

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
scientifique

Université Mouloud MAMMERY – Tizi-Ouzou
Faculté du génie de la construction
Département de génie mécanique



Mémoire de fin d'études
En vue de l'obtention du diplôme de master
académique en génie mécanique
Option énergétique

Thème

Etudes de la corrosion de l'acier inoxydable 304L
dans une solution de 9% en masse de NaCl

Réalisé par :
Mr.: MAZARI jugurta

Encadreur :
Mr.: Nacer ZAZI
Co-encadreur :
Mr :Mohammed el Amine Faid

Remerciements

Je remercie en premier lieu Allah de m'avoir donné le courage et la volonté pour réaliser ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury pour leur présence, pour leur lecture attentive de mon mémoire ainsi que pour les remarques qu'ils m'adresseront lors de cette soutenance afin d'améliorer mon travail.

*Je voudrais exprimer ma gratitude à mon directeur du mémoire Monsieur, **Nacer ZAZI**, il m'a donné toutes les chances nécessaires pour mener à bien ce travail. J'ai ainsi pu aborder des domaines scientifiques très variés. Sa disponibilité et son optimisme contagieux m'ont été très précieux tout au long de ce travail et ce fut pour moi un plaisir de travailler à ses côtés. ET aussi je tiens à remercier Monsieur **Faid Mohammed el Amine** doctorant à la faculté de génie de construction, pour avoir accepté de codiriger ce travail et pour son soutien et ses conseils du début à la fin.*

Je remercie également tous les membres du laboratoire de sciences des matériaux pour leurs soutiens, conseils et aides ainsi que pour leurs contributions à l'aboutissement de ce travail.

Je remercie mes très chers parents, qui ont toujours été là pour moi. Je remercie mes sœurs, et mes frères, pour leurs encouragements.

*Enfin, Je remercie aussi tous mes amis qui n'ont cessé de m'offrir leur écoute et leurs encouragements, tout spécialement **Mohammed**, **Smail** et **Ahmed** qui ont toujours été là pour moi. Leur soutien inconditionnel et leurs encouragements ont été d'une grande aide.*

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à

Mes parents

Mes frères et Mes sœurs

Ma famille

Mes amis

Nomenclature

❖ Lettres grecques

- γ : Structure austénitique
- α : Structure ferritique
- δ : Phase sigma
- Φ_M : Potentiel de l'électrode
- Φ_S : Potentiel de la solution
- $\Delta\varphi_{ads,el}$: La tension absolue de l'électrode considérée
- $\Delta\varphi_{abs,réf}$: La tension absolue de l'électrode de référence
- a_{Ox}^a : Activité des espèces oxydées (réactifs) [mol. L⁻¹]
- a_{Red}^b : Activité des espèces réduites (produits) [mol. L⁻¹]
- ΔG : La différence d'énergie libre de Gibbs [J]
- α : Ordonnée à l'origine dans la représentation de Tafel(v)
- β_a et β_c : Les paramètres cinétiques
- $\eta(v)$: Surtension (V)

❖ Lettres latines

- R_m : Résistance mécanique (N/mm²)
- E^0 : Potentiel d'électrode standard
- e^- : Electron
- E_{corr} : Potentiel de corrosion (V)
- V_{corr} : Vitesse de corrosion (V)
- Ox : Espèce chimique qui capte les électrons (oxydant)
- Red : Espèce chimique qui cède les électrons (réducteur)
- E : Potentiel relatif de l'électrode considérée par rapport à l'électrode de référence
- $Fém$: La force électromotrice
- R : Constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.K⁻¹.mol⁻¹
- T : Température absolue (°K)

- n : Nombre d'électrons mis en jeu
- F : Constant de Faraday égale à 96500 C.mol^{-1}
- E_{eq} : Potentiel d'équilibre
- J : Densité de courant de travail
- i_0 : La densité de courant d'échange qui dépend de la concentration des espèces électroactives et de la constante de vitesse standard du couple électrochimique
- a : Constante coefficient de transfert anodique
- b : Pente de la droite de Tafel
- $i(A)$: Densité de courant électrique (A)
- I_{corr} : Densité de courant de corrosion (A. m^{-2})
- U_{corr} : Potentiel de corrosion (V)
- F : Constante de faraday (C.mol^{-1})
- V : Vitesse de corrosion ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$)
- E_{th} : Potentiel d'équilibre ou thermodynamique (V)
- E_P : Potentiel critique de passivation (V)
- E_{pp} : Potentiel de passivation (V)
- E_{tp} : Potentiel de transpassivation (V)
- HV : la dureté Vickers
- F : la charge appliquée (N)
- S : surface de l'empreinte (mm^2)
- d : diamètre de l'empreinte

Listes des figures

| | |
|--|----|
| Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après BAIN ET ABORN [3]. | 5 |
| Figure 1.2 : Détail de la boucle γ du diagramme fer-chrome pour des alliages contenant environ 0,004 % de carbone et 0,002 % d'azote [3]. | 6 |
| Figure 1.3 : Influence de la somme des éléments carbone plus azote sur les domaines Austénitique (γ) et ferritique (α) ou (δ), d'après BAERLECKEN et AL. [3]. | 6 |
| Figure 1.4 : Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ [3]. | 8 |
| Figure 1.5 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après SCHAEFFLER [3]. | 14 |
| Figure 1.6 : Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables, selon OKAMOTO et SHIBATA [6]. | 16 |
| Figure 1.7 : Modèle bicouche du film passif [6]. | 16 |
| Figure 2.1 : Corrosion galvanique : a-Système fer-zinc b-Système fer-cuivre [16]. | 25 |
| Figure 2.2 : Observation MEB de la corrosion des joints de grains de la structure soudée en acier inoxydable 316L ($\times 900$) [17]. | 26 |
| Figure 2.3 : (a)fissure intergranulaire et (b)fissure transgranulaire [18]. | 26 |
| Figure 2.4 : Schéma d'une piquration sur un métal dans une solution de chlorure [15]. | 26 |
| Figure 2.5 : Attaque par piqûres aux joints de grains en acier inoxydable austénitique [19]. | 28 |
| Figure 2.6 : Corrosion par effet de crevasse [15]. | 30 |
| Figure 2.7 : Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC38 immergé dans la solution A à différentes températures [20]. | 32 |
| Figure 2.8 : V_{corr} et profil des piqûres en fonction du pH [22]. | 33 |
| Figure 2.9 : Évolution du potentiel libre de corrosion de l'aluminium (AA1370) dans la solution de 0,3% de NaCl : 1 en absence du champ magnétique, 2 en présence du champ magnétique [24]. | 35 |
| Figure 2.10 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans des solutions de NaCl à 0,9% avec différentes teneurs en glucose (Potentiel en circuit ouvert) [25]. | 35 |
| Figure 2.11 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pendant l'immersion dans une solution de NaCl à 0,9% avec du glucose [25]. | 35 |

| | |
|--|----|
| Figure 2.12 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans les solutions de Hank avec différentes teneurs en glucose. (Potentiel en circuit ouvert) [25] | 36 |
| Figure 2.13 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pur pendant l'immersion dans la solution Hank avec du glucose [25] | 37 |
| Figure 2.14 : Prévention par la forme du récipient (a) : mauvais. (b) : correct [26]..... | 38 |
| Figure 2.15 : Principe de la protection cathodique [27]..... | 38 |
| Figure 3.1 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique [31] | 42 |
| Figure 3.2 : (A) Structure atomique de l'interface métal-solution (B) Structure électrique de l'interface métal-solution [32]..... | 43 |
| Figure 3.3 : Modèle de Helmutz. [26]..... | 44 |
| Figure 3.4 : La cellule électrochimique H ₂ / Cu [35] | 45 |
| Figure 3.5 : Représentation schématique des différents potentiels du montage la cellule électrochimique H ₂ / Cu [35]..... | 45 |
| Figure 3.6 : Diagramme potentiel-pH pour le système fer/eau à 25°C [35] | 50 |
| Figure 3.7 : Courbe de polarisation obtenue dans le cas d'une seule réaction d'oxydoréduction [39] | 53 |
| Figure 3.8 : Représentation des droites de TAFELS anodique et cathodique dans le repère log <i>i</i> /E dans le cas d'une seule réaction d'oxydo-réduction [39] | 55 |
| Figure 3.9 : Aspect général de la courbe intensités-potentiel [40]..... | 55 |
| Figure 3.10 : Représentation graphique du système rapide [40]..... | 56 |
| Figure 3.11 : Représentation graphique du système lent [40]..... | 57 |
| Figure 3.12: Courbes de polarisation individuelles anodique (A) et cathodique (K)[32]..... | 58 |
| Figure 3.13 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique : H ₂ SO ₄) : <i>i</i> A = f (E) [6] | 59 |
| Figure 4.1 : Echantillons de l'acier 304L..... | 62 |
| Figure 4.2 : Dispositif de l'attaque électrolytique STRUERS POLECTROL | 63 |
| Figure 4.3 : Principe de dureté Vickers [42] | 64 |
| Figure 4.4 : dispositif HOMMEL | 64 |
| Figure 4.5 : dispositif KARL..... | 64 |
| Figure 4.6 : Machine de mesure de la micro dureté modèle SHIMADZU | 66 |

| | |
|---|----|
| Figure 4.7: Polisseuse utilisée | 67 |
| Figure 4.8 : Exemple d'un échantillon après enrobage à froid et polissage..... | 67 |
| Figure 4.9 : Balance électronique type Pionner | 68 |
| Figure 4.10 : Variation de l'intensité du champ magnétique en fonction de la distance | 68 |
| Figure 4.11 : Potentiostat/galvanostat modèle AUTOLAB | 70 |
| Figure 4.12 : Schéma de principe d'un Potentiostat | 70 |
| Figure 4.13 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode..... | 71 |
| Figure 4.14 : Dispositif réalisé pour la mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique | 71 |
| Figure 4.15 : Cellule électrochimique réalisé à trois électrodes | 72 |
| Figure 4.16 : Armoire du Brouillard salin..... | 73 |
| Figure 5.1 : Photographie par microscope optique de la surface de des échantillon après l'attaque électrolytique illustrant les phases en présence..... | 77 |
| Figure 5.2: Suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion..... | 79 |
| Figure 5.3 : Effet Loupe Suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion sur l'intervalle durant la première minute | 80 |
| Figure 5.4: Effet Loupe suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion sur l'intervalle des dix premières minutes | 80 |
| Figure 5.5: Effet Loupe suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion sur l'intervalle 20 à 24 heures | 81 |
| Figure 5.6 : Courbe de polarisation globale pour les 8 échantillons | 82 |
| Figure 5.7 : Effet Loupe des courbes de polarisation pour les 8 échantillons sur l'intervalle -0,9 V et -0,2 V | 82 |
| Figure 5.8 : Courbe de polarisation globale pour les 8 échantillons, avec effet Loupe des courbes de polarisations sur l'intervalle -0.05 V – -0.1 V | 83 |
| Figure 5.9 : Effet Loupe de la courbe de polarisation globale pour les 8 échantillons sur l'intervalle (-0,9) – (0,2) V | 83 |
| Figure 5.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'échantillons 05..... | 84 |
| Figure 5.11 : Polarisation cyclique d'un échantillon avec champ magnétique..... | 85 |
| Figure 5.12 : Observation optique des échantillons avant l'immersion..... | 86 |

| | |
|--|----|
| Figure 5.13 : Observation optique des échantillons après l’immersion | 87 |
| Figure 5.14 : Etat de surface après polarisation des échantillons..... | 88 |
| Figure 5.15 : Etat de surface après expositions au brouillard salin des échantillons..... | 89 |

Liste des tableaux

| | |
|--|----|
| Tableau 1.1 : Système de numérotation des aciers inoxydable selon les pays [4]..... | 9 |
| Tableau 1.2 : Composition chimiques des aciers inoxydables [4]..... | 10 |
| Tableau 1.3 : Composition chimique des aciers martensitiques [3] | 11 |
| Tableau 1.4 : Epaisseur des films passifs formés en milieu acide sur différents métaux et alliages [8]. | 17 |
| Tableau 1.5 : Concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables [8]. | 18 |
| Tableau 1.6 : Choix d’un acier inoxydable, en fonction des principaux critères techniques, pour les principales applications [3]..... | 19 |
| Tableau 1.7 : Types de corrosion dans les matériaux utilisés pour les implant Biomatériaux [11] | 20 |
| Tableau 2.1 : Types de corrosion dans les matériaux utilisés pour les implant Biomatériaux [11]..... | 31 |
| Tableau 2.2 : Corrosion d’un acier pour chaudière dans l’eau à 300°C et 150 bar [23]..... | 34 |
| Tableau 3.1 : Potentiels standards d’électrodes par rapport à l’hydrogène [35] | 48 |
| Tableau 4.1 : Composition en % massique de l’acier inoxydable 304. | 62 |
| Tableau 4.2 : Composition du réactif et durée de l’attaque électrolyte | 63 |
| Tableau 4.3 : Solutions et leurs concentrations et conditions opératoires utilisées..... | 69 |
| Tableau 5.1 : Microdureté de l’acier inoxydable de nuance 304L | 77 |
| Tableau 5.2 : La dureté minimale Vickers (aciers austénitiques) [42] | 78 |
| Tableau 5.3 : Microdureté de l’acier inoxydable de nuance 304L..... | 78 |
| Tableau 5.4 : Tableau récapitulatif de l’ensemble des échantillons et les conditions d’immersion | 79 |
| Tableau 5.5 : Potentiels de corrosion et résistance à la polarisation..... | 84 |

Table des matières

| | |
|--|-----|
| Remerciements | I |
| Dédicaces | II |
| Nomenclature | III |
| Listes des figures et des tableaux | V |
| Table des matières | IX |
| Introduction générale | 1 |
| Chapitre 1 : Aciers inoxydables | |
| 1.1.Introduction..... | 4 |
| 1.2. Système fer chrome..... | 4 |
| 1.3. Système fer-chrome-nickel..... | 7 |
| 1.4. Classification des aciers inoxydables | 8 |
| 1.4.1. Présentation des diverses catégories d’aciers inoxydables | 11 |
| 1.4.1.1. Aciers inoxydables martensitiques..... | 11 |
| 1.4.1.2. Aciers inoxydables ferritiques..... | 11 |
| 1.4.1.3. Aciers inoxydables austénitiques..... | 12 |
| 1.4.2. Les éléments d’addition | 13 |
| 1.5. Film passif..... | 14 |
| 1.5.1. Passivation..... | 14 |
| 1.5.2. Mécanismes de la passivation | 15 |
| 1.5.3. Epaisseur de la couche passive | 17 |
| 1.5.4. Composition chimique des films passifs | 18 |
| 1.5.5. Défauts structuraux dans l’alliage sous les films passifs | 18 |
| 1.6. Choix de la nuance des aciers inoxydables | 18 |
| 1.7. Acier inoxydables dans le biomédical..... | 19 |
| Chapitre 2 : La corrosion | |
| 2.1. Introduction | 22 |
| 2.2. Les types de corrosion..... | 22 |
| 2.2.1. Corrosion chimique (sèche) | 22 |
| 2.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne) | 23 |
| 2.2.3. Corrosion électrochimique (humide) | 23 |
| 2.3. Aspect morphologique de la corrosion..... | 23 |
| 2.3.1. La corrosion généralisée | 23 |
| 2.3.2. La corrosion localisée | 24 |
| 2.3.2.1. Hétérogénéité du matériau..... | 24 |
| 2.3.2.1.1. Corrosion galvanique..... | 24 |

| | |
|--|----|
| 2.3.2.1.2. Corrosion intergranulaire..... | 25 |
| 2.3.2.1.3. Corrosion sous contrainte..... | 26 |
| 2.3.2.1.4. La corrosion par piqûres..... | 27 |
| 2.3.2.1.5. La corrosion sélective..... | 28 |
| 2.3.2.2. Hétérogénéité du milieu..... | 28 |
| 2.3.2.2.1. Pile de concentration..... | 28 |
| 2.3.2.2.2. Aération différentielle..... | 29 |
| 2.3.2.3 Hétérogénéité à l'interface..... | 29 |
| 2.3.2.3.1. Corrosion par effet de crevasse..... | 29 |
| 2.3.2.3.2. Corrosion-érosion..... | 30 |
| 2.4. Formes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique..... | 30 |
| 2.5. Facteur influençant la corrosion..... | 31 |
| 2.5.1. Le substrat..... | 31 |
| 2.5.2. La température..... | 31 |
| 2.5.3. Le PH..... | 32 |
| 2.5.4. Le milieu corrosif..... | 33 |
| 2.5.5. L'agitation du milieu corrosif..... | 33 |
| 2.5.6. Le champ magnétique..... | 34 |
| 2.5.7. Présence de gaz dissous..... | 35 |
| 2.5.8. Effet du glucose..... | 35 |
| 2.6. Types de protections..... | 37 |
| 2.6.1. Protection par la géométrie des pièces..... | 37 |
| 2.6.2. Protection électrochimique..... | 38 |
| 2.5.2.1. La protection cathodique..... | 38 |
| 2.5.2.2. La protection anodique..... | 38 |
| 2.6.3. Protection par revêtement..... | 39 |
| 2.6.4. Protection par inhibiteurs..... | 39 |
| 2.6.5. Protection en milieu biologique..... | 39 |

Chapitre 3 : Thermodynamique et cinétique de la corrosion

| | |
|---|----|
| 3.1. Introduction..... | 41 |
| 3.2. Nature électrochimique des phénomènes de corrosion..... | 41 |
| 3.2.1. Interface métal/solution..... | 42 |
| 3.2.2. La double couche électronique..... | 43 |
| 3.3. Les différents potentiels..... | 44 |
| 3.3.1. Potentiel d'électrode..... | 44 |
| 3.3.2. Potentiel standard..... | 45 |
| 3.3.3. Potentiel d'équilibre (potentiel thermodynamique)..... | 46 |
| 3.3.3.1. Equilibre électrochimique..... | 46 |
| 3.3.3.2. Lois de Nernst..... | 47 |
| 3.4. Diagrammes de POURBAIX..... | 49 |
| 3.5. Intérêt et limitation de l'études thermodynamique de la corrosion..... | 50 |
| 3.6. Cinétique électrochimique..... | 51 |

| | |
|--|----|
| 3.6.1. Lois de la cinétique électrochimique | 51 |
| 3.6.1.1. La surtension..... | 51 |
| 3.6.1.2. Densité de courant d'échange | 52 |
| 3.6.1.3. Loi de Butler-volmer..... | 52 |
| 3.6.1.4. Loi de Tafel..... | 53 |
| 3.6.2. Courbe courant-potentiel | 55 |
| 3.6.3. Système rapides et systèmes lents | 56 |
| 3.6.3.1. Système rapide..... | 56 |
| 3.6.3.2. Système lent..... | 57 |
| 3.6.4. Potentiel de corrosion..... | 58 |
| 3.6.5. Détermination de la vitesse de corrosion..... | 58 |
| 3.6.6. Passivation du métal..... | 59 |

Chapitre 4 : Procédure expérimentale

| | |
|--|----|
| 4.1. Introduction..... | 62 |
| 4.2. Le Matériau | 62 |
| 4.4.2. Attaque électrolytique..... | 62 |
| 4.4.3. Caractérisation par la dureté et micro dureté | 63 |
| 4.3. Procédure expérimentale | 66 |
| 4.3.1. Préparation des échantillons..... | 66 |
| 4.3.2. Préparation de la solution pour les tests de corrosion..... | 67 |
| 4.3.3. Etude de cinétique de corrosion..... | 69 |
| 4.3.4. Montage expérimental utilisé pour les essais..... | 69 |
| 4.3.5. Etude de la morphologie de corrosion | 72 |

Chapitre 5 : Résultats et interprétations

| | |
|---|----|
| 5.1. Introduction..... | 76 |
| 5.2. Microstructure des échantillons | 76 |
| 5.3. La dureté des échantillons | 77 |
| 5.4. Micro dureté de l'alliage étudié | 78 |
| 5.5. Potentiel libre de l'acier inoxydable 304..... | 78 |
| 5.6. Résultats potentiodynamiques(Courbes intensité-potentiel)..... | 81 |
| 5.7. Résistance de polarisation R_p | 83 |
| 5.8. Les courbes de polarisation cycliques | 84 |
| 5.9. Résultats Optiques..... | 85 |
| 5.9.1. Présentation de l'état de surface des échantillons..... | 86 |
| 5.9.2. Comparaison des états de surfaces des échantillons avant et après corrosion..... | 87 |
| 5.9.3. Micrographie optique après polarisation | 88 |
| 5.9.4. Micrographie brouillard salin | 89 |
| Conclusion générale | 91 |
| Bibliographie | 92 |

Introduction générale

La grande importance des aciers et spécialement des aciers inoxydables pour l'industrie n'est plus à démontrer. L'utilisation de ces aciers touche beaucoup de réalisations de l'ingénieur des plus grandes ou plus petites, du fait de leurs très grandes résistances à la corrosion uniforme. Celle-ci est due à la formation d'une couche d'oxyde protectrice, appelée film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage.

Ces aciers, en contrepartie, peuvent être sensibles à la corrosion localisée en particulier par piqûres dans un milieu agressif (différent de l'air libre), avec pour conséquence un endommagement et des dégradations parfois importants. La détection de ce type de corrosion joue donc un rôle important dans la prévention des risques de dégradation, permettant ainsi l'augmentation de la durée de vie de la pièce, et de la structure mise en service.

La corrosion des biomatériaux revêt une importance capitale, car les biomatériaux sont nécessaires au bien être des êtres humains, les matériaux utilisés pour des implants sont multiples à partir de matériaux métalliques tels que les aciers inoxydables, le cobalt chrome, le titane et ses alliages. Le comportement à la corrosion de ces divers implants est lié au film d'oxyde formé à leurs surfaces et à la cinétique de corrosion.

De nombreuses études ont été réalisées afin de mieux comprendre et maîtriser les mécanismes responsables du développement de la corrosion des aciers inoxydables. Plusieurs modèles ont été proposés pour interpréter les étapes d'amorçage et de propagation de la corrosion. L'objectif de cette étude est d'évaluer et de caractériser le phénomène de la corrosion des aciers inoxydables nuance 304L que nous proposons comme matériaux pour l'élaboration des implants, ainsi que l'effet de l'addition du glucose dans le milieu corrosif et de la présence d'un champ magnétique permanent de faible intensité sur la cinétique et la morphologie de la corrosion à la température corporelle.

Cette étude comprend cinq chapitres :

L'étude bibliographique traitée au premier chapitre nous permettra tout d'abord de connaître les aciers inoxydables et tous ce qui concerne leurs propriétés, principaux constituants et classification, et aussi leurs domaines d'utilisation.

Dans le deuxième chapitre nous avons présenté les formes de corrosion (par piqûre, par effet de crevasse, sous contrainte...), les facteurs qui provoquent la dégradation des matériaux, et les différents types de protections contre la corrosion.

Le troisième chapitre est consacré à la thermodynamique et à la détermination de mécanismes et de cinétique réactionnelles de la corrosion.

Le quatrième chapitre, est consacré à l'identification du matériau, ensuite nous décrivons le principe de fonctionnement des différentes techniques expérimentales employées dans cette étude : les mesures électrochimiques, le brouillard salin, l'attaque électrolytique, la dureté, la microdureté, la microscopie optique.

Enfin le chapitre cinq, Nous exposons les différents résultats obtenus et exposés dans le chapitre précédent et les interprétations que nous pouvons en donner. Nous concluons notre travail en présentant les résultats marquants.

Pour finir, une conclusion générale est établie pour donner une vision globale de cette étude tenant compte des résultats obtenus.

Chapitre 1 :

Aciers inoxydables

1.1. Introduction

Les aciers inoxydables, couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % en solution (selon la teneur en carbone), provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui offre à ces aciers une protection contre la corrosion à l'air libre.

D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, et d'autres éléments comme le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance à de hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires).

Aux États-Unis, la consommation annuelle d'acier inoxydable approche 2 millions de tonnes métriques. Probablement le matériau le plus connu et le plus utilisé de construction pour la résistance à la corrosion est en acier inoxydable, il y a actuellement plus de 70 types d'aciers inoxydables.

La production mondiale d'acier inoxydable dépasse 12,5 millions de tonnes/ans. Les premiers essais d'addition de chrome à l'acier doux ont eu lieu au début de Années 1900. C'est apparemment le résultat de l'observation des plaques chromées sur les pièces en acier qui étaient très résistantes à la corrosion. Cette expérience a abouti à la fabrication de la famille des aciers inoxydables ferritiques. La documentation de cette classe d'acier a commencé à apparaître dans les années 1920. En 1935, la première société américaine spécifications ASTM (ASTM) pour les aciers inoxydables a été publiée [1].

L'acier inoxydable n'est pas un matériau singulier, comme son nom l'indique, mais plutôt un large groupe d'alliages, chacun possède ses propriétés mécaniques et chimiques. Ces aciers sont fabriqués à la fois en alliages moulés [Alloy Casting Institute Types (ACI)] et formes forgées [American Iron and Steel Institute (AISI)]. En règle générale, tous sont à base de fer avec 12 à 30% de chrome, 0 à 22% nickel et de petites quantités de carbone, de niobium, de cuivre, de molybdène, sélénium, tantale et titane. Ces alliages sont résistants à la corrosion et à la chaleur, non contaminant et facilement façonné en formes complexes [2].

1.2. Système fer chrome

Les aciers inoxydables les plus simples sont constitués d'alliages fer-chrome. Le diagramme d'équilibre Fe-Cr est illustré à la Fig. 1.1 et se caractérise par deux caractéristiques distinctes, à savoir :

➤ La présence de phase sigma à environ 50% de Cr ; La phase Sigma est un composé intermétallique dur et cassant pouvant être produits dans des alliages contenant sensiblement moins de 50% de Cr, il a aussi un effet défavorable sur la résistance à la corrosion des aciers

inoxydables. Il faut éviter une exposition prolongée dans la plage de température 750-820°C de ces alliages qui favorise la formation de cette phase.

➤ Le champ de phase austénitique restreint, appelé boucle gamma ; Cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α [3].

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (Fig.1.1) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ ».

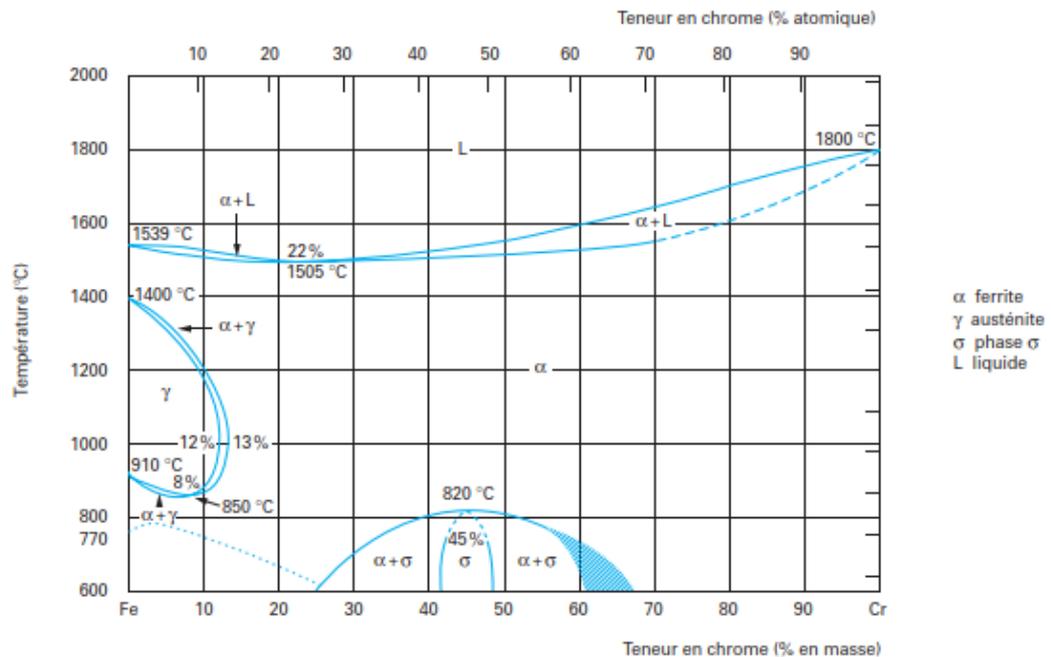


Figure 1.1 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome, d'après BAIN ET ABORN [3].

Du point de vue commercial, la zone du diagramme Fe-Cr qui a la plus grande importance est celle contenant jusqu'à environ 25% de Cr, la Fig.1.2 montre la valeur de cette région pour les alliages contenant 0,1% de C.

Le chrome est un formeur de carbure, de nombreux types d'acier inoxydable, sont une solution traitée à des températures nettement supérieures à celles utilisées pour les aciers faiblement alliés, afin de dissoudre les carbures de chrome, une température de traitement de solution de 1050C est utilisée pour une variété de nuances d'acier inoxydable et utilisé comme une température de référence par rapport à la microstructure [1].

Le détail de la boucle γ (Fig.1.2), montre que, pour des teneurs en chrome inférieures à 10,5 %, l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation et inversement au refroidissement, et pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine α existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (phase α). Entre une teneur en chrome comprise entre 10,5 et 11,5 %, les deux phases α et γ coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée $\alpha + \gamma$ [3].

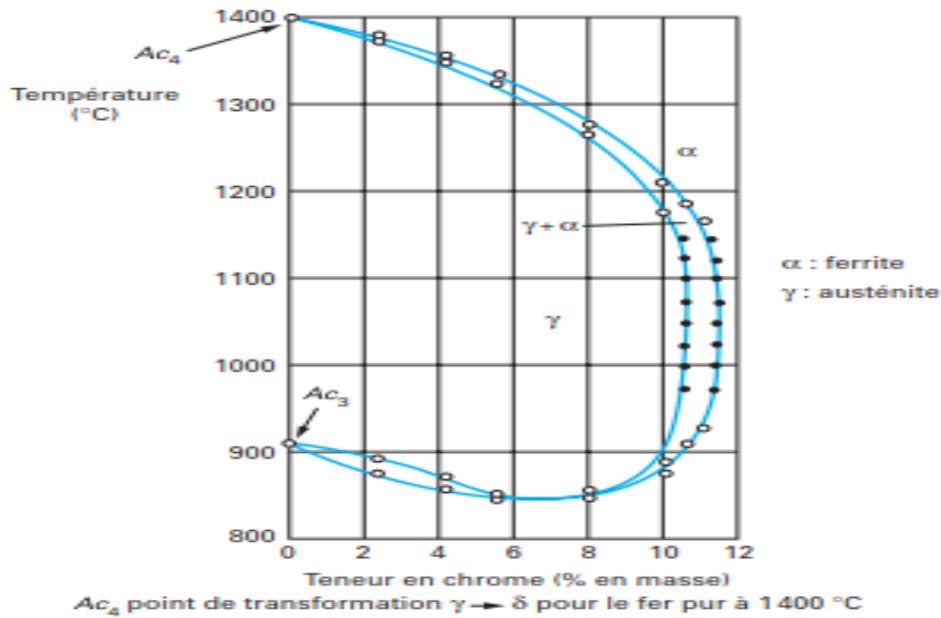
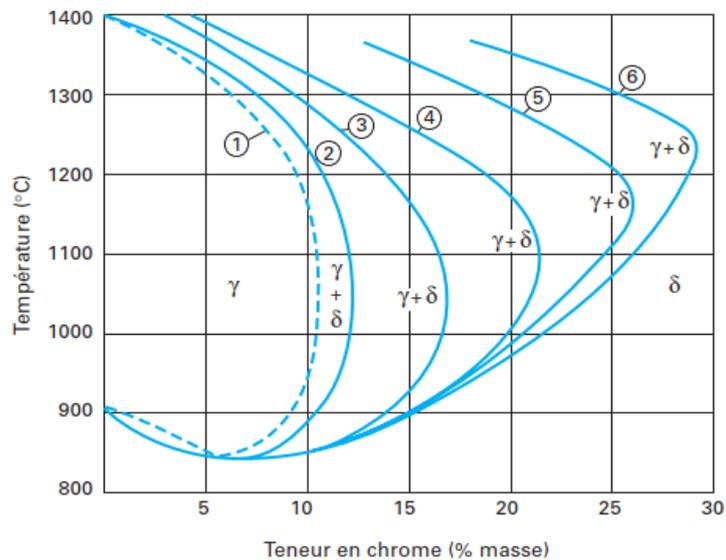


Figure 1.2 : Détail de la boucle γ du diagramme fer-chrome pour des alliages contenant environ 0,004 % de carbone et 0,002 % d'azote [3]

L'étendue du domaine γ est fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique) ; ce sont les éléments dits alphagènes. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique) ; ce sont les éléments dits gammagènes parmi lesquels le carbone et l'azote (Fig.1.3).



- | | | | |
|----------------------|---------------|-----------------|---------------|
| 1 et 2 : C = 0,004 % | – N = 0,002 % | 5 : C = 0,040 % | – N = 0,120 % |
| 3 : C = 0,013 % | – N = 0,015 % | 6 : C = 0,050 % | – N = 0,250 % |
| 4 : C = 0,040 % | – N = 0,030 % | | |

Figure 1.3 : Influence de la somme des éléments carbone plus azote sur les domaines Austénitique (γ) et ferritique (α) ou (δ), d'après BAERLECKEN et AL. [3]

Suivant l'équilibre entre ces différents éléments [3], les alliages Fer-Chrome-Carbone peuvent avoir les structures suivantes :

- Martensitique, après trempe (c'est-à-dire chauffage et maintien au-dessus de 950 °C suivi d'un refroidissement rapide) d'un alliage se situant à l'intérieur de la boucle γ . L'alliage à 13 % de chrome et 0,3 % de carbone (X30Cr13/1.4028) est représentatif de cette famille ;
- Semi-ferritique, après chauffage puis refroidissement d'un alliage se situant dans la zone biphasée ($\alpha + \gamma$). L'alliage à 17 % de chrome et 0,06 % de carbone (X6Cr17/1.4016) est le plus représentatif de cette famille ;
- Ferritique, après traitement thermique d'un alliage se situant à droite de la boucle γ . Il peut s'agir soit d'un alliage à teneurs élevées en chrome et en molybdène du type X2CrMoTi29-4/1.4592 (29 % Cr, 4 % Mo, 0,02 % C) ou le plus souvent un alliage à 17 % de chrome du type X3CrTi17/1.4510 (17 % Cr, 0,03 % C) stabilisé par une addition de titane. Pour obtenir cette structure ferritique, il est indispensable non seulement d'avoir une teneur en carbone faible, mais également de prévenir le risque de précipitation de carbures de chrome, en utilisant un élément stabilisant tels que (titane, niobium, vanadium, zirconium).

Les alliages fer-chrome forment une phase intermétallique phase σ qui se développe en dessous de 820 °C (Fig.1.3). Cependant, son domaine d'existence peut également être rencontré dans des nuances à 17 % de chrome ayant subi un long maintien en température dans l'intervalle 550 à 850 °C. Cette phase peut se présenter lors du refroidissement de pièces moulées présentant une très grande inertie thermique, soit lors du soudage multipasse à l'arc d'assemblages de forte section.

1.3. Système fer-chrome-nickel

Dans ce cas, la combinaison des actions alphagènes et gammagène du chrome et du nickel donne des structures variées suivant la composition dans le diagramme ternaire. On constate une croissance du domaine γ .

Le nickel est à l'opposé du chrome un élément dit gammagène. Son addition élargit, en teneur et en température le domaine austénitique. Concrètement, l'addition de nickel augmente la taille de la boucle gamma (Fig. 1.4) [3].

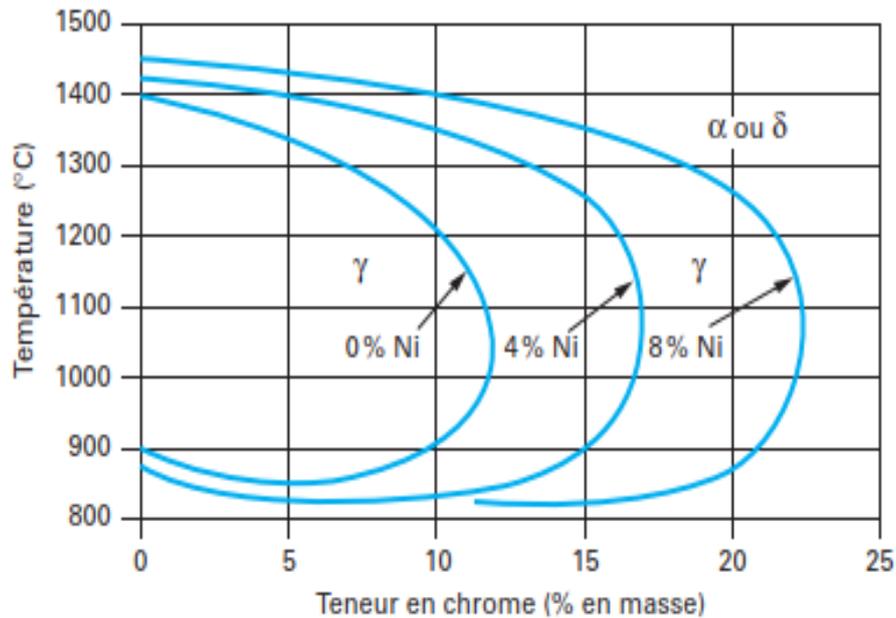


Figure 1.4 : Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ [3]

Certains éléments d'alliages ont un effet alphagène, c'est-à-dire ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique centrée comme le chrome. Par contre d'autres ont un effet gammagène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique à faces centrées comme le nickel. On regroupe ces éléments en deux familles :

- Eléments dits « alphagènes » ; ce sont : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale ;
- Eléments dits « gammagènes » ; ce sont : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse.

1.4. Classification des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables englobent une large gamme de microstructures contrôlées par un complexe reliant la composition. Bien que le chrome puisse être le principal élément de l'acier inoxydable, le taux ne peut donner beaucoup d'indication sur la structure, et les aciers contenant 17% de Cr peuvent être martensitiques, ferritiques ou austénitiques, selon le traitement thermique et la présence d'autres éléments. Pour caractériser les aciers inoxydables, il est plus pratique de classer ces matériaux en termes de microstructure plutôt que de composition [1]. Bien que la plupart des pays industrialisés aient développé leur propre système national de normes pour les aciers inoxydables, ces aciers sont appelés presque universellement au moyen du système de numérotation AISI (American Iron and Steel Institute).

Ainsi, les aciers inoxydables martensitiques sont classés dans la série 400, mais la série 400 inclut également les nuances ferritiques de l'acier inoxydable. Les nuances les plus importantes des aciers inoxydables austénitiques sont classées dans la série 300. Système de numérotation et composition chimique, sont indiqués dans le Tab.1.1 et Tab. 1.2.

Tableau 1.1 : Système de numérotation des aciers inoxydable selon les pays [4]

| ALLEMAGNE | | ROYAUME-UNI | FRANCE | ETATS-UNIS | Résistance mécanique |
|-----------|-------------------|-------------|--------------|------------|-------------------------|
| W.-Nr. | DIN | | AFNOR | AMS | Rm (N/mm ²) |
| 1.4000 | X6Cr13 | 403S17 | Z6C13 | 403 | 400-600 |
| 1.4724 | X10CrAl13 | 403S17 | Z10C13 | 405 | 450-650 |
| 1.4006 | X10Cr13 | 410S21 | Z10C14 | 410 | 450-650 |
| 1.4016 | X6Cr17 | 430S15 | Z8C17 | 430 | 450-650 |
| 1.4113 | X6CrMo17 | 434S17 | Z8CD17.01 | 434 | 450-650 |
| 1.4306 | X2CrNi19 11 | 304S12 | Z3CN18.10 | 304L | 460-680 |
| 1.4303 | X5CrNi18 12 | | | 305 | 490-690 |
| 1.4435 | X2CrNiMo18 12 | 316S12 | Z2CND17.13 | 316L | 490-690 |
| 1.4438 | X2CrNiMo18 16 | 317S12 | Z2CND19.15 | 317L | 490-690 |
| 1.4583 | X10CrNiMoNb1812 | | Z6CNDNb1713B | 318 | 490-740 |
| 1.4305 | X10CrNiS18 9 | 303S21 | Z10CNF 18.09 | 303 | 500-700 |
| 1.4301 | X5CrNi18 10 | 304S15 | Z6CN18.09 | 304 | 500-700 |
| 1.4541 | X6CrNiTi18 10 | 2337 | Z6CNT18.10 | 321 | 500-730 |
| 1.4571 | X6CrNiMoTi17 12 2 | 320S17 | Z6NDT17.12 | 316Ti | 500-730 |
| 1.4828 | X15CrNiSi20 12 | 309S24 | Z15CNS20.12 | 309 | 500-750 |
| 1.4845 | X12CrNi25 21 | 310S24 | Z12CN25 20 | 310S | 500-750 |
| 1.4539 | | | | ASTMB625 | 500-750 |
| 1.4878 | X12CrNiTi18 9 | 321S320 | Z6CNT18.12B | | 500-750 |
| 1.4401 | X5CrNiMo18 10 | 316S16 | Z6CND17.11 | 316 | 510-710 |
| 1.4550 | X6CrNiNb18 10 | 347S17 | Z6CNNb18.10 | 347 | 510-740 |
| 1.4762 | X10CrAl 24 | | Z10CAS24 | 446 | 520-720 |
| 1.4311 | X2CrNi18 10 | 304S62 | Z2CN18.10 | 304LN | 550-760 |
| 1.4841 | X15CrNiSi25 20 | | | 310 | 550-800 |
| 1.4864 | X12NiCrSi36 16 | | Z12NCS35.16 | 330 | 550-800 |
| 1.4429 | X2CrNiMoN17 13 3 | | Z2CND17.13 | 316LN | 580-800 |
| 1.4005 | X12CrS13 | | | 416 | 590-780 |
| 1.4104 | X12CrMoS17 | | Z10CF17 | 430F | 640-840 |
| 1.4460 | X8CrNiMo27 5 | | | 329 | 640-900 |
| 1.4034 | X45Cr13 | 420S45 | Z40CM | | 700-800 |
| 1.4310 | X12CrNi17 7 | | Z12CN17.07 | 301 | 700-950 |
| 1.4027 | G-X20Cr14 | 420C29 | Z20C13M | | 750-800 |
| 1.4021 | X20Cr13 | | | 420 | 750-950 |
| 1.4313 | X5CrNi13 4 | 425C11 | Z4CND13.4M | | 760-960 |
| | | | | ASTMA 240 | 800-900 |
| 1.4057 | X20CrNi172 | 431S29 | Z15CNI6.02 | 431 | 850-950 |

Tableau 1.2 : Composition chimiques des aciers inoxydables [4]

| Norme (Afnor) | Norme (AMS) | Cr | Ni | C | Mn | Si | P | S | Mo | Cu | Ti |
|------------------|--------------|------|------|-------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| Z6C13 | 403 | 12.0 | | 0.15 | 0.5 | 0.50 | 0.02 | 0.01 | | | |
| Z10C13 | 405 | 12.0 | | 0.08 | 1.0 | 0.50 | 0.04 | 0.03 | | | |
| Z10C14 | 410 | 12.0 | | 0.15 | 0.5 | 0.50 | 0.02 | 0.01 | 0.5 | 0.5 | |
| Z8C17 | 430 | 16.0 | | 0.08 | 1.0 | 1.0 | 0.04 | 0.03 | | | |
| Z8CD17.01 | 434 | 17.0 | | 0.08 | | | | | 0.75 | | |
| Z3CN18.10 | 304L | 19.0 | 10.0 | 0.015 | 1.0 | 0.5 | 0.023 | 0.015 | | | |
| | 305 | 18.0 | 11.5 | 0.12 | 2.0 | 1.0 | 0.04 | 0.03 | | | |
| Z2CND17.13 | 316L | 17.0 | 12.0 | 0.015 | 1.0 | 0.5 | 0.023 | 0.015 | 2.5 | | |
| Z2CND19.15 | 317L | 19.0 | 13.0 | 0.015 | 1.0 | 1.0 | 0.023 | 0.015 | 3.5 | | |
| Z6CNDNb17 13B | 318 | 18.0 | 14.0 | 0.08 | 2.0 | | | | 2.0 | | |
| Z10CNF 18.09 | 303 | 19.5 | 10.5 | 0.16 | 1.5 | 2.0 | 0.04 | 0.3 | 0.6 | | |
| Z6CN18.09 | 304 | 19.5 | 9.0 | 0.08 | 1.5 | 2.0 | 0.04 | 0.04 | | | |
| Z6CNT18.10 | 321 | 18.0 | 9.5 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.04 | 0.03 | | | 0.40 |
| Z6NDT17.12 | 316Ti | 17.5 | 12.0 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.03 | 2.25 | | 5.0 |
| Z15CNS20.12 | 309 | 23.5 | 14.0 | 0.20 | 1.5 | 2.0 | 0.04 | 0.04 | | | |
| Z12CN25 20 | 310S | 25.0 | 20.5 | 0.15 | 2.0 | 0.75 | 0.045 | 0.03 | | | |
| | ASTM B625 | 20.5 | | | | | | | 4.5 | 1.5 | |
| Z6CNT18.12B | | 18.0 | 10.5 | 0.12 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.03 | | | 0.40 |
| Z6CND17.11 | 316 | 17.0 | 13.0 | 0.08 | 2.0 | 0.75 | 0.04 | 0.03 | 1.5 | 0.50 | |
| Z6CNNb18.10 | 347 | 18.0 | 11.0 | 0.08 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.03 | | | |
| Z10CAS24 | 446 | 25.0 | | 0.12 | 1.0 | 1.0 | 0.04 | 0.03 | | | |
| Z2CN18.10 | 304LN | 18.0 | 10.0 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.03 | | | |
| | 310 | 24.5 | 20.5 | 0.18 | 2.0 | 1.5 | 0.04 | 0.03 | 0.5 | 0.5 | |
| Z12NCS35.16 | 330 | 15.0 | 35.0 | 0.15 | 1.0 | 2.5 | 0.04 | 0.04 | | | |
| Z2CND17.13 | 316LN | 17.5 | 13.0 | 0.03 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.025 | 2.75 | | |
| | 416 | 13.0 | | 0.15 | 1.25 | 1.0 | 0.07 | 0.07 | 0.60 | | |
| Z10CF17 | 430F | 17.0 | | 0.12 | 1.25 | 1.0 | 0.06 | 0.15 | 0.5 | | |
| | 329 | 25.5 | 3.5 | 0.1 | | | 0.04 | 0.03 | 1.0 | | |
| Z40CM Z38C13M | | 13.5 | | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 0.045 | 0.03 | | | |
| Z12CN17.07 | 301 | 17.0 | 7.0 | 0.14 | 2.0 | 1.0 | 0.045 | 0.03 | | | |
| Z20C13M | | 13.5 | 1.0 | 0.2 | 1.0 | 1.0 | 0.045 | 0.03 | | | |
| | 420 | 12.5 | | 0.20 | 1.0 | 1.0 | 0.04 | 0.04 | | | |
| Z4CND13.4M | | 13.0 | 4.5 | 0.07 | 1.5 | 1.0 | 0.035 | 0.025 | 0.7 | | |
| | ASTM A240 | 22 | 5.5 | | | | | | 3 | | |
| Z15CNi6.02 | 431 | 16.0 | 2.0 | 0.20 | 1.0 | 1.0 | 0.04 | 0.03 | | | |

1.4.1. Présentation des diverses catégories d'aciers inoxydables

1.4.1.1. Aciers inoxydables martensitiques

Ces aciers, de structure quadratique, sont représentés par les nuances à 13% Cr. Ils sont obtenus par un réchauffage à haute température d'un acier inoxydable riche en carbone suivi d'un refroidissement rapide appelé « trempe ».

L'obtention d'une structure entièrement martensitique, après trempe, confère à ces nuances une limite d'élasticité, une résistance à la rupture et une dureté très élevées. Comme pour tous les aciers non ou faiblement alliés, le carbone joue un rôle essentiel. Pour les aciers inoxydables, suivant la norme EN 10020, la teneur maximale en carbone est limitée à 1,2 %. Leur teneur en chrome est comprise entre 11,5 et 18 %, ils peuvent contenir jusqu'à 6 % de nickel et jusqu'à 1,5 % de molybdène. Suivant leur composition chimique les aciers martensitiques sont classés en 04 groupes Tab.1.3.

Tableau 1.3 : Composition chimique des aciers martensitiques [3]

| Composition chimique (% en masse) | | | | |
|-----------------------------------|-------------|-------------|-----------|-----------|
| Groupe de nuances | Carbone | Chrome | Nickel | Molybdène |
| 1 | ≤ 0,15 | 11,5 à 13,5 | ≤ 1,0 | ≤ 0,60 |
| 2 | 0,15 à 0,50 | 12,0 à 14,5 | ≤ 1,0 | ≤ 0,80 |
| 3 | 0,60 à 1,20 | 14,0 à 18,0 | ≤ 1,0 | ≤ 0,80 |
| 4 | ≤ 0,22 | 12,0 à 18,0 | 1,5 à 6,0 | ≤ 1,50 |

Toutefois, il faut noter que l'accroissement de caractéristiques par la trempe et le revenu est inévitablement associé à une augmentation de la sensibilité à la corrosion [2].

Les aciers martensitiques sont en général moins résistants à la corrosion que les aciers ferritiques. Les aciers martensitiques les plus courants ont une teneur en chrome de 13% et des teneurs en carbone supérieures à 0,08%.

1.4.1.2. Aciers inoxydables ferritiques

Ces aciers sont appelés ferritiques parce que leur structure cristalline est celle du fer à température ambiante. Ils possèdent une teneur en carbone très faible (de l'ordre de 0,07% de carbone). La teneur en chrome est comprise entre 11 et 29%. Ils ne contiennent pas de nickel [1].

Les aciers ferritiques sont magnétiques à température ambiante. Ils sont moyennement ductiles, bien que certaines nuances aient des teneurs en chrome allant jusqu'à 30%, les nuances Z8C17 ou 430 et Z8CD17-01 sont représentatives de cette catégorie d'aciers inoxydables. Ils sont de structure C.C.

Un ajout de certains éléments comme le molybdène apporte une résistance améliorée à la corrosion par piqûre et le titane ou niobium pour une meilleure résistance à la corrosion

intergranulaire. Ces formes de corrosion seront décrites dans une section ultérieure. Tandis, les type 430 et 434 sont les principaux aciers inoxydables ferritiques [2].

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables dans les environnements de chlorures est considérablement améliorée avec l'ajout de molybdène. Le type 434 (17% de Cr, 0.75% Mo) est la nuance la plus courante de ce type dans la gamme des ferritiques.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables peut être altéré par la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains. Pour contourner ce problème on ajoute des éléments tels que le titane et niobium qui empêchent la formation de carbure de chrome. Cela donne lieu à des qualités telles que le type 430 Ti (17% Cr-Ti) et le type 430 Nb (17% Cr-Nb) [1].

On a précisé précédemment que les aciers à 12% de Cr sont normalement martensitiques et, en tant que tels, ont tendance à avoir de mauvaises caractéristiques de formage et de soudage. Cependant, l'addition d'un élément α -gène favorisant la formation de ferrite à un acier de base de 12% Cr peut produire un matériau entièrement ferritique avec une amélioration de la mise en forme à froid et du soudage. Cet effet est obtenu dans le type 409 (12% de Cr-Ti), le titane également élimine le problème de la formation de carbure de chrome [1]. Cet acier est utilisé dans l'automobile.

Le type 446 (25% de Cr) est la plus haute teneur en chrome de la gamme traditionnelle d'aciers inoxydables ferritiques et offre la meilleure résistance à la corrosion et à l'oxydation.

1.4.1.3. Aciers inoxydables austénitiques

Les austénitiques au chrome-nickel 304 (18% de chrome et 8% de nickel) dénommés 1.4301 (ou 304 norme US). Ils sont très résistants à la corrosion grâce à la présence du chrome. Ils sont aussi très ductiles. Ces aciers ont une structure cubique à faces centrées CFC à température ambiante. Cette structure est amagnétique et peut être conservée à température ambiante grâce à des éléments d'alliage appropriés dont le plus connu est le nickel. Les austénitiques au chrome-nickel-molybdène (18% de chrome, 10% de nickel et 2% de molybdène) dénommés 1.4404 (ou 316 norme US), sont utilisés dans les milieux les plus agressif.

Comme le montre le Tab.I.2, la plupart des aciers de la série AISI 300 austénitiques sont à base de 18% de Cr mais avec des ajouts relativement importants de nickel afin de préserver la structure austénitique. Cependant, diverses modifications supplémentaires sont utilisées pour améliorer la résistance à la corrosion de ces aciers.

Le type 304 (18% Cr, 9% Ni) est la nuance la plus populaire de la série et elle est utilisée dans une grande variété nécessitant une bonne résistance à la corrosion. La stabilité, l'écrouissage et le taux d'aciers inoxydables austénitiques sont liés à la composition, l'alliage qui a une composition faible présente un durcissement rapide lors de la mise en forme. Ainsi, un acier tel que le type 301 (17% Cr, 7% Ni) durcit plus rapidement que le type 304 (18% Cr, 9% Ni) et, pour cette raison, le type 301 est souvent utilisé dans les applications nécessitant une

grande résistance à l'abrasion. Des aciers tels que le type 316 (18% Cr, 12% Ni, 2,5% Mo) et 317 (18% Cr, 15% Ni, 3,5% Mo) ont une plus grande résistance à la corrosion dans les chlorures [1].

Nous avons mentionné précédemment les problèmes de corrosion rencontrés dans les aciers avec la formation de carbures de chrome. Il a été indiqué que le problème peut être résolu dans les aciers inoxydables ferritiques avec l'ajout de titane et du niobium et on peut appliquer la même procédure pour les austénitiques. Cela donne lieu aux types 321 (18% Cr, 10,5% Ni, Ti) et 347 (18% Cr, 11% Ni, Nb) et avec l'absence de précipitation de carbure de chrome et d'attaque intergranulaire, ces nuances sont appelées aciers inoxydables stabilisés [1].

1.4.2. Les éléments d'addition

- **Le chrome**

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome ou plus exactement acier-chrome c'est-à-dire fer-carbone-chrome. Conformément à la norme européenne EN 10088-12, un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 12 % en masse de chrome et moins de 2 % de carbone. C'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion.

- **Le carbone**

La teneur en carbone est limitée à un maximum de 1,2 % en masse afin d'éviter la formation de carbures (notamment les carbures de chrome, qui sont des composés très stable mais qui n'empêche pas l'oxydation du fer) qui sont préjudiciables au matériau. Par exemple, le carbure $M_{23}C_6$ qui peut apparaître dans l'austénite a un effet négatif vis-à-vis de la corrosion intergranulaire.

- **Le nickel**

Il favorise la formation de structures homogènes de type austénitique, intéressantes pour éviter la corrosion mais à éviter soigneusement dans le domaine du frottement.

- **Le manganèse**

C'est un substitut du nickel. Certaines séries d'alliages austénitiques ont été développées permettant de faire face aux incertitudes d'approvisionnement du nickel.

- **Le molybdène et le cuivre**

Améliorent la tenue dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier ceux qui sont acides, mais aussi dans les solutions phosphoriques, soufrées, etc. Le molybdène accroît la stabilité des films de passivation.

- **Le tungstène**

Il améliore la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques.

- **Le titane**

Doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane évitant de ce fait la perte du caractère d'inoxidabilité dans les zones affectées par la chaleur du fait de la captation du chrome, conséquence directe de la formation de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$.

- **Le niobium**

Il a un point de fusion beaucoup plus élevé que le titane et présente des propriétés semblables. Il est utilisé dans les métaux d'apport pour soudage à l'arc électrique en lieu et place du titane qui serait volatilisé pendant le transfert dans l'arc électrique.

- **Le silicium**

Il joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis-à-vis des acides fortement oxydants (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud).

Le diagramme de Schaeffler délimite les domaines de composition chimique des aciers martensitiques (M), austénitiques (A), ferritique (F) (Fig 1.5) en fonction des différents éléments d'alliage [5].

En abscisse, l'équivalent chrome représente l'influence des éléments stabilisateurs de la ferrite (ou alpha gènes) :

$$Cr_{eq}(\% \text{ massique}) = \% Cr + 1.5\% Mo + 0.48\% Si + 2.3\% V + 1.75\% Nb + 2.5\% Al$$

En ordonnée, l'équivalent nickel représente l'influence des éléments stabilisateurs de l'austénite gamma gène :

$$Ni_{eq}(\% \text{ massique}) = \% Ni + \% Co + 0.1\% Mn - 0.01\% Mn^2 + 18\% N + 30\% C$$

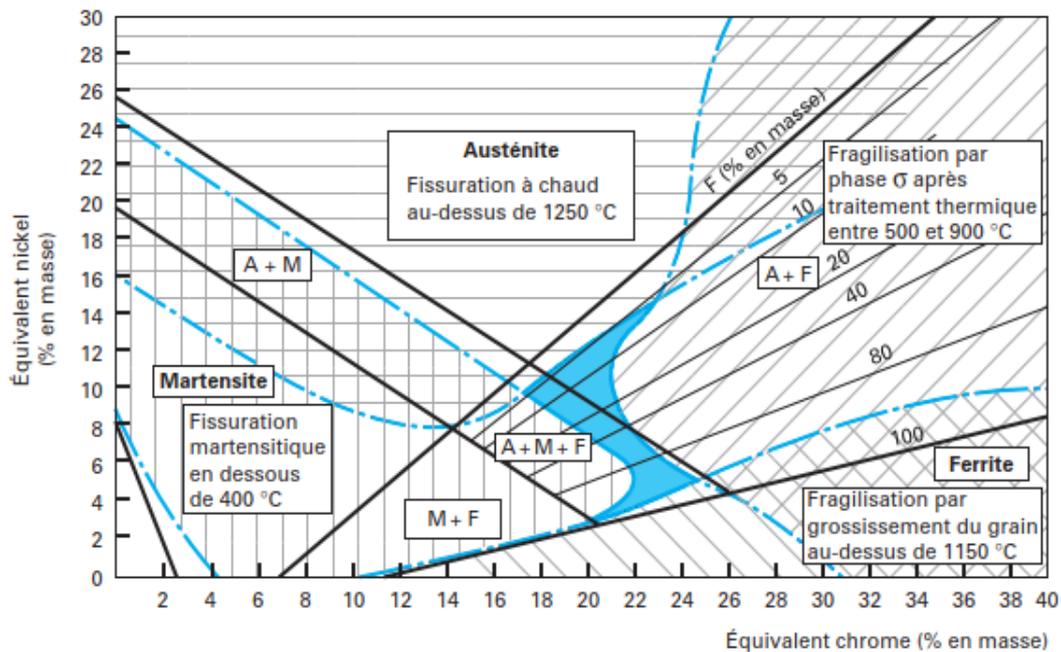


Figure 1.5 : Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après SCHAEFFLER [3]

1.5. Film passif

1.5.1. Passivation

La passivité représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film, l'amélioration de la résistance à la corrosion des matériaux métalliques par des modifications des films passifs nécessite des recherche

substantiels pour une meilleure connaissance de la composition chimique, les états chimiques et les propriétés électroniques des films passifs[7].

P. CUNAT [6] décrit que le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables.

Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique, qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 10 à 11%. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reformer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'auto-passivation de l'alliage métallique.

1.5.2. Mécanismes de la passivation

Le mécanisme de formation du film passif proposé par Okamoto est présenté sur la Fig.1.6. Il consiste en premier lieu à la formation d'un film de molécules d'eau adsorbées à la surface du matériau. Les cations du matériau issus de sa dissolution s'insèrent dans ce film, alors qu'au même temps l'eau adsorbée se déprotonise afin de conserver la neutralité électrique du film passif.

C'est après ces déprotonations successives, selon les réactions $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^- + \text{H}^+$ et $\text{OH}^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{O}_2^-$, que le film atteint sa composition finale, c'est-à-dire une couche interne de type Cr_2O_3 , proche du matériau, et une couche externe de type $\text{Cr}(\text{OH})_3$ au voisinage de l'électrolyte. Ce mécanisme explique la présence d'eau et d'anions OH^- et O_2^- dans le film passif, et justifie l'appellation de film d'oxyde ou/et hydroxyde. Ceci explique également que la passivation est possible dans les milieux désaérés ou pauvres en oxygène dissous [6].

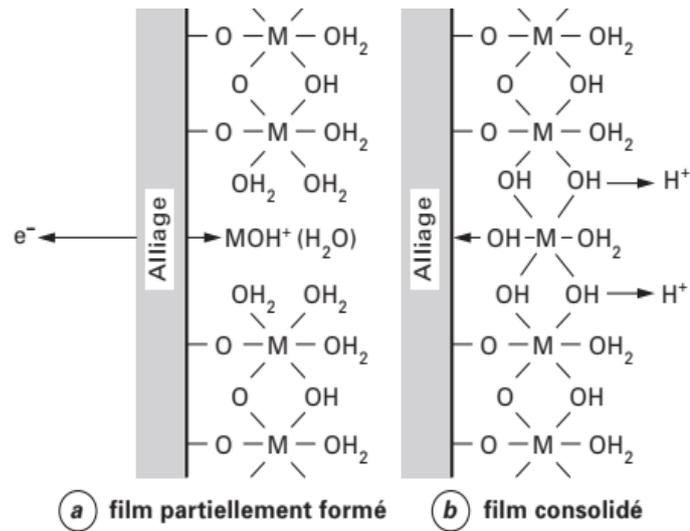


Figure 1.6 : Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables, selon OKAMOTO et SHIBATA [6]

Les principaux éléments constituant le film passif sont des cations M^{z+} de valence z provenant de l'acier inoxydable et ayant une grande affinité pour l'oxygène.

Il s'agit, essentiellement, de Cr^{3+} et de Fe^{3+} , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de Fe^{2+} . Par ailleurs, les éléments provenant de l'acier inoxydable, vont être associées aux molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons, de manière à équilibrer la présence des cations métalliques, donnent naissance à des ions OH^- et O_2^- , constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde. Le film passif des aciers inoxydables est de type « bicouche » (Fig. 1.7). La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $Cr(OH)_3nH_2O$ (Fig.1.7).

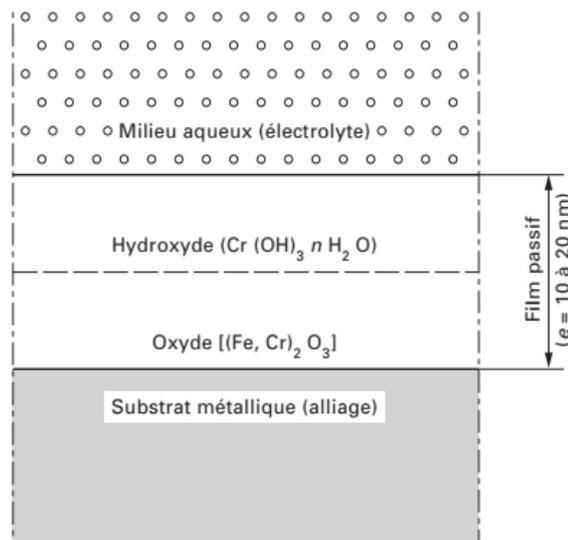


Figure 1.7: Modèle bicouche du film passif [6]

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la croissance du film passif des métaux parmi eux on trouve :

➤ Modèle de MOTT-CABRERA (CABRERA ET MOTT, 1948) : suppose que la croissance du film est due à un transport des cations à travers la couche d'oxyde vers l'interface film/solution pour réagir avec des espèces présentes dans l'électrolyte. Ce déplacement est gouverné par le champ électrique dû à la différence de potentiel entre le métal et la solution. Dans ce modèle l'étape limitante est liée à l'extraction des cations vers l'oxyde.

➤ Modèle de SATO et COHEN (SATO ET COHEN, 1964) : appelé aussi "mécanisme de changement de place", repose sur le fait que l'oxygène (de l'eau) se fixerait d'abord par adsorption sur la surface métallique. Ensuite, les ions métalliques et l'oxygène échangeraient leurs positions comme l'indique la fig. 1.8. La répétition de ces processus conduit à la formation du film.

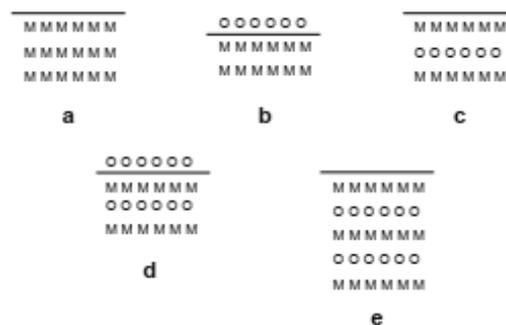


Figure 1.8: Construction d'un film d'oxyde à partir du métal "libre" (a), par adsorption d'oxygène (b), puis "changement de place" (c) et répétition du processus (d et e). Le trait horizontal représente l'interface métal/solution (SATO ET COHEN, 1964).

1.5.3. Epaisseur de la couche passive

Les films formés sur les métaux et alliages passivables sont généralement très minces : 1 à 3 nm pour les films formés sur des alliages inoxydables à base de nickel ou de fer. Les épaisseurs des films passifs déterminées sur différents métaux et alliages sont indiquées dans le tableau. Ces données apportent aussi des informations sur le rôle des éléments d'addition. Ainsi, pour un alliage donné dans un environnement déterminé, nous voyons que l'addition de molybdène ne modifie pas l'épaisseur du film passif de façon significative [8].

Tableau 1.4 : Epaisseur des films passifs formés en milieu acide sur différents métaux et alliages [8].

| Métal / alliage | Epaisseur (Å°) |
|--------------------|----------------|
| Ni | 10 |
| Cr | 13 |
| Ni-2 1Cr-8Fe | 11 |
| Fe-17Cr | 24 |
| Ni-25Fe | 10 |
| Fe-17Cr-2Mo | 21 |
| Fe- 17Cr-13Ni | 12 |
| Fe-18Cr-14Ni-1,5Mo | 12 |

1.5.4. Composition chimique des films passifs

Généralement, les films passifs sont constitués d'oxyde et d'hydroxyde. Dans le cas des alliages, le principale constituant cationique du film n'est pas nécessairement le métal de base de l'alliage, mais souvent l'un des éléments d'addition fortement oxydable. Pour les aciers inoxydables, le chrome est le principal constituant du film passif formé sur les aciers inoxydables austénitique et ferritique, ainsi que sur les alliages inoxydables à base de nickel. La concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables est indiquée dans le tableau 1.5[8].

Tableau 1.5 : Concentration en chrome dans les films passifs formés sur différents alliages inoxydables [8].

| Alliages | Fraction de chrome |
|--------------------|--------------------|
| Fe-17Cr-13Ni | 0.5 |
| Fe-18Cr-14Ni-1.5Mo | 0.5 |
| Fe Cr Ni Mo | 0.7 |
| Ni-21 Cr-8Fe | 0.9 |

1.5.5. Défauts structuraux dans l'alliage sous les films passifs

Une surface d'acier industriel n'est cependant pas recouverte uniformément par une couche passive, mais présente inévitablement des défauts structuraux qui subsistent après la croissance du film passif et dont l'existence a été démontrée sur des alliages nickel molybdène ainsi que sur des aciers inoxydables austénitiques avec et sans molybdène par des mesures fines basées sur la canalisation d'ions hélium.

Parmi ces défauts, on trouve les inclusions affleurantes, formées généralement pendant l'élaboration dans le bain d'acier et qui peuvent influencer de manière importante les probabilités d'amorçage des piqûres. Il s'agit principalement d'oxydes, de silicates, de sulfures et éventuellement de nitrures. Ces inclusions, et tout particulièrement les inclusions de sulfures de manganèse fréquemment observées dans les aciers inoxydables, représentent en effet des sites de nucléation privilégiés pour les piqûres [8].

1.6. Choix de la nuance des aciers inoxydables

Le choix de la nuance des aciers inoxydable est basé sur une série de critères qui dépend principalement :

- des conditions atmosphériques et environnementales
- de la conception architecturale
- de l'aspect de surface à obtenir
- de la fréquence des entretiens

La résistance à la corrosion de ces aciers donne au matériau une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité de milieux et donc des applications. A cette propriété fondamentale, on ajoute les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) qui couvre une très grande plage de températures, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000 °C [3].

Sur ce Tab 1.6, on a un choix des nuances en fonction des principaux critères techniques pour les principales applications.

Tableau 1.6 : Choix d'un acier inoxydable, en fonction des principaux critères techniques, pour les principales applications [3]

| Application | Famille de nuances | Résistance à la corrosion | Caractéristiques mécaniques |
|---|--|---------------------------|-----------------------------|
| Équipements pour la restauration, les hôpitaux, l'industrie alimentaire, l'industrie laitière, etc. | Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(Mo) | *** | *** |
| Ustensiles ménagers, éviers | Austénitiques: Fe-Cr-N | *** | *** |
| Échappement automobile | Ferritiques : Fe-Cr-(Ti/Nb) | ** | ** |
| Cuves d'appareils électroménagers | Austénitiques : Fe-Cr-Ni Ferritiques: Fe-Cr-(Ti) | ** | ** |
| Structures pour matériels de transport | Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques : Fe-Cr | ** | ** |
| Couteaux, instruments chirurgicaux, etc. | Martensitiques : Fe-Cr-(Ni-Mo) | ** | ** |
| Équipements pour les industries chimiques et papetières | Austénitiques : Fe-Cr-Ni-Mo | *** | *** |

Exigences :

*** : très élevées

** : élevées

* : moyennes

1.7. Acier inoxydables dans le biomédical

Les aciers biocompatibles sont des aciers en contact avec la peau qui dépendent de leur fonction et de l'endroit d'implantation qui ne devrait pas causer d'effets indésirables tels qu'allergie, inflammation et toxicité. Et doivent posséder une résistance mécanique suffisante pour subir les forces auxquelles ils sont soumis, et avoir une très grande résistance à la corrosion et à l'usure dans le milieu corporel hautement corrosif. Un biomatériau doit rester intact pendant son utilisation. Cette exigence exige évidemment une période de service minimale de 15 à 20 ans chez les patients âgés et plus de 20 ans pour les patients plus jeunes [9]. Cependant, l'utilisation de ces implants provoque des réactions tissulaires (irritation, inflammation). Le succès d'un biomatériau ou un implant dépend des facteurs mécaniques et chimiques [10].

Les implants chirurgicaux couramment utilisés sont généralement fabriqués de l'un des trois types de matériaux : acier inoxydable, alliage cobalt-chrome, titane et ses alliages (Tab.1.7).

Les alliages d'acier les plus utilisés sont le 316 et 316L. ASTM recommande le type 316L pour implant fabrications en raison de faible quantité de carbone qui diminue les risques de formation de carbure de chrome qui entraîne généralement une corrosion intergranulaire. Et

cette nuance résiste mieux aux solutions chlorées telles que le sérum physiologique du corps humain. Mais l'acier inoxydable est sensible à la corrosion localisée par ions chlorures et la présence de micro-organismes sur une surface métallique entraîne des dommages localisés [11].

La présence de bactéries aérobies (organismes vivants dans un milieu sans dioxygène) oxydant le fer (Iron Oxidizing Bacteria-IOB) et bactéries anaérobies réductrices de sulfate (Sulfate-reducing bacteria-SRB) augmente les dommages de corrosion et accélère également la propagation de piqûres. D'après les études réalisées sur les implants montrent que plus de 90% de la défaillance des implants inoxydables sont dus à la corrosion par piqûre et à la corrosion caverneuse.

Les matériaux biomédicaux soumis à de fortes contraintes en présence d'agent agressif, on constate une rupture de la couche d'oxyde et incapacité du matériau à se repassiver qui expose le matériau au milieu agressif conduisant à la corrosion, et diminution de la résistance au fissuration due à la fatigue confirmant ainsi, que la formation de la couche d'oxyde joue un rôle essentiel dans la détermination de la durée de vie en fatigue des matériaux exposés à des agents corrosifs [12].

Chapitre 2 :

La corrosion

2.1. Introduction

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. C'est en fait, le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance à revenir à leur état naturel d'oxyde, sulfate, carbonate ... plus stable par rapport au milieu corrosif, et ainsi à subir une dégradation de leurs propriétés. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau, soit localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau [13].

La corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif, peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc.

En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal. Le plus souvent, la première manifestation tangible de la corrosion est d'ordre visuel : On constate le phénomène par sa localisation ou par la modification de l'aspect extérieur de l'objet qu'il affecte.

Encore, les diverses formes de corrosion que l'on rencontre ont souvent un nom évocateur de la manière dont elles se manifestent. C'est le cas de la corrosion générale, de la corrosion par piqûres, ou encore de la corrosion intergranulaire. D'autres formes de corrosion portent un nom associé au mécanisme mis en œuvre, c'est le cas de la corrosion sous contrainte, de la corrosion par effet de crevasse ou de la corrosion-érosion.

2.2. Les types de corrosion

Selon la nature de l'environnement et son comportement qui entoure le métal, on peut déterminer le type de corrosion. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

2.2.1. Corrosion chimique (sèche)

La corrosion chimique est l'attaque directe du métal par son environnement. Ce type de corrosion se développe dans une solution non électrolyte ou sur action des gazes (gaz d'O₂, gaz H₂S et gaz CO₂). Lorsque le réactif est gazeux ou cette corrosion se produit à haute température, elle est alors appelée : Corrosion sèche ou corrosion à haute température.

L'attaque d'un métal par un autre métal liquide (Hg), par un sel fondu ou par une solution non aqueuse (Al dans CCl₄) peut être considérée comme une corrosion chimique. Elle est généralement rencontrée dans les industries produisant ou utilisant les acides.

Au cours de la corrosion chimique, l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se fait en une seule action, c'est-à-dire les atomes du métal forment directement des liaisons chimiques avec l'oxydant qui arrache les électrons de valence des atomes métalliques [14].

2.2.2. Corrosion biochimique (bactérienne)

La corrosion bactérienne est due à la présence de colonies importantes de bactéries dites anaérobiques qui se développent dans les eaux contenant des sulfates. La lutte contre cette forme de corrosion est à l'heure actuelle essentiellement d'ordre biologique, elle est réalisée par injection de produits bactéricides dans les milieux corrosifs.

Ce type de corrosion, appelé aussi bio-corrosion, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement (ex : production de H_2SO_4 par certains types de bactéries) [14].

2.2.3. Corrosion électrochimique (humide)

Si le réactif est liquide, il est en général, accompagné d'une corrosion électrochimique, appelée corrosion humide, est le mode de corrosion le plus important et le plus fréquent. Elle réside essentiellement dans l'oxydation du métal sous forme d'ions ou d'oxydes. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique).

L'existence de ces hétérogénéités, soit dans le métal ou dans le réactif, détermine la formation d'une pile, alors un courant électrique circule entre anodes et cathodes dans le réactif et les zones qui constituent les anodes sont attaquées (corrodées). Elle nécessite la présence d'un réducteur ; H_2O , H_2 Sans celui-ci, la corrosion du métal (réaction anodique) ne peut se produire [14].

2.3. Aspect morphologique de la corrosion

La corrosion peut être divisée, d'un point de vue aspect morphologique, en deux grandes classes : corrosion généralisée et corrosion localisée appelée aussi corrosion zonal.

2.3.1. La corrosion généralisée

La corrosion généralisée ou uniforme est une corrosion progressant approximativement à la même vitesse sur la totalité de la surface d'un métal donné en contact avec un milieu environnant corrosif. C'est la forme de corrosion la plus simple et souvent la plus rencontrées [14], par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc.

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. Les surfaces anodiques et cathodiques se déplacent en contact avec l'agent agressif. Elle se traduit par une diminution d'épaisseur par unité de temps ou par perte en poids par unité de surface.

La lutte contre la corrosion sera de choisir un couple alliage métallique-solution de manière à ce que la nuance se trouve à l'état passif dans le milieu considéré. Compte tenu de la

grande variété des nuances, les aciers inoxydables sont, en général, capables de résoudre le problème de la corrosion uniforme.

2.3.2. La corrosion localisée

Ce phénomène survient au contraire lorsque le matériau est mis en présence d'un environnement présentant vis à vis de lui un comportement sélectif. Cette sélectivité peut avoir des origines multiples tant au niveau du matériau, présence d'inclusions, protection de surface localement défectueuse, matériau bimétallique...) qu'au niveau de l'environnement (variation locale de composition, de pH ou de température).

La corrosion intervient de façon localisée lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le système considéré. Certains classements font référence à la dimension de ces hétérogénéités. Il paraît plus simple de considérer successivement les trois causes possibles d'hétérogénéité :

- Le matériau.
- Le milieu.
- Les conditions physico-chimiques à l'interface

Cette forme de corrosion s'effectue dans quelque point de surface d'un matériau, tandis que le reste de la surface reste passif [15]. Les chercheurs ont subdivisé ce type de corrosion en plusieurs catégories [8].

2.3.2.1. Hétérogénéité du matériau

En milieu aqueux il existe toujours un manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte du fait des fluctuations moléculaires au sein de la double couche. Selon les conditions, cette hétérogénéité peut s'amplifier et conduire à des vitesses d'attaque différentes selon les zones considérées.

Le manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte provoque plusieurs formes de corrosion localisée [8].

2.3.2.1.1. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique peut se définir simplement par l'effet résultant du contact de deux métaux ou alliages différents dans un environnement corrosif conducteur : on utilise aussi le terme de bimétallisme.

Dans chaque solution, il est possible d'établir une "série galvanique", c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré.

Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble.

Deux exemples de corrosion galvanique sont présentés dans la figure 2.1 ci-dessous

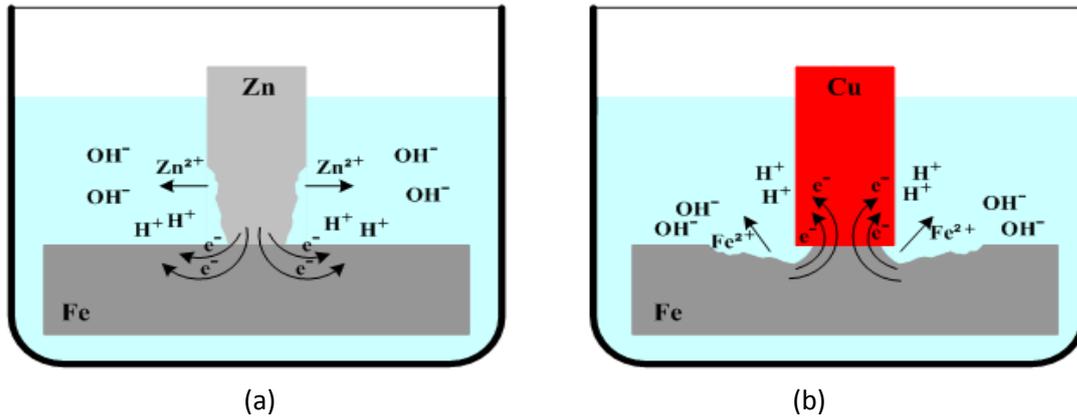


Figure 2.1 : Corrosion galvanique : a-Système fer-zinc b-Système fer-cuivre [16]

a) -Système fer-zinc [15] :

Les potentiels d'électrode standard des métaux: $E^0(\text{Zn}) = -0,763 \text{ V}$, $E^0(\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$.

La différence : $E^0(\text{Fe}) - E^0(\text{Zn}) = 0,323 \text{ V}$.

Le potentiel de Zn est plus faible donc il se dissout dans l'électrolyte selon la réaction anodique : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$ (corrosion du zinc). Les électrons cédés par le courant d'anode à la cathode (fer) où elles sont évacuées dans la réaction cathodique : $\text{H}^+ + \text{e}^- = \text{H}$.

b) -Système fer-cuivre [15] :

Les potentiels d'électrode standard : $E^0(\text{Fe}) = -0,44 \text{ V}$, $E^0(\text{Cu}) = +0,337 \text{ V}$. La différence : $E^0(\text{Cu}) - E^0(\text{Fe}) = 0,777 \text{ V}$. Le potentiel du fer est plus faible donc il réagit anodiquement (se dissout) dans ce système : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ (corrosion du fer). La réaction cathodique des électrons avec les ions hydrogène se produit à la surface du cuivre.

2.3.2.1.2. Corrosion intergranulaire

Cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau (Fig.2.2). Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation de phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

Cette forme de corrosion qui peut conduire à la ruine d'une installation avec une perte de matière relativement faible est souvent difficile à détecter par un examen non destructif. Elle peut survenir dans les alliages d'aluminium, associée à la formation d'intermétalliques comme Al_3Mg_2 ou CuAl_2 et s'explique alors par un effet de couplage galvanique ou d'appauvrissement en cuivre. Les cas les plus fréquents de corrosion intergranulaire concernent toutefois les aciers inoxydables [17].

Ce phénomène est surtout associé aux opérations de soudage qui peuvent sensibiliser le métal à quelques millimètres de part et d'autre du cordon de soudure, ainsi que l'érouissage peut contribuer à modifier la cinétique de précipitation ou de ségrégation dans les joints de grains [8].

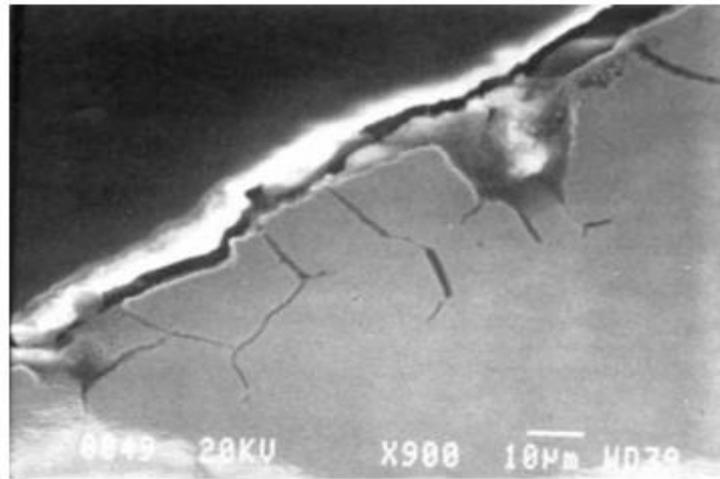


Figure 2.2 : Observation MEB de la corrosion des joints de grains de la structure soudée en acier inoxydable 316L ($\times 900$) [17]

2.3.2.1.3. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contrainte (CSC) résulte de l'action d'une contrainte mécanique (résiduelle ou appliquée), et d'un milieu agressif, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaire ou transgranulaires (Fig. 2.3).

- Fissuration intergranulaire : si la fissuration se produit le long des joints de grains [17].
- Fissuration transgranulaire : si la fissure traverse le grain. C'est le type le plus courant en milieu concentré de chlorure [17].

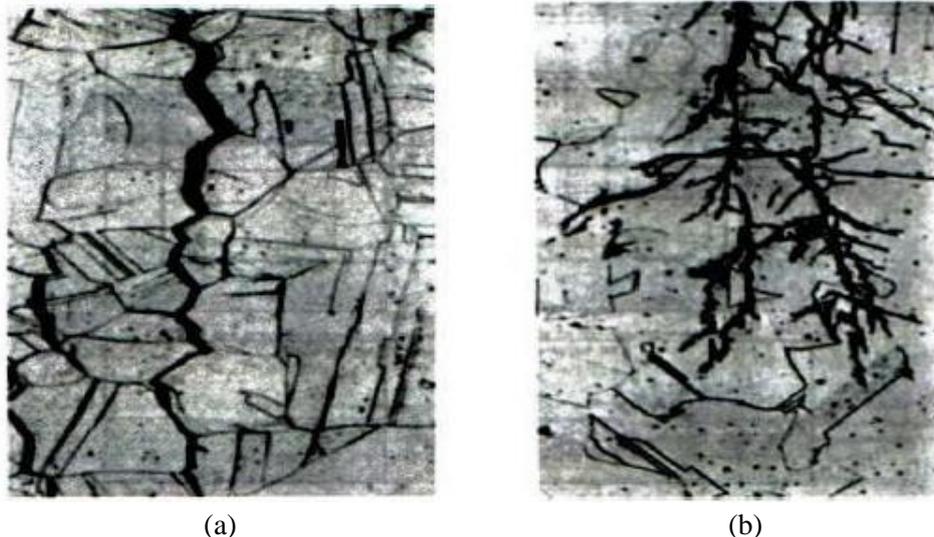


Figure 2.3 : (a)fissure intergranulaire et (b)fissure transgranulaire [18]

Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écrouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou en rapport à la fonction de l'installation (câbles de ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible.

Différents types de CSC sont distingués ci-dessous [17] :

(a) La fissuration par corrosion sous contrainte de chlorure. Dans le cas des aciers austénitiques sous contrainte de traction dans le présence d'oxygène, ion chlorure et haute Température.

(b) Fissuration par corrosion sous contrainte caustique. Fissuration des aciers dans des environnements caustiques où la concentration en hydrogène est élevée, par exemple, fissuration des tubes Inconel dans les solutions alcalines.

(c) fissuration par corrosion sous contrainte sulfurée. Fissuration des aciers en milieu hydrogène sulfuré comme rencontrés dans l'industrie du forage pétrolier.

2.3.2.1.4. La corrosion par piqûres

Cette forme de corrosion se caractérise par une attaque très localisée d'où son nom de "piqûre" et généralement associée à une rupture locale du film passif qui se produit souvent en présence de chlorures, ou à une passivation incomplète (quantité insuffisante d'inhibiteur de corrosion). La corrosion par piqûres est un phénomène très répandu qui concerne une grande variété de matériaux comme les aciers, les aciers inoxydables, les alliages de nickel, de titane, d'aluminium ou de cuivre [11].

La quantité de métal corrodé est très faible mais cette forme d'attaque peut parfois conduire à des perforations rapides des pièces affectées provoquant ainsi une défaillance par pénétration avec seulement un petit pourcentage de perte de poids de la structure entière. C'est un type majeur de défaillance dans l'industrie du traitement chimique. Le caractère destructeur de la piqûre est illustré par le fait que généralement la totalité du système doit être remplacé [17].

La cause de cette forme de corrosion sur les métaux passivés est dû à une présence d'anions agressifs tels que les ions chlorures (Fig.2.4 et Fig.2.5), qui provoquent des dommages sérieux car ils sont présents dans de très nombreux environnements comme l'eau de mer, le sel sur les routes, dans la nourriture et dans l'industrie chimique. Parmi les quelques rares métaux épargnés par cette sensibilité aux chlorures on note le chrome, d'où son utilisation dans les aciers dits inoxydables.

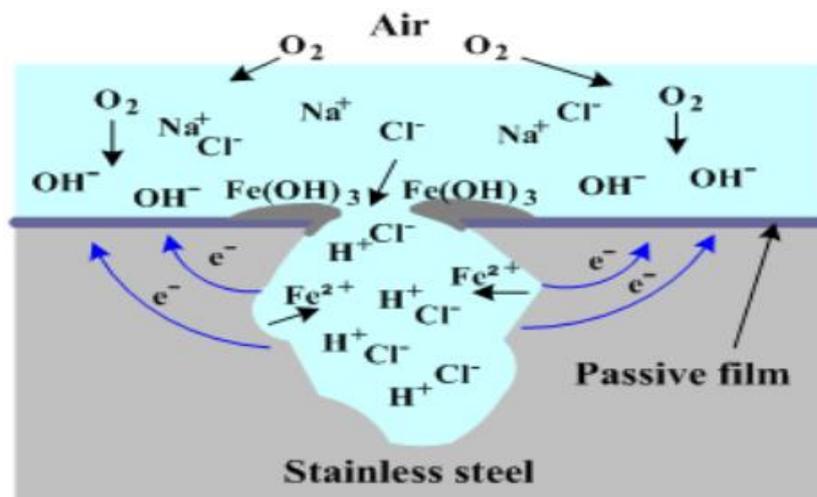


Figure 2.4 : Schéma d'une piqûre sur un métal dans une solution de chlorure [15]

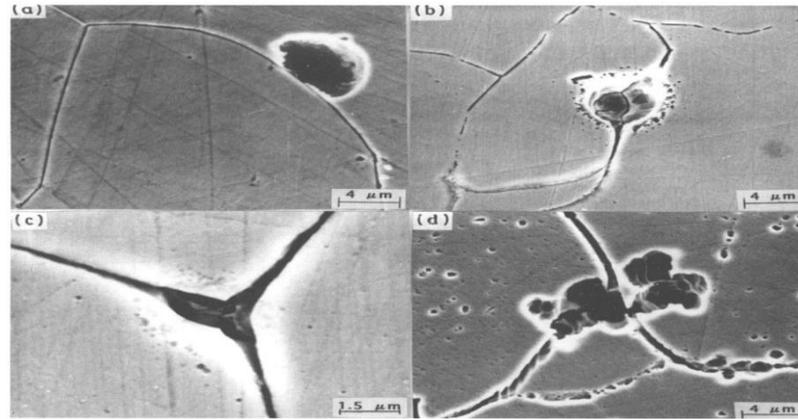


Figure 2.5 : Attaque par piqûres aux joints de grains en acier inoxydable austénitique [19]

2.3.2.1.5. La corrosion sélective

Pour certains alliages, l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants (qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phase). Les exemples les plus connus sont l'attaque des laitons par la dézincification (attaque sélective du zinc) qui se traduit par l'existence des zones poreuses de cuivre. Cette attaque peut être très localisée (taches) et se propager alors dans l'épaisseur de l'alliage plutôt que latéralement. L'addition d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore dans le laiton permet d'éviter le phénomène.

Les fontes grises peuvent être le siège d'une dissolution sélective du fer qui conduit à laisser en place une structure poreuse de graphite, d'où le nom corrosion graphitique ou graphitisation donné à cette forme d'attaque qui est favorisée par les sulfates. Dans tous les cas ces attaques sélectives conduisent à modifier profondément les caractéristiques mécaniques du matériau [11].

2.3.2.2 Hétérogénéité du milieu

Toute variation locale dans la composition du milieu conduira à un effet de couplage galvanique. Assez souvent, la variation du milieu entrainera une variation de l'intensité de la réaction cathodique.

2.3.2.2.1. Pile de concentration

Dans ce cas, la corrosion est très proche de la corrosion galvanique. La différence est que la corrosion se manifeste sur la même pièce métallique. Il n'y a pas couplage de deux métaux de natures différentes, seule la concentration du fluide qui baigne le métal varie.

Ce type de corrosion se manifeste lorsque la composition du milieu varie sur une même pièce. En effet, le potentiel électrochimique est déterminé par le couple matériau/milieu, il suffit que l'un des deux varie pour que le potentiel varie. Par exemple, si une pièce dans un courant d'eau présente une cavité, l'eau dans cette cavité stagne et sa composition évolue avec les réactions chimiques d'oxydoréduction, par ailleurs, l'eau à l'extérieur de la cavité est

continuellement renouvelée et garde la même composition, on peut donc avoir une pile qui se crée entre la cavité et l'extérieur de la pièce, donc une corrosion accélérée.

2.3.2.2.2. Aération différentielle

L'aération différentielle la réaction anodique peut être influence par la variation locale de pH lorsqu'une pièce de fer est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl) ; on observe un accroissement de la vitesse de corrosion dans les zones non aérées (ou mal aérées) et, au contraire, une diminution de l'attaque dans les zones aérées. Le pH de la zone aérée (cathodique) devient plus élevé (réduction de l'oxygène) et contribue à passiver le métal. La corrosion dans les recoins commence souvent par cette étape (corrosion par effet de crevasse, corrosion filiforme...).

Cette corrosion on peut la trouver sur les structures enterrées dans des sols dont les perméabilités à l'oxygène sont différentes (par ex. argile et sable).

On peut noter qu'en milieu acide, l'aération contribue au contraire à accroître la vitesse de corrosion des zones aérées (en l'absence de passivation) [11].

2.3.2.3. Hétérogénéité à l'interface

2.3.2.3.1. Corrosion par effet de crevasse

Cette forme d'attaque est généralement associée à la présence de petits volumes de solution stagnante dans des interstices, sous des dépôts et des joints, ou dans des cavernes ou crevasses, par exemple sous les écrous et têtes de rivets. Le sable, la poussière, le tartre, les produits de corrosion sont autant de corps solides susceptibles de créer des zones dans lesquelles le liquide n'est que difficilement renouvelé. C'est aussi le cas des joints en matériau souple, poreux ou fibreux (bois, plastique, caoutchouc, ciment, amiante, tissus, ...).

La corrosion caverneuse se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ .

Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité, le mécanisme de cette forme de corrosion est similaire au mécanisme de corrosion par piqûres [15].

La corrosion par effet de crevasse représente à elle seule presque une synthèse de toutes les formes de corrosion localisée. On peut en effet y trouver associées la corrosion galvanique, la corrosion intergranulaire et la corrosion par piqûres [11].

La corrosion caverneuse de l'acier en présence d'ions chlorure dans la solution est illustrée dans la fig.2.6.

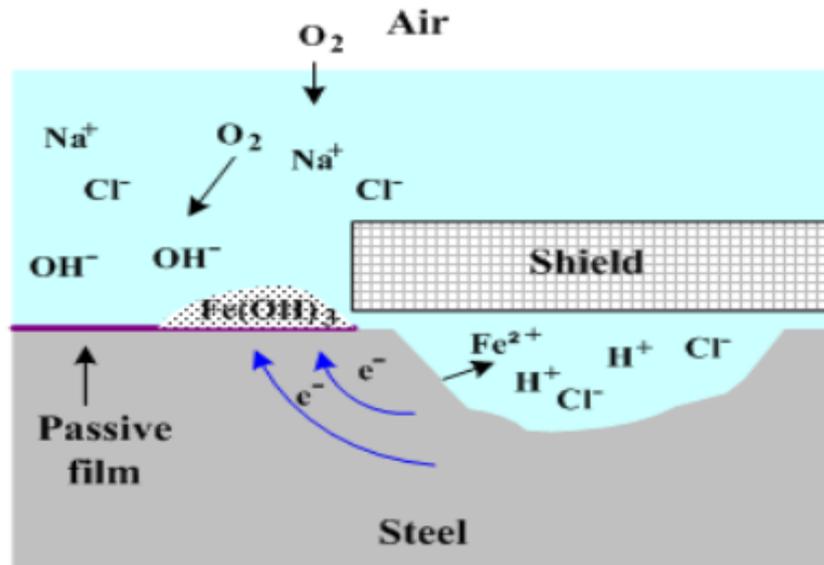


Figure 2.6 : Corrosion par effet de crevasse [15]

2.3 .2.3.2. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée.

Les remèdes consistent soit à modifier la chimie du milieu, le pH et la teneur en oxygène, soit à changer de nuance, certains éléments d'alliage ayant un effet particulièrement bénéfique (par ex. addition de chrome au fer, de nickel au cuivre).

2.4. Formes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique

Le corps humain est un milieu agressif et corrosif du fait des concentrations en ions chlorure et en oxygène dissous ; les biomatériaux doivent être soigneusement adaptés à ce milieu. La caractérisation de la biocompatibilité chimique d'un matériau consiste à évaluer sa tenue en corrosion ainsi que la toxicité des produits générés pendant utilisation [9].

Les aciers inoxydables, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée en milieu biologique (Tab.2.1). Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques [9]. Trois types de corrosions localisées dans ce cas :

-La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés. La vitesse de corrosion après l'apparition des premiers points de piqûres augmente, car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus.

-La corrosion par crevasses survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorure.

-La corrosion sous contrainte, elle survient lorsque la présence d'un environnement corrosif est combinée à de fortes contraintes mécaniques (par exemple des prothèses de hanche ou d'épaule soumise à d'importantes contraintes mécaniques à cause de leur fonction dans le corps du patient). Des études ont montré que la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable en milieu physiologique est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques.

Tableau 2.1 : Types de corrosion dans les matériaux utilisés pour les implants Biomatériaux [11]

| Type de corrosion | Matériaux | Endroit d'implant |
|------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| Corrosion par piqure | 304 SS, alliage à base de cobalt | orthopédique/ Dentaire |
| Corrosion par crevasse | 316 L' Acier inoxydables | Plaque en os et vis |
| Corrosion par fissure | C0CrMo, 316 LSS | Uniquement in vitro |
| Corrosion fatigue | 316 SS, CoCrNiFe | Bone cement |
| Corrosion par fatigue | Ti6Al4V, CoCrSS | Joint à rotule |
| Corrosion galvanique | 304SS/316SS, CoCr+Ti6Al4V | Implants oraux Vis et écrous |
| Corrosion sélective | Mercure de l'or | Implants oraux |

2.5. Facteur influençant la corrosion

2.5.1. Le substrat

Le substrat n'a pas vraiment d'influence dans le milieu neutre et aéré, le facteur contrôlant ce phénomène dans ce cas-là c'est l'oxygène, la température et l'agitation du milieu.

Par contre, en milieu acide, le substrat est particulièrement important car le système H^+ / H_2 est un système lent, c'est à dire un système tel que la valeur du courant d'échange et la surtension varient en fonction du matériau sur lequel la réduction se produit. Ainsi, la surtension d'hydrogène sera différente selon les éléments d'alliages, impuretés et phase cristallines de l'acier, les plages de cémentite (Fe_3C) ou carbures agissent généralement comme cathodes efficaces, à plus faible surtension d'hydrogène. Dans le cas de la corrosion en milieu acide, les traitements thermiques et mécaniques deviennent donc importants car ils conditionnent la répartition et la taille des phases. Il peut y avoir en plus création de piles locales stables entraînant des phénomènes de corrosion localisée [21].

On ce qui concerne les aciers inoxydables dont la teneur en chrome (>12%) permet la formation à la surface du métal d'un film passif protecteur améliorant très fortement sa tenue à la corrosion uniforme.

2.5.2. La température

En général, la température a un effet important sur les phénomènes de corrosion : la vitesse de corrosion augmente lorsque la température augmente.

On peut expliquer ce phénomène par le fait que les processus anodiques et cathodiques sont activés thermiquement. Le courant d'échange qui en résulte et qui représente la vitesse de corrosion, augmente avec la température. Dans la pratique industrielle, on considère généralement qu'une élévation de 10 à 20°C conduit à multiplier par deux la vitesse de corrosion lorsque l'on est en situation de « corrosion active ». En milieu aéré, une élévation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution et engendre une augmentation de la valeur du

courant limite. Cependant, la solubilité de l'oxygène diminue, ce qui a l'effet inverse sur la cinétique de corrosion. Cela permet d'expliquer la différence de comportement en système ouvert et fermé [21].

En effet, Les courbes de polarisation obtenues dans cet exemple (fig.2.7) sur l'intervalle de potentiels - 500 à +1500 mV/ E_{corr} avec une vitesse de balayage de $0,5 \text{ mV.s}^{-1}$. Celles-ci confirment l'augmentation des densités de courant anodique et cathodique avec la température et l'augmentation cinétiques de corrosion de l'acier avec ce paramètre.

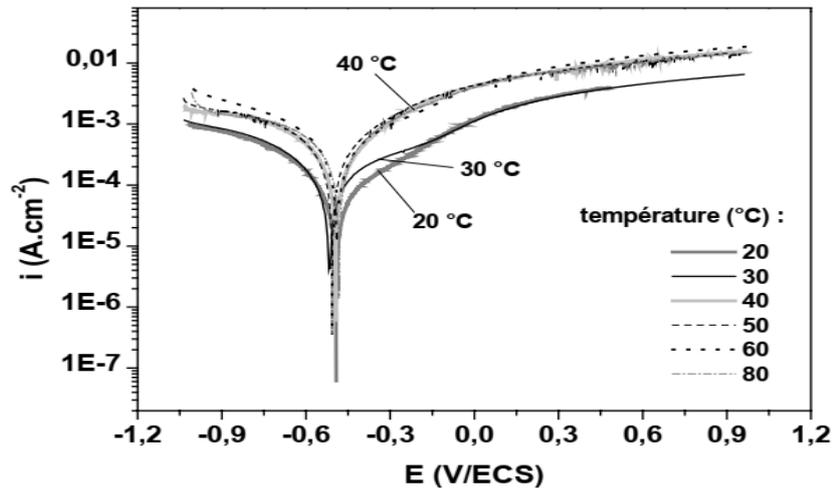


Figure 2.7 : Courbes de polarisation obtenues pour l'acier XC38 immergé dans la solution A à différentes températures [20]

2.5.3. Le PH

On ce qui concerne le PH, la réaction anodique peut se trouver affectée, par une variation locale de ce paramètre. C'est le cas du phénomène connu d'aération différentielle découvert par U.R. Evans en 1923, lorsqu'une pièce de fer est plongée dans un milieu neutre non tamponné (par exemple NaCl), on observe un accroissement de la vitesse de corrosion dans les zones non aérées et au contraire une diminution de l'attaque dans les zones aérées [11]. Le pH de la zone aérée (cathodique) devient plus élevé et contribue à passiver le métal. La corrosion dans les recoins commence souvent par cette étape (corrosion par effet de crevasse).

Pour un milieu acide, l'aération contribue au contraire à accroître la vitesse de corrosion des zones aérées (en l'absence de passivation).

Parmi les études réalisées dans des électrolytes simulant les sols. Il apparaît que V_{corr} augmente quand le pH diminue (milieux plus acides) et diminue avec le temps (formation de la couche de produits de corrosion) [22].

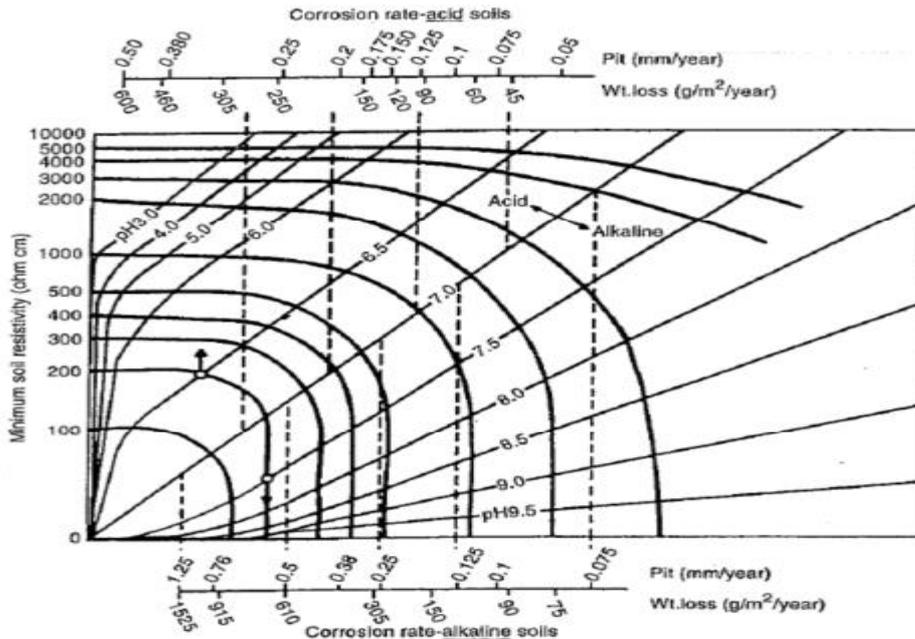


Figure 2.8 : V_{corr} et profil des piqûres en fonction du pH [22]

2.5.4. Le milieu corrosif

Dans le milieu corrosif le caractère oxydant de certains ions augmente le potentiel qui peut placer le matériau dans son domaine de passivité, réduisant ainsi la vitesse de corrosion. Les cations présents en solution ont une grande influence sur les phénomènes observés car ils peuvent jouer un rôle bénéfique ou aggravant.

La présence d'anions dans le milieu corrosif conditionne la solubilité des produits de corrosion et l'existence de dépôts, et plus la valence des anions en solution est élevée, plus leur concentration sera élevée dans le liquide au voisinage du dépôt.

Les ions halogénures particulièrement chlorures et fluorures ont une influence particulière sur la corrosion, leur présence induit un risque de corrosion localisé (piqûre, crevasse et même fissuration sous contrainte dans certains cas) [21].

2.5.5. L'agitation du milieu corrosif

L'agitation du milieu corrosif n'a pas d'influence. Lorsque la vitesse de corrosion est contrôlée par un processus de transfert de charge.

Sauf que, lorsque la réaction est contrôlée par un processus de transfert de matière l'agitation a une certaine influence. En effet en solution aérée, la grandeur δ (longueur caractéristique du transport de matière par diffusion) étant inversement proportionnelle à la vitesse de circulation de l'électrolyte, le courant de corrosion sera important avec l'augmentation de la vitesse. En d'autres termes, l'agitation facilite l'accès de l'oxygène dissous vers la surface du métal, la circulation de l'électrolyte augmente la vitesse de corrosion.

En revanche, en milieu acide, ce paramètre est moins influant et un débit élevé empêche simplement la formation d'un film superficiel d'hydroxyde ferreux, susceptible de limiter la vitesse de corrosion. Lorsque les débits sont très élevés, le mode de corrosion peut être modifié, à cause de la formation d'un dépôt ou à cause de l'intervention d'un autre mécanisme appelé érosion - corrosion. Ce phénomène est dû à l'existence d'une contrainte de

cisaillement exercée par le mouvement du fluide sur la surface, qui provoque une détérioration mécanique de l'éventuelle couche protectrice qui la recouvre.

Le renouvellement du milieu accroît la corrosion. Pratiquement, les vitesses de corrosion des aciers dans l'eau sont toujours plus élevées en régime dynamique, avec renouvellement continu du milieu, qu'en régime statique (Tab. 2.2). En résumé, plus la vitesse de circulation de l'eau augmente, plus la corrosion est élevée, moins la couche d'oxyde est épaisse et plus la perte de métal dans l'eau est importante [23].

Tableau 2.2 : Corrosion d'un acier pour chaudière dans l'eau à 300°C et 150 bar [23]

| PH | Vitesse de circulation de l'eau (m/s) | Perte de métal après 500 h (μm) | Vitesse de corrosion au-delà de 500 h ($\mu\text{m}/\text{an}$) |
|----|---------------------------------------|--|---|
| 7 | 0 | 0.5 | - |
| | 2 | 3.2 | 22 |
| | 5 | 4.5 | 50 |
| | 10 | 6.0 | 63 |
| | 18 | 7.0 | 70 |
| 10 | 2 | 0.4 | - |
| | 10 | 0.6 | - |

2.5.6. Le champ magnétique

La présence d'un champ magnétique influe considérablement sur la cinétique et la morphologie de la corrosion, et à potentiel imposé, élève la densité de courant enregistré.

Une étude potentiostatiques et la mesure potentielle de corrosion libre ont montrés que la présence d'un champ magnétique de faible intensité et d'un potentiel imposé influent sur la cinétique et la morphologie de la corrosion. En effet, les tests électrochimiques et observation microscopique réalisé sur l'aluminium (1370) montre que ce matériau se comporte mieux à la corrosion par piqûre sous un faible potentiel imposé et en absence champ magnétique [24].

On constate sur la courbe (Fig.2.9) que le potentiel de corrosion de l'aluminium(AA1370) en absence du champ magnétique passe par une étape d'augmentation et diminution par la suite. La forte évolution du potentiel au début de l'immersion est due soit à l'activation de la réaction cathodique du phénomène de corrosion, soit à une diminution de l'activité anodique. Puis une diminution du potentiel de corrosion montre que soit le processus d'activation des réactions cathodique ou le processus d'abaissement des réactions anodiques ont évolués. Sur la courbe du potentiel de corrosion de l'aluminium (AA1370) en présence du champ magnétique augmente légèrement puis diminue. De ce fait nous pouvons dire que la présence du champ magnétique bloque soit le processus d'activation des réactions cathodiques soit le processus d'abaissement des réactions anodiques. Au début de l'immersion le potentiel en présence ou en absence du champ sont très proche, divergent par suite et puis convergent après 24h d'immersion.

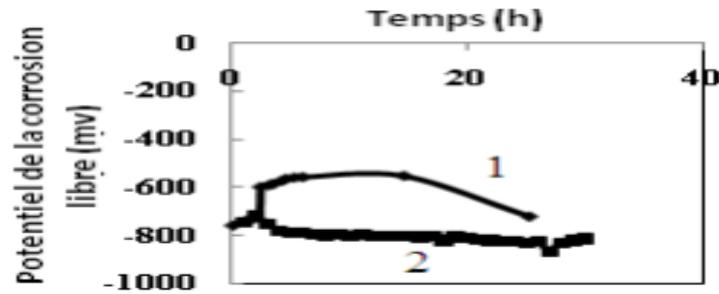


Figure 2.9 : Évolution du potentiel libre de corrosion de l'aluminium (AA1370) dans la solution de 0,3% de NaCl : 1 en absence du champ magnétique, 2 en présence du champ magnétique [24]

2.5.7. Présence de gaz dissous

Par exemple, la quantité de CO_2 présent en solution, est un facteur important car elle influence la valeur du pH : plus la quantité de CO_2 est importante, plus le pH est acide, ce qui va, par conséquent, engendrer une aggravation de l'endommagement par corrosion en milieu neutre ou légèrement acide.

2.5.8. Effet du glucose

À ce jour, l'influence du glucose sur la dégradation des biomatériaux comme le magnésium et aciers inoxydables tel que le 304 ou le 316 n'a pas encore été éclaircie. Par conséquent, on prend l'exemple du magnésium qui présente différentes réponses de corrosion aux solutions salines et de la solution de Hank avec différents teneurs en glucose. On remarque dans les solutions salines (Fig. 2.10) et (Fig. 2.11) que le taux de corrosion du Mg augmente avec la concentration de glucose. En effet, le glucose se transforme rapidement en acide gluconique qui attaque les oxydes du métal et diminue le pH de la solution, et qui favorise également l'absorption des ions chlorure sur la surface du Mg ce qui accélère la corrosion [25].

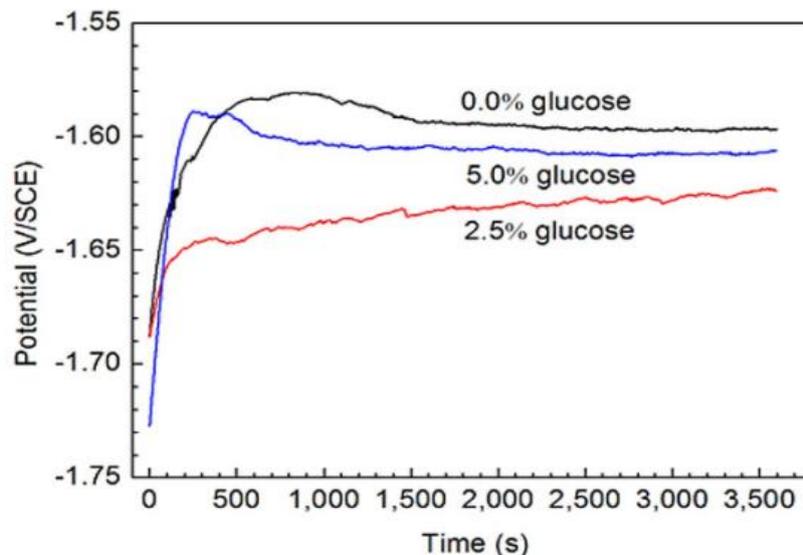


Figure 2.10 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans des solutions de NaCl à 0,9% avec différentes teneurs en glucose (Potentiel en circuit ouvert) [25]

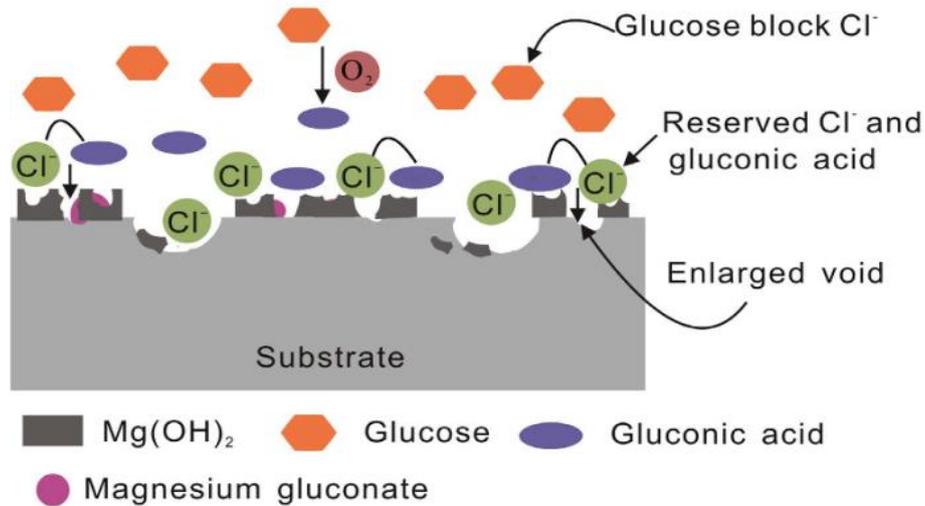


Figure 2.11 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pendant l'immersion dans une solution de NaCl à 0,9% avec du glucose [25]

Et on ce qui concerne le cas dans la solution de Hank (Fig.2.12) et (Fig.2.13), on obtient une meilleure résistance à la corrosion avec l'augmentation de la teneur en glucose dans la solution, en effet le glucose coordonne les ions Ca^{2+} dans la solution de Hank et améliore ainsi la formation de Composés de Ca-P sur la surface de Mg.

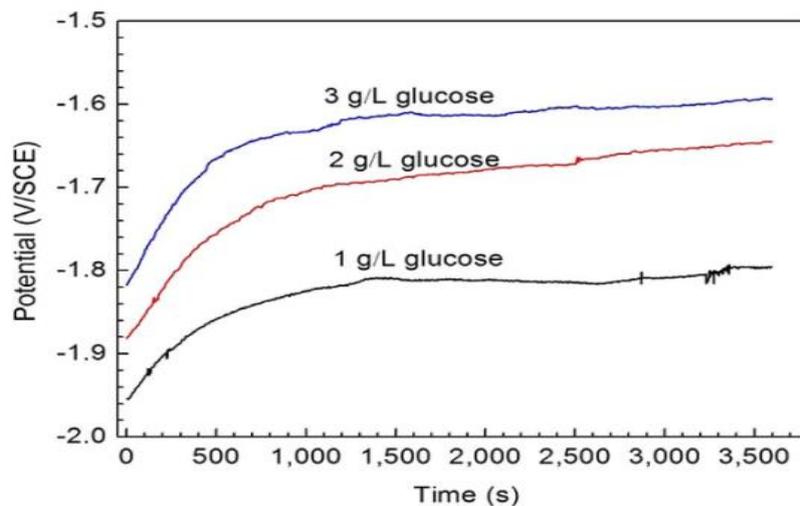


Figure 2.12 : Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans les solutions de Hank avec différentes teneurs en glucose. (Potentiel en circuit ouvert) [25]

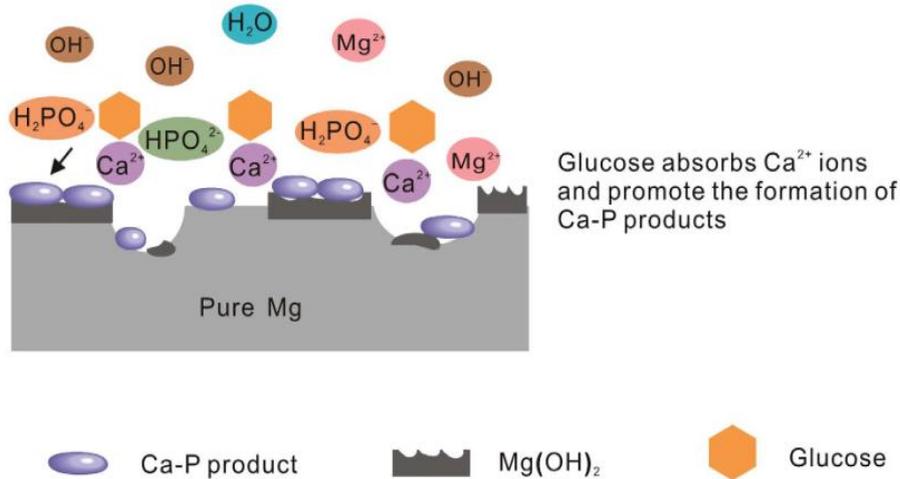


Figure 2.13 : Illustration schématique du processus de corrosion du magnésium pur pendant l’immersion dans la solution Hank avec du glucose [25]

Avec une connaissance plus approfondie de ces processus de corrosion, nous pouvons mieux comprendre le mécanisme de corrosion des matériaux biodégradables en tant qu'implants chez les personnes à fortes concentrations de glucose ou de diabète dans les recherches cliniques ultérieures.

- Remarque : Solution de HANK : est une solution tamponnée utilisée pour le maintien du pH physiologique de cellules dans des conditions atmosphériques sans CO₂, peut être utilisé pour le lavage des cellules ou comme solution de transport de cellules et de culture tissulaire.

2.6. Types de protections

La protection contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action corrosif du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Aussi, dès la conception des équipements jusqu'à leur entretien quotidien, la protection contre la corrosion doit être envisagée pour éviter de nombreux problèmes et augmenter leur durée de vie.

Les différents moyens de lutte contre la corrosion sont :

- Protection par la géométrie des pièces
- Protection électrochimique
- La protection par revêtement
- Protection par inhibiteurs
- Protection en milieu biologique

2.6.1. Protection par la géométrie des pièces

Il est possible de diminuer les risques de corrosion en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation, et ainsi augmenter leur durée de vie.

Par exemple dans le cas de la corrosion atmosphérique qui se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra éviter dans ce cas les zones de rétention d'eau, par exemple en utilisant un bon drainage et la vidange complète des récipients à travers de leur géométrie (Fig.2.14) [26].



Figure 2.14 : Prévention par la forme du récipient (a) : mauvais. (b) : correct [26]

2.6.2. Protection électrochimique

La protection électrochimique d'un métal consiste à modifier son potentiel de dissolution de façon à l'utiliser soit dans la zone d'immunité, soit dans la zone de passivité. On parle alors de protection cathodique ou anodique.

2.6.2.1. La protection cathodique

La protection cathodique est une protection active contre la corrosion d'un matériau métallique au contact d'un milieu aqueux conducteur ionique comme les eaux, les sols, le béton. Cette protection est basée sur la diminution du potentiel de corrosion jusqu'à un niveau où la vitesse de corrosion du métal est réduite de manière significative. La protection cathodique est obtenue par l'application d'une tension capable de fournir un courant cathodique suffisant à la surface métallique pour diminuer son potentiel à un niveau correspondant à une vitesse de corrosion résiduelle suffisamment faible pour l'application concernée (Fig.2.15).

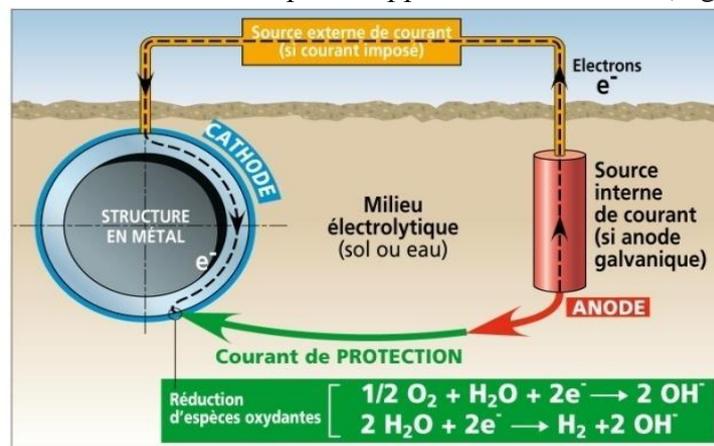


Figure 2.15 : Principe de la protection cathodique [27]

2.6.2.2. La protection anodique

Le principe de la protection anodique c'est qu'on fait augmenter le potentiel de corrosion de façon qu'il se situe dans la zone passive. Cette méthode est applicable aux métaux qui peuvent se passiver dans des milieux corrosifs lorsque leur potentiel est maintenu à une valeur correcte.

Ce type de protection peut être utilisé dans des milieux tels que les acides oxygénés (nitrique, sulfurique, ou phosphorique), les nitrates alcalins, pour des métaux tels que l'acier ordinaire ou inoxydable, le titane, ou le niobium [26].

2.6.3. Protection par revêtement

Un revêtement consiste à isoler le métal du milieu corrosif, il doit être continu, adhérent et inerte par rapport à l'environnement. Pour cela, il faut préparer soigneusement les surfaces à traiter ; en excluant toute trace d'oxydation, de graisse ou de tout autre corps étranger, afin que le revêtement joue totalement son rôle de barrière au passage des électrons [26]. Par exemple, on trouve des revêtements métalliques comme l'application du chrome sur les robinets, et revêtements organiques comme les peintures et vernis.

2.6.4. Protection par inhibiteurs

Un inhibiteur est une substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité et qui entraîne une diminution de la vitesse de corrosion sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif [26]. Leur domaine d'utilisation recouvre les milieux acides, la vapeur, et les eaux de refroidissement.

Fonctions et Propriétés essentielles :

- Abaisser la vitesse de corrosion du métal
- Etre stable en présence des autres constituants du milieu
- Ne pas modifier la stabilité des espèces du milieu
- Etre stable à la température d'utilisation
- Etre efficace à faible concentration
- Etre compatible avec les normes de sécurité

Par exemple Dans le cas d'un circuit véhiculant de l'eau déminéralisée (peu corrosive compte tenu de sa résistivité élevée), des concentration minimales d'inhibiteurs minéraux comme les chromates, nitrites, polyphosphates, benzoates ou borax permettent d'obtenir une bonne protection [26].

2.6.5. Protection en milieu biologique

Pour limiter les problèmes de corrosion de l'acier inoxydable en milieu biologique et aux problèmes engendrés par les ions métalliques potentiellement toxiques, on peut envisager deux approches

- La première approche consiste à changer la composition du matériau avec un taux de nickel réduit [28]. En effet le nickel est jugé comme élément le moins biocompatible dans la composition des aciers inoxydables [9], on constate que les sensibilisations allergiques les plus fréquentes sont celles dues au nickel [29].

- La seconde approche consiste à modifier la surface même du matériau. Ainsi ses propriétés mécaniques restent inchangées et seules ses interactions avec le milieu vivant sont influencées. Parmi les modifications de surface possibles, il y a les traitements de surface qui sont des modifications de la composition chimique de surface. Et il y'a aussi les recouvrements de surface qui consistent en un dépôt de couches minces sur un substrat. Ces couches minces peuvent avoir un rôle proactif par rapport au milieu biologique par l'intermédiaire d'un relargage de médicaments. Elles peuvent aussi jouer un rôle passif de barrières imperméables, qui empêchent aussi les ions métalliques d'être libérés dans l'organisme [28].

Chapitre 3 :

Thermodynamique et cinétique de la corrosion

3.1. Introduction

L'électrochimie est une discipline qui étudie la relation entre transformations chimiques et passage d'un courant électrique. Directement ou non, les applications de l'électrochimie débouchent dans de nombreux domaines de l'industrie. Son domaine d'application est extrêmement vaste : production d'énergie électrique à partir de réactions chimiques (piles et accumulateurs), détermination de mécanismes et de cinétique réactionnelles de la corrosion et de l'anticorrosion (le traitement de surface des matériaux métalliques est probablement le secteur le plus marqué par l'ampleur des évolutions depuis ces dix dernières années), réalisation de dispositifs (batteries, super-condensateurs et capteurs). L'étude des réactions électrochimiques exige des connaissances dans des domaines variés de la chimie et de la physique : thermodynamique, cinétique, phénomène de transport, électricité.

La thermodynamique de corrosion d'un métal étudié en fonction du pH est visualisée par un diagramme potentiel-pH (Diagramme de POURBAIX). Donc pour cela, on va voir différentes notions de potentiels et comprendre le système de la double couche électronique.

3.2. Nature électrochimique des phénomènes de corrosion

Différents échanges de charge peuvent intervenir entre une solution aqueuse et un métal en situation de corrosion [30] :

➤ Réaction anodique Dissolution du métal : transfert de cations du métal vers la solution, une charge positive est créée dans l'électrolyte et une contre charge négative à la surface du métal.

➤ Réaction cathodique Transfert d'électron depuis le métal vers une espèce oxydante en solution opérant dans le sens métal vers électrolyte une charge positive est créée à la surface du métal et donc une contre charge négative dans l'électrolyte, les oxydants les plus courants sont l'oxygène dans l'eau et proton si le milieu est suffisamment acide, ou toute autre espèce susceptible d'être réduite comme le fer ferrique qui se transforme en fer ferreux en capturant un électron du métal, à l'inverse le métal peut être chargé négativement par un transfert d'électron depuis une espèce réductrice en solution. Par exemple le fer ferreux se transforme en fer ferrique en cédant un électron au métal, et sur certaines conditions l'eau peut se décomposer en dégageant de l'oxygène.

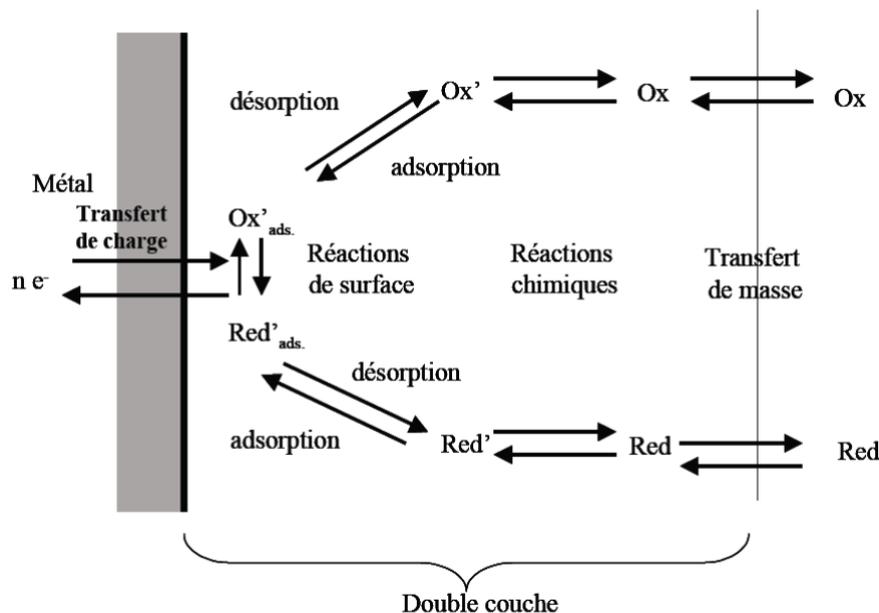
➤ Adsorption d'espèce en solution sur la surface du métal. Par exemple :

- Adsorption d'anions, par exemple des ions de chlorure, ce qui crée un dipôle entre la surface métallique et l'électrolyte. Agissant seule, cette adsorption charge la surface du métal négativement et l'électrolyte négativement et l'électrolyte positivement.
- Adsorption de molécule d'eau suivie d'une déprotonation ou d'une protonation ce qui crée une charge opposée dans la solution. A l'inverse, en milieu acide, la protonation de l'eau adsorbée créerait une charge de surface positive et une charge négative en solution.
- La formation d'un film passif, le film recevant des ions positifs en provenance du métal et des ions négatifs en provenance de la solution. Dans ce cas le film forme une troisième phase dans laquelle la répartition des charges peut être assez complexe.

Les processus d'une réaction d'oxydoréduction Fig.3.1 sont [31] :

- Le transfert de masse ou transport de matière entre la solution et la surface de l'électrode (La migration, la diffusion et la convection)

- Migration : La migration est le déplacement des ions sous l'effet du champ électrique dans un gradient de potentiel électrique.
 - La diffusion : Est un déplacement des espèces chargées ou non créée par un gradient de potentiel chimique. Lorsqu'une hétérogénéité est produite dans un milieu par une source ou puits, le milieu tend à retrouver son homogénéité par l'intermédiaire de ce déplacement. Les espèces se déplacent en sens inverse du gradient de potentiel chimique.
 - La convection : les déplacements des particules dues à des phénomènes autres que migration et diffusion, sont rangés sous le nom de convection. Ils peuvent être dus à un gradient de température, de pression, et de l'agitation mécanique de l'électrolyte.
- Le transfert de charge, qui se déroule à la surface du métal dans la double couche électrique
- Des réactions chimiques, pouvant intervenir avant ou après le transfert des électrons :(Des déshydratations, des complexations ou des échanges de protons),
- des réactions de surface telles que l'adsorption et la désorption.



Ox (oxydant) : espèce chimique qui capte les électrons.

Red (réducteur) : espèce chimique qui cède les électrons.

La désorption est la transformation inverse de la sorption (adsorption ou absorption), par laquelle les molécules absorbées se détachent du substrat.

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des atomes, des ions ou des molécules (adsorbats) se fixent sur une surface solide (adsorbant) depuis une phase gazeuse, liquide ou une solution solide.

Figure 3.1 : Les étapes réactionnelles d'une réaction électrochimique [31]

3.2.1. Interface métal/solution

En milieu aqueux, les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface métal/solution, un équilibre électrique s'établit à l'interface entre les ions et les électrons. On dit que

l'interface métal/ solution est polarisée c'est-à-dire qu'il existe un excès de charges positives d'un côté de l'interface et un excès de charges négatives de l'autre côté. Et forment une structure complexe qu'on appelle double couche électrique.

Cette double couche est caractérisée du point de vue électrique par une capacité et par une différence de potentiel (Fig.3.2), entre le métal et la solution telle que selon le potentiel appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à l'électrolyte. La polarisation de l'interface M/S (métal/solution) conduit à un transfert de charges électriques, c'est-à-dire une conversion chimique d'une espèce Red en Ox ou l'inverse [32].

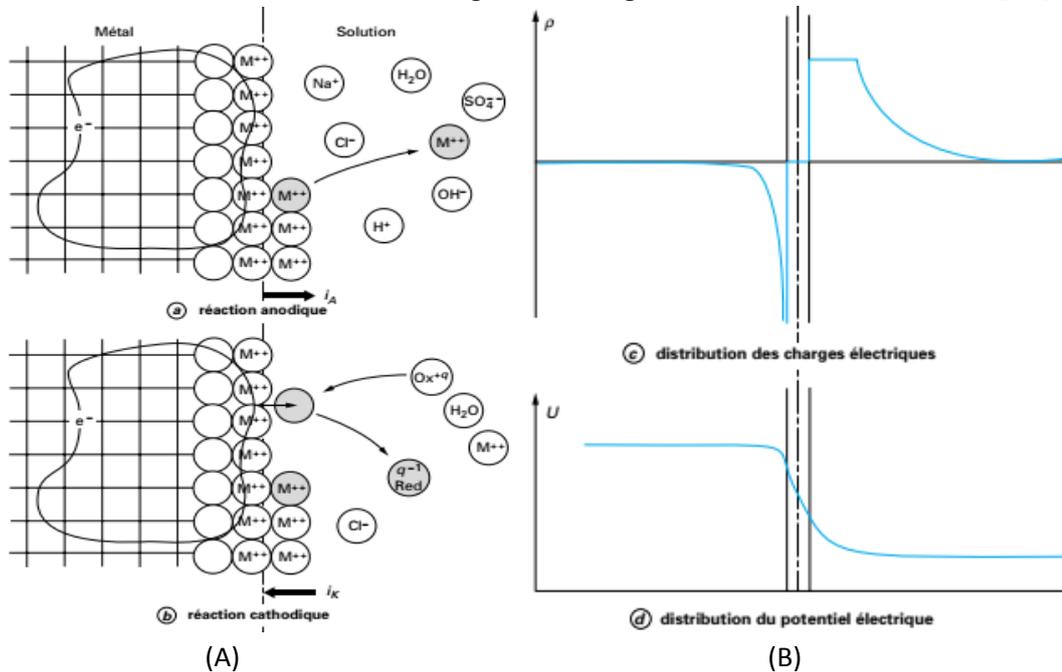


Figure 3.2 : (A) Structure atomique de l'interface métal-solution (B) Structure électrique de l'interface métal-solution [32]

3.2.2. La double couche électronique

La répartition des charges au niveau de l'interface M/S est connue sous le nom de la double couche électrochimique (DCE), elle est similaire à un condensateur électrique. La charge surfacique du métal est compensée par des ions présents en solution afin de conserver l'électroneutralité du système :

Le fonctionnement indépendant des deux réactions anodique ou cathodique transfère des charges électriques élémentaires d'une phase à l'autre ce qui génère des déséquilibres électriques en sens inverse, avec excès d'un côté et manque de l'autre. D'où la constitution de charges électriques de signe opposé. Les charges ont la propriété de s'attirer, même à grande distance. Elles se répartissent donc de part et d'autre de l'interface, sous forme d'une double couche électrique (Fig.3.2. A). Ces distributions non homogènes de charges engendrent alors des champs électriques locaux, et donc, comme dans un condensateur électrique, une différence de potentiel U entre le métal et la solution (Fig.3.2. B). C'est ce que l'on appelle le potentiel métal-solution, ou potentiel du métal [32].

Afin de mettre en évidence la structure de la double couche électrochimique, une étude sur la répartition des charges opposées au sein de la solution a donné lieu au modèle de Helmholtz.

Avec ce modèle (Fig.3.3), les charges du côté de l'électrolyte se répartissent de façon uniforme et compacte vis-à-vis des charges en excès dans le métal à une distance X_H de l'électrode, créant ainsi une sorte de condensateur plan, qui donne lieu à un profil de variation linéaire du potentiel au sein de la solution, ce modèle ne fait intervenir ni la concentration de l'électrolyte ni la tension inter-faciale [26].

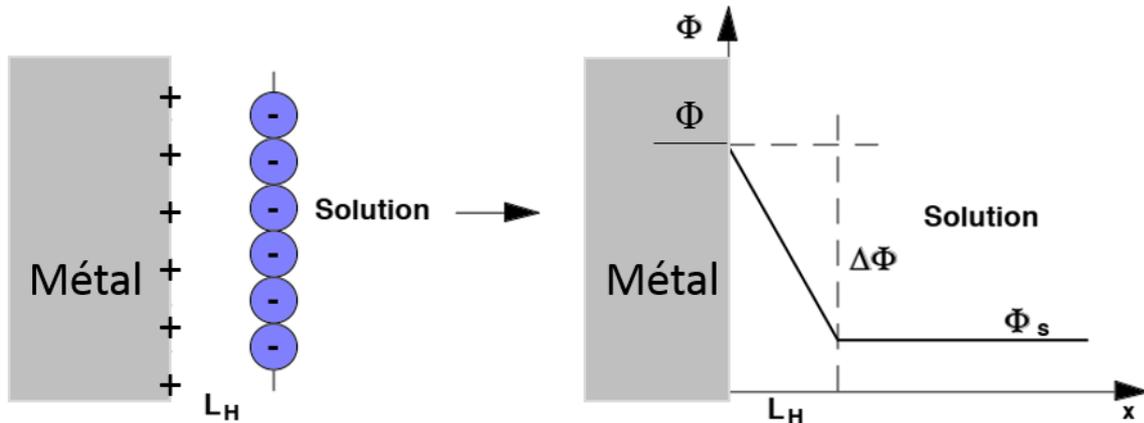


Figure 3.3 : Modèle de Helmholtz. [26]

3.3. Les différents potentiels

3.3.1. Potentiel d'électrode

La réaction d'oxydoréduction qui s'établit à l'interface métal/solution, c.à.d. la tendance du métal à se dissocier ou à rester sous forme atomique correspond à cette réaction d'équilibre :



À l'équilibre, on a apparition du potentiel d'électrode (d.d.p), entre l'électrode (au potentiel Φ_M) et la solution (au potentiel Φ_S), défini par :

$$E = \Phi_M - \Phi_S \quad (3.2)$$

En réalité cette tension n'est pas mesurable, car elle s'établit entre deux phases de nature différentes (solide et liquide) par conséquent la ddp de deux électrodes est accessible à la mesure, si l'une des deux électrodes est prise comme référence. La ddp E mesurée entre les deux est appelée (potentiel relatif) de l'électrode considérée par rapport à l'électrode de référence. Qu'on peut exprimer par :

$$E = \Delta\varphi_{\text{ads,el}} - \Delta\varphi_{\text{abs,réf}} \quad (3.3)$$

Où :

E : Potentiel relatif de l'électrode considérée par rapport à l'électrode de référence.

$\Delta\varphi_{\text{ads,el}}$: La tension absolue de l'électrode considérée.

$\Delta\varphi_{\text{abs,réf}}$: La tension absolue de l'électrode de référence.

Ainsi le potentiel d'équilibre de l'électrode, est donné par la relation de Nernst que nous allons aborder dans ce chapitre. Ce potentiel est défini comme la force électromotrice (fém) de la cellule comportant l'électrode normale à hydrogène et l'électrode considérée [33].

3.3.2. Potentiel standard

Le potentiel standard électrochimique est une grandeur thermodynamique. Cette grandeur est utile dans de nombreux cas d'applications, sa valeur s'exprime par rapport à un système de référence. Elle ne doit théoriquement dépendre que du couple électrochimique considéré et du milieu (solvant) dans lequel on se place. La connaissance et la comparaison des potentiels d'équilibre de différentes réactions d'électrode est nécessaire en électrochimie et en corrosion. Cependant une quantité telle que E n'est pas mesurable directement [34].

Pour cela, on mesure les potentiels d'équilibre E par rapport à une autre électrode à l'équilibre et en contact électrique avec l'électrode de référence par l'intermédiaire de la solution.

Au plan thermodynamique, c'est l'électrode normale à hydrogène qui a été choisie comme référence dans l'échelle des potentiels, à toutes températures. L'équilibre auquel ce système est soumis est le suivant : L'échange électronique se fait par l'intermédiaire d'un fil de platine platiné, plongé dans une solution d'acide normale à 25° C dans laquelle on effectue un barbotage d'hydrogène sous une pression d'une atmosphère.

La cellule électrochimique utilisée est représentée dans cet exemple à la Fig.3.4.

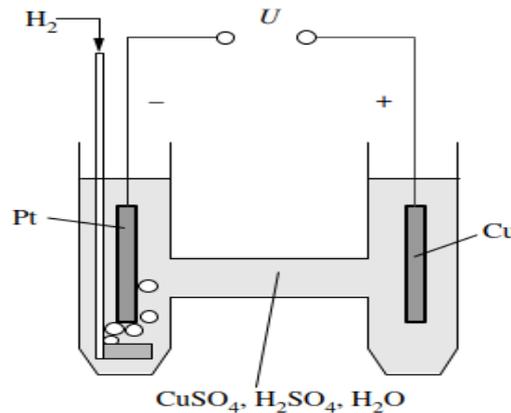


Figure 3.4 : La cellule électrochimique H2 / Cu [35]

La mesure de tension V effectuée peut être schématisée selon la Fig.3.5 :

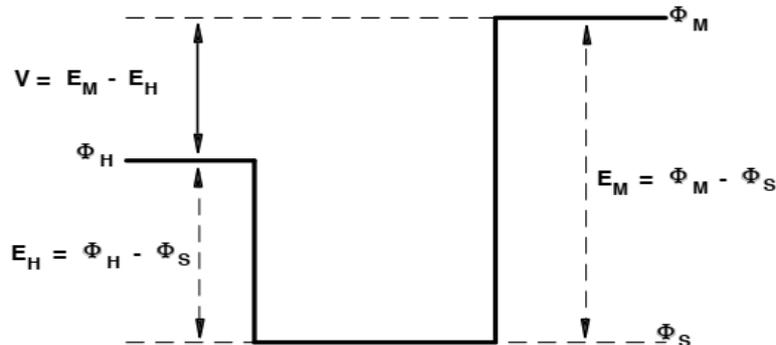


Figure 3.5 : Représentation schématisée des différents potentiels du montage de la cellule électrochimique H2 / Cu [35]

La tension V mesurée correspond donc à la différence de potentiel entre le métal et l'électrode standard à hydrogène. Par convention, le potentiel E_H de cette électrode est arbitrairement pris comme égal à zéro, avec cette convention, on a donc l'équation de Nernst(Eq.3.4).

$$V = E = E + \frac{RT}{zF} \text{Ln} [M^{z+}] \quad (3.4)$$

3.3.3. Potentiel d'équilibre (potentiel thermodynamique)

La tension d'abandon ou tension sous courant nul d'une électrode, lorsqu'un équilibre électrochimique est réalisé à l'interface électrode / électrolyte entre les deux espèces d'un couple redox, la tension d'abandon de l'électrode est égale au potentiel thermodynamique d'oxydoréduction du couple et décrite par la loi de Nernst. C'est une tension d'électrode à l'équilibre ou plus simplement une tension d'équilibre.

3.3.3.1. Equilibre électrochimique

Un équilibre électrochimique engage (au moins) deux espèces hydratées, dont les nombres d'oxydation sont différents.

Soit Ox et Red ces espèces, telles que le nombre d'oxydation de Ox soit supérieur à celui de Red. À l'état de mélange en solution, ces espèces interagissent dans le cadre d'un équilibre mettant en jeu des électrons.

Si n est le nombre d'électrons (e^-) échangés, l'équilibre s'écrit :



Exemple : $Fe^{3+} + e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$

L'équilibre électrochimique d'un système peut se rompre, lorsque deux conditions sont simultanément remplies :

- Sa composition lui permet d'évoluer dans l'un des deux sens conventionnels suivants :

Réduction de Ox selon :



Oxydation de Red selon :



- Il est en mesure de pouvoir échanger ses électrons avec un réactif approprié.

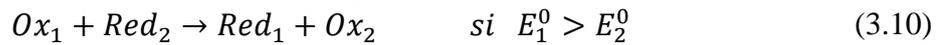
L'activité de Ox doit diminuer et celle de Red augmenter au cours de la réduction. Il en résulte de la loi de Nernst qu'une réduction doit s'accompagner de la diminution du potentiel d'équilibre du couple, et une oxydation doit s'accompagner de l'augmentation de cette grandeur.

Cette équilibre électrochimique peut se rompre par deux voies différentes : la voie chimique, ou la voie électrochimique.

1. **La voie chimique** consiste à assurer l'échange électronique en associant au couple étudié un couple antagoniste.

Dans l'état standard, on peut ainsi effectuer :

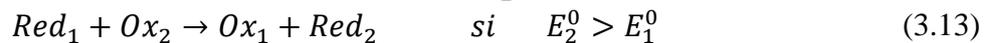
- Soit la réduction de Ox1, par action du réactif Red2 :



Exemple un mélange Fe^{3+}/Fe^{2+} dans son état standard d'équilibre, on pourra :

Réduire le fer ferrique : par voie chimique, à l'aide des réactifs dont la valeur du potentiel standard est inférieure à 0,771 V/ENH (système Zn^{2+}/Zn par exemple : $E^0 = -0,763$ V/ENH),

- Soit l'oxydation de Red1, par action du réactif Ox2, dans des réactions inverses aux précédentes :



Oxyder le fer ferreux : par voie chimique, à l'aide des réactifs dont la valeur du potentiel standard est supérieure à 0,771 V/ENH (système Cl_2/Cl^- par exemple : $E^0 = 1,358$ V/ENH)

2. **La voie électrochimique** consiste à assurer l'échange électronique à l'interface d'une électrode appropriée, qu'il faudra alors polariser, pour qu'elle se comporte :
 - Soit comme une cathode, pour la réduction de Ox1 selon :



Pour cela il faut appliquer à l'électrode un potentiel de travail inférieur au potentiel d'équilibre du couple rédox

On prend l'exemple du mélange Fe^{3+}/Fe^{2+} dans son état standard d'équilibre :

Pour réduire le fer ferrique par voie électrochimique on polarise l'électrode inattaquable à un potentiel inférieur à 0,771 V/ENH ;

- Soit comme une anode, pour l'oxydation de Red1 selon :



Ce qui nécessite d'appliquer à l'électrode un potentiel de travail supérieur au potentiel d'équilibre du couple rédox.

Pour oxyder le fer ferreux par voie électrochimique on polarise l'électrode inattaquable à un potentiel supérieur à 0,771 V/ENH. [34]

3.3.3.2. Lois de Nernst

Considérons un système dans lequel une réaction d'oxydoréduction se déroule au voisinage d'une électrode. La réaction redox est symbolisée par l'équilibre suivant :



La loi de Nernst relie E , la valeur du potentiel électrochimique d'équilibre du couple redox, à E^0 (son potentiel standard, exprimé par rapport à la même référence) et aux activités (a_{Ox} et a_{Red}) de chacune des espèces :

Le potentiel d'équilibre d'une électrode donné par la loi de Nernst [34]

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{Ox}^{\alpha}}{a_{Red}^{\beta}}\right) \quad (3.17)$$

E^0 : Potentiel standard

R : Constante des gaz parfaits égale à 8,314 J.K⁻¹.mol. L⁻¹

T : Température absolue (°K) ;

n : nombre d'électrons mis en jeu ;

F : constant de Faraday égale à 96500 C.mol. L⁻¹;

a_{Ox}^{α} : Activité des espèces oxydées (réactifs), exprimée en [mol. L⁻¹]

a_{Red}^{β} : Activité des espèces réduites (produits), exprimée en [mol. L⁻¹]

Si le potentiel de la surface du métal E est inférieur au potentiel d'équilibre du processus d'oxydation E_{eq} . Le métal n'a aucune tendance à passer à la forme d'oxyde (corrosion) si $E \leq E_{eq}$.

Le potentiel standard E^0 mesuré à l'aide du montage de la Figure 3.4 devient égal au potentiel standard de l'électrode de métal M . Les valeurs de E^0 déterminées de cette manière pour différents matériaux constituent l'échelle de Nernst qui classe les métaux selon leur tendance à passer en solution à 25° C (Tab.3.1).

Tableau 3.1 : Potentiels standards d'électrodes par rapport à l'hydrogène [35]

| Electrodes | E° en V | Electrodes | E° en V |
|----------------------------|---------|--|---------|
| Li ⁺ + e = Li | - 3,045 | Pb ²⁺ + 2e = Pb | - 0,125 |
| Ca ²⁺ + 2e = Ca | - 2,84 | 2H ⁺ + 2e = H ₂ | 0 |
| Na ⁺ + e = Na | - 2,714 | H ₂ MoO ₄ + 6H ⁺ + 6e = Mo + 4 H ₂ O | 0,114 |
| Mg ²⁺ + 2e = Mg | - 2,356 | Cu ²⁺ + 2e = Cu | 0,340 |
| Al ³⁺ + 3e = Al | - 1,67 | H ₂ CrO ₄ + 6H ⁺ + 6e = Cr + 4 H ₂ O | 0,326 |
| Ti ²⁺ + 2e = Ti | - 1,63 | O ₂ + 2H ₂ O + 4e = 4 OH ⁻ | 0,401 |
| Mn ²⁺ + 2e = Mn | - 1,18 | Cu ⁺ + e = Cu | 0,520 |
| Cr ²⁺ + 2e = Cr | - 0,90 | Hg ²⁺ + 2e = Hg | 0,796 |
| Cr ³⁺ + 3e = Cr | - 0,74 | Ag ⁺ + e = Ag | 0,799 |
| Zn ²⁺ + 2e = Zn | - 0,76 | Pd ²⁺ + 2e = Pd | 0,915 |
| Fe ²⁺ + 2e = Fe | - 0,44 | Pt ²⁺ + 2e = Pt | 1,188 |
| Cu ²⁺ + 2e = Cu | - 0,403 | O ₂ + 4H ⁺ + 4e = 2H ₂ O | 1,229 |
| Ni ²⁺ + 2e = Ni | - 0,257 | Au ³⁺ + 3e = Au | 1,52 |
| Mo ³⁺ + 3e = Mo | - 0,20 | Au ⁺ + e = Au | 1,83 |
| Sn ²⁺ + 2e = Sn | - 0,136 | | |

On peut déduire de cette échelle que les métaux comme l'or, l'argent ou le cuivre qui présentent des potentiels standards positifs ne seront pas attaqués par l'eau puisqu'ils s'oxydent moins facilement que l'hydrogène. Ce sont des métaux dits "nobles".

Appelé aussi forces électromotrices. Lorsqu'on associe deux métaux pour constituer une pile, celui qui a le potentiel le plus négatif sera l'anode et sera corrodé, cette propriété est surtout utilisée dans la protection cathodique.

Exemple couple cuivre-fer : le cuivre constitue la cathode et le fer l'anode, dans l'eau salée par exemple, la différence de potentiel de la pile sera de :

$$\Delta E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Fe}} = (-0,18) - (-0,7) = + 0,52 \text{ , donc le fer se corrode.}$$

Les différences de potentiels entre les métaux, peuvent être calculées par la différence entre leurs potentiels standards.

Une application pratique de ce tableau est la protection d'un métal par un autre, par exemple celle du fer par le zinc qui s'effectue industriellement soit par le procédé dit de "galvanisation", soit au moyen d'anodes sacrificielles pour les très grandes surfaces (coques de navires).

Cependant, Ce tableau constitue un guide imparfait car dans certains cas de corrosion le métal n'est pas en équilibre avec ses seuls ions, ce qui a pour effet de modifier son potentiel, ou apparition d'un film passif, ce qui a également pour effet de modifier son potentiel en le rendant plus noble.

3.4. Diagrammes de POURBAIX

De nombreuses réactions d'électrode, et notamment celles conduisant à la formation d'oxydes en milieux aqueux, font intervenir les ions H^+ . Le potentiel E d'une telle réaction va donc dépendre du pH de la solution.

L'étude des applications pratiques est de se référer aux diagrammes potentiel-pH des métaux et alliages, calculés à 25°C et dressés par M. POURBAIX et ses collaborateurs pour différents métaux et alliages. Ces diagrammes diffèrent selon la nature du métal ou de l'alliage, mais également selon la nature et la composition du milieu aqueux avec lequel il y a contact.

Ces diagrammes indiquent aussi les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension [36].

La stabilité des espèces dépend du pH en solution aqueuse, la connaissance et l'interprétation des diagrammes tension-pH est nécessaire pour prévoir le comportement thermodynamique des systèmes [37].

Sur le diagramme potentiel-pH, trois domaines sont en général identifier (Fig. 3.6) :

- Le domaine d'immunité où toute attaque du métal est thermodynamiquement impossible car le métal est l'espèce stable dans ce domaine.
- Le domaine de corrosion où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible et conduit à des espèces solubles ou perméables ce qui permet la poursuite de l'oxydation du métal.
- Le domaine de passivation où l'attaque du métal est thermodynamiquement possible mais où l'oxyde solide formé se dépose sur la surface du métal le protégeant d'une corrosion ultérieure.

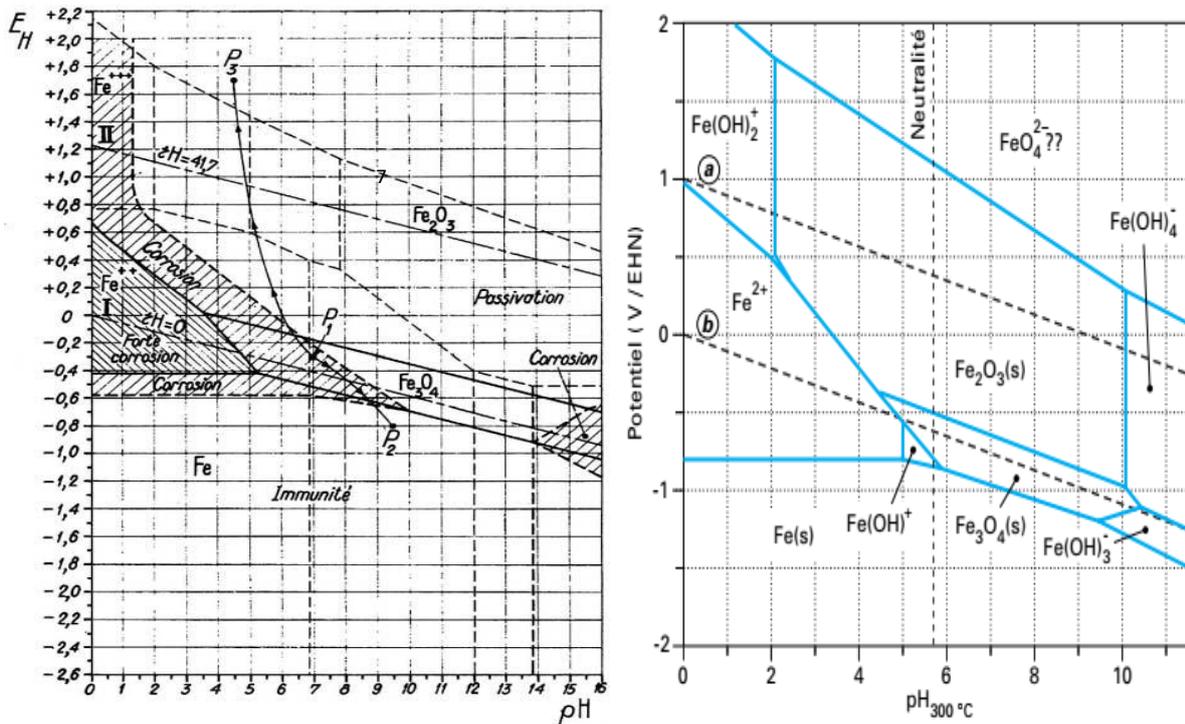


Figure 3.6 : Diagramme potentiel-pH pour le système fer/eau à 25°C [35]

On constate qu'en milieu acide et neutre le fer peut réagir avec les protons avec un dégagement d'hydrogène, alors qu'en milieu alcalin il résiste mieux à la corrosion car les oxydes formés ne se dissolvent pas facilement par réaction avec les ions OH. En effet, en milieu neutre ou acide le fer se corrodé facilement alors qu'il résiste mieux dans un milieu alcalin comme par exemple le béton.

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné, les oxydes superficiels formés lors de l'attaque d'un métal peuvent avoir un pouvoir protecteur sur le métal sous-jacent. On dit alors dans ce cas que le métal est passivable.

Les diagrammes de POURBAIX sont fondés uniquement sur des considérations thermodynamiques, ne prédisent que des états d'équilibre et des possibilités théoriques de réaction, sans fournir aucune indication sur les vitesses.

3.5. Intérêt et limitation de l'études thermodynamique de la corrosion

Une fonction d'état thermodynamique appelée énergie libre de Gibbs (G) permet de prédire la spontanéité d'une réaction chimique. On peut appliquer la thermodynamique dans l'étude de la corrosion par l'étude de changement de l'énergie libre (ΔG) qui accompagne la réaction de corrosion. Dans ce cas ΔG est la différence l'énergie libre du métal et de son produit de corrosion [18].

- si $\Delta G < 0$, possibilité d'une réaction de corrosion

Pour la réaction : $2\text{Fe} + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ la variation d'énergie libre $\Delta G = -177$ kcal à 25 °C. Le fer est donc oxydable à température ambiante

- si $\Delta G > 0$, impossibilité de corrosion.

Dans le cas de l'or, la réaction $2\text{Au} + 1,5 \text{O}_2 \rightarrow \text{Au}_2\text{O}_3$ correspond à $\Delta G = +39$ kcal à 25°C. L'or ne peut donc pas être attaquée par l'oxydation à température ordinaire, mais il est corrodé par l'eau de chlore, puisque la réaction : $\text{Au} + \text{HCl} + 1,5\text{Cl}_2 \rightarrow \text{AuCl}_3 + \text{HCl}$ correspond à une diminution d'énergie libre de -56 kcal

- si $\Delta G=0$ le système est à l'équilibre.

La spontanéité ne signifie pas que le processus se déroule à vitesse importante. En effet, la thermodynamique (avec ΔG) renseigne de ce qui est naturellement possible mais ne dit rien de l'aspect cinétique qui peut être rapide ou peut être nulle.

La première règle pour évaluer la résistance à la corrosion des métaux est la thermodynamique, les seuls métaux pour lesquels ΔG est positif sont les métaux nobles, mais en pratique ΔG varie en fonction de pression et de température, ce qui limite l'intérêt pratique des considérations thermodynamiques, car en variant ces conditions ΔG s'annule et change de signe.

La limite de la thermodynamique c'est qu'elle ne précise pas la nature des phénomènes spontanée qui se déroulent, elle donne uniquement une indication simple de la possibilité ou impossibilité des réactions ou transformations pour des conditions données. La variation de ΔG relative aux réactions d'oxydoréduction n'a aucun lien avec la vitesse de corrosion, ce qui fait que l'étude thermodynamique ne donne aucun renseignement sur le taux de corrosion [18].

3.6. Cinétique électrochimique

On aborde dans cette partie les phénomènes cinétiques qui vont compléter l'étude thermodynamique des processus électrochimiques dans l'étude de la corrosion.

En effet, une réaction thermodynamiquement possible peut ne pas se produire si sa vitesse est trop faible, autrement dit la corrosion thermodynamiquement possible (domaine de corrosion du diagramme précédent) est conditionnée par une cinétique favorable telle que l'étude de la vitesse d'une réaction d'électrochimique.

La cinétique électrochimique d'un métal pur en phase de corrosion peut être caractérisée par trois paramètres de polarisation où le comportement à la corrosion peut être révélé, tels que la densité du courant d'échange, potentiel de corrosion et pentes de Tafel.

3.6.1. Lois de la cinétique électrochimique

Elles expriment le comportement des systèmes électrochimiques sous courant. Elles permettent de relier la surtension d'une électrode à sa densité de courant de travail (J). Dans la pratique, on convient de distinguer le processus électrochimique de base (transfert de charges à l'interface électrode-électrolyte) et les processus physico-chimiques susceptibles de l'accompagner (l'adsorption, et le transport de matière dans l'électrolyte, éventuellement associé à des réactions chimiques).

3.6.1.1. La surtension

Pour une réaction qui se déroule à l'interface d'une électrode, elle prend une tension d'abandon égale à la tension thermodynamique d'équilibre définie par la loi de Nernst, dans ce

cas la thermodynamique nous renseigne que pour les systèmes à l'équilibre, mais lorsqu'un courant s'écoule l'électrode prend une tension différente E engendré par la surtension(η) [33] :

$$\eta = E - E_{eq} \quad (3.18)$$

Dans ce cas on parle de :

- La surtension anodique η_a , d'où l'anode est l'électrode où a lieu une réaction d'oxydation
- La surtension cathodique η_c , où la cathode étant le siège d'une réaction de réduction

3.6.1.2. Densité de courant d'échange

Pour une réaction électrochimique à l'équilibre, les densités de courant des réactions aller et retour sont égales (au signe près) et aucun courant net ne traverse le système. Cette densité de courant est appelée densité de courant d'échange et est notée i_0 . Il s'agit d'un paramètre cinétique qui dépend de la surface de l'électrode et de la constante de vitesse de la réaction électrochimique sur laquelle elle se déroule. La valeur de la densité de courant d'échange indique avec quelle facilité la réaction électrochimique peut se produire à la surface de l'électrode.

3.6.1.3. Loi de Butler-volmer

Dans le cas où la cinétique de la réaction électrochimique est gouvernée par le transfert de charge, on considère que la concentration des espèces électroactives est identique dans le sein de l'électrolyte et au voisinage de l'électrode. Dans ces conditions, les surtensions sont faibles où le potentiel de travail de l'électrode est proche de son potentiel d'équilibre.

Dans ce cas la cinétique de la réaction électrochimique répond à la loi de BUTVOLMER [38].

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{anF}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-a)nF}{RT}\eta\right) \right\} \quad (3.19)$$

i_0 : la densité de courant d'échange qui dépend de la concentration des espèces électroactives et de la constante de vitesse standard du couple électrochimique.

a : constante (coefficient de transfert anodique).

La représentation graphique de cette expression est donnée dans la Fig. 3.8

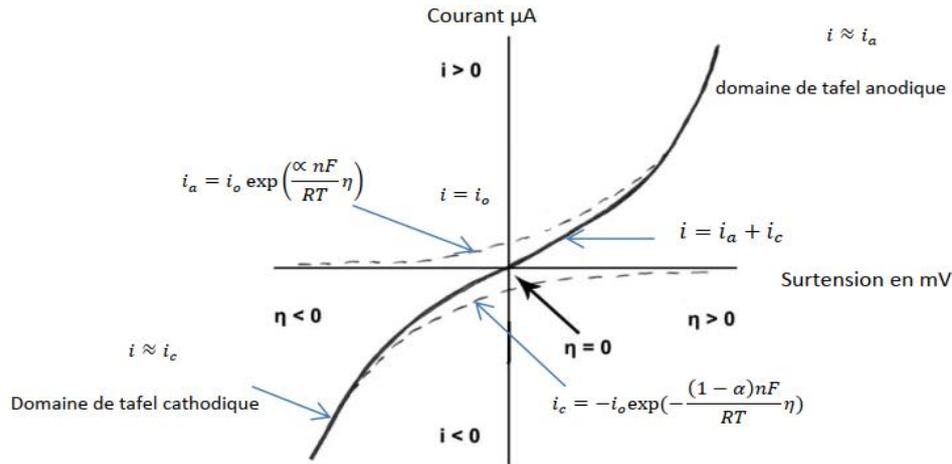


Figure 3.7 : Courbe de polarisation obtenue dans le cas d'une seule réaction d'oxydoréduction [38]

Dans le cas d'une réduction par exemple, l'expression simplifiée de la loi de BUTLER-VOLMER s'écrit :

$$i = i_0 \exp\left(-\frac{(1-a)nF}{RT} \eta\right) \quad (3.20)$$

3.6.1.4. Loi de TAFEL

En 1905, TAFEL a cherché à établir une relation expérimentale entre la surtension et le courant observé dans le cas simple d'une réaction électrochimique ne faisant pas intervenir le transfert de masse (électrolyse de l'eau). Cette étude a abouti à la loi de TAFEL, la loi de TAFEL établit est [33] :

$$\eta = \alpha + b \ln i \quad (3.21)$$

$\alpha(v)$: ordonnée à l'origine dans la représentation de TAFEL

$b(v)$: pente de la droite de TAFEL

$i(A)$: densité de courant électrique

$\eta(v)$: surtension

Cette loi exprime la variation linéaire de la surtension en fonction du logarithme de la densité de courant (ou de l'intensité).

A partir de l'équation de BUTLER-VOLMER, on peut définir les coefficients de TAFEL anodique et cathodique comme suit [38] :

- Anodique :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha z F} \quad (3.22)$$

- Cathodique :

$$\beta_c = \frac{RT}{(1-a)zF} \quad (3.23)$$

Ce qui donne lorsque on les remplace dans l'équation (3.19) :

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \right\} \quad (3.24)$$

Selon l'ordre de grandeur de la surtension, l'équation de BUTLER-VOLMER peut être simplifiée :

- Pour de faibles surtensions (< 10 mV en valeur absolue), un développement limité au premier ordre conduit à une relation linéaire entre la densité de courant et la surtension :

$$i = i_0 \left(\frac{nF}{RT} \eta \right) \quad (3.25)$$

- Pour des valeurs de surtension importantes ($\text{abs}(\eta) \gg RT/F$), l'un des termes de l'équation de BUTLER-VOLMER devient négligeable. Par exemple pour une surtension anodique, la densité de courant s'écrit :

$$i = i_0 \exp\left(\frac{anF}{RT} \eta\right) \quad (3.26)$$

Si l'on pose $b = RT/anF$, on peut écrire cette équation sous la forme suivante (loi de TAFEL) :

$$\eta = b \ln\left(\frac{i}{i_0}\right) \quad (3.27)$$

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0 , β_a et β_c , une présentation logarithmique de la densité de courant est en générale préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière en valeur absolue est suffisamment élevée, l'une ou l'autre des réactions anodique et cathodique de l'équation de BUTLER-VOLMER (Eq.3.19) devient rapidement négligeable.

Dans le cas d'une surtension η_a anodique, on aura donc [38] :

$$i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad (3.28)$$

Et pour une surtension η_c cathodique :

$$i_c = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) \quad (3.29)$$

On a dans ce cas :

$$\eta_a = \beta_a \ln\left(\frac{i_a}{i_0}\right) \quad (3.30)$$

Et

$$\eta_c = \beta_c \ln\left(\frac{i_c}{i_0}\right) \quad (3.31)$$

Soit encore pour la branche anodique [33] :

$$\log(i_a) = -\frac{\eta_a}{2.3\beta_c} + \log(i_0) \quad (3.32)$$

Et pour la branche cathodique :

$$\log(i_c) = -\frac{\eta_c}{2.3\beta_c} + \log(i_0) \quad (3.33)$$

Les droites de TAFELS ne sont valables que dans le cas du métal pur (Fig.3.8).

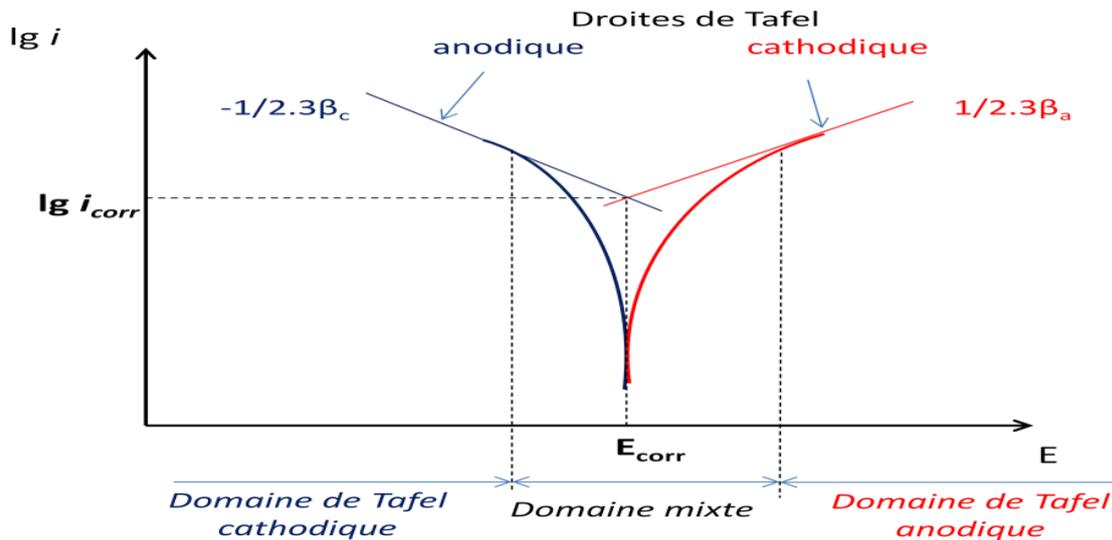


Figure 3.8 : Représentation des droites de TAFELS anodique et cathodique dans le repère $\log i/E$ dans le cas d'une seule réaction d'oxydo-réduction [38]

Les dernières relations $\log(i_a)$ et $\log(i_c)$ sont les droites de TAFEL anodique et cathodique qui décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation générale de BUTLER-VOLMER.

3.6.2. Courbe courant-potentiel

Les courbes intensités-potentiel (I-E) permettent d'étudier la cinétique globale d'un système constitué d'une électrode de travail et d'un électrolyte, Celle-ci résulte de la cinétique du transfert de charge et de la cinétique du transport de matière dans l'électrolyte.

Ces courbes représentent l'évolution de l'intensité de courant de l'électrode de travail soumise à une différence de potentiel, qui est la somme des courants des réactions électrochimiques se produisant à la surface de l'électrode.

L'aspect général de la courbe intensités-potentiel est le suivant (au voisinage de l'équilibre) [39] :

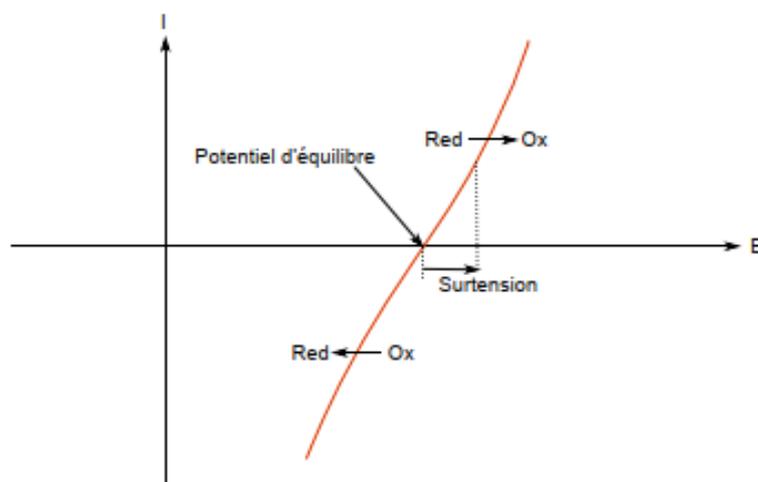


Figure 3.9 : Aspect général de la courbe intensités-potentiel [39]

Dans cette courbe, on a le potentiel de l'électrode de travail et l'intensité du courant allant du circuit électronique de commande vers l'électrode de travail ou ce courant passe de cette électrode vers l'électrolyte.

Lorsque le potentiel est supérieur au potentiel d'équilibre, c'est-à-dire lorsque la surtension est positive, la réaction dominante est l'oxydation. Le courant est donc positif, et si la surtension est négative, la réduction est dominante donc le courant est négatif [39].

3.6.3. Système rapides et systèmes lents

On appelle système électrochimique, l'ensemble constitué par un couple redox et l'électrode au contact où se déroule la réaction électrochimique. Suivant l'allure des courbes, on distingue deux types de système [39] :

- Lorsque le potentiel appliqué s'éloigne légèrement du potentiel d'équilibre : il s'agit alors d'un *système rapide*.
- Soit lorsque la différence entre potentiel appliqué et potentiel d'équilibre est suffisamment importante : il s'agit alors d'un *système lent*.

3.6.3.1. Système rapide

Lorsqu'un courant d'oxydation ou de réduction important apparaît dès qu'une faible surtension est appliquée ce système est désigné comme un système rapide.

Un système rapide est caractérisé par une plage de potentiels autour du potentiel d'équilibre où les deux réactions (oxydation et réduction) peuvent se produire simultanément (Fig 3.10).

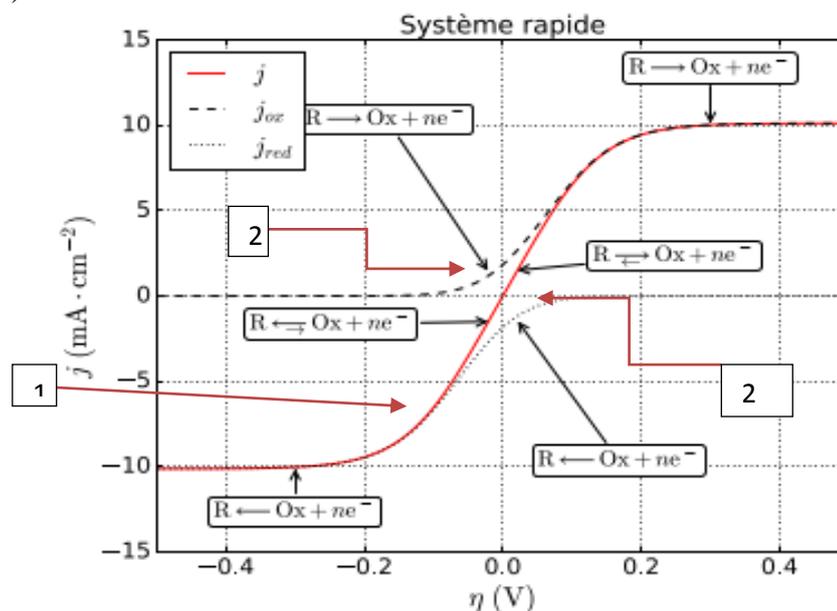


Figure 3.10 : Représentation graphique du système rapide [39]

On remarque sur cette courbe

- La courbe (1) en trait plein est obtenue lorsque l'oxydant et le réducteur, tous les deux en solution, sont en concentrations égales.
- Les courbes (2) en trait pointillé sont obtenues lorsque seul le réducteur est présent ou seul l'oxydant est présent.

- Lorsque la surtension est positive, la réaction d'oxydation est plus rapide (l'électrode de travail est alors une anode).
- Lorsque la surtension est négative, la réduction est plus rapide.
- Lorsque le courant d'oxydation augmente ($j > 0$), la vitesse de la réaction d'oxydation est de plus en plus grande et celle de la réaction de réduction de plus en plus petite jusqu'à devenir négligeable par rapport à la première.

3.6.3.2. Système lent

Un système est dit lent lorsque le courant reste très faible pour des faibles surtensions. Si le système est très lent (Fig.3.11), pour déclencher un courant d'oxydation ou de réducteur un seuil de surtension est nécessaire cela est dû à la lenteur du transfert de charge entre l'espèce électroactive et l'électrode [39].

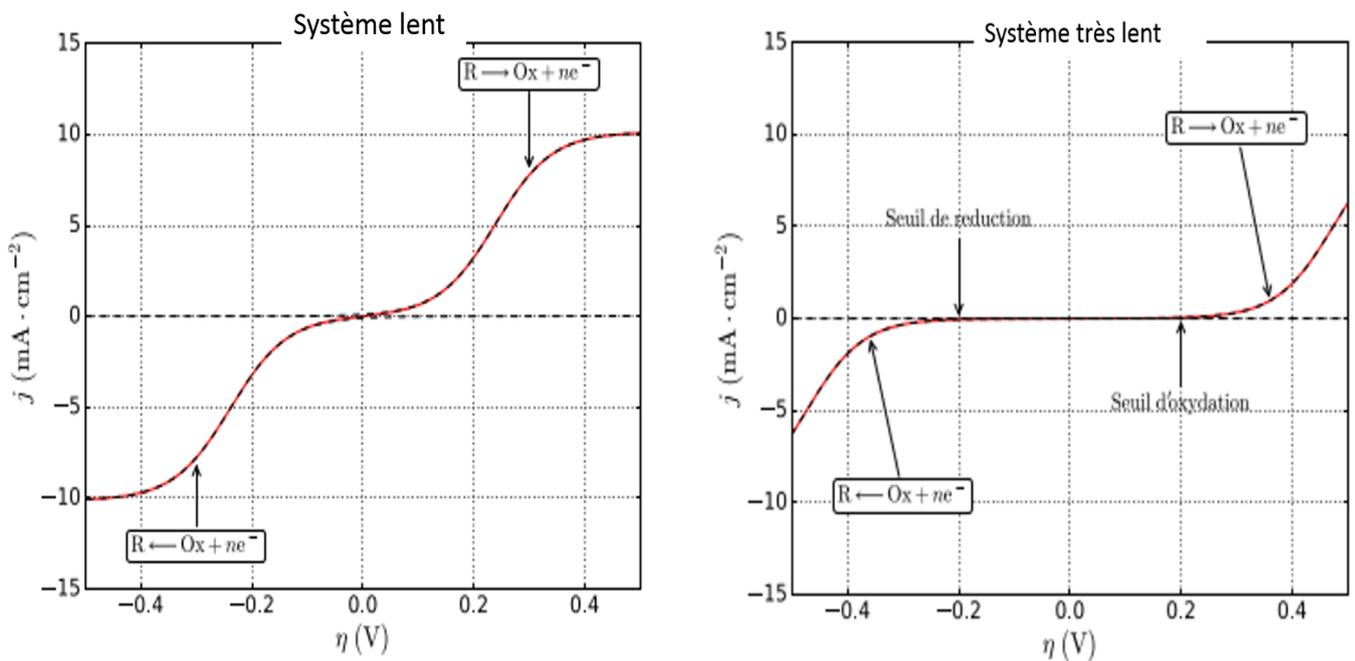


Figure 3.11 : Représentation graphique du système lent [39]

On remarque dans ce système :

- À l'inverse du cas des systèmes rapides, il ne subsiste pas de domaine de potentiel où les réactions de réduction et d'oxydation se produisent simultanément.
- Lorsque le courant est positif, seule la réaction d'oxydation se produit, la réaction de réduction est négligeable.
- Lorsque le courant est négatif, seule la réaction de réduction se produit, la réaction d'oxydation négligeable.

En générale, le système lent ou rapide est distinctif d'un système électrochimique (couple redox et électrode), un couple redox peut avoir des comportements différents par rapport à différentes électrodes. Toutefois, lorsque la réaction électrochimique s'accompagne d'importantes modifications de structure, le couple redox est souvent lent, quelle que soit l'électrode utilisée [40].

3.6.4. Potentiel de corrosion

Le potentiel de corrosion est le potentiel que prend un métal par rapport à un électrolyte donné, il n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales telles que la nature, la concentration et la température du réactif, mais aussi l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps, cependant le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion du métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

A l'absence de tout courant extérieur, par exemple dans le cas de la corrosion naturelle, le potentiel du métal est le potentiel de corrosion U_{corr} , ordonnée du point de concours C des courbes A et K (Fig.3.12). En corrosion libre, les courants anodique et cathodique ont ainsi tous deux la même valeur absolue i_{corr} appelée courant de corrosion leurs effets électriques opposés se compensent. Dans ce cas, l'état électrique de l'interface ne peut plus évoluer, et le métal peut se dissoudre indéfiniment. Un tel équilibre dynamique est parfaitement stable, car tout écart de courant ou de potentiel tend à ramener le système vers le point C [32].

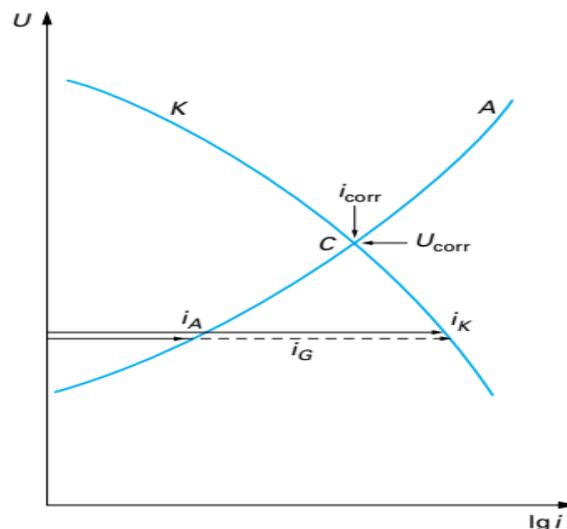


Figure 3.12: Courbes de polarisation individuelles anodique (A) et cathodique (K)[32]

3.6.5. Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation de la courbe intensité potentielle. Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul. Ainsi La vitesse de corrosion exprimée en perte de matière sur une période donnée est alors exprimée à partir de I_{corr} selon [33]:

$$v = \frac{i_{corr}}{nF} \quad (3.34)$$

Avec :

i_{corr} (A.m⁻²) : densité de courant de corrosion

n : nombre d'électron échangé

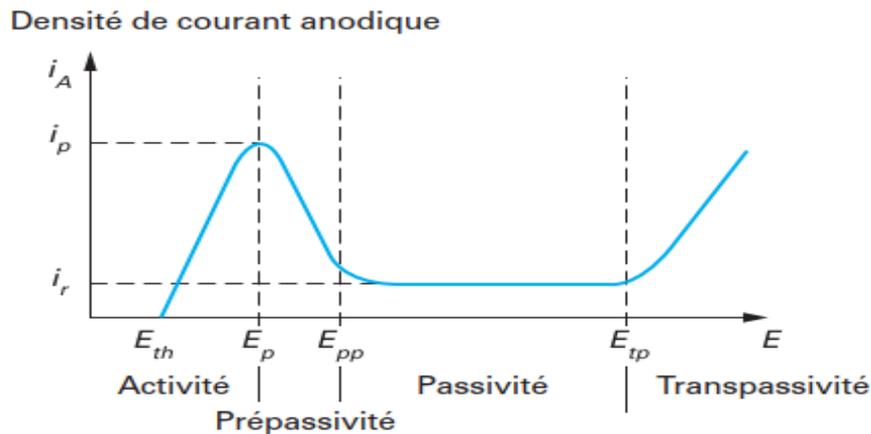
$F(\text{C.mol}^{-1})$: constante de faraday

Cette vitesse s'exprime en $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

3.6.6. Passivation du métal

Les métaux nommés passivables sont caractérisés par la potentialité de former une couche d'oxydes protectrice qui est stable dans une certaine gamme de potentiel. Suivant que l'acier soit à l'état passif ou actif, le potentiel de corrosion de l'acier (qui dépend entre autres de la composition de la solution, du pH, de la teneur en oxygène...) sera situé ou non dans le domaine de passivité [38].

On peut observer la formation de cette couche par un essai de polarisation anodique. La Fig.3.13 montre la courbe de polarisation anodique d'un acier inoxydable.



E_{th} Potentiel d'équilibre ou thermodynamique

E_p Potentiel critique de passivation

E_{pp} Potentiel de passivation

E_{tp} Potentiel de transpassivation

Figure 3.13 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique : H_2SO_4) : $i_A = f(E)$ [6]

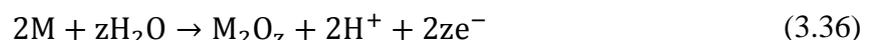
Pour certaines caractéristiques de la solution, la courbe de polarisation anodique $i = f(E)$ des alliages métalliques ont la forme caractéristique de la Fig.III.13.

Cette courbe présente un maximum pour $E = E_p$.

- Pour $E_{th} < E < E_p$, il y a dissolution selon la réaction :



- Pour $E_p < E < E_{pp}$; on considère la réaction



Cette réaction se produit simultanément avec la précédente. La formation de l'oxyde $M_2\text{O}_z$ ralentit la dissolution du substrat métallique et on a une diminution de la densité de courant.

- Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$:

Dans ce cas la densité de courant reste constante, ce qui indique que l'alliage métallique se passive spontanément dans le milieu considéré. Dans cet état, les réactions se déroulant à l'interface substrat métallique/couche passive sont similaires aux deux réactions précédentes, et à l'interface couche passive/solution.

La réaction traduisant la dissolution de la couche passive est de type :



Par contre, la densité de courant résiduel i_r est très faible (négligeable).

- Pour $E > E_{tp}$, la densité de courant augmente de nouveau (transpassivité) et il se produit une réaction (oxydation de l'eau) de type :



Cela engendre la dissolution de la couche passive.

Lorsque le potentiel est déplacé dans le sens anodique, la couche d'oxyde peut subir plusieurs transformations successives (ex : formation de la magnétite, transformation de la magnétite en oxydes de fer III...) [38].

Chapitre 4 :

Procédure expérimentale

4.1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. Pour cette raison, on utilise différentes méthodes telles que les méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est à l'état réel. Les méthodes électrochimiques qu'on va utiliser dans notre étude, sont aussi d'une utilisation courante voire indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion, elles présentent une sensibilité et une précision remarquables.

4.2. Le Matériau

Le matériau choisis pour cette étude est l'acier austénitique 304L, obtenu sous forme de disquettes cylindriques de 10mm de diamètre et 3 mm d'épaisseur (Fig.4.1). Sa composition chimique est représentée dans le tableau 4.1.

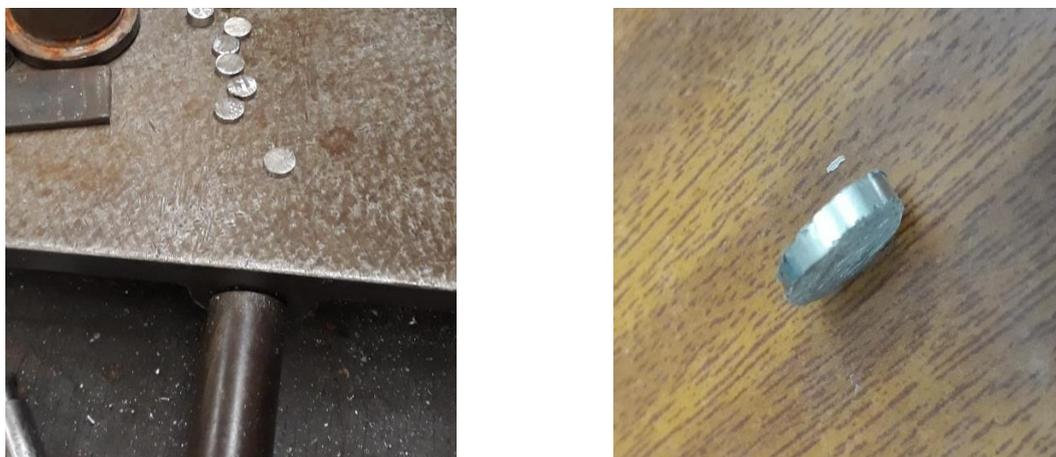


Figure 4.1 : Echantillons de l'acier 304L

Tableau 4.1 : Composition en % massique de l'acier inoxydable 304.

| Composition chimique (%) | | | | | | | | |
|--------------------------|------|------|-----|-----|-----|------|------|----|
| Fe | Cr | Ni | Si | Mn | Mo | C | S | Mg |
| Base | 17,5 | 8,85 | 0,4 | 1.7 | 0,1 | 0.04 | 0.02 | - |

4.4.2. Attaque électrolytique

Le réactif d'attaque employé pour révéler la microstructure dans l'acier inoxydable utiliser est l'acide oxalique. Pour cela nous avons utilisé une attaque électrolytique à l'aide du

dispositif STRUERS POLECTROL (Fig.4.2.), la composition chimique du réactif et la durée de l'attaque chimique sont présentées dans le tableau 4.2.



Figure 4.2 : Dispositif de l'attaque électrolytique STRUERS POLECTROL

Tableau 4.2 : Composition du réactif et durée de l'attaque électrolyte

| Nuance | Réactif | Durée |
|--------|---|---------------|
| 304L | Acide oxalique -10g $C_2H_4O_4$ -100ml H_2O | Durée de 45 s |

4.4.3. Caractérisation par la dureté et micro dureté

Les essais mécaniques permettent de caractériser le comportement mécanique du matériau, afin de prévoir son comportement vis-à-vis les sollicitations mécaniques au cours de son utilisation, et peut aussi donner quelques renseignements sur le comportement vis-à-vis de la corrosion.

La dureté est une propriété physique complexe et difficile à interpréter, qui dépend non seulement des caractéristiques de ce matériau, mais aussi de la nature et de la forme du pénétrateur et du mode de pénétration.

La dureté permet d'estimer, dans une certaine mesure, la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion, la conservation du poli, la difficulté d'usinage, etc. Elle permet de comprendre la résistance des corps fragiles (carbures, composés intermétalliques, etc.) [41]. Il existe plusieurs méthodes de mesure de la dureté. Dans notre étude nous avons utilisé deux méthodes la dureté Vickers HV et la microdureté Vickers HV, la norme de dureté Vickers a été adoptée en 1952 et la micro dureté en 1969

- **La dureté HV :**

Elle consiste à imprimer dans le métal testé un pénétrateur en diamant de forme géométrique pyramidal à base carrée, d'angle au sommet entre deux faces opposées de 136° , sous l'action

d'une force connue (figure 4.3). On mesure la diagonale de l'empreinte carrée laissée par le pénétrateur [41].

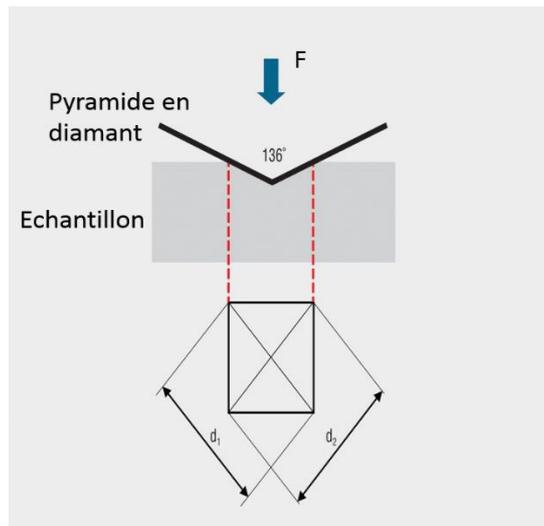


Figure 4.3 : Principe de dureté Vickers [41]

Généralement la gamme des forces utilisables (5 à 100 kgf) permet d'appliquer cette méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. Dans notre étude nous avons utilisé le dispositif HOMMEL pour appliquer la charge Fig.4.4 et pour la mesure de l'empreinte nous avons utilisé le dispositif KARL FRANK GMBH Fig.4.5.



Figure 4.4 : dispositif HOMMEL



Figure 4.5 : dispositif KARL

La valeur de la dureté Vickers HV se définit comme étant le rapport de la charge appliquée à la surface de l'empreinte S soit [41] :

$$HV = \frac{F}{S} \quad (5.1)$$

La surface est calculée en fonction des diagonales de l'empreinte grâce au microscope optique. On mesure la première diagonale d_1 puis la seconde d_2 et on calcule la valeur moyenne de d :

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \text{ (mm)} \quad (5.2)$$

La valeur de la surface est donc :

$$S = \frac{d^2}{2\sin\gamma/2} = \frac{d^2}{1.8544} \text{ (mm}^2\text{)} \quad (5.3)$$

Avec γ angle de la pyramide, sur notre pyramide l'angle est de 360°

Le rapport de la charge et de la surface devient

$$HV = 1.8544 \frac{F}{d^2} \text{ (F en Kg)} \quad (5.4)$$

- **Microdureté Vickers**

La microdureté Vickers est appliqué principalement aux métaux, mais peut l'être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges. La microdureté est une mesure de la résistance opposée par la surface d'un matériau à la pénétration d'un indenteur plus dur, sous faible charge (de 0.01N à 10N). Le teste de microdureté permet de mesurer la dureté des différentes phases d'une microstructure, d'établir le profil de dureté de la couche déformée sous la surface usée et dans les revêtements, de contrôler la qualité des traitements de surface et des revêtements.

La machine de mesure de la microdureté utilisé modèle SHIMADZU est présentée dans la figure 4.6. Elle permet de mesurer la microdureté Vickers, grâce à une pyramide diamantée qui est imprimée dans le matériau à évaluer. On obtient ainsi une empreinte de forme carrée dont on peut mesurer les diagonales. A partir de la longueur de la diagonale, et connaissant la charge appliquée à la pyramide, on peut en déduire la microdureté Vickers. Cette machine qui est connecté à un ordinateur permet l'obtention automatique des valeurs de microdureté Hv.



Figure 4.6 : Machine de mesure de la micro dureté modèle SHIMADZU

4.3. Procédure expérimentale

4.3.1. Préparation des échantillons

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une excellente résistance à la corrosion. Ces aciers riches en chrome sont ductiles et ont une résistance mécanique élevée. Ils sont amagnétiques et sont formables et soudables. L'acier inoxydable austénitique AISI 304L a été fourni sous forme d'un cylindre plein. Le cylindre est découpé par une scie à métaux pour obtenir les échantillons utilisés dans nos tests électrochimiques. Ces derniers ont un diamètre de 10 mm et une épaisseur de 3 mm (Fig. 4.1)

Après enrobage à froid, Les échantillons sont préparés en utilisant le polissage mécanique (Fig.4.7). Ils sont dans un premier temps polis avec du papier abrasifs (grains de carbure de silicium SiC) de granulométrie décroissante, nous avons utilisés les papiers (180, 400, 600, 1000,1200, 2000 et 4000), suivi au moyen d'une pâte diamantée de 3 μm ; jusqu'à obtention de l'aspect miroir (Fig.4.8), ensuite rincés à l'eau distillée à chaque changement de papier, afin d'enlever les rayures et défauts dus à l'usinage des échantillons, en applique à l'échantillon une rotation de 90° chaque fois que nous changeant de papier abrasif. Ces derniers sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés.



Figure 4.7: Polisseuse utilisée



Figure 4.8 : Exemple d'un échantillon après enrobage à froid et polissage

4.3.2. Préparation de la solution pour les tests de corrosion

Deux solutions ont été préparées :

- La première est une solution de 9 % en masse de NaCl, celle-ci est préparée par la dissolution de 90g de NaCl en poudre cristallisée dans un litre d'eau déminéralisé. Puis agitée afin d'avoir une solution homogène. La pesée de la poudre de NaCl a été effectuée sur une balance électronique modèle PIONNER (Fig.4.9).

- La deuxième est une solution de 9% en masse de NaCl et contenant du glucose. Les solutions des tests ont été préparées, dans le laboratoire. Les solutions pour les tests ont un pH variant entre 7 et 8 représentant un pH très proche du pH corporel. Tous les essais ont été réalisés à la température de 37° qui représente la température corporelle.

Certains tests de corrosion ont été faits en présence seulement d'un champ magnétique de faible intensité de 75,4 miniTesla au contact avec l'échantillons (La variation du champ magnétique en fonction de la distance (voir fig.4.10)), d'autres en présence seulement d'une agitation mécanique produite par une hélice, et enfin d'autres en présence du champ magnétique de faible intensité et de l'agitation mécanique.



Figure 4.9 : Balance électronique type Pionner

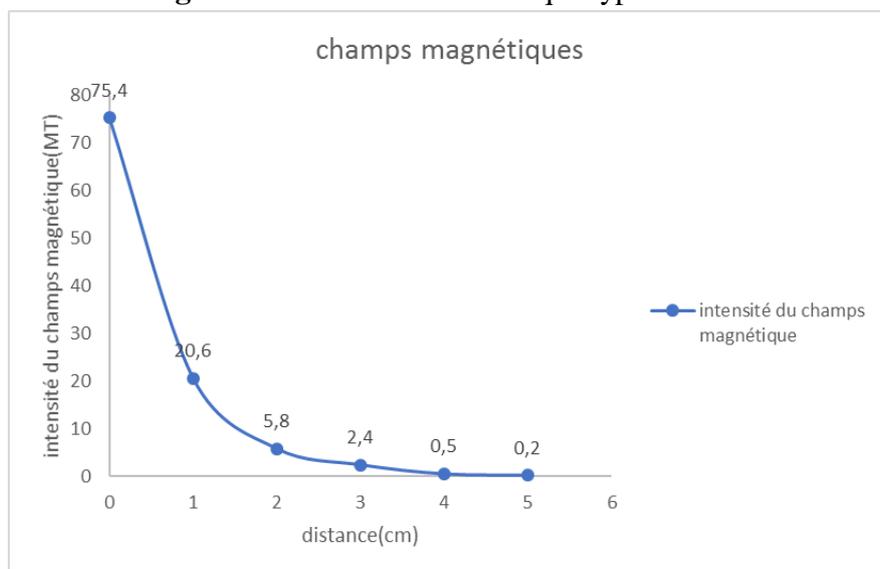


Figure 4.10 : Variation de l'intensité du champ magnétique en fonction de la distance

Les solutions et leurs concentrations et conditions opératoires utilisées dans notre travail, sont données dans le tableau 4.3.

Tableau 4.3 : Solutions et leurs concentrations et conditions opératoires utilisées

| Conditions opératoires des échantillons | Concentration NaCl (g/l) % | Concentration C ₆ H ₁₂ O ₆ (g/l)% | Avec ou sans agitation | Présence ou pas d'un faible champs magnétiques |
|---|----------------------------|--|------------------------|--|
| Echantillon 1 | 9% | 0% | Sans agitation | Avec champs magnétique |
| Echantillon 2 | 9% | 0% | Sans agitation | Sans champs magnétique |
| Echantillon 3 | 9% | 0% | Avec agitation | Sans champs magnétique |
| Echantillon 4 | 9% | 0% | Avec agitation | Avec champs magnétique |
| Echantillon 5 | 9% | 1% | Sans agitation | Sans champs magnétique |
| Echantillon 6 | 9% | 1% | Sans agitation | Avec champs magnétique |
| Echantillon 7 | 9% | 1% | Avec agitation | Sans champs magnétique |
| Echantillon 8 | 9% | 1% | Avec agitation | Avec champs magnétique |

4.3.3. Etude de cinétique de corrosion

Deux essais de cinétique de corrosion ont été réalisés, le test de corrosion libre et le test (OCP) et le test du tracé de la courbe de polarisation. Ces tests permettent de déterminer un certain nombre de grandeurs tels que le potentiel de corrosion libre, le potentiel de piquation, le potentiel de passivation et de repassivation, le courant de corrosion, le potentiel de corrosion, et la résistance de polarisation des aciers dans le milieu agressif considéré.

Les mesures des potentiels de corrosion, de piquation et de repassivation, dans les essais potentiocinétiques, fournissent des paramètres adéquats pour l'évaluation de l'influence du glucose, agitation mécanique, faible champ magnétique, et du milieu sur la susceptibilité de l'acier inoxydable à la corrosion.

4.3.4. Montage expérimental utilisé pour les essais

Nous avons utilisé un potentiostat/galvanostat modèle AUTOLAB (fig.4.11) relié à une cellule électrochimique à trois électrodes : l'échantillon, une électrode de référence en AgCl/Ag chlorure d'argent et une contre-électrode en graphite (Fig.4.14).

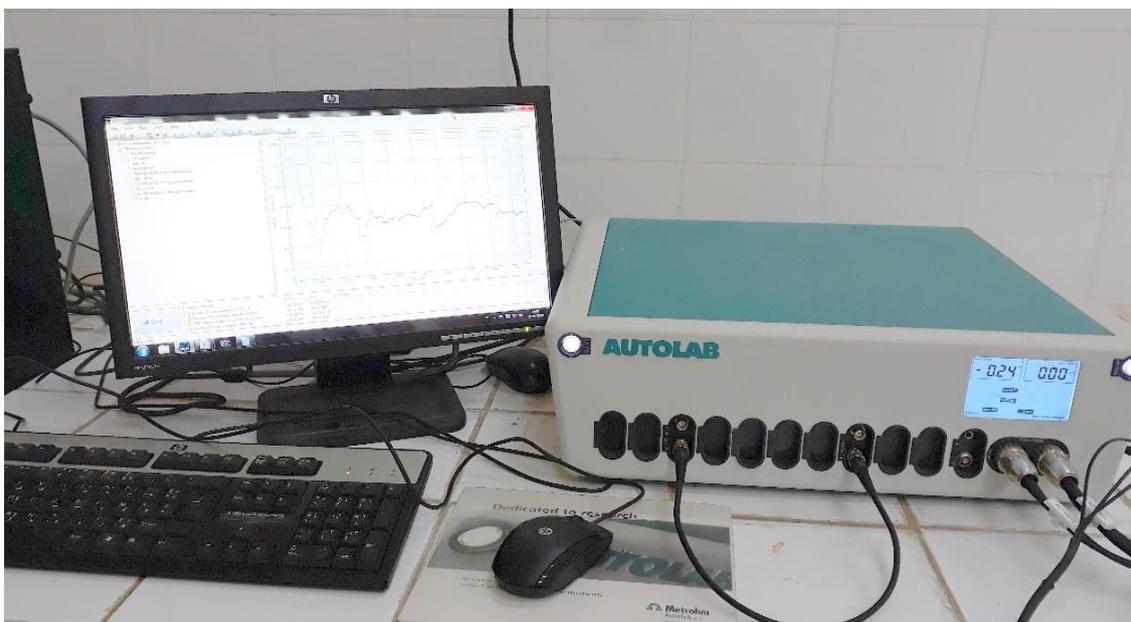


Figure 4.11 : Potentiostat/galvanostat modèle AUTOLAB

Dans son principe, le potentiostat mesure la différence de potentiel entre les électrodes de travail (ET) et de référence (Réf) d'une cellule à trois électrodes (Fig.4.12 et Fig.4.13), fait passer un courant i_C dans la cellule par l'intermédiaire de la contre électrode (CE) et mesure le courant à l'aide de la chute ohmique $i_C R_m$ aux bornes de la résistance R_m .

L'amplificateur opérationnel AO sert à maintenir la différence de potentiel entre la référence et l'électrode de travail aussi proche que possible du potentiel d'entrée de la source E_i . Il ajuste sa sortie pour contrôler automatiquement le courant dans la cellule de telle sorte que la différence de potentiel entre référence et travail soit aussi proche que possible de E_i .

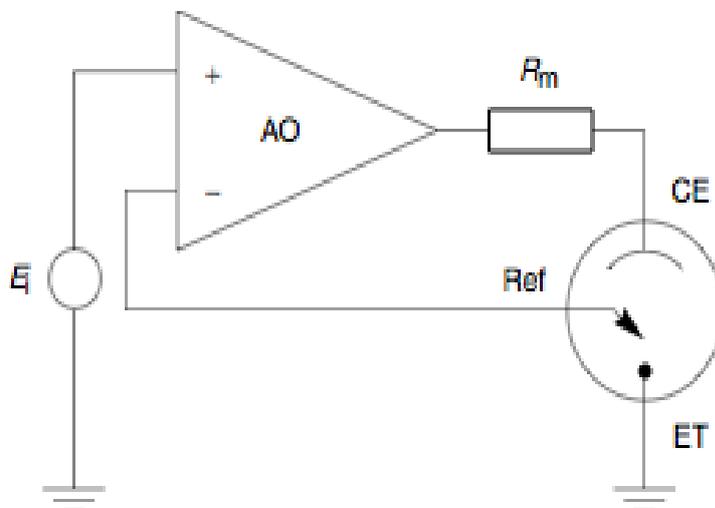


Figure 4.12 : Schéma de principe d'un Potentiostat

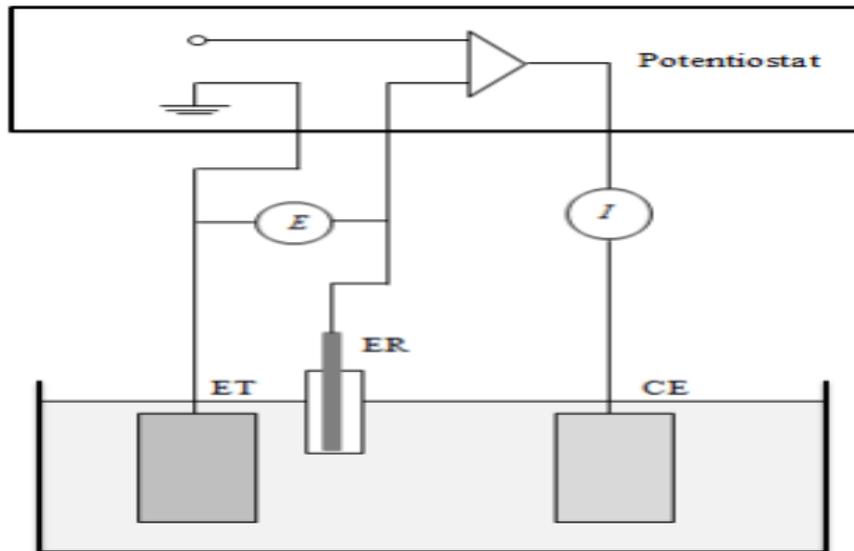


Figure 4.13 : Dispositif de mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique. ET : électrode de travail, ER : électrode de référence, CE : contre électrode

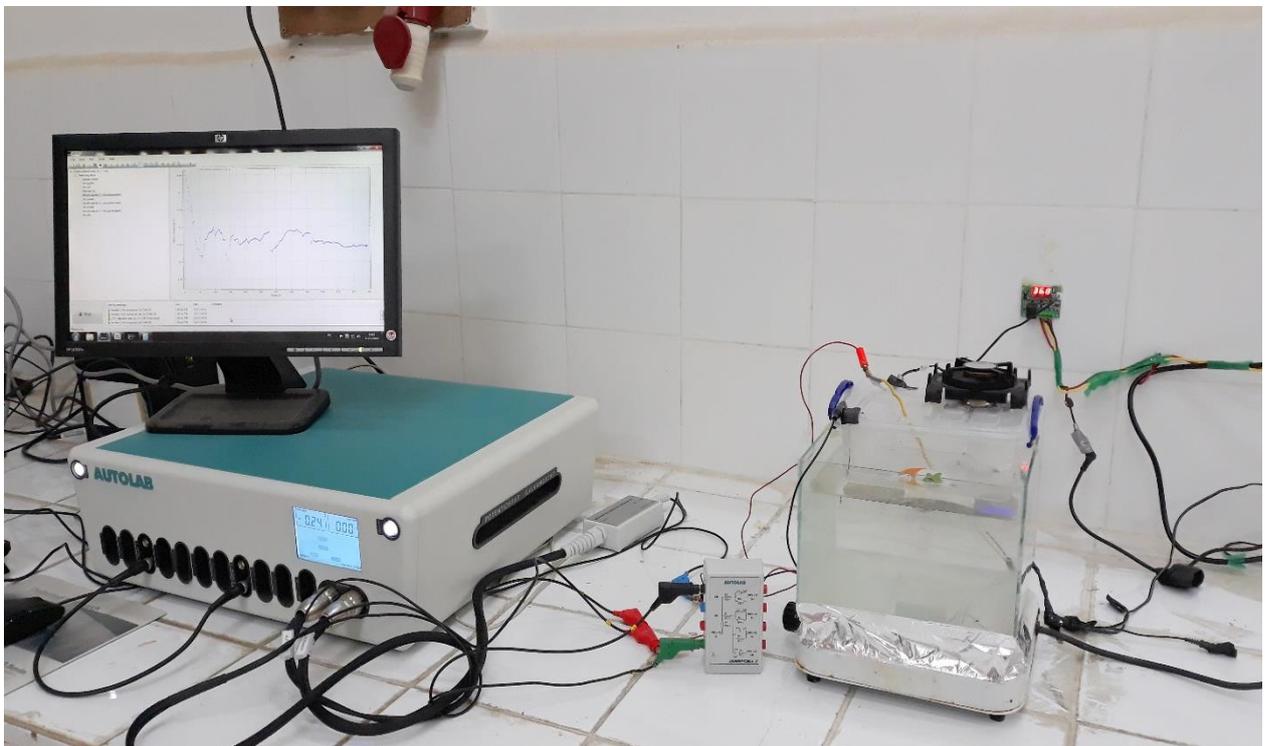


Figure 4.14 : Dispositif réalisé pour la mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique

Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. La vitesse de balayage choisie est de 1 mV/s.

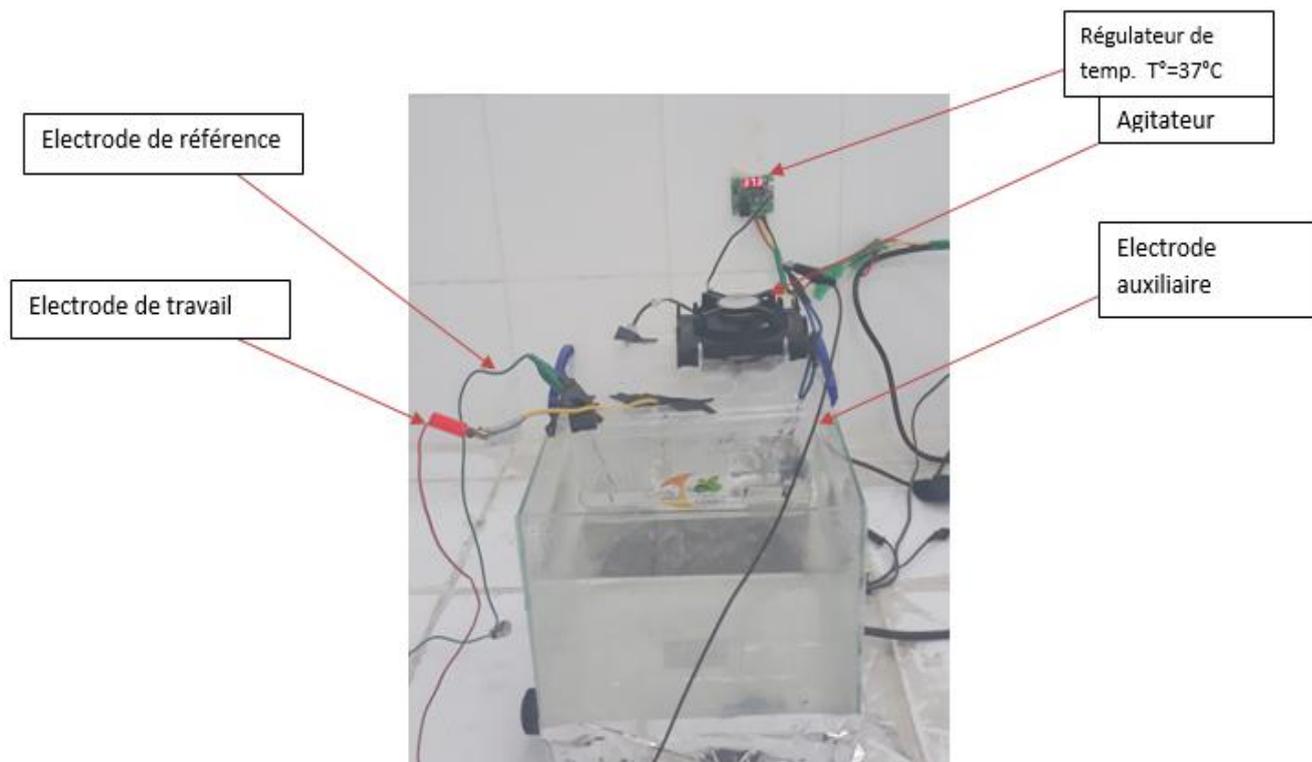


Figure 4.15 : Cellule électrochimique réalisé à trois électrodes

4.3.5. Etude de la morphologie de corrosion

On ce qui concerne la caractérisation de la morphologie de la corrosion, deux examens ont été effectués, l'examen au microscope métallographique suite à une immersion dans une solution de 6% en masse de NaCl additionnée ou non à 1% en masse de glucose, l'examen au microscope optique suite au test de brouillard salin, en utilisant une solution de 5% NaCl à la pression est à 1 bars, la température de la chambre d'essais est de 35°C et celle du saturateur est de 47°C l'armoire du brouillard salin est représentée sur la (Fig.4.16), on a utilisé un microscope, sert à observer la microstructure du matériau.

Le microscope optique, utilisé dans notre travail, est un microscope optique de type HUND WETZLAR (Fig.4.17) muni de lentilles, permet le grossissement de l'image et donc d'observer les petits détails, le grossissement de celui-ci peut atteindre 400X et l'acquisition de l'image se fait au logiciel de traitement Piced CORA. Le deuxième de marque EUROMEX n'est guère muni de caméra permet un grossissement allant jusqu'à 1000X. Les microscopes sont utilisés pour déterminer la microstructure de notre substrat et les figures de corrosion. La microscopie optique a été utilisée pour l'observation de la surface de l'échantillon testé, avant et après l'immersion dans notre milieu agressif, et après le test de brouillard salin.



Figure 4.16 : Armoire du Brouillard salin

- **Principe des essais du brouillard salin**

Les essais au brouillard salin permettent de tester la résistance corrosion d'un échantillon en conformité avec les attentes. Il met en évidence les éventuelles détériorations de surface telles que : cloquage de peinture, endommagement des traitements de surface, corrosion directe ou indirecte des parties métalliques, risque électrique suite au dépôt de sels.

Les durées d'essais sur les pièces à tester, peuvent varier de quelques heures à plusieurs mois en fonction de leur niveau d'exposition en utilisation réelle.

Caractéristiques d'une armoire a brouillard salin :

- Vieillessement accéléré (ex : 1000heures=10 ans de vieillissement)
- PH (entre 6.5 et 7.2)
- Option : Air humide/Air sec
- Réglage de la vitesse de pompe (0 à 9)
- Réglage de la température de consigne pour l'enceinte (T° ambiante à +35 degrés)
- Réglage de la température de consigne du saturateur d'air (T° ambiante à +45 degrés)
- Calibration de la sonde de température de l'enceinte
- Calibration de la sonde du saturateur d'air
- Régulateur et mesure de pression d'air
- Réglage du taux de retombée de brouillard salin (de 0,5 à 2,5 ml/h sur 80 cm³)



Figure 4.17 : Microscope optique de type « HUND WETZLAR »

Chapitre 5 :

*Résultats et
interprétations*

5.1. Introduction

Dans ce chapitre nous allons exposer l'ensemble de nos résultats expérimentaux, on commence par la microstructure de nos échantillons et la mesure de la dureté et la microdureté, s'ensuivra la présentation des courbes du potentiel libre de corrosion (OCP) qui représentent la variation du potentiel mesuré en fonction du temps, en absence d'une tension ou/et d'un courant imposés, entre électrode de travail et la contre-électrode, et lorsqu'on impose une DDP entre les deux électrodes (mode dit potentiostatique). Nous montrerons ensuite les différents résultats obtenus par les courbes de polarisation des 8 échantillons. L'interprétation des courbes de polarisation obtenues ainsi que les courbes de (OCP) pour chaque échantillon, et les observations microscopiques des 8 échantillons de l'acier inoxydable 304 L avant et après l'immersion dans différentes situations de corrosion nous ont permis de déterminer et comparer l'influence de glucose, champs magnétique et agitation mécanique sur le comportement et sur la cinétique de la corrosion de l'acier inoxydable 304 L dans le milieu corrosif à la température de 37°C.

5.2. Microstructure des échantillons

Les observations après attaque électrolytique de la surface des échantillons de l'acier inoxydable 304 L, ont permis de vérifier et distinguer les différentes phases constitutives de cet acier. L'attaque a été effectuée en trempant quelques secondes l'acier dans une solution de « acide oxalique ».

L'analyse au microscope Fig.5.1 optique révèle que nos échantillons sont bien constitués de la phase austénitique répartis de façon homogène. Nous avons observés sur certaines images, une attaque par piqûre (Fig.1 (a, c, d, f, g)), due à l'immersion dans l'acide oxalique pour quelques secondes. Cette attaque montre que cet acier se corrode facilement dans un acide fort. L'orientation des grains austénitiques est aléatoire.

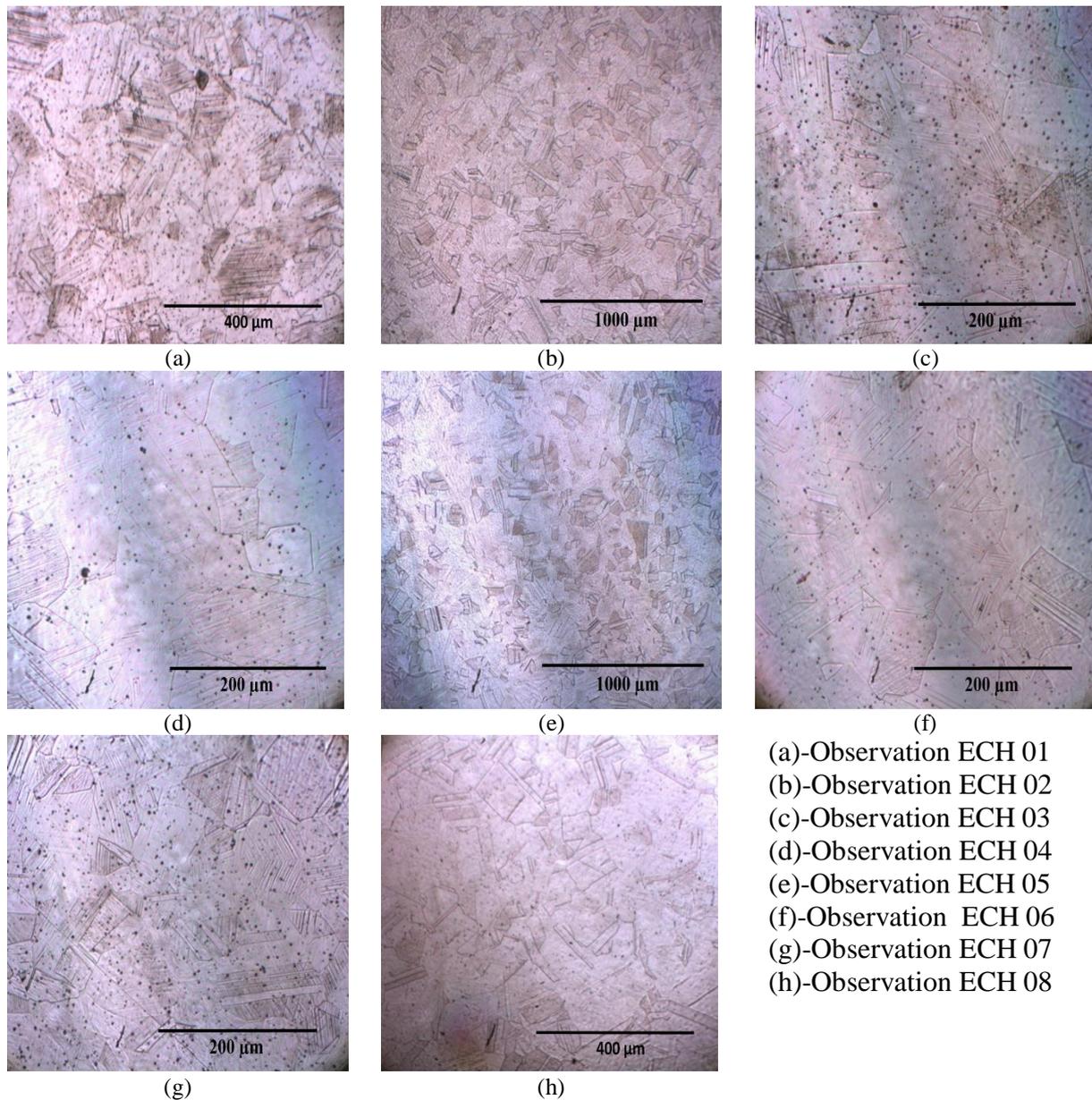


Figure 5.1 : Photographie par microscope optique de la surface de des échantillon après l'attaque électrolytique illustrant les phases en présence.

5.3. La dureté des échantillons

La charge de l'essai Vickers s'étant dans la gamme de 10 à 120 kg. Celle-ci sera choisi en fonction du niveau de dureté du matériau à essayer. Plus le matériau est dur et plus la charge sera élevée pour que l'empreinte soit visible et facilement mesurable.

Dans notre cas la charge applique est de 60kgf et nous avons obtenu 3 empreinte tableau 5.1

Tableau 5.1 : Microdureté de l'acier inoxydable de nuance 304L

| D1(mm) | D2(mm) | La charge de l'essai (kg) |
|--------|--------|---------------------------|
| 0.72 | 0.70 | 60 |
| 0.73 | 0.72 | 60 |
| 0.70 | 0.66 | 60 |

La dureté minimale Vickers (aciers austénitiques) suivi de la lettre H indiquant la dureté [42].

Tableau 5.2 : La dureté minimale Vickers (aciers austénitiques) [42]

| | | |
|------------------------|------------|---------------------------|
| Classe de qualité | 12H (doux) | 21H (écroui à froid ,dur) |
| Dureté Vickers, HV min | 125 | 210 |

$$HV = 1.8544 \frac{F}{d^2} ; (F \text{ en Kg}) \quad (5.1)$$

$$d = \frac{D_1 + D_2}{2} \quad (5.2)$$

Ainsi la dureté de notre nuance 304L est :

$$HV=223.85$$

5.4. Micro dureté de l'alliage étudié

La microdureté Vickers (HV) pour le matériau utilisé dans notre étude est donnée dans le tableau 5.3

Tableau 5.3 : Microdureté de l'acier inoxydable de nuance 304L

| D1(mm) | D2(mm) | HV(1.000) |
|--------|--------|-----------|
| 51.63 | 45.53 | 785 |
| 57.97 | 54.62 | 585 |
| 54.56 | 53.89 | 630 |
| 47.83 | 49.02 | 790 |
| 45.98 | 41.93 | 959 |
| 47.64 | 46.79 | 831 |
| 54.46 | 55.51 | 613 |
| 55.02 | 57.35 | 587 |
| 55.30 | 54.07 | 619 |
| 49.75 | 50.18 | 742 |
| 44.64 | 45.93 | 904 |
| 47.13 | 44.85 | 876 |
| 43.76 | 42.72 | 991 |

La loi de la Microdureté Vickers :

$$HV = 1854.4 \frac{F}{d^2} ; (F \text{ en Kg}) \quad (5.3)$$

5.5. Potentiel libre de l'acier inoxydable 304

Par la méthode du potentiel d'abandon (potentiel libre, OCP : open circuit voltage), les effets d'une solution de chlorure contenant du glucose, et subissant une agitation mécanique et en présence d'un champ magnétique de faible intensité ont été testés et on a eu des courbes aux allures différentes.

D'après la Fig. 5.2 et en analysant les courbes OCP obtenu en fonction du temps d'immersion des 8 échantillons dans les deux solutions. On peut distinguer l'influence des ions chlorure Cl^- , du glucose, du champ magnétique et de l'agitation sur la cinétique de la corrosion de l'acier inoxydables 304L.

On remarque qu'en présence d'un faible champ magnétique (Ech 1) l'alliage est plus noble par rapport au cas de la présence du glucose (Ech 5) qui devient moins noble. Et aussi on remarque qu'en présence du glucose et agitation (Ech 7), le potentiel libre tant vers des valeurs plus noble.

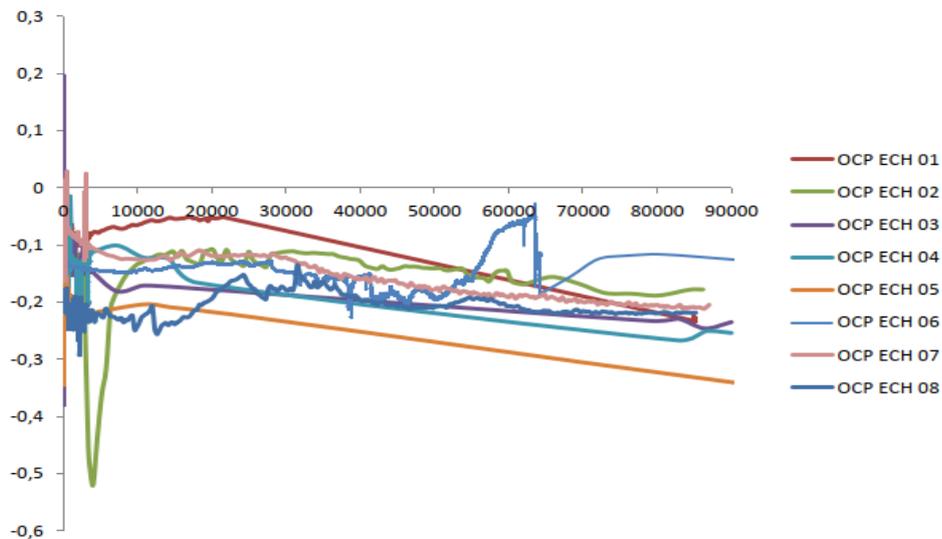


Figure 5.2: Suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion

Tableau 5.4 : Tableau récapitulatif de l'ensemble des échantillons et les conditions d'immersion

| Conditions opératoires des échantillons | Concentration NaCl (g/l) % | Concentration C ₆ H ₁₂ O ₆ (g/l)% | Avec ou sans agitation | Présence ou pas d'un faible champ magnétique |
|---|----------------------------|--|------------------------|--|
| Echantillon 1 | 9% | 0% | Sans agitation | Avec champ magnétique |
| Echantillon 2 | 9% | 0% | Sans agitation | Sans champ magnétique |
| Echantillon 3 | 9% | 0% | Avec agitation | Sans champ magnétique |
| Echantillon 4 | 9% | 0% | Avec agitation | Avec champ magnétique |
| Echantillon 5 | 9% | 1% | Sans agitation | Sans champ magnétique |
| Echantillon 6 | 9% | 1% | Sans agitation | Avec champs magnétique |
| Echantillon 7 | 9% | 1% | Avec agitation | Sans champ magnétique |
| Echantillon 8 | 9% | 1% | Avec agitation | Avec champ magnétique |

On remarque sur la Fig. 5.3 que au début de corrosion (à l'immersion), le potentiel de corrosion libre n'est pas le même pour tous les échantillons. Logiquement ceci est peut-être dû soit à une petite différence propriétés des surfaces ou bien à une différence dans la composition chimique de la solution ou des conditions de corrosion. Mais puisque les conditions de corrosion sont différentes nous attribuant la différence observée à cette raison. Les fluctuations

du potentiel de corrosion libre observé surtout sur la courbe de l'échantillon (03) est due soit à un bruit électrochimique ou bien à une perturbation de la corrosion par une contrainte externe et dans le cas de cet échantillon une agitation mécanique représente cette perturbation.

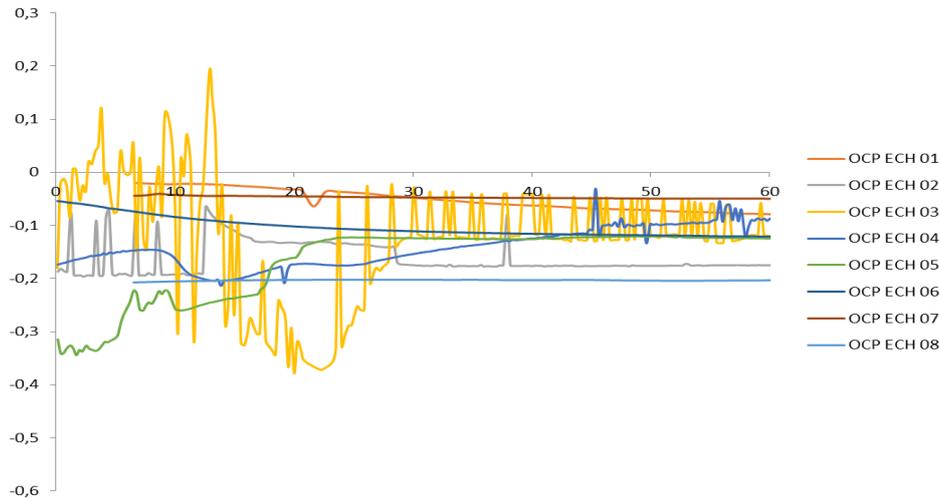


Figure 5.3 : Effet Loupe Suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion sur l'intervalle durant la première minute

Durant les dix premières minutes (Fig. 5.4) illustrant une augmentation de l'OCP pour tous les échantillons, et de petites fluctuations du potentiel de corrosion libre sur la majorité des échantillons qui peuvent être dû soit au bruit électrochimique ou bien à une contrainte externe à l'échantillon, nous observons aussi une constance des valeurs du potentiel de la corrosion libre.

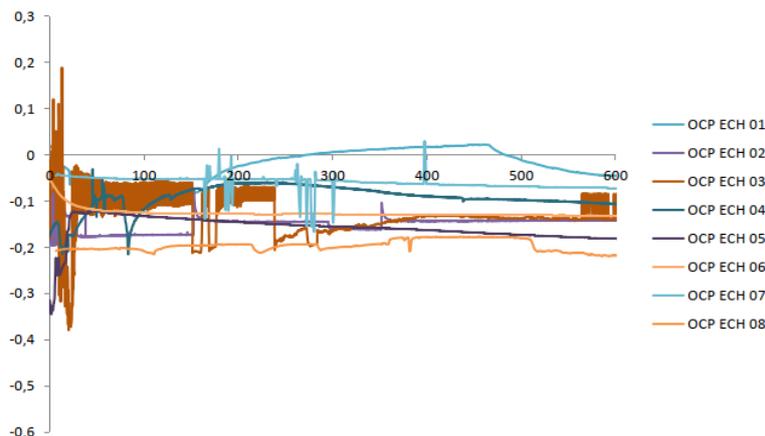


Figure 5.4: Effet Loupe suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion sur l'intervalle des dix premières minutes

Sur la Fig. 5.5 on remarque que la valeur du potentiel se stabilise après 20 heures de temps d'immersion.

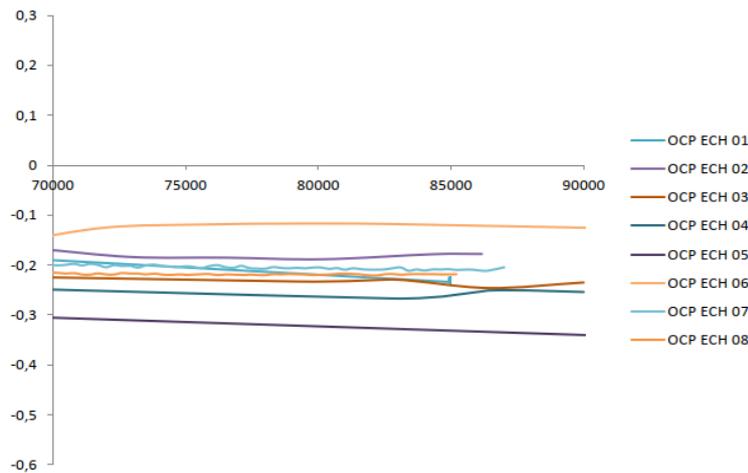


Figure 5.5: Effet Loupe suivi du potentiel OCP en fonction du temps d'immersion sur l'intervalle 20 à 24 heures

5.6. Résultats potentiodynamiques (Courbes intensité-potentiel)

Après le maintien des électrodes au potentiel d'abandon, Après avoir atteint la stabilité de la corrosion une heure après immersion. Nous avons tracé les courbes de polarisation en balayant le potentiel de (-1,5, 1,5) V avec une vitesse de balayage de 1mV/s. Les courbes de polarisation obtenu concernent l'acier inoxydable 304 L dans les deux solutions suivantes : une solution de 9% de NaCl (g/l) et une autre solution de 9% de NaCl (g/l) avec 1% du glucose ($C_6H_{12}O_6$ (g/l)), ces courbes montrent le comportement à la corrosion de l'acier 304 L et l'influence de la présence d'un faible champ magnétique, une agitation mécanique et un ajout du glucose à la solution. La température des tests été fixée à 37°C.

D'après la Fig. 5.6, représentant ces courbes montrent une différence des caractéristiques électrochimique de l'alliage examiné dans les déférentes situations. Les allures des courbes de polarisation obtenues sont des courbes du type corrosion par piqure. La courbe de polarisation de l'échantillon ayant subi une corrosion en présence d'une agitation mécanique en absence du champ magnétique ainsi que l'ajout du glucose semble avoir le potentiel de corrosion les plus élevé. Par contre celle de l'échantillon ayant subi une corrosion en absence du champ et de l'agitation mécanique et présence d'un ajout du glucose semble avoir le plus grand potentiel de corrosion.

Tous les échantillons montrent l'apparition de la corrosion par piqûre, celle-ci apparait lorsque le courant de corrosion augmente rapidement.

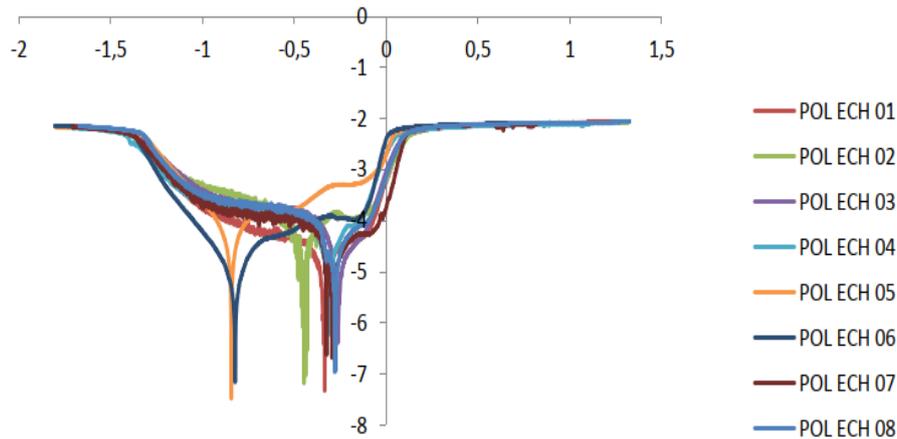


Figure 5.6 : Courbe de polarisation globale pour les 8 échantillons

La Fig. 5.7 représente l'effet Loupe de la Fig. 5.6. Montre l'intervalle de variation du potentiel de corrosion des différents échantillons, cet intervalle est compris entre -0.843 V et -0.2625V qui représente respectivement.

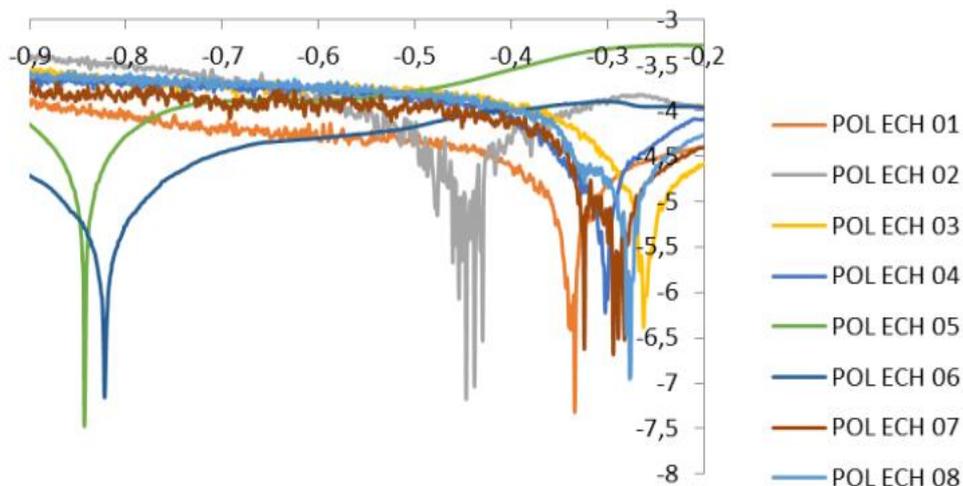


Figure 5.7 : Effet Loupe des courbes de polarisation pour les 8 échantillons sur l'intervalle -0,9 V et -0,2 V

La Fig. 5.8 représente les courbes intensité-potentiel. On constate sur ces courbes une zone de piquuration sur l'intervalle des potentiels qui varie entre -0.05 et -0.1 V (Fig.5.11) qui est due à une augmentation rapide du courant.

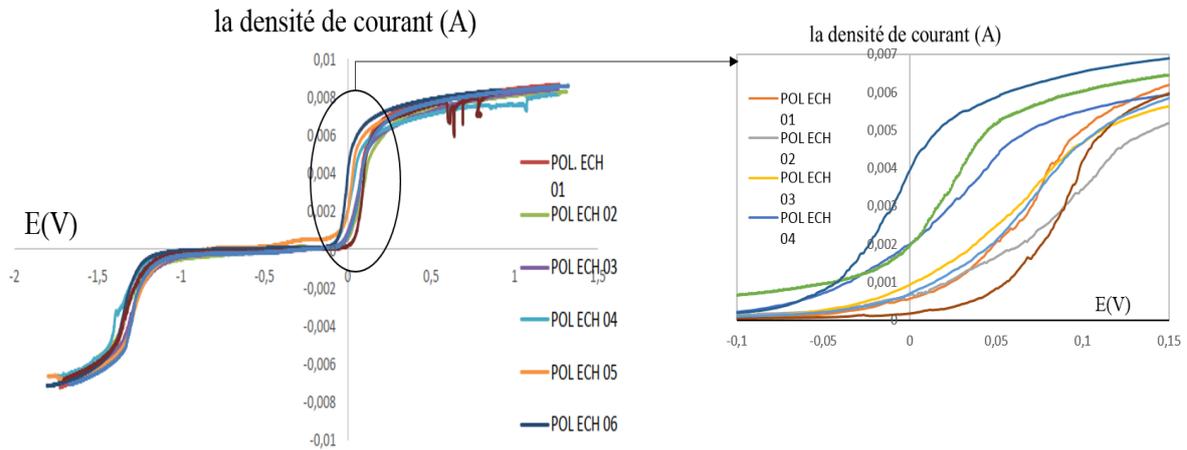


Figure 5.8 : Courbe de polarisation globale pour les 8 échantillons, avec effet Loupe des courbes de polarisations sur l'intervalle -0.05 V – -0.1 V

Sur la Fig. 5.9, qui représente l'effet Loupe des courbes de polarisation sur l'intervalle (-0,9) – (0,2) V, on peut distinguer les potentiels de corrosion.

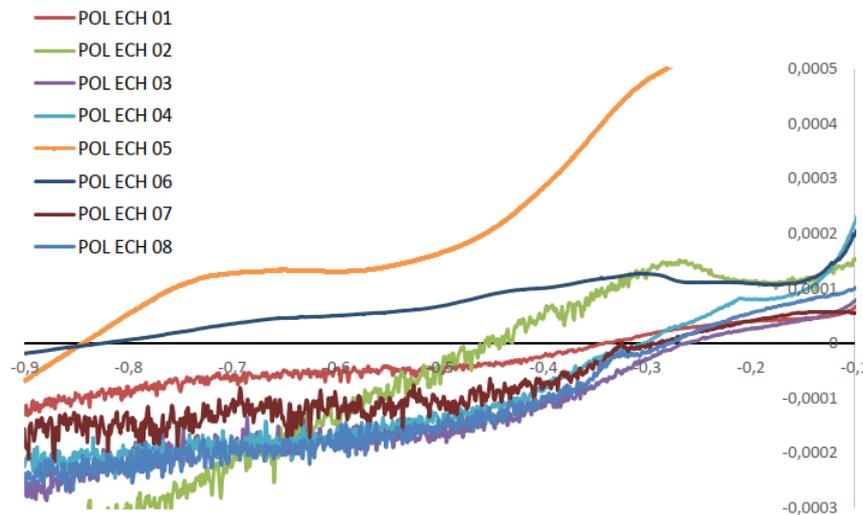


Figure 5.9 : Effet Loupe de la courbe de polarisation globale pour les 8 échantillons sur l'intervalle (-0,9) – (0,2) V

5.7. Résistance de polarisation R_p

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe $I=f(E)$ au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon (voir Fig. 5.9). La résistance de polarisation est l'inverse de la pente de la courbe de polarisation au voisinage de $i=0$ ($R_p=\Delta E/\Delta i$), l'unité de mesure est l'Ohm par centimètre carré (Ω/cm^2). La résistance de polarisation est inversement proportionnelle au courant de corrosion. Plus la valeur de cette résistance est élevée, plus faible est l'intensité du courant de corrosion.

Quand la densité de courant est égale à zéro, on peut déterminer le potentiel de corrosion (Fig.5.10) à partir de ces mêmes courbes (Fig 5.9).

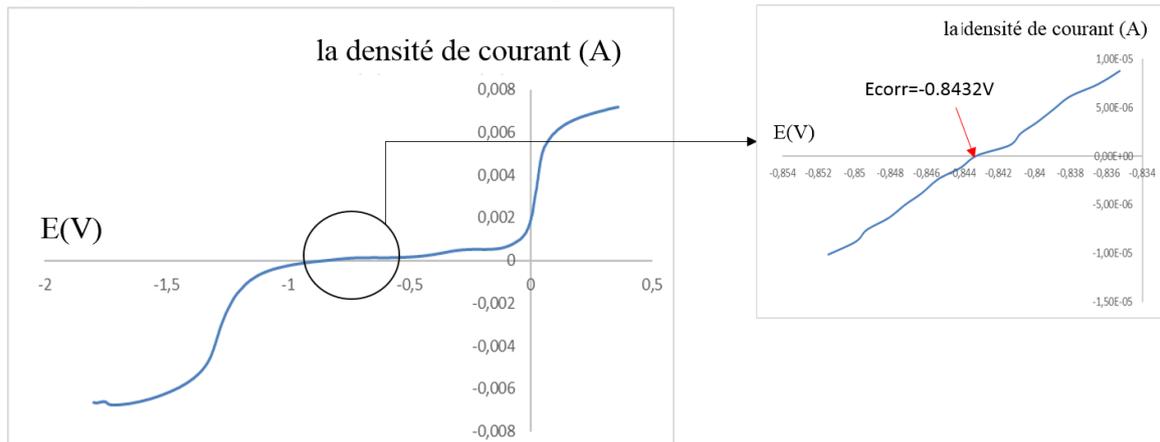


Figure 5.10 : Courbes de polarisation potentiodynamique de l'échantillon 05
 Dans le Tab. 5.5, nous avons regroupé les valeurs des paramètres électrochimiques relevés sur les courbes de polarisation obtenue.

Tableau 5.5 : Potentiels de corrosion et résistance à la polarisation

| Echantillons | E_{CORR} (v) | R_p (Ω/cm^2) |
|--------------|----------------|-------------------------|
| 1 | -0.3342 | 250 |
| 2 | -0.4469 | 111.1 |
| 3 | -0.2628 | 200 |
| 4 | -0.3026 | 142.8 |
| 5 | -0.8432 | 83.33 |
| 6 | -0.8221 | 500 |
| 7 | -0.2943 | 200 |
| 8 | -0.2772 | 125 |

Sur ce tableau 5.4, on distingue qu'en présence de glucose (ECH 05) on a une faible résistance à la polarisation par rapport aux autres échantillons, et aussi on constate qu'en présence de glucose et champ magnétique avec l'échantillon 06, on a une valeur élevée de la résistance à la polarisation.

5.8. Les courbes de polarisation cycliques

Lorsque le test démarre, un potentiel électrochimique (tension) est généré entre les électrodes. Dans la polarisation potentiodynamique cyclique, le potentiel appliqué sur l'électrode de travail augmente avec le temps pendant que le courant est mesuré. Le résultat est affiché dans un graphique où le courant est tracé en fonction du potentiel. Le potentiel est augmenté jusqu'à atteindre un potentiel ou densité de courant prédéterminé, et le balayage de potentiel peut être inversé mais la densité actuelle continue d'être mesurée. La courbe de polarisation cyclique typique d'un échantillon est présentée dans la Fig. 5.11. Lors de l'analyse des courbes de polarisation cycliques, une attention particulière est accordée à deux potentiels : le potentiel de piqûration et le potentiel de protection (repassivation). Le potentiel où il y a une augmentation significative du courant anodique est appelée potentiel de piqûration. Potentiel

de protection est le potentiel auquel la boucle d'hystérésis est terminée lorsque nous effectuons une inversion du balayage de polarisation. Dans l'ensemble, une fois initiée, la corrosion par piqûres peut se propager à un certain potentiel plus positif que le potentiel de protection. Ainsi, plus le potentiel de protection est positif le moins probable est qu'une corrosion localisée se produira [15].

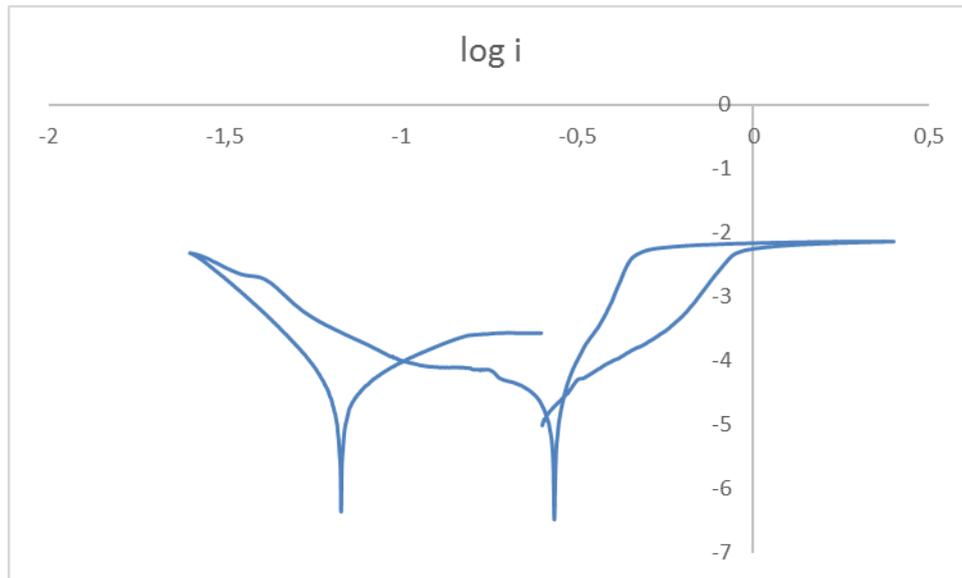


Figure 5.11 : Polarisation cyclique d'un échantillon avec champ magnétique

Lors de l'exécution d'une inversion balayage de polarisation cyclique, une boucle d'hystérésis se forme. Grâce analyse de ces courbes, des informations sur la résistance aux piqûres du matériau peuvent être obtenues. La boucle d'hystérésis peut être « positive » et « négative ». La boucle d'hystérésis peut être positive si les densités de courant dans la région passive pendant le balayage inverse sont plus élevées lorsque le balayage est effectué vers l'avant, la boucle d'hystérésis peut être négative si les densités de courant dans la région passive pendant le balayage inverse sont inférieures à ceux du balayage avant. Pas d'hystérésis ou négatif l'hystérésis indiquera un matériau à haute résistance à la corrosion [15].

5.9. Résultats Optiques

L'étude des résultats optique concernant les changements de la morphologie de corrosion de la surface est considéré comme étant un moyen pour juger les modifications réelles qu'encourt une surface d'un acier exposée à un milieu corrosif. Dans notre étude, nous avons utilisé l'observation optique de la surface comme un moyen d'identification de la corrosion et du changement de la morphologie de la surface de nos échantillons, dans le milieu utilisé, à cet effet des images prises par microscopie optique ont été enregistrés pour chaque expérience effectuée sur les différents échantillons.

Le microscope utilisé est de type HUND WETZLAR celui-ci nous a donné la possibilité d'observer jusqu'à un agrandissement de 400 fois, les zones corrodées de chaque échantillon, après observation de la surface d'un l'échantillon qui présente des morphologies différentes, plusieurs zones ont été prise en image.

5.9.1. Présentation de l'état de surface des échantillons

Sur la Fig 5.12. Nous avons l'état de surface des échantillons, avant immersion dans le milieu corrosif, observation effectuée par microscope optique après polissage (Sic 4000) en absence d'attaque chimique et électrochimique.

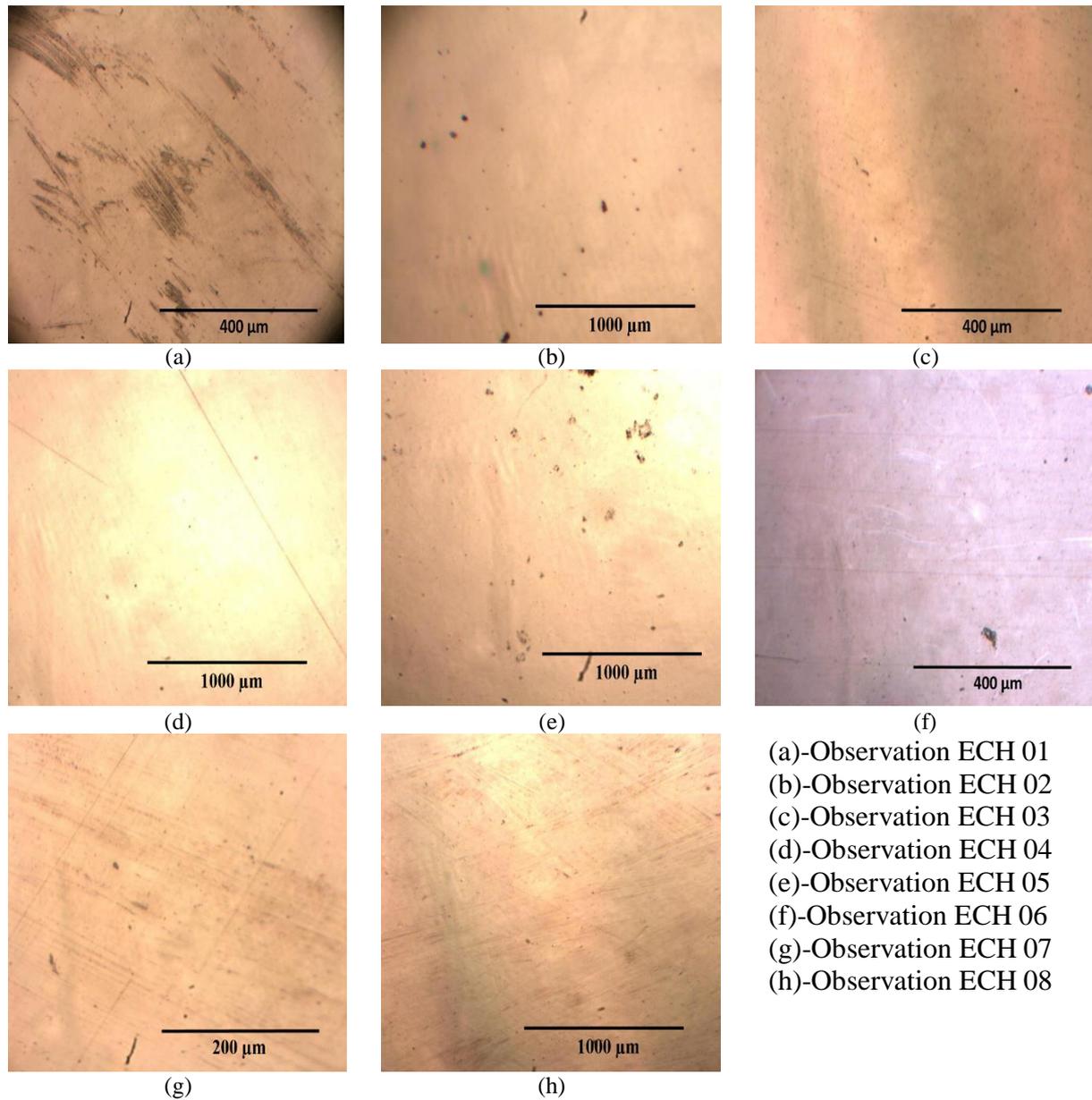


Figure 5.12 : Observation optique des échantillons avant l'immersion

5.9.2. Comparaison des états de surfaces des échantillons avant et après corrosion

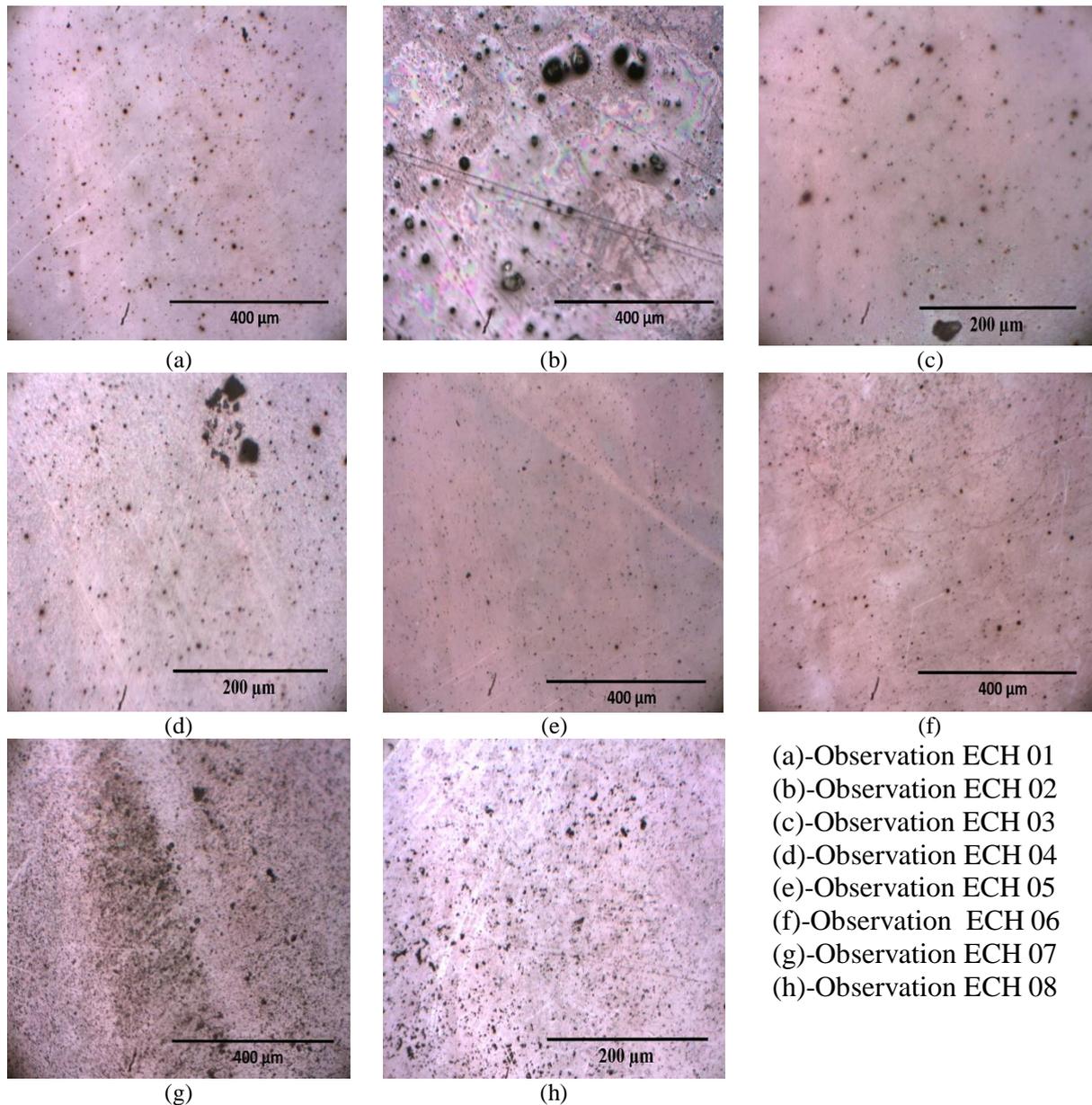


Figure 5.13 : Observation optique des échantillons après l'immersion

La Fig. 5.13 montre l'état de surface de l'acier inoxydable 304L après immersion dans 9% de NaCl (g/l) (ECH1, ECH2, ECH3, ECH4) et dans une autre solution de 9% de NaCl (g/l) avec 1% de glucose (ECH5, ECH6, ECH7, ECH8). On remarque une apparition des piqûres et une légère coloration sur la surface des échantillons après 8 jours d'immersion, hors que sur l'état de surface (Fig.5.12) les échantillons avant immersion ne présentent aucune piqûration et dégradation.

Cela montre l'influence de l'élément chlore de la solution, ainsi de l'agitation mécanique, du glucose et du champ magnétique sur l'apparition des piqûres et la dégradation de la surface des échantillons, après observation de plusieurs zones d'un même échantillon, et en comparant

les surfaces des échantillons ; on trouve une différence de morphologie de la corrosion, certains ont des piqûres de grande dimensions, certains présente plusieurs piqûres de petites dimensions.

5.9.3. Micrographie optique après polarisation

Après polarisation, les surfaces sont rincées à l'eau distillée puis séchées avant la prise des micrographies. La figures 5.14 (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g), (h), montrent parfaitement les piqûres et l'état de surface des échantillons après polarisation dans les déférentes conditions de corrosion.

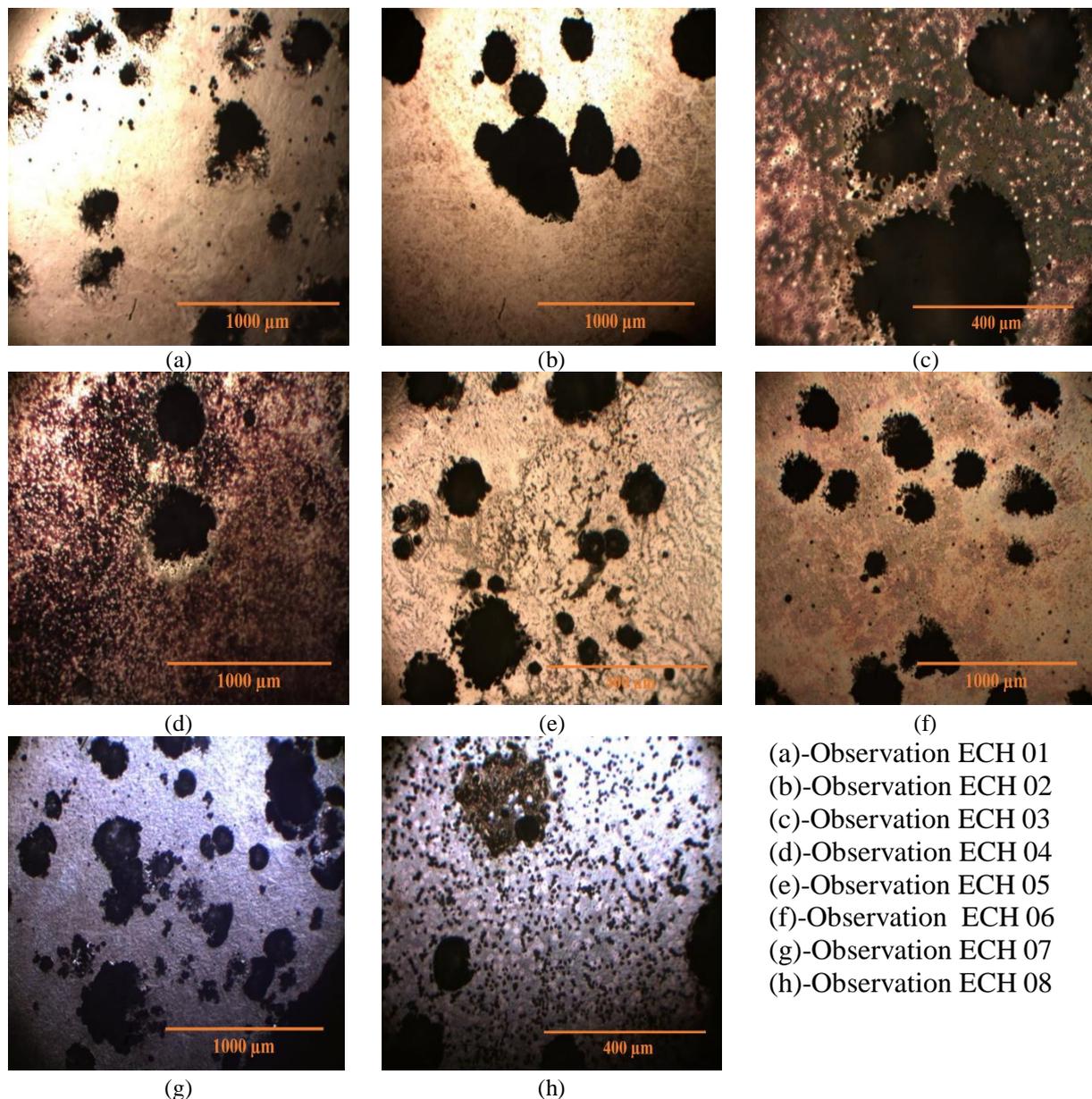


Figure 5.14 : Etat de surface après polarisation des échantillons

Après polarisation Fig. 5.14, la surface des échantillons présente des piqûres de dimensions et de formes différentes entourées par des zones colorées (Fig. 5.14, (c) et (d)). Pour tous les tests de polarisation effectuées, les produits de corrosion n'adhèrent pas à la surface des échantillons mais dissolvent dans la solution, en effet après chaque test de polarisation on a remarqué un changement de couleur de la solution qui lui donne une coloration marron, et sur la Fig. (5.14(c),

(d), (h)) apparaît une multitude de petits trous autour de grande piqûre déployés en cercles réguliers qui mèneront à l'élargissement de la piqûre.

5.9.4. Micrographie brouillard salin

Les essais au brouillard salin permettent de tester la résistance à la corrosion d'un échantillon en conformité avec les attentes, sur tous types de matériaux et leurs revêtements de surface. Les observations microscopiques obtenues des 3 échantillons de l'acier inoxydable de nuance 304L après une exposition au brouillard salin d'une durée d'un mois sont illustrés sur la Fig.5.15

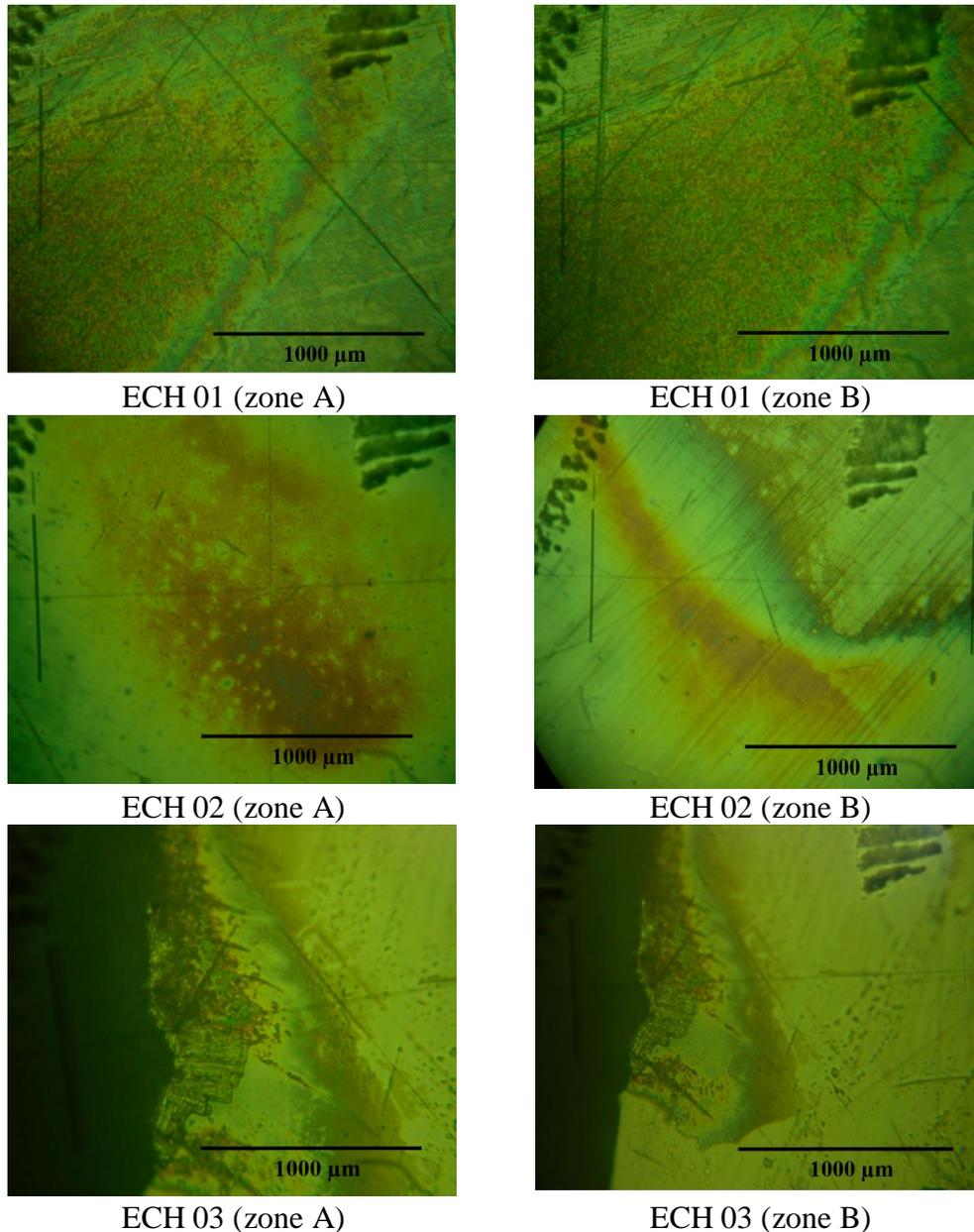


Figure 5.15 : Etat de surface après expositions au brouillard salin des échantillons

La figure 5.15 montre l'état de surface des échantillons après l'exposition au brouillard salin avec une concentration de 5% NaCl, la surface présente des piqûres entourées par des zones colorées, une couche bleue à proximité des piqûres et une couche brunâtre clair couvrant le

reste de la surface. La coloration de la surface est due à un résidu de produits de corrosion et/ou aux espèces chimiques collées à la surface. On constate que même à une faible concentration de NaCl il y a eu une corrosion, ce qui implique que l'exposition de cette nuance d'acier 304L avec le fluide corporel (le sang) conduit à une corrosion.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude, été l'étude du comportement à la corrosion, de l'acier 304 L dans une solution de 9 % en masse de NaCl, en présence d'un champ magnétique de faible intensité associé ou non à une addition du glucose, et sous ou non d'une agitation mécanique.

Le suivi de l'évolution du potentiel à circuit ouvert et le tracé des courbes de polarisation, les courbes de polarisation cycliques ainsi les observations microscopiques ont permis de tirer l'ensemble des résultats suivants :

- 1- Une simple attaque chimique de quelques seconde par de l'acide oxalique provoque une corrosion localisée.
- 2- La dureté de l'alliage est assez grande pour qu'il soit utilisé comme implant.
- 3- L'agitation mécanique, la présence du champ magnétique de faible intensité, et l'ajout du glucose modéfie le potentiel de corrosion libre.
- 4- Le potentiel de corrosion libre est stable après 24 heures de corrosion dans le cas des différentes conditions de test.
- 5- Le potentiel de corrosion et la resistance de polarisation sont modéfies par l'application du champ de faible intensité, de l'addition du glucose à la solution et de l'agitation mécanique.
- 6- La corrosion par piqûre a été observée sur tous les échantillons étudiés.
- 7- Les conditions de test influent considérablement sur la morphologie de la corrosion.
- 8- Le test du brouillard salin avec une concentration de 5% en masse de NaCl à mis en évidence une corrosion localisée sur la surface des échantillons après un mois d'exposition.
- 9- L'alliage 304 L est suceptible à la corrosion dans un milieu de 9% en masse de NaCl.

Bibliographies

1- D.T. Llewellyn and R.C. Hudd, Steels: Metallurgy and Applications Third Edition, Butterworth-Heinemann,1998

2- Philip A. Schweitzer, P. E., METALLIC MATERIALS Physical, Mechanical, and Corrosion Properties, MARCEL DEKKER, INC,2003

3- Pierre-Jean CUNAT, Aciers inoxydables Critères de choix et structure, M 4 540, les Techniques de l'Ingénieur

4-STELLRAM, Tableau des références matières, Available from: <https://www.chaland-palmieri.com/wp-content/uploads/2014/07/Tableaux-des-mati%C3%A8res.pdf>

5-ADELIN BENETEAU, Etude in situ des évolutions microstructurales d'un acier inoxydable martensitique à l'azote au cours d'une succession de traitements thermiques, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.

6- Pierre-Jean CUNAT, Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion, les Techniques de l'Ingénieur , M 4 541.

7- P. MARCUS, BAROUX AND M. KEDDAM, Modifications of Passive Films Papers, The Institute of Materials,1993.

8-F. DABOSI, G. BERANGER, B. BAROUX Préface de P. LACOMBE, Corrosion localisée, Les Editions de Physique 1994.

9-RAINER SCHMIDT, comportement des matériaux dans les milieux biologiques application en médecine et biotechnologie, presses polytechnique et universitaires romandes, 7 Edition, 1999.

10. EHSAN MOSTAED, MAURIZIO VEDANI, MAZDAK HASHEMPOUR, AND MASSIMILIANO BESTETTI, Influence of ECAP process on mechanical and corrosion properties of pure Mg and ZK60 magnesium alloy for biodegradable stent applications, revue,2014.

11- GARY L. WINTERS AND MICHAEL J. NUTT, Stainless Steels for Medical and Surgical Applications, ASTM International,2002.

12-GEETHA MANIVASAGAM*, DURGALAKSHMI DHINASEKARAN AND ASOKAMANI RAJAMANICKAM, Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention, revue, 2010.

- 13- G. DAUFIN, J. TALBOT. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. PREMIERE PARTIE. Generalites sur la corrosion des metaux et alliages, INRA Editions, 1971, 51 (507), pp.375-398.
- 14-Hakim BENSABRA, Cours de Corrosion et Protection des Métaux, 2016.
- 15- ELENA BAKRACHEVSKA, Analysis of Corrosion Resistance Property of Cold Bended 316L and 6Mo Stainless Steel Pipes, MASTER'S THESIS,2014.
- 16-DMITRI KOPELIOVICH , galvanic corrosion, 2015, Available from:
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=galvanic_corrosion
- 17- ZAKI AHMAD, Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, First edition, the Butterworth-Heinemann, Elsevier Ltd, 2006.
- 18- CLINTON CHINOUREI, Propriétés inhibitrices de l'huile de cade sur la corrosion de l'aluminium, BADJI MOKHTAR - ANNABA UNIVERSITY UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA,2018.
- 19- H.S. KHATAK U BALDEV RAJ, Corrosion of Austenitic Stainless Steels Mechanism, Mitigation and Monitoring, Alpha Science International Ltd,2002.
- 20- PASCALE BOMMERSBACH, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamiques : caractérisation par techniques électrochimiques, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon ,2005.
- 21- LIONEL JAUBERT, Etudes de la corrosion uniforme D'aciers non alliés et aciers inoxydables, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon,2004.
- 22- RYM AKKOUCHE, Corrosion des aciers dans les sols : mécanismes et cinétiques associés aux périodes transitoires d'humidification-séchage, Université de La Rochelle, 2017.
- 23- GRAS J. M, La corrosion généralisée des aciers au carbone dans l'eau a haute température, service réacteurs nucléaires et échangeurs Département Etude des Matériaux, © Copyright EDF1995.
- 24- NACER ZAZI, RABEH SLIMANI, KAMEL CHAKKAI, HANIA BOUKHAROU, Effet d'un faible champ magnétique et du potentiel impose sur comportement à la corrosion de d'aluminium (aa1370), Université Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou Faculté du Génie de la Construction UMMTO,2012.

- 25- RONG-CHANG ZENG, XIAO-TING LI, SHUO-QI LI, FEN ZHANG & EN-HOU HAN, In vitro degradation of pure Mg in response to glucose, Shandong University of Science and Technology china,2015.
- 26- M. HÉLIE, Matériaux métalliques phénomènes de corrosion, Université d'Evry – Val d'Essonne Département Sciences des Matériaux,
- 27- MARCEL ROCHE, L'essentiel sur la protection cathodique, cefracor,2015
- 28- MARIE HAÏDOPOULOS, Etude expérimentale d'optimisation De procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 Pour application aux dispositifs endovasculaires , Faculté des études supérieures de l'Université Laval,2005.
- 29- JEAN-MARIE CHEYLAN, CLAUDE ARCHIEN, Biocompatibilité des métaux, alliages et céramiques dentaires, Réalités cliniques vol. 16 n° 2, 2005, pp.169-18
- 30-BERNARD BAROUX, la corrosion des métaux passivité et corrosion localisé, ed. Dunod,2014
- 31-Hadri FAIZ, Etude du mécanisme de corrosion atmosphérique à long terme des aciers, université Lorraine, Nancy 1 en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires,2012.
- 32- JEAN-LOUIS CROLET, GERARD BERANGER, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, les Techniques de l'Ingénieur M 150.
- 33-MARIUS CHEMLA, DIDIER DEVILLIERS, Cinétique électrochimique dans les systèmes inorganiques, les Techniques de l'Ingénieur, COR 930.
- 34-JEAN-CLAUDE CATONNE, Potentiels standards des solutions aqueuses, les Techniques de l'Ingénieur, COR 910.
- 35-DIETER LANDOLT, Corrosion and surface chemistry of metals, epfl press, premiere edition,2007.
- 36- Denis PETROCOKINO, Matériaux maintenus à l'état d'anode ou de cathode pendant tout l'emploi, les Techniques de l'Ingénieur M 156.
- 37-JEAN-CLAUDE CATONNE, Grandeurs caractéristiques d'électrochimie appliquée, les Techniques de l'Ingénieur, COR 900.
- 38- GARCIA VINCENT, Contribution à l'étude du taux de chlorures pour l'amorçage de la corrosion des armatures du béton armé, thèse de doctorat, université de Toulouse,2013.

39-FREDERIC LEGRAND, Licence Créative Commons, Cinétique électrochimique.

40-SEBASTIEN BOURDREUX, Courbes intensité-potentiel Applications à l'électrolyse, Agrégation de Physique, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand.

41- AMIR BEN MENACER, Etude de la microdureté Vickers des poudres chimiques de Ni-P, Faculté des sciences département de physique université de Batna, 2012.

42- BENE INOX, Informations techniques sur les Aciers Inoxydables , Available from:
<https://www.bene-inox.com/custom/images/rtf/information-technique-sur-acier-inoxydable-acier-lle2.pdf>