la phase grise dominante comporte des lattes moins larges et plus petites



**Figure 7 : Micrographies d'échantillon 03 après trempe dans l'azote + revenu**

**a) Zr-1.5%Sn-0.5%Fe, b) Zr-1.7%Sn-0.5%Fe.**

## 2-Testes de microdureté ;

Les testes de microdureté ont été effectués sur les échantillons trempés et ceux trempés et revenus afin d'apprécier les changements de la microstructure engendrés par ces deux traitements thermiques. Les résultats des testes de la microdureté sont portés dans le tableau 1

## 2.1-Echantillons de l'état tempé :

Tableau 1 : Valeurs de la microdureté.

Structures	Echantillons					
	Ech1 100 gf	Ech2 100 gf	Ech3 100 gf	Ech4 100 gf	Ech5 100 gf	Ech6 100gf
Précipité	477.60	554.34			504.78	
Joint de grain	546.10	654.91	601.52			
Phase grise			613.53	627.42		
Phase blanche	418.11		685.14 658.80	745.36		
Lamelle parallèle	614.39	637.24			346.81 225.32	427.56 471.46
Panier tressé	503.59	627.38		531.32	226.63	342.07 438.92
Entre les lamelles parallèles				559.90 492.34		
Lamelle parallèle mince	551.95	618.46	637.74	591.26	304.95	429.89

Tableau 2 : Les valeurs moyennes.

Echantillons	1	2	3	4	5	6
Sn/Fe	1.5/0.1	1.5/0.25	1.5/0.5	1.7/0.1	1.7/0.25	1.7/0.5
Sn/Fe	15	6	3	17	6.8	3.4
HV (gf)	511.95	618.46	637.74	591.26	304.95	429.89

## 2.2-Echantillons de l'état trempé + revenu :

Tableau 3 : les valeurs de la microdureté.

	Ech1, 50gf	Ech2, 20gf	Ech3, 20gf	Zy4, 10gf	Ech4, 5gf	Ech5 10gf	Ech6 20gf
Précipité	496.30		534.14	181.18		164.21	
Joint de grain				149.36			345.47
Phase grise				206.58		162.2	
Phase blanche	538.03	453.07	1011.4/ 875	166.82	328.49	190.96	491.69
Lamelle parallèle	622.67/	500.21	549.90		370.47/	208.46	477.17/
Panier tressé	511.20/	600.32/			389.34/	235.29	495.74/
Entre les lamelles parallèles			541.20			164.21	
Lamelle parallèle épais	602.01						

Tableau 4 : Les valeurs moyennes.

Echantillon	1	2	3	4	5	6
Sn/Fe	1.5/0.1	1.5/0.25	1.5/0.5	1.7/0.1	1.7/0.25	1.7/0.5
Sn/Fe	15	6	3	17	6.8	3.4
HV (gf)	618.48	483.944	625.06	364.474	187.555	447.571

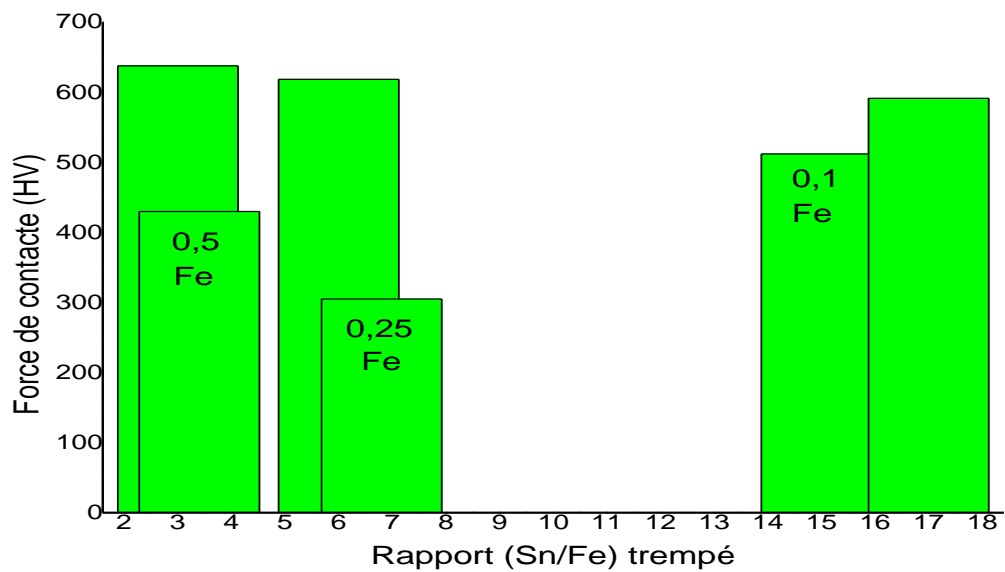


Figure 8 : Microdureté des échantillons (trempé).

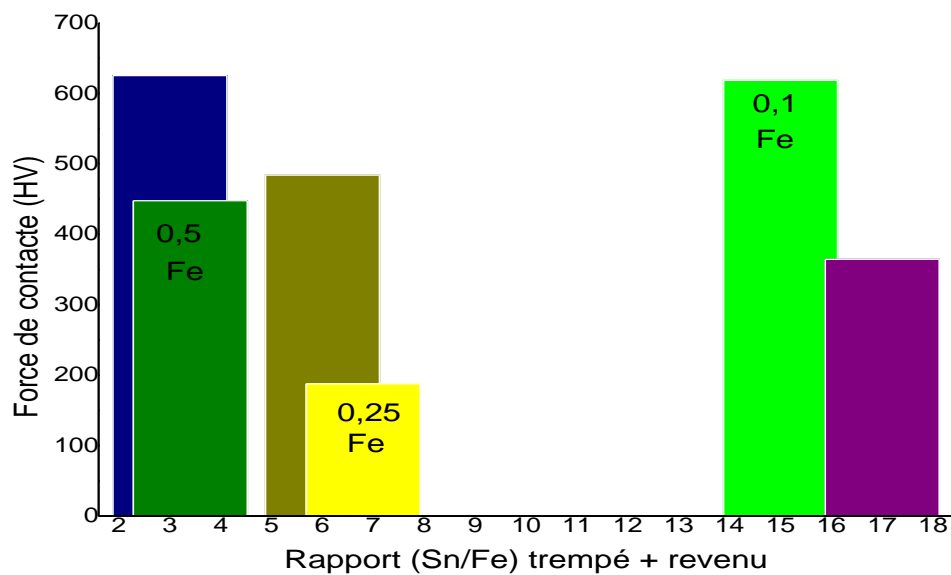


Figure 9 : Microdureté des échantillons (trempé + revenu).

D'après les résultats des mesures de la microdureté, on constate que les échantillons de l'état trempé et revenu affichent des valeurs de microdureté plus grandes que ceux de l'état trempé uniquement, résultat qui va avec la tendance à affiner le grain dans le cas de l'état trempé+revenu.

### 3-Comportement électrochimique des alliages Zr-Sn-Fe :

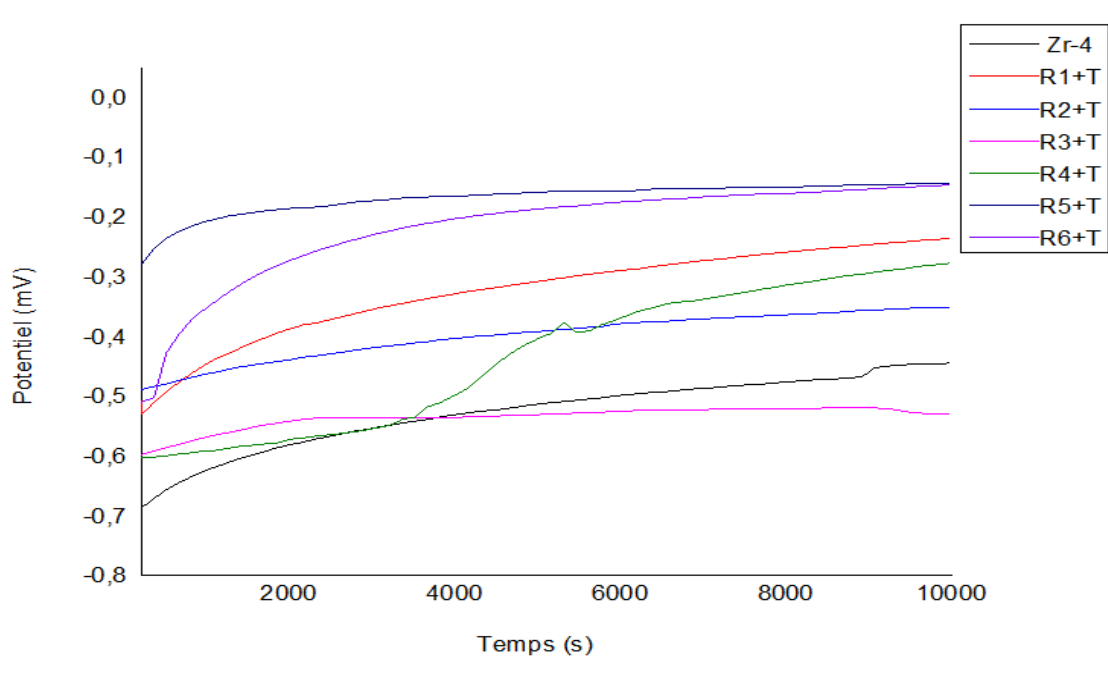
#### 3.1-Mesure du potentiel à circuit ouvert (OCP) :

Le suivi du potentiel à circuit ouvert OCP en fonction de temps des échantillons d'alliages Zr-Sn-Fe immergés dans le milieu électrolytique NaCl 3.5%, est réalisé dans le but d'avoir une idée globale sur le comportement de ces alliages en présence des ions chlorures ( $\text{Cl}^-$ ).

Selon le sens de variation des courbes OCP, on peut conclure quant à la formation d'une couche d'oxyde, la destruction de celle préexistant ou de l'établissement d'un équilibre. Cela étant, aucune information d'ordre cinétique n'est accessible à partir de ce paramètre puisqu'il est d'ordre thermodynamique [6].

Les courbes du potentiel à circuit ouvert OCP en fonction de temps des échantillons d'alliages Zr-Sn-Fe obtenues sur une période de trois heures dans le milieu électrolytique NaCl 3.5% sont présentées sur la figure 10.

Il est à remarquer que dans tous les cas de figure 10, le potentiel à circuit ouvert des échantillons d'alliages Zr-Sn-Fe dans la solution d'NaCl 3.5 %, évolue des valeurs négatives vers des valeurs plus positives, indiquant la tendance de ces échantillons à former une couche d'oxyde plus protectrice que celle existant au début de l'immersion.



**Figure 10 : Courbes du potentiel à circuit ouvert OCP en fonction de temps des échantillons d'alliages Zr-Sn-Fe obtenues dans le milieu électrolytique NaCl 3.5% au cours d'une période de trois heures.**

Cette couche d'oxyde est généralement poreuse et permet la pénétration des ions  $\text{Cl}^-$  qui vont former des complexes facilement transportables vers la solution (qui sont hydrolysés) [6].

### 3.2- Courbe de polarisation potentiodynamique en milieu NaCl 3.5 %.

Pour bien comprendre la sensibilité des alliages ( $Zr-x\%Sn-y\%Fe$ ) au phénomène de corrosion par piqûre, les courbes de polarisation cathodique et anodique des différents alliages traités (Trempe + Revenu), sont tracées dans une solution de NaCl à 3.5%, après une période de stabilisation du potentiel à circuit ouvert pendant 3 heures.

Les courbes de polarisation potentiodynamique obtenues à vitesse lente (0.5mV/s) sont illustrées sur la figure 11. Ces courbes sont presque similaires et présentent toutes une branche cathodique et une branche anodique bien définies. Elles présentent un palier de passivation plus ou moins étendu selon le cas de l'alliage et du traitement thermique, qui est limité du côté anodique par la montée brusque du courant au potentiel appelé potentiel de piqûre  $E_{piq}$ . Ce potentiel est dépendant de l'alliage, le traitement thermique et la nature du milieu et de la température, et permet donc de caractériser le système matériau/électrolyte.

D'autres paramètres peuvent aussi influencer la cinétique d'initiation d'une piqûre, on peut citer par exemple le potentiel appliqué ( $E_{app}$ ) et la concentration en ions  $Cl^-$ . Il est connu qu'une piqûre sera produite plus facilement pour un potentiel de plus en plus anodique ou une concentration en ions halogénures de plus en plus élevée. Dans ce cas, l'effet spécifique de la concentration en ion  $Cl^-$  pourrait être en partie expliqué par le fait qu'il y'a proximité de la surface de l'échantillon un plus grand nombre d'ions  $Cl^-$  disponibles pouvant s'adsorber sur les défauts localisées de la couche d'oxyde, ainsi des potentiels de plus en plus cathodiques sont à même d'initier la formation de piqûres lorsque la concentration en ions  $Cl^-$  est plus élevée [8].

L'allure des courbes de polarisation potentiodynamique obtenues dans ce cas, montre que le comportement électrochimique des alliages ( $Zr-x\%Sn-y\%Fe$ ), est lié au traitement thermique (Trempe +Revenu) et aux éléments d'alliage ajoutés (l'étain et le fer).

A partir des courbes de polarisation potentiodynamique de la figure 11, les paramètres électrochimiques sont déduits moyennant l'utilisation de la méthode de calcul de la résistance de polarisation  $R_p$  et l'application de la méthode de Tafel. Les résultats obtenus sont dressés dans le tableau 5.

Comparativement à l'échantillon du zircaloy-4, échantillon de référence, les résultats électrochimiques déduits des courbes de polarisation potentiodynamique et portés dans le tableau 5, montrent que l'alliage à faible taux d'étain et à faible taux de fer ( $Zr-1.5\%Sn-0.1\%Fe$ ), est l'échantillon le moins sensible à la piqûration puisqu'il possède le potentiel de

piqûration le plus élevé  $E_{piq} = 1.391V$  et la plage de passivation la plus étendue  $\Delta E = 1.522V$ . Aussi, pour le même taux d'étain 1.5%, quand la teneur en fer augmente, le potentiel  $E_{piq}$  est déplacé vers les valeurs moins anodiques comme cela peut être observé sur les courbes de la figure 11.

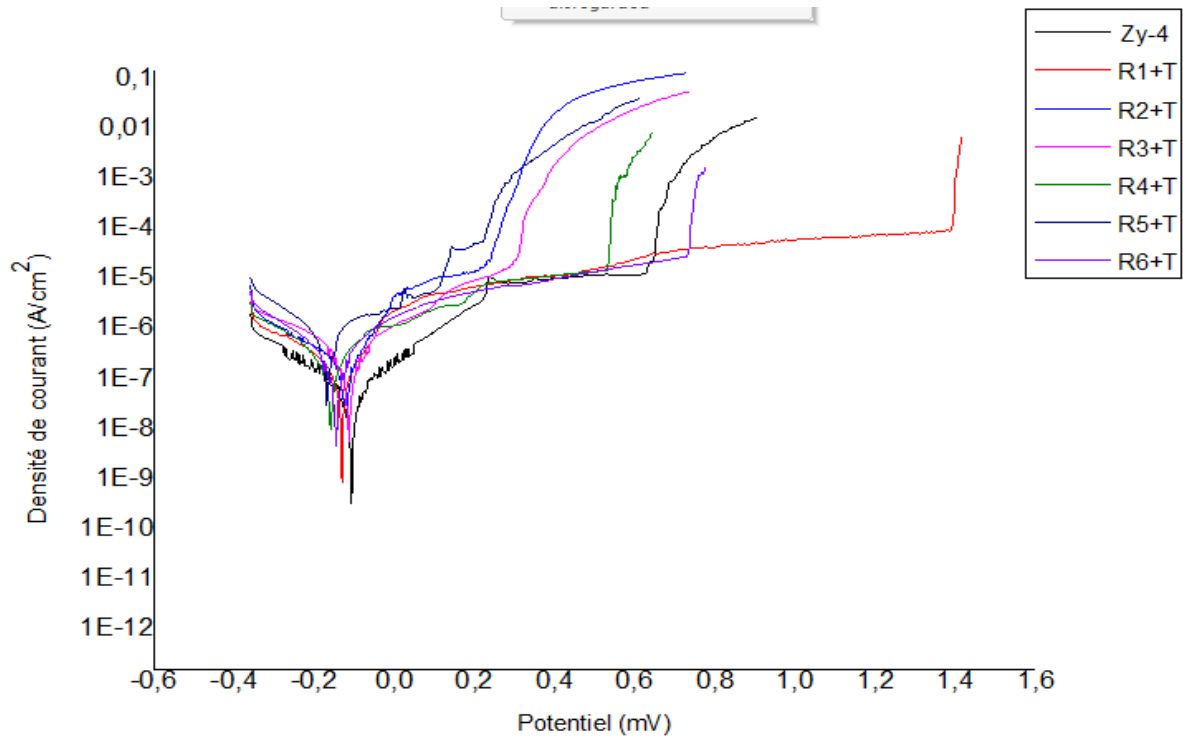


Figure 11 : Courbes de polarisation potentiodynamique des alliages (Zr-x%Sn-y%Fe).

**Remarque :**

B : Zy-4

R1+T : Revenu (Zr-1.5%Sn-0.1%Fe) + Trempé

R2+T : Revenu (Zr-1.5%Sn-0.25%Fe) + Trempé

R3+T : Revenu (Zr-1.5%Sn-0.5%Fe) + Trempé

R4+T : Revenu (Zr-1.7%Sn-0.1%Fe) + Trempé

R5+T : Revenu (Zr-1.7%Sn-0.25%Fe) + Trempé

R6+T : Revenu (Zr-1.7%Sn-0.5%Fe) + Trempé

Le tableau ci-dessous contient les valeurs des paramètres électrochimiques :

**Tableau 5 : Les valeurs des paramètres électrochimiques.**

Echantillons	Surface (cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (ohm/cm <sup>2</sup> )	I <sub>cor</sub> (Amp/cm <sup>2</sup> )	V <sub>cor</sub> (MPY)	E <sub>piq</sub> (V)	E <sub>cor</sub> (V)	ΔE (E <sub>p</sub> -E <sub>c</sub> ) (mv)
Zr-4	0.135	6.406 <sup>E5</sup>	4.07 <sup>E-8</sup>	0.018	0.315	-0.414	0.729
Zr-1.5% Sn- 0.1%Fe	0.125	2.020 <sup>E5</sup>	1.29 <sup>E-7</sup>	0.058	1.391	-0.131	1.522
Zr-1.5Sn% -0.25%Fe	0.165	1.243 <sup>E5</sup>	2.09 <sup>E-7</sup>	0.094	0.111	-0.250	0.361
Zr-1.5% Sn- 0.5% Fe	0.325	1.329 <sup>E5</sup>	1.9622 <sup>E-7</sup>	0.088	0.166	-0.251	0.085
Zr-1.7% Sn- 0.1% Fe	0.27	1.396 <sup>E5</sup>	1.86 <sup>E-7</sup>	0.084	0.486	0.202	0.688
Zr-1.7% Sn- 0.25% Fe	0.317	0.486 <sup>E5</sup>	5.36E-7	0.241	0.207	-0.181	0.388
Zr-1.7% Sn- 0.5% Fe	0.55	1.497 <sup>E5</sup>	2.85 <sup>E-7</sup>	0.128	0.714	-0.161	0.875

A partir des valeurs du tableau ci-dessus, nous avons tracé l'histogramme E<sub>piq</sub> en fonction du traitement et celui de (E<sub>piq</sub>-E<sub>cor</sub>). Le résultat est illustré sur les figures ci-dessous.

On remarque que l'échantillon 1.5%Sn et 0.10%Fe est l'échantillon qui possède le potentiel de piqûration le plus élevé et la plage de passivation la plus étendue

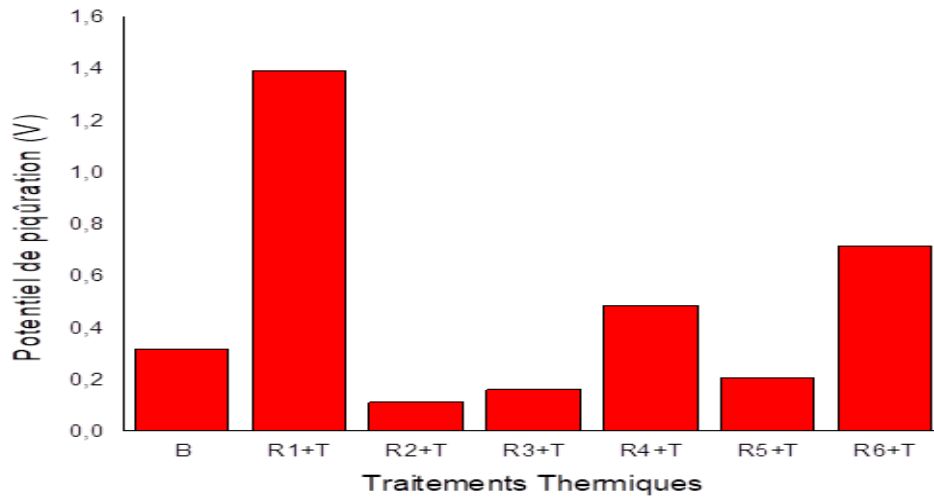


Figure 12 : Histogramme Epiq des échantillons (Zr-x%Sn-y%Fe).

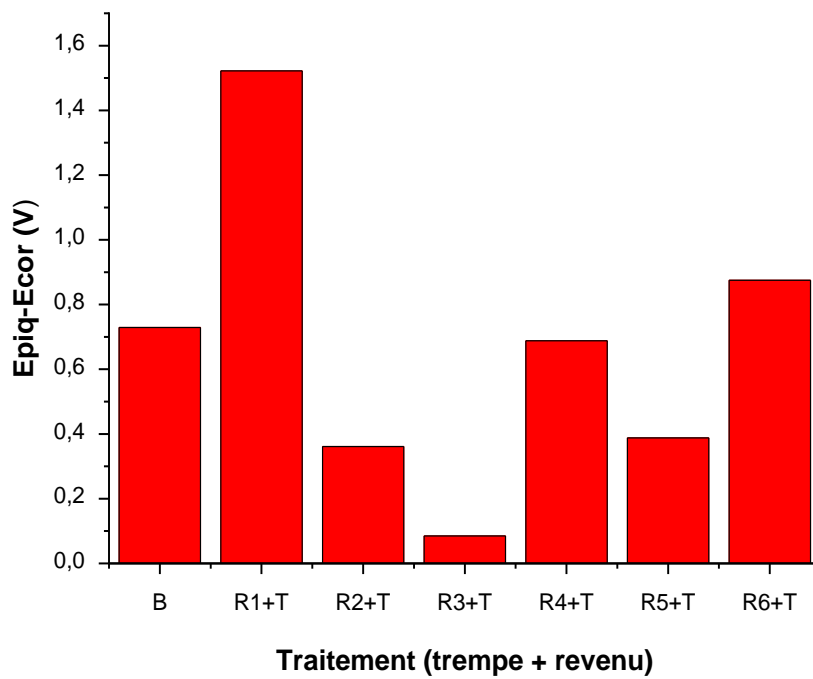


Figure 13 : Histogramme Epiq –Ecor des échantillons (Zr-x%Sn-y%Fe).

**Conclusion :**

D'après l'étude métallographique, on peut conclure que la microstructure des échantillons d'alliages élaborés est dominée par une morphologie en aiguilles type widmanstatten.

Les résultats de l'étude du comportement électrochimique des différents échantillons d'alliages (Zr-x%Sn-y%Fe) dans une solution NaCl à 3.5%, montrent que l'ajout des éléments d'étain et du fer, améliore en générale la résistance à la corrosion et en particulier la résistance à la corrosion par piqûre de ces alliages.

A la fin, après la comparaison entre les résistances de polarisation  $R_p$ , les potentiels de piqûration  $E_p$  et les plages de passivation, on peut conclure que l'échantillon de composition chimique (Zr-1,5%Sn-0.1%Fe) résiste plus que les autres échantillons élaborés.

## Conclusion générale

L'objet essentiel de ce travail était de faire d'élaborer est déterminer l'effet des éléments d'addition (l'étain et le fer) avec différents pourcentage en masse sur l'alliage de zirconium pour former des alliages (Zr-X%Sn-Y%Fe) dans un milieu de 3.5% en NaCl.

En première partie, on a élaboré les alliages de Zr, Sn et le Fer dans le four à arc, avec les traitements thermiques (trempé, trempé + revenu) pour 12 échantillons, qu'ils sont trempé sur l'azote liquide, plus l'échantillon de Zy-4 a l'état brute.

Troisièmement, pour les observations structurales avec le microscope optique qui nous données des informations sur les éléments d'additions, sur les formules nom de Widmanstätten. Et à la fin de cette partie, le microduromètre utilisé pour la dureté des échantillons qui nous confirmés que les échantillons de l'état trempé plus dure par apport aux échantillons de l'état trempé dans l'azote liquide plus revenu.

Mais avec l'étude du comportement électrochimique pour les échantillons des différents alliages pour l'échantillon 01 de composition chimique (Zr-1.5 %Sn-0.1 %Fe) qu'est à une bonne résistance à la corrosion de piqûre. Plus le pourcentage en Sn et Fe augmente plus la résistance à la corrosion augmente dans le milieu d'NaCl à 3.5%.

Enfin, après la comparaison entre les résistances à la corrosion  $R_p$  et potentiel de piqûration  $E_p$ , on peut dire que (Zr-1.5%Sn-0.1%Fe) représenté une bonne résistance à la corrosion par piqûre dans le milieu de 3.5% d'NaCl, par rapport aux autres alliages ( $R_{2+T}$  ;  $R_{3+T}$  ;  $R_{4+T}$  ;  $R_{5+T}$  ;  $R_{6+T}$ ).

## **-Références bibliographiques :**

- [1] P. Marcel, chargé de cours à l'université libre de Bruxelles, Directeur de centre belge d'étude de la corrosion « CEBLCOR », Paris, 1963.
- [2] D. LANDOLT, Traité des Matériaux, V 12.corrosion et chimie de surfaces des matériaux, 2003.000
- [3] T. Carolin, Thèse de doctorat de l'université Pris 6, Métallurgique et calcul des diagrammes des phases de base zirconium du système Zr-Nb-Fe-(O, Sn), France, soutenue le 22 Avril 2000.
- [4] Y. Dali, Etude expérimental de l'oxydation des alliages de Zirconium à haute pression de vapeur d'eau et modélisation des mécanismes. Sciences de l'ingénieur [physics]. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 2007.
- [5] VINSENT RIGAUD, Soutenance publiquement le 2 juillet 2009, contribution à l'étude de la solidification a la description thermodynamique des équilibres des phases du système quaternaire Fe-Al-Ti-Zr.
- [6] KHENICH Ahmed Rami, Soutenu le : 27 juin 2018, Etude de la corrosion d'alliages de Zirconium Niobium Na Cl.
- [7] Mr. SADOUKI MOHAMMED, Rapport de confirmation, Etude du comportement microstructurale et mécanique de la jonction bouchon-tube réalisées par les deux procédés de soudage TIG et STR, SDND, 2019.
- [8] NEWMAN, R. C., & PROCTER, R. P. M. (1990). Stress corrosion cracking : 1965–1990. British Corrosion Journal, 25(4), 259–270. Doi : 10.1179/000705990799156373
- [9] R Boyer, in : D. Eylon, R.R Boyer, D. A. Koss (Eds), Beta titanium alloys in the 1990's, TMS, Warrendale, P.A, 1993, pp. 335-346
- [10] P.G. Allen, P.J. Bania, A.J. Hutt, Y. Combres, in: P.A. Blenkinsop, W.J. Evans, H.M. Flower (Eds.), Titanium'95, Vol. II, The Institute of Materials, London, 1996, pp. 1680-1687.
- [11] D. SAIDI, B. ZAID, MATERIAUX 2010- 18-22 octobre-Nantes, France modèle prédictif de la fréquence de germination dans les alliages binaires : Validation avec  $Zr_{76}Fe_{24}$  et  $Zr_{80}Sn_{20}$
- [12] N.ZAOURAR, Pr, FGMGP, cours d'introduction à la matière métaux et alliages.
- [13] B. GROSGOGÉAT, P. COLON, cours de la corrosion, 2009-2010.
- [14] L. BAROURA, cours de dégradation mécanique des matériaux, chapitre 04, 2019-2020.