RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITÉ MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU FACULTÉ DE 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 spécialité Construction mécanique

Comportement à la corrosion de l'acier inoxydable 201

Présenté par :

BELKADI Massinissa

Mémoire soutenu le 13/07/2022, devant le jury composé de :

Mr ZAZI Nacer, Professeur, Encadreur. MIIE BEN ABDESSELAM Djedjiga, Co-encadreur. Mr ILLOUL Cherif, Maitre de conférence B, Président. Mr MENOUER Ahcene, Maitre de conférence B, Examinateur.

ANNÉE UNIVERSITAIRE 2021/2022

"C'est le devoir de chaque homme de rendre au monde au moins autant qu'il en a reçu ".

Albert Einstein

Remerciements

Un mémoire de fin d'étude est une démarche personnelle, mais elle n'est pas possible seul. C'est pourquoi, je remercie toutes les personnes qui m'ont accompagné de près ou de loin au cours de sa réalisation.

Tout d'abord je remercie mon encadrement, Mr ZAZI Nacer et Melle BEN ABDESSELAM Djedjiga. Vous m'avez apporté une aide et un soutien indispensable pour réussir ce mémoire. Je vous remercie pour votre disponibilité et votre support scientifique. Je remercie également les ingénieurs du laboratoire de SDM, Mme YAKOUBI Milyada épse SETBEL et Mr SETBEL Idir de nous avoir laisser un accès total et libre aux machines. Je tiens également à remercier Mr ILLOUL Cherif et Mr MENOUER Ahcène d'avoir accepté d'évaluer ce travail. Votre analyse a conduit à des discussions très intéressantes.

Je remercie également mes fidèles amis, Mehdi, Rachid et Ouali pour leur aide et leur conseille très précieux pour ce mémoire de fin d'étude.

Enfin je remercie mes parents, mon frère et mes sœurs, Arav, Nounou et Thanina, pour leur soutien infaillible depuis le commencement et jusqu'à la fin, une famille c'est pour la vie.

Table des matières

Remerciem	ents	4
Liste des fig	gures	10
Liste des ta	bleaux	
Introduction	٦	15
Chapitre I.	Aciers inoxydables	16
I.1 Introd	uction :	18
I.2 Classi	fication des aciers inoxydables :	19
I.3 Préser	ntation des diverses catégories d'aciers inoxydables [3] :	
I.3.1 L	es aciers inoxydables austénitiques séries 300 et 200 (nuances A1 à A5) :	
I.3.1	.1 Aciers de nuance A1	22
I.3.1	.2 Aciers de nuance A2	22
I.3.1	.3 Aciers de nuance A3	22
I.3.1	.4 Aciers de nuance A4	22
I.3.1	.5 Aciers de nuance A5	22
I.3.2 L	es aciers inoxydables martensitiques, série 400 (nuances C1 à C4) :	22
I.3.2	.1 Aciers de nuance C1	
I.3.2	.2 Aciers de nuance C3	
I.3.2	.3 Aciers de nuance C4	
I.3.3 L	es aciers inoxydables ferritiques, série 400 (nuance F1) :	
I.3.3	.1 Aciers inoxydables de nuance F1	
I.4 Struct	ure métallurgique et influence des éléments d'addition :	
I.4.1	Éléments d'addition :	
I.4.2	Système fer-chrome :	25
I.4.3	Système fer-chrome-nickel :	
I.4.4	Éléments α-gènes et γ-gènes :	
I.5 La con	uche passive :	
I.5.1	Passivation :	
I.5.2	Mécanismes de passivation :	
I.5.3	Épaisseur de la couche passive :	
I.5.4	Composition chimique des films passifs :	30
I.6 Choix	de la nuance des aciers inoxydables :	30
I.7 Acier	inoxydable dans le biomédical :	31
Chapitre II	I. Corrosion des aciers inoxydables	33

II.1 Généralités sur la corrosion :
II.2 Différents processus de corrosion :
II.2.1 Corrosion chimique (sèche) :
II.2.2 Corrosion biochimique :
II.2.3 Corrosion électrochimique :
II.3 Types de corrosion :
II.3.1 Corrosion généralisée :
II.3.2 Corrosion localisée :
II.3.2.1 Corrosion par piqûre :
II.3.2.2 Corrosion intergranulaire :
II.3.2.3 Corrosion caverneuse :
II.3.2.4 Corrosion sous contrainte :
II.3.2.5 Corrosion galvanique :
II.4 Cinétique électrochimique de corrosion :
II.4.1 Définition du potentiel de piqûres [37] :43
II.4.2 Courbes de polarisation des aciers inoxydables [26]:
II.5 Facteurs influençant la corrosion :
II.5.1 Nature et composition de l'acier :
II.5.2 Température :
II.5.3 Le pH :
II.5.4 Le milieu corrosif :
II.5.5 Le champ magnétique : 46
II.5.6 Effet du glucose [31] :
II.6 Mécanismes de prévention et de lutte contre la corrosion [27] :
II.6.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux :
II.6.2 Prévention par la forme adaptée des pièces :
II.6.2.1 Dans les zones humides :
II.6.2.2 Contact avec d'autres matériaux différents : 50
II.6.3 Protection par revêtements :
II.6.3.1 Les revêtements métalliques :
II.6.3.2 Les revêtements organiques :
II.6.4 Protection par inhibiteurs de corrosion :
II.6.5 Protection électrochimique :
II.6.5.1 Protection cathodique :
II.6.5.2 Protection anodique :

Chapitre III. Procédure expérimentale
III.1 Introduction :
III.2 Le matériau :
III.2.1 Composition chimique :
III.2.2 Diffraction des rayons X :
III.2.3 Essai de dureté :
III.2.3.1 Principe d'essai de dureté de Vickers :
III.2.3.2 Microdureté Vickers :
III.3 Procédure expérimentale :
III.3.1 Réalisation des échantillons :
III.3.2 Préparation des solutions pour les tests de corrosion :
III.3.3 Trois jours d'immersion dans l'acide nitrique :
III.3.4 Montage expérimental utilisé pour les essais :65
III.3.5 Méthode de détermination du potentiel de piqûre :
III.3.6 Observations micrographiques :
Chapitre IV. Résultats et interprétations
IV.1 Microstructure de l'acier AISI 201 :
IV.2 Diffraction des rayons X :
IV.3. Évolution du potentiel en corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique :
IV.4. Évolution de la morphologie de corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique :
IV.5. Résultats potentiodynamiques (Courbes intensité-potentiel) de l'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique :
IV.6. Micrographie optique après OCP et polarisation de l'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique :
IV.7. Évolution du potentiel de corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 avec immersion dans l'acide nitrique :
IV.8. Microstructure de l'acier AISI 201 après immersion dans l'acide nitrique :
IV.9. Morphologie de corrosion de l'acier AISI 201 avec immersion dans l'acide nitrique 79
IV.10. Résultats potentiodynamiques de l'acier AISI 201 avec immersion dans l'acide nitrique :
IV.11. Microstructure après polarisation de l'acier AISI 201 avec immersion dans l'acide nitrique :
IV.12. Détermination de la résistance de polarisation (Rp) :
IV.13. La dureté de l'acier AISI 201 :

IV.14. Microdureté de l'acier AISI 201 :	87
Conclusion générale	88
Bibliographie	89

Liste des figures

Figure I.1 Production mondiale d'acier inoxydable entre 2005 et 2016 (en milliers de tonnes)
Figure I.2 Diagramme de phase fer-chrome [4]
Figure I.3 Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine
austénitique γ en fonction de la teneur en nickel [4]25
Figure I.4 Diagramme de Pryce et Andrew [4]
Figure I.5 Diagramme de Schaeffler [4]
Figure I.6 Film passif sur l'acier inoxydable [5]
Figure I.7 Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables, selon Okamoto
et Shibata [6]
Figure I.8 Modèle bicouche du film passif [6]
Figure II.1 Phénomènes de la corrosion en milieu aqueux : différence de potentiel entre les
deux sites associés, transferts d'ions dans l'électrolyte et d'électrons dans le métal, formant
ainsi une boucle de courant [12]35
Figure II.2 Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température
Figure II.3 (a) la distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère
une corrosion uniforme (b) la localisation d'une des demi-réactions anodiques ou cathodique
génère une corrosion localisée [15]
Figure II.4 La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation
des chlorures. Elle se repassive si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif [16]
Figure II.5 Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique . 39
Figure II.6 Corrosion intergranulaire
Figure II.7 Morphologie des fissures de CSC (Staehle 1995)
Figure II.8 Conditions requises à la corrosion galvanique [24]
Figure II.9 Potentiels électrochimiques dans l'eau de mer à 10° C
Figure II.10 Courbes intensité – potentiel anodiques obtenues par la technique
potentiocinétique : (a) 500 mV/h, (b) 1000 mV/h, (c) 2000 mV/h [37]
Figure II.11 Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps $E = f(t) \dots 45$
Figure II.12 Évolution du potentiel libre de corrosion de l'aluminium (AA1370) dans la solution
de 0.3% NaCl: 1) en absence de champ magnétique. 2) en présence de champ magnétique [30]
47
Figure II.13 Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans des solutions de NaCl à
0.9% avec différentes teneurs en glucose (potentiel en circuit ouvert, OCP)
Figure II.14 Illustration schématique du processus de corrosion du Mg pendant l'immersion
dans une solution de NaCl à 0.9% avec du glucose
Figure II.15 Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans les solutions de Hank avec
différentes teneurs en glucose (potentiel en circuit ouvert, OCP)
Figure II.16 Illustration schématique du processus de corrosion du Mg pur pendant l'immersion
dans la solution Hank avec du glucose
Figure II.17 Prévention par la forme du récipient
Figure II.18 Protection contre la corrosion galvanique: (a) isolation électrique, (b) : pièces
sacrificielle
Figure III.1 Diffractométre D2 PHASER (BRUKER)

Figure III.2 Présentation schématique du pénétrateur Vickers et de la forme d'une empreinte
Figure III.4 Dispositif KARL
Figure III.3 Dispositif HOMMEL
Figure III.5 1Machine de mesure de la microdureté (SHIMADZU)
Figure III.6 Echantillons d'acier inoxydable 201 avant enrobage
Figure III.7 Echantillons d'acter inoxydable 201 après enrobage à la résine époxy et démoulage
Eigene III.9 Agreenil de magne de l'intersité du change magnétique TESI AMETER
(PHYWE) (PHYWE)
Figure III.9 Polisseuse STRUERS RotoPol-31
Figure III.10 Évolution de l'état de surface des échantillons d'acier AISI 201 durant le
polissage
Figure III.11 Échantillon d'acier AISI 201 durant l'immersion trois jours dans l'acide nitrique
Figure III.12 Potentiostat/golvanostat AUTOLAB
Figure III.13 Schéma du principe d'un potentiostat
Figure III.14 Cellule électrochimique réalisé à trois électrodes
Figure III.15 Dispositif réalisé pour la mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique 66
Figure III.16 Microscope optique (HUND WETZLAR)
Figure IV.1 Observation optique de l'échantillon d'acier AISI 201 a) sans attaque, b) après une
heure OCP dans l'acide nitrique suivi d'une polarisation dans l'acide nitrique
Figure IV.2 Diffractogramme de l'acier AISI 201
Figure IV.3 Potentiel de corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours
dans l'acide nitrique, dans la solution 0.9% NaCl en masse, avec et sans glucose, en présence
et en absence de champ magnétique : a) une heure, b) huit jours
Figure IV.4 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans
l'acide nitrique, après une heure de corrosion libre (OCP) dans la solution de 0.9% NaCl en
masse : a) en présence de champ magnétique, b) en absence du champ magnétique, c) présence
de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose72
Figure IV.5 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans
l'acide nitrique, après huit jours de corrosion libre (OCP) dans la solution de 0.9% NaCl en
masse : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence
de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose73
Figure IV.6 Courbes de polarisation de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans l'acide
nitrique, dans la solution de 0.9% NaCl en masse, avec et sans glucose, présence et absence de
champ magnétique, après une heure et huit jours de corrosion, (a) - (c) Courbes (log (i)=f(E)),
(b) - (d) courbes de polarisations (i = $f(E)$), (b') – (d') effet loupe des courbes de polarisations
(i = f(E)) pour 1h et 8 jours respectivement
Figure IV.7 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans
l'acide nitrique, après une heure OCP et une polarisation dans la solution de 0.9 % en masse
de NaCl : a) en présence du champ magnétique, b) en absence du champ magnétique, c)
présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de
glucose
Figure IV.8 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans
l'acide nitrique, après 8 jours d'OCP et une polarisation dans la solution de 0.9 % en masse de

NaCl: a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, , c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose.....77 Figure IV.9 Potentiel de corrosion libre de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, dans la solution de 0,9 % en masse de NaCl : avec et sans glucose, présence et Figure IV.10 Morphologie de corrosion de l'acier AISI 201 après immersion trois jours dans l'acide nitrique suivi d'un rinçage à l'eau distiller, a) en présence de champ magnétique, b) en Figure IV.11 Morphologie en corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, une heure immersion dans la solution de 0.9% en masse NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ Figure IV.12 Morphologie en corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, huit jours d'immersion dans la solution de 0.9% en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et de glucose, d) absence de champ magnétique, présence de glucose.... 80 Figure IV.13 Courbes de polarisation de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, immersion dans la solution de 0.9% en masse NaCl, avec et sans glucose, présence et absence de champ magnétique: (a) - (c) Courbes (log (i)=f(E)), (b) - (d) courbes de polarisations (i = f(E)) et (b') – (d') effet loupe des courbes de polarisations (i = f(E)), pour Figure IV.14 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, une heure OCP et polarisation dans la solution de 0.9% en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ Figure IV.15 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, 8 jours OCP et polarisation dans la solution de 0.9% en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ

Liste des tableaux

Tableau I.1: Système de numérotation des aciers inoxydables selon les pays [2]
Tableau I.2 Composition chimique des aciers inoxydables [2]
Tableau I.3 Épaisseur des films passifs formés en milieu acide sur différents métaux et alliages
[7]
Tableau I.4 Concentration en chrome dans les films formés sur différents alliages inoxydables
[7]
Tableau I.5 Choix d'un acier inoxydable, en fonction des principaux critères techniques, pour
les principales applications [4]
Tableau II.1 Résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans différents
milieux
Tableau III.1 Composition en % massique de l'acier inoxydable AISI 201
Tableau IV.1 Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion de l'acier AISI 201, sans
traitement chimique
Tableau IV.2 Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion de l'acier AISI 201 avec
traitement chimique
Tableau IV.3 Dureté de l'acier inoxydable AISI 201
Tableau IV.4 La dureté minimale Vickers (aciers austénitiques) [34]
Tableau IV.5 Microdureté de l'acier inoxydable AISI 201.87

Introduction

La corrosion signifie ronger, attaquer. C'est une destruction non voulue des métaux sous l'action de milieux corrosifs (agents atmosphériques ou réactifs chimiques). Après attaque les métaux ont tendance à retourner à leur état primitif d'oxyde, sulfure, carbonate etc..., plus stable par rapport au milieu considéré et ainsi à subir une détérioration de leurs propriétés physico-chimiques.

Les matériaux métalliques utilisés en milieux naturelles sont sujets à ces phénomènes de corrosion qui affectent leur comportement et peuvent entraîner une modification des propriétés de leurs usages. Des améliorations en termes de microstructure, de traitement de surface et de choix de matériaux ont contribué à de nets progrès sur la tenue à la corrosion des métaux et leurs alliages et par conséquent sur leur durabilité.

Du point de vue économique la corrosion est d'une importance capitale. On estime par exemple que chaque année le quart de la production d'acier est détruit, ce qui correspond environ à 150 millions de tonnes/an ou encore 5 tonnes/seconde. Ces pertes peuvent être supérieures s'il n'y avait pas la protection contre la corrosion.

Les aciers inoxydables sont particulièrement utilisés dans les milieux agressifs du fait de leur bonne résistance à la corrosion à l'air libre. Cette particularité leur est permise grâce à une fine couche de passivation qui se forme à leur surface et qui les protège des agressions extérieures. Mais une fois cette couche endommagée et sa régénérescence est impossible, l'acier inoxydable voit perdre tout ce qui fait sa valeur : sa résistance à la corrosion.

L'acier inoxydable étant un biomatériau, il est utilisé comme implant sur les humains. De ce fait, la durée de vie de l'implant, sans qu'il devienne une menace pour son porteur, doit être déterminée avec précision.

Le but du travail présenté ci-dessous est d'étudier la cinématique de corrosion d'un acier inoxydable, préalablement choisi pour et par des critères bien spécifiques, et par la suite venir appliquer un traitement chimique pour ainsi augmenter sa résistance et sa durabilité donc la durée de vie de sa mise en service.

Cette étude comprend quatre chapitres répartis comme ceci :

Chapitre 1 : Étude bibliographique sur les aciers inoxydables, leur caractéristiques, les nuances ainsi que leur structure.

Chapitre 2 : La corrosion, comment se forme-t-elle, sous quelles conditions se forme la corrosion des aciers inoxydables et quels sont les différentes forment de corrosion.

Chapitre 3 : Nous décrirons toutes les étapes effectuées au cours de l'élaboration de nos tests d'essai sur la corrosion des aciers inoxydables.

Chapitre 4 : On se consacrera à l'interprétation des résultats des essais effectués en laboratoire.

On terminera par une conclusion générale tiré des résultats obtenus et ainsi englober tout le travail qui aura été effectué.

Chapitre I. Aciers inoxydables

I.1 Introduction :

L'acier est un matériau ferreux qui se distingue à la fois du fer et de la fonte. C'est un alliage métallique dont les deux éléments chimiques principaux sont le fer et le carbone.

L'acier est un alliage résultant d'une transformation de matières premières naturelles, tirées du sol ou recyclées. Les conditions matérielles de cette transformation entraînent la présence dans sa composition d'une faible proportion d'autres éléments (phosphore, soufre) considérés comme des impuretés.

Suivant la qualité d'acier que l'on veut obtenir, il est possible d'abaisser le pourcentage de ces impuretés au cours de l'élaboration, ou au contraire de l'augmenter pour obtenir des propriétés particulières. L'acier peut également contenir d'autres éléments issus de son élaboration ou ajoutés volontairement, en vue d'ajuster sa composition chimique, et par conséquent, ses caractéristiques mécaniques. Les aciers ont une teneur en carbone qui peut varier de 0,0005% à 1,5% en masse, voir exceptionnellement 2%.

L'acier inoxydable est un alliage métallique ferreux. Il contient plus de 50% de fer, un minimum de 10,5% de chrome et un maximum de 1,2% de carbone. Sa grande résistance à la corrosion est sa principale caractéristique. On peut ajouter quelques éléments. Le nickel par exemple, apportera de la ductilité et de la malléabilité, le cuivre ou le molybdène, quant à eux permettent de renforcer la tenue en milieu corrosif, le tungstène améliore la tenue aux températures élevées, et le silicium améliore la résistance à l'oxydation.

Apparu au début du XX^e siècle, aujourd'hui, l'acier inoxydable semble devenu indispensable dans bien des secteurs : matériel de restauration, médecine, chirurgie, transport, etc. Les chiffres de la production mondiale d'aciers inoxydables, et par conséquent sa consommation, le prouvent assez bien (Figure I.1).



Figure I.1 Production mondiale d'acier inoxydable entre 2005 et 2016 (en milliers de tonnes)

I.2 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'indications sur la structure, et les aciers contenant 17% de chrome peuvent être martensitiques, ferritiques ou austénitiques, selon le traitement thermique et la présence d'autres éléments. Pour caractérisé les aciers inoxydables, il est plus pratique de classer ces matériaux en termes de microstructures plutôt que de composition **[1]**.

ALLEMAGNE		ROYAUME - UNI	FRANCE	ETATS- UNIS	Résistance mécanique
WNr.	DIN		AFNOR	AMS	Rm (N/mm ²)
1.4000	X6Cr13	403517	Z6C13	403	400-600
1.4724	X10CrAI13	403517	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	316512	Z2CND17.13	316L	490-690
1.4438	X2CrNiMo18 16	317S12	Z2CND19.15	317L	490-690
1.4583	X10CrNiMoNb18		Z6CNDNb1713	318	490-740
1.4305	X10CrNiS18 9	303521	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	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	X12CrNiTi189	321S320	Z6CNT18.12B		500-750
1.4401	X5CrNiMo18 10	316516	Z6CND17.11	316	510-710
1.4550	X6CrNiNb18 10	347S17	Z6CNNb18.1	347	510-740
1.4762	X10CrAI 24		Z10CAS24	446	520-720
1.4311	X2CrNiN18 10	304\$62	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		Z2CND17.13	316LN	580-800
1.4005	X12CrS13			416	590-780
1.4104	X12CrMoS17		Z10CF17	430F	640-840
1.4460	X8CrNiMo275			329	640-900
1.4034	X45Cr13	420545	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	431529	Z15CNi6.02	431	850-950

Tableau I.1: Système de numérotation des aciers inoxydables selon les pays [2]

Norme	Norme	Cr	Ni	С	Mn	Si	Р	S	Мо	Cu	Ti
(Afnor)	(AMS)										
C - J	(-)										
Z6C13	403	12.0		0.15	0.5	0.50	0.02	0.0			
Z10C13	405	12.0		0.08	1.0	0.50	0.04	0.0			
Z10C14	410	12.0		0.15	0.5	0.50	0.02	0.0	0.5	0.5	
Z8C17	430	16.0		0.08	1.0	1.0	0.04	0.0			
Z8CD17.01	434	17.0		0.08					0.75		
Z3CN18.10	304L	19.0	10.0	0.015	1.0	0.5	0.023	0.01			
	305	18.0	11.5	0.12	2.0	1.0	0.04	0.0			
Z2CND17.13	316L	17.0	12.0	0.015	1.0	0.5	0.023	0.01	2.5		
Z2CND19.15	317L	19.0	13.0	0.015	1.0	1.0	0.023	0.01	3.5		
Z6CNDNb17	318	18.0	14.0	0.0	2.0				2.0		
13				8							
Z10CNF	303	19.5	10.5	0.16	1.5	2.0	0.04	0.3	0.6		
18.09											
Z6CN18.09	304	19.5	9.0	0.08	1.5	2.0	0.04	0.0			
Z6CNT18.10	321	18.0	9.5	0.08	2.0	1.0	0.04	0.0			0.40
Z6NDT17.12	316Ti	17.5	12.0	0.08	2.0	1.0	0.045	0.0	2.25		5.0
Z15CNS20.12	309	23.5	14.0	0.20	1.5	2.0	0.04	0.0			
Z12CN25 20	310S	25.0	20.5	0.15	2.0	0.75	0.045	0.0			
	ASTM	20.5							4.5	1.5	
	B625										
Z6CNT18.12B		18.0	10.5	0.12	2.0	1.0	0.045	0.0			0.40
Z6CND17.11	316	17.0	13.0	0.08	2.0	0.75	0.04	0.0	1.5	0.5	
Z6CNNb18.1	347	18.0	11.0	0.08	2.0	1.0	0.045	0.0			
Z10CAS24	446	25.0		0.12	1.0	1.0	0.04	0.0			
Z2CN18.10	304LN	18.0	10.0	0.03	2.0	1.0	0.045	0.0			
	310	24.5	20.5	0.18	2.0	1.5	0.04	0.0	0.5	0.5	
Z12NCS35.16	330	15.0	35.0	0.15	1.0	2.5	0.04	0.0			
Z2CND17.13	316LN	17.5	13.0	0.03	2.0	1.0	0.045	0.02	2.75		
	416	13.0		0.15	1.2	1.0	0.07	0.0	0.60		
Z10CF17	430F	17.0		0.12	1.2	1.0	0.06	0.1	0.5		
	329	25.5	3.5	0.1			0.04	0.0	1.0		
Z40CM		13.5		0.5	1.0	1.0	0.04	0.0			
Z38C13M							5	3			
Z12CN17.07	301	17.0	7.0	0.14	2.0	1.0	0.045	0.0			
Z20C13M		13.5	1.0	0.2	1.0	1.0	0.045	0.0			
	420	12.5		0.20	1.0	1.0	0.04	0.0			
Z4CND13.4M		13.0	4.5	0.07	1.5	1.0	0.035	0.02	0.7		
	ASTM	2	5.5						3		
	A240	2									
Z15CNi6.02	431	16.0	2.0	0.20	1.0	1.0	0.04	0.0			

Tableau I.2 Composition chimique des aciers inoxydables [2]

I.3 Présentation des diverses catégories d'aciers inoxydables [3] :

L'une des propriétés la plus importante des aciers inoxydables est sa résistance à la corrosion. La résistance de ces alliages métalliques aux attaques chimiques des produits corrosifs, provient de leur faculté à s'auto-protéger par la formation spontanée à leur surface d'un film complexe d'oxydes et d'hydroxydes de chrome, appelé « couche passive », qui protège le substrat métallique de la corrosion généralisée et des attaques localisées. Cette couche extrêmement mince, d'une épaisseur de l'ordre de 1 à 3 nm, rend négligeable la vitesse de corrosion.

L'élément le plus important dans les aciers inoxydables est le chrome, mais d'autres éléments tels que le molybdène, le nickel ont aussi une influence sur sa résistance à la corrosion. Néanmoins dans certaines conditions, des éléments tels que les chlorures peuvent conduire à une rupture du film passif en fonction de leur concentration, de la température et bien sûr selon la nuance d'acier inoxydable utilisée. Il est donc essentiel de bien connaître les agressions auxquelles les aciers inoxydables vont être soumis pour sélectionner la nuance la mieux adaptée.

Les aciers inoxydables peuvent être classés en quatre grandes familles possédant chacune leurs propres caractéristiques :

- Les aciers inoxydables austénitiques ;
- Les aciers inoxydables martensitiques ;
- Les aciers inoxydables ferritiques ;
- Les aciers inoxydables austéno-ferritiques également appelés « duplex ».

I.3.1 Les aciers inoxydables austénitiques séries 300 et 200 (nuances A1 à

A5):

Ce sont, de loin, les plus connus et les plus employés parmi les aciers inoxydables : ils contiennent, outre une teneur en chrome minimale de l'ordre de 17%, du nickel (généralement 7% et plus) et des additions éventuelles de molybdène, titane.

- Afin de réduire la susceptibilité à l'écrouissage, du cuivre peut être ajouté aux aciers de nuance A1 à A5 ;
- Leurs caractéristiques mécaniques en traction sont généralement modestes mais peuvent être, pour certaines nuances, considérablement accrues par écrouissage. Ils sont par contre très indiqués, de par leur absence de fragilité à basse température, pour les emplois cryogéniques ;
- Leur tenue à la corrosion augmente avec les teneurs en chrome et en molybdène. Leur résistance à l'oxydation croît avec leur teneur en chrome : les standards à 18% de chrome résistent en atmosphère oxydante non sulfureuse jusque vers 800° C. Audelà, il faut s'orienter vers des nuances dites « réfractaires », nettement plus alliées.

L'introduction d'éléments stabilisants tels que le titane ou le niobium permet d'éviter la corrosion intergranulaire, en particulier sur les soudures, et accroît la résistance mécanique à haute température.

I.3.1.1 Aciers de nuance A1

Les aciers de nuance A1 sont tout spécialement destinés à l'usinage. Dû au haut taux de soufre qu'ils contiennent, ce groupe d'aciers a une résistance moindre à la corrosion que les aciers au taux de soufre normal.

I.3.1.2 Aciers de nuance A2

Les aciers de nuance A2 sont les aciers inoxydables les plus utilisés. Ils sont utilisés pour des équipements de cuisine, des appareils pour l'industrie chimique, des éléments de fixation... Ces aciers ne conviennent pas pour les utilisations en acide non oxydant et comprenant des agents au chlore, comme les piscines et eau de mer.

I.3.1.3 Aciers de nuance A3

Les aciers de nuance A3 sont des aciers inoxydables stabilisés avec les propriétés des aciers de nuance A2.

I.3.1.4 Aciers de nuance A4

Les aciers de nuance A4, alliés en molybdène sont « résistants à l'acide » et donnent une meilleure résistance à la corrosion. L'A4 est beaucoup utilisé dans l'industrie de la cellulose puisque cette nuance d'acier est développée pour l'acide sulfurique porté à ébullition (d'où le nom « résistant à l'acide »), il convient également dans une certaine mesure aux environnements chlorés. L'A4 est aussi fréquemment utilisé par l'industrie alimentaire et l'industrie de construction navale.

I.3.1.5 Aciers de nuance A5

Les aciers de nuance A5 sont des aciers stabilisé « résistants aux acides » dont les propriétés sont celles des aciers A4.

I.3.2 Les aciers inoxydables martensitiques, série 400 (nuances C1 à C4) :

Ces aciers contiennent en général 12 à 19% de chrome, leur teneur en carbone variant de 0,08 à 1,2%, ils peuvent contenir du nickel et du molybdène ainsi que certains éléments d'addition tels que le cuivre, le titane ou le vanadium. Ils sont le plus souvent livrés à l'état recuit, il est évidemment recommandé de les utiliser – au même titre que les aciers alliés pour la construction mécanique - à l'état trempé revenu – représentant le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion. Ils présentent un intérêt certain dans les applications à chaud lorsque la température de service n'excède pas 650° C (turbines de production d'énergie).

Dans la pratique on les utilise :

- Soit après trempe et revenu de détente vers 200° C, ce qui permet de conserver la résistance mécanique maximale ;
- Soit après trempe et revenu entre 550° et 700° C, assurant ainsi un meilleur compromis résistance résilience tenue à la corrosion.

Ces aciers permettent d'associer une résistance à la corrosion intéressante à des propriétés mécaniques équivalentes à celles d'aciers alliés de haute gamme, ils peuvent être écrouis pour l'obtention d'une meilleure résistance et sont magnétiques.

I.3.2.1 Aciers de nuance C1

Les aciers de nuance C1 ont une résistance à la corrosion limitée. Ils sont utilisés dans les turbines, les pompes et la coutellerie.

I.3.2.2 Aciers de nuance C3

Les aciers de nuance C3 ont une résistance à la corrosion limitée même si elle est meilleure que celle des aciers de nuance C1. Ils sont utilisés dans les pompes et les valves.

I.3.2.3 Aciers de nuance C4

Les aciers de nuance C4 ont une résistance limitée à la corrosion. Ils sont destinés à l'usinage et sont pour le reste similaires aux aciers de nuance C1.

I.3.3 Les aciers inoxydables ferritiques, série 400 (nuance F1) :

Ce sont des alliages Fer-Chrome ou Fer-Molybdène dont la teneur en chrome varie de 10,5% à 28% et dont la teneur en carbone n'excède pas 0,08%. Ces aciers ne contiennent en général pas de nickel.

- D'autres éléments d'addition tels que le titane, niobium ou zirconium peuvent être introduits en vue d'améliorer certaines propriétés telles que la soudabilité, la résistance à la corrosion ou l'aptitude au formage à froid ;
- Les aciers ferritiques à teneur élevée en chrome sont essentiellement utilisés pour leur résistance à la corrosion remarquable (super-ferritiques) et à l'oxydation à chaud ;
- Certaines nuances alliées au molybdène et/ou au titane possèdent une résistance à la corrosion comparable à celle des standards austénitiques ;
- Ces aciers ne prennent pas la trempe et sont utilisés à l'état recuit. Ils sont très sensibles au grossissement de grain à haute température mais peuvent cependant être employés jusque vers 800° C en atmosphère oxydante (certains au-delà). À haute température, ils sont – de par l'absence de nickel – souvent plus résistants aux atmosphères sulfureuses que les aciers austénitiques ;
- Leur fragilité à basse température les destine peu aux utilisations cryogénique ;

I.3.3.1 Aciers inoxydables de nuance F1

Les aciers de nuance F1 ne peuvent pas être écrouis normalement et devraient même, dans certains cas, ne pas l'être. Les aciers F1 sont magnétiques. Le groupe des aciers de nuance F1 est normalement utilisé pour des équipements simples à l'exception des « super ferritiques » dont le taux de carbone et d'azote est très bas. Les aciers de nuance F1 peuvent avantageusement remplacer les aciers de nuances A2 et A3 et être utilisés dans les environnements très chlorés.

I.4 Structure métallurgique et influence des éléments d'addition :

I.4.1 Éléments d'addition :

- Le chrome :

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome ou plus exactement acier-chrome c'est-àdire fer-carbone-chrome. Conformément à la norme européenne EN 10088-12, un acier est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 10,5% 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 qui sont préjudiciables au matériau.

- Le nickel :

Le nickel 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 :

Le manganèse est un substitut du nickel. Certaines séries d'alliages austénitiques ont été développées pour permettre 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 :

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 (TiC) évitant de ce fait la perte de caractère d'inoxydabilité dans les zones affectés par la chaleur (ZAC) du fait de la captation du chrome, conséquence directe de la formation de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$.

- Le niobium :

Le niobium à 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 :

Le silicium 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).

I.4.2 Système fer-chrome :

Le fer pur possède trois variétés allotropiques entre zéro absolue et température de fusion :

- Jusqu'à 910° C (point A3) phase alpha (α), ferrite (cubique centré) ;
- De 910 à 1400° C (point A4) phase gamma (γ), austénite (cubique à faces centrées)
- De 1400 à 1538° C (températures de fusion) : forme delta (δ), ferrite (cubique centré).

Le chrome est un élément dit alphagène. Il favorise fortement la structure ferritique. Sur le diagramme de phase Fe-Cr, le domaine austénitique est assez réduit et est représenté par un domaine limite appelé boucle gamma.



Figure I.2 Diagramme de phase fer-chrome [4]

I.4.3 Système fer-chrome-nickel :

Le nickel est à l'opposé du chrome un élément dit gammagène. Il ouvre le domaine austénitique.

Concrètement, l'addition di nickel augmente la taille de la boucle gamma.



Figure I.3 Coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique γ en fonction de la teneur en nickel [4]

I.4.4 Éléments α-gènes et γ-gènes :

D'autres éléments ont un rôle alphagène ou gammagène.

Les éléments alphagènes sont le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale.

Les éléments gammagènes sont le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse.

Plusieurs modèles ont été mis au point pour prévoir le comportement de l'alliage. Les teneurs sont affectées de coefficients établis par expérience afin de tenir compte du poids de chacun des éléments.

Pour les produits laminés, il existe le modèle de Pryce et Andrew donnant les équations suivantes :

- Chrome équivalent : $(Cr)_{eq} = (\% Cr) + 3(\% Si) + (\% Mo)$
- Nickel équivalent : $(Ni)_{eq} = (\%Ni) + 0.5(\%Mn) + 21(\%C) + 11.5(\%N)$

On remarquera le poids important du carbone et de l'azote.



Figure I.4 Diagramme de Pryce et Andrew [4]

Il existe également le modèle de Schaeffler pour les aciers inoxydables à l'état brut de soudage :

- Chrome équivalent : $(Cr)_{eq} = (\% Cr) + 1,5(\% Si) + (\% Mo) + 0,5(\% Nb)$
- Nickel équivalent : $(Ni)_{eq} = (\%Ni) + 0.5(\%Mn) + 30(\%C)$



Figure I.5 Diagramme de Schaeffler [4]

I.5 La couche passive :

I.5.1 Passivation :

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est due à une couche d'oxyde, « passive », riche en chrome qui se forme naturellement à la surface de l'acier. C'est l'état normal des surfaces d'acier inoxydable, connu sous le nom d' « état passif ».

Les aciers inoxydables se passivent eux-mêmes naturellement lorsqu'une surface propre est exposée à un environnement qui peut fournir assez d'oxygène pour former la couche riche en chrome.

Cela se produit automatiquement et instantanément. Des conditions naturelles comme le contact avec l'air ou de l'eau aérée créent et maintiennent la résistance à la corrosion de la surface passive résistante. De cette façon, les aciers inoxydables peuvent conserver leur résistance à la corrosion, même en cas de dommage mécanique (par exemple : rayures ou usinage) et bénéficient ainsi d'un système de protection contre la corrosion autoréparable intégré.

Le chrome de l'acier inoxydable est le principal responsable du mécanisme d'autopassivation **[5].**



Figure I.6 Film passif sur l'acier inoxydable [5]

I.5.2 Mécanismes de passivation :

Le mécanisme de formation du film passif proposé par Okamoto est présenté sur la figure I.7. Il consiste en premier lieu à la formation d'un film de molécules d'eau absorbées 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 absorbée se déprotonise afin de conserver la neutralité électrique du film passif.

C'est après déprotonations successives, selon les réactions $H_2O \rightarrow OH^- + H^+$ et $OH^- \rightarrow H^+ + O_2^-$, 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 $Cr(OH)_3$ 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 du film d'oxyde ou/et d'hydroxyde [6].



Figure I.7 Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables, selon Okamoto et Shibata [6]

Il s'agit, essentiellement, de Cr^{3+} et de Fe^{3+} , bien que le fer puisse se trouver sous la forme Fe^{2+} .

Par ailleurs, les éléments provenant de l'acier inoxydable, vont être associés 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 » (figure I.8). La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type (Fe, Cr)₂O₃ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type Cr(OH)₃nH₂O (figure 8).



Figure I.8 Modèle bicouche du film passif [6]

I.5.3 Épaisseur de la couche passive :

Fe – 17Cr – 13Ni

Fe - 18Cr - 14Ni - 1,5Mo

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 déterminés 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 significatif **[7].**

Métal / Alliage	Épaisseur (A°)
Ni	10
Cr	13
Ni – 21Cr – 8Fe	11
Fe – 17Cr	24
Ni – 25Fe	10
Fe - 17Cr - 2Mo	21

12

12

Tableau I.3 Épaisseur des films passifs formés en milieu acide sur différents métaux et alliages [7]

I.5.4 Composition chimique des films passifs :

Généralement, les films passifs sont constitués d'oxyde et d'hydroxyde. Dans le cas des alliages, le principal 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 austénitiques et ferritiques, 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 4 **[7].**

Alliages	Fraction de chrome
Fe – 17Cr – 13Ni	0,5
Fe – 18Cr – 14Ni – 1,5Mo	0,5
Fe – Cr – Ni – Mo	0,7
Ni – 21Cr – 8Fe	0,9

 Tableau I.4 Concentration en chrome dans les films formés sur différents alliages inoxydables [7]

I.6 Choix de la nuance des aciers inoxydables :

Le choix de la nuance des aciers inoxydables 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 des milieux et donc des applications. À cette propriété fondamentale, on ajoute les caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) qui couvre une très grande plage de température, allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000° C [4].

Sur le tableau suivant, on a un choix des nuances en fonction des principaux critères techniques pour les principales applications :

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

Tableau I.5 Choix d'un acier inoxydable, en fonction des principaux critères techniques, pour les principales applications [4]

I.7 Acier inoxydable 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 que les allergies, inflammations et toxicités. 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 sollicite évidemment une période de service minimale de 15 à 20 ans chez les patients âgés et plus de 20 ans pour les patients les plus jeunes **[8].** 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 **[9].**

Les implants chirurgicaux couramment utilisée sont généralement fabriqués de l'un des trois types de matériaux : acier inoxydables, alliage cobalt-chrome, titane et ses alliages.

Les alliages d'acier les plus utilisées sont le 316 et 316L. L'ASTM recommande le type 316L pour implant fabrications en raison de la 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 **[10].**

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 piqûres et à la corrosion caverneuse.

On constate que les matériaux biomédicaux soumis à de fortes contraintes en présence d'agent agressif, présentent une rupture de la couche d'oxyde et une incapacité du matériau à se repassiver et expose le matériau au milieu agressif conduisant à la corrosion, diminution de la résistance aux fissurations 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 exposée à des agents corrosifs **[11].**

Chapitre II. Corrosion des aciers inoxydables

II.1 Généralités sur la corrosion :

Selon la norme ISO 8044, la corrosion est définie comme « l'interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une dégradation significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie [12].

Cette interaction est souvent de nature électrochimique, c'est-à-dire une réaction chimique au cours de laquelle se produit un transfert de charges. Cet échange d'électrons est directement lié à la quantité de matière qui réagit. Il est donc possible de relier la perte de masse associé à la corrosion au courant électrique I généré, c'est la loi de Faraday :

$$I = zF\frac{dn}{dt}$$

Où *I* est exprimé en ampères, *F* désigne la constante de Faraday (F=96485 C mol⁻¹), *z* le nombre adimensionnel de charges transférés par molécules et dn/dt représente une vitesse de réaction en moles par secondes [12].

La corrosion en milieu aqueux inclut au moins les quatre phénomènes suivant :

- Une oxydation du métal, qui a lieu en un site dit « anodique » ;
- Une réduction d'espèces présentes dans la solution, dont le lieu est appelé site « cathodique » ;
- Une conduction ionique entre les deux sites anodiques et cathodiques par l'électrolyte ;
- Une conduction électronique à travers le métal.

Sur la figure II.1 nous avons représenté les principaux phénomènes mis en jeu dans la corrosion électrochimique : des sites anodiques et cathodiques spatialement séparés et une différence de potentiel électrique entre ces sites, qui entraîne un transfert d'ions et d'électrons [12].





La réaction anodique transforme le métal dans un état oxydé, thermodynamiquement plus stable. C'est l'accumulation des produits de corrosion insolubles qui créent la barrière protectrice entre le métal et l'électrolyte, la « couche passive », évoqué dans le chapitre précédant.

La passivation peut s'accompagner d'une réduction notable de la cinétique de corrosion **[13]**. Les aciers inoxydables sont justement des aciers qui s'oxydent rapidement, avec création d'un film mince protecteur. Le système demeure ensuite hors d'équilibre thermodynamique, la cinétique de corrosion est ralentie jusqu'à devenir négligeable.

II.2 Différents processus de corrosion :

Les causes de la corrosion sont multiples et complexes et elles résultent d'interactions chimiques et/ou physiques entre le matériau et son environnement. En général on peut résumer les différents processus de la corrosion comme ci-dessous :

- Corrosion chimique (sèche) ;
- Corrosion électrochimique (humide) ;
- Corrosion biochimique ;

II.2.1 Corrosion chimique (sèche) :

Il s'agit le plus souvent de l'attaque d'un métal M par un gaz G selon une réaction du type :

$M + G \rightarrow X$

Où X est un produit de corrosion le plus souvent solide.

Le gaz considéré est souvent l'oxygène mais il faut aussi tenir compte d'autres gaz tels que SO_2 , Cl_2 , Br_2 et H_2S .

En présence d'un environnement sec contenant de l'oxygène et essentiellement à haute température, le métal, instable, tend à revenir sous sa forme oxydée stable.

Il se couvre alors d'un film d'oxyde qui croît progressivement avec une vitesse égale à la vitesse de corrosion. La figure 10 schématise la réaction d'un métal avec l'oxygène dans le cas des couches d'oxyde minces [14].



Figure II.2 Mécanisme de l'oxydation d'un métal à haute température
Le métal s'oxyde à l'interface métal-oxyde et les cations diffusent vers l'extérieur du film. À la surface extérieure l'oxygène se réduit en anions O^{2-} qui diffusent vers l'interface métal-oxyde. Les électrons libérés à cette interface doivent traverser la couche d'oxyde avant de réagir avec l'oxygène externe. La surface extérieure du film joue donc le rôle de cathode et l'interface métal-oxyde celui d'anode, l'oxyde est ici simultanément électrolyte et conducteur électronique **[14].**

Il s'agit donc d'un phénomène d'oxydo-réduction au cours duquel il y a transfert d'électrons. Le métal, réducteur, fournit les électrons qu'accepte l'oxydant, ici l'oxygène **[14]**.

II.2.2 Corrosion biochimique :

C'est l'attaque bactérienne des métaux en particulier dans les canalisations enterrées. Le mécanisme de ce mode peut être de plusieurs types.

- a- Chimique par production de substances corrosives telles que CO₂, H₂S, H₂SO₄, NH₃ ou d'un acide organique, le cas le plus répandu est celui rencontré dans les canalisations enterrés et déterminé par la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal.
- b- Certaines bactéries peuvent réduire les sulfates par l'intermédiaire d'hydrogène.

$$SO_4^{2\text{-}} + 8H \rightarrow S^{2\text{-}} + 4H_2O$$

L'hydrogène provient par exemple des régions cathodiques, il y a donc dépolarisation des cathodes et formation accélérée de Fe^{2+} aux anodes.

$$S^{2-} + Fe^{2+} \rightarrow FeS$$

c- Dans certains cas, on peut observer sur les canalisations des dépôts adhérents de l'attaque, non pas du métal lui-même, mais celle de certains constituants du milieu ambiant par des bactéries. Il en résulte la formation de piqûres sur le métal, à l'endroit où s'est produit le dépôt, suivant un processus de corrosion par différence de concentration en oxygène.

II.2.3 Corrosion électrochimique :

C'est le phénomène de corrosion le plus important et elle se manifeste lorsque le réactif est un liquide ou lorsqu'il existe une hétérogénéité soit dans le métal ou dans le réactif, présentant une dissymétrie de composition [14].

L'existence de ces hétérogénéités 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). Pour une corrosion électrochimique on a :

A solide + B liquide \rightarrow AB solide

II.3 Types de corrosion :

Il existe différents types de corrosion. Une pièce de zinc ou de fer en milieu acide subira par exemple une corrosion généralisée. Dans ce cas la surface entière est le siège de réactions d'oxydation et réduction. Un acier inoxydable en milieu neutre chloruré subira quant à lui, le plus souvent, une corrosion localisée de type piqûre. La figure II.3 schématise la distribution des réactions anodiques et cathodiques pour une corrosion uniforme et une corrosion localisée **[12].**



Figure II.3 (a) la distribution homogène des demi-réactions anodiques et cathodiques génère une corrosion uniforme (b) la localisation d'une des demi-réactions anodiques ou cathodique génère une corrosion localisée [15]

II.3.1 Corrosion généralisée :

Cette corrosion se traduit par une dissolution de tous les points constitutifs de la surface du matériau qui sont attaqués par le milieu corrosif. Ceci se traduit à l'échelle micrographique par une diminution globalement régulière de l'épaisseur ou perte de poids (corrosion uniforme ou généralisée par opposition à la corrosion localisée).

On rencontre cette corrosion dans les milieux acides. En effet, au-dessous d'une valeur de pH critique, le film passif protégeant l'acier inoxydable n'est plus stable et le matériau subit une dissolution active généralisée. Plus le milieu est acide, plus la vitesse de corrosion et la perte d'épaisseur de l'inox en résultant seront élevés **[16]**.

II.3.2 Corrosion localisée :

Contrairement à la corrosion généralisée, la corrosion localisée focalise l'attaque dans certains points discrets **[17].** L'amorçage est lié à la rupture du film passif. Les différentes formes de la corrosion localisée incluent :

- La piqûre ;
- La corrosion intergranulaire ;
- La corrosion caverneuse ;
- Sous contrainte ;
- Corrosion galvanique.

II.3.2.1 Corrosion par piqûre :

L'amorçage de la corrosion par piqures s'effectue généralement sur des singularités de la surface, comme des inclusions réactives, des précipités ou des défauts consécutifs à la mise en

œuvre (rayures, pollution, etc.) mais pas exclusivement. Elle peut également s'amorcer suite à une instabilité de la couche passive **[18]**. La rupture du film est un événement qui se déroule très rapidement à une échelle souvent nanométrique en un point difficile à prévoir ce qui rend les observations directes extrêmement difficiles **[19]**. L'amorçage de la piqûre est ainsi reconnue comme un phénomène ayant une composante aléatoire **[20]**, c'est la raison pour laquelle il est difficile parfois à prédire.



Figure II.4 La piqûre s'amorce par la rupture locale du film passif provoquée par l'accumulation des chlorures. Elle se repassive si l'environnement ne demeure pas suffisamment agressif [16]

La figure II.5 schématise les différentes phases du développement d'une piqûre dans un milieu chloruré d'un alliage passivable. La rupture du film passif est liée à la présence de chlorures dans cet exemple. La piqûre continue ensuite à grandir dans un état métastable, pendant lequel les conditions locales à l'intérieur de la cavité évoluent pour conduire ç une propagation de la piqûre ou à sa repassivation.



Figure II.5 Formes de piqûres (a) cavité profonde (b) cavité caverneuse (c) hémisphérique

II.3.2.2 Corrosion intergranulaire :

La corrosion intergranulaire peut se définir comme un « phénomène localisée aux joints de grains des métaux et alliages » **[21].** Dans ce cas, la vitesse de corrosion d'un joint de grains est supérieure à celle des grains qui l'entourent. À terme, cela peut mener au déchaussement des grains et ainsi fortement accélérer la dégradation du matériau.

La corrosion intergranulaire peut être liée à la formation de carbures de chrome aux joints de grains. Pour qu'elle se produise, trois conditions doivent être remplies : au moins 0,035% de carbone, une sensibilisation par un maintien à une température de 400 à 800° C et un milieu extérieur acide.

Ces carbures de chromes provoquent, du fait de leur formation, une zone appauvrie en chrome aux joints de grains responsable de la dépassivation locale de l'acier.



Figure II.6 Corrosion intergranulaire

II.3.2.3 Corrosion caverneuse :

La corrosion caverneuse se développe en milieu confiné voire occlus. Le confinement limite les échanges avec l'extérieur de la zone. La composition du milieu à l'intérieur de la caverne évolue et devient agressif pour l'acier alors que le milieu extérieur à cette zone ne l'est pas. Le processus de corrosion caverneuse se décompose en trois phases : l'incubation, l'amorçage et la propagation. Durant la phase d'incubation, aucun dommage apparent n'est observable, ni à l'intérieur, ni à l'extérieur de la caverne. Cette phase débouche sur l'amorçage de la corrosion caverneuse. La phase d'amorçage correspond à la rupture du film passif de l'acier inoxydable. La phase de propagation correspond au processus de développement de la corrosion lorsque le film est localement rompu. Cette phase dépend de plusieurs facteurs, notamment de la tendance du métal à se repassiver ou au contraire à se dissoudre **[22].**

II.3.2.4 Corrosion sous contrainte :

La corrosion sous contrainte est un mode de corrosion assistée par l'environnement qui conduit macroscopiquement à la rupture fragile de matériaux ductiles sous l'effet conjoint de la contrainte et du milieu. Ces trois paramètres (matériau, environnement, contrainte) doivent donc être réunis afin que la fissuration par CSC (corrosion sous contrainte) soit possible.

La fissuration par CSC peut être majoritairement intergranulaire ou intragranulaire selon que la fissure suit ou non les joints de grains (figure 15) **[23]**.



Figure II.7 Morphologie des fissures de CSC (Staehle 1995)

II.3.2.5 Corrosion galvanique :

Dans certains cas, il peut être nécessaire d'associer différents matériaux dans le même assemblage. De telles conceptions multi-matériaux peuvent mener à la corrosion d'un des matériaux utilisés. Ce phénomène se traduit par la corrosion galvanique, concept où deux métaux différents forment un couple galvanique. La formation de couples galvaniques peut avoir pour résultat la corrosion accélérée du matériau moins noble. Celui-ci peut alors subir une corrosion bien plus rapide que celle attendue sans contact avec le matériau plus noble. Dans la plupart des applications, l'inox a le potentiel électrochimique le plus élevé des matériaux métalliques en contact ; c'est pourquoi il existe habituellement un risque de corrosion pour le matériau associé.

Pour que la corrosion galvanique apparaisse, il faut :

- Des métaux de potentiels électrochimiques différents au sein d'un système donné ;
- Une connexion conductrice entre les deux métaux ;
- Un film d'humidité électriquement conducteur (électrolyte) connectant les deux métaux.

La figure II.8 illustre schématiquement les trois conditions requises [24].



Figure II.8 Conditions requises à la corrosion galvanique [24]

Si la corrosion galvanique a lieu, le matériau moins noble – l'anode – est préférentiellement attaqué, alors que le matériau plus noble – la cathode – est lui-même protégé contre la corrosion.

La mise en contact de deux métaux ayant des potentiels différents dans une solution conductrice entraîne un transfert d'électrons de l'anode vers la cathode.



10° C

II.4 Cinétique électrochimique de corrosion :

La corrosion des métaux dans les milieux aqueux est un processus électrochimique mettant en œuvre des ions et des électrons. Le métal en s'oxydant produit des ions qui migrent vers le milieu aqueux, et des électrons qui sont évacués par le métal. C'est une réaction de dissolution anodique :

$$M \rightarrow M^{n+} + ne^{-1}$$

Des ions ou des molécules dissoutes dans le milieu aqueux peuvent être réduites en captant les électrons libérés par la réaction anodique. C'est la réaction de réduction cathodique :

$$Ox + ne^- \rightarrow Red$$

Les électrons étant mobiles au sein du métal et les ions étant mobiles au sein du milieu aqueux, les réactions anodiques et cathodiques peuvent se produire à des endroits différents **[25]**.

Ce processus constitue ce qu'on appelle une pile de corrosion dans laquelle :

- Le courant dit anodique va du métal vers la phase aqueuse aux endroits où il se corrode (zones anodiques) ;
- Et le courant dit cathodique entre le métal aux endroits où le ou les espèces se réduisent (zones cathodiques).

Lorsque le métal est au potentiel d'abandon dans la solution, l'intensité de la réaction anodique (i_A) est égale à celle de la réaction cathodique (i_K) en valeur absolue. Le potentiel pris par le métal est appelé potentiel de corrosion (E_{corr}) ou encore potentiel libre ou potentiel d'abandon. Le courant global $i_G = i_A + i_K$ s'annule au potentiel de corrosion.

II.4.1 Définition du potentiel de piqûres [37] :

Les facteurs électrochimiques sont d'une importance essentielle dans la corrosion par piqûres. Elle ne peut en effet prendre naissance que si les trois conditions suivantes sont réunies :

- Existence en solution d'un corps capable de détériorer localement l'état passif du métal par une réaction de dissolution anodique, qu'on a vu un peu plus haut, dont le siège est la piqûre.
- Existence d'un oxydant qui absorbe les électrons libérés par la réaction d'oxydation selon la réaction de réduction cathodique, vu ci-dessus.
- La tension d'oxydo-réduction de l'espèce oxydante doit être suffisante pour porter le métal à une tension telle que la dissolution anodique puisse avoir lieu.

Le tracé des courbes intensité-potentiel anodique permet d'étudier le comportement d'un alliage déterminé vis-à-vis de la corrosion par piqûres. En effet, tant que la couche de passivation résiste à la corrosion, l'intensité du courant reste faible (figure II.10), puis dès que la couche se rompt localement, la dissolution anodique se traduit sur la courbe i = f(E) par une très brusque augmentation de l'intensité pour un potentiel appelé potentiel de piqûres. La quasitotalité des piqûres se forment à ce potentiel qui caractérise bien la résistance du métal à la corrosion par piqûres. Plus la valeur de ce potentiel est élevée, plus l'alliage a des chances de résister correctement à la corrosion par piqûres.



Figure II.10 Courbes intensité – potentiel anodiques obtenues par la technique potentiocinétique : (a) 500 mV/h, (b) 1000 mV/h, (c) 2000 mV/h [37]

II.4.2 Courbes de polarisation des aciers inoxydables [26]:

Les courbes de la figure 19 illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation.

- Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation ;
- Courbe b : le potentiel diminue pour ensuite augmenter, c'est la cas d'une attaque suivie d'une passivation ;
- Courbe c : le potentiel tend à diminuer au cours du temps, c'est le cas d'une attaque continue du métal ;
- Courbe d : une augmentation suivi d'une diminution du potentiel, il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable, elle se détruit après un certain temps.



Figure II.11 Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps E = f(t)

II.5 Facteurs influençant la corrosion :

Divers facteurs sont susceptibles d'influencer le développement de la corrosion :

II.5.1 Nature et composition de l'acier :

Dans les milieux neutres aérés, la concentration en oxygène dissous est le facteur contrôlant le phénomène de corrosion et, contrairement à la température et à l'agitation du milieu, la nature de l'acier intervient peu.

En revanche, en milieu acide, ce facteur 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. 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.

II.5.2 Température :

D'une manière générale, une augmentation de température accroît considérablement la vitesse de corrosion. Ce phénomène peut s'expliquer 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 donc 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, ce phénomène est aussi significatif, car une élévation de température facilite la diffusion de l'oxygène dans la solution et engendre une augmentation de la valeur de courant limite.

II.5.3 Le pH :

En ce qui concerne le pH, la réaction anodique eut se trouver affectée, pat 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 aérées et au contraire une diminution de l'attaque dans les zones aérées []. 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 les 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) [].

II.5.4 Le milieu corrosif :

Dans un 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) [29].

II.5.5 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 du courant enregistré.

Une étude potentiostatique et la mesure du 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 matériau se comporte mieux à la corrosion par piqûre sous un faible potentiel imposé et en absence de champ magnétique **[30]**.

On constate sur la courbe (figure 20) que le potentiel de corrosion de l'aluminium (AA1370) en absence du champ magnétique passe par une étape d'augmentation de 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 cathodiques 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'activation des réact

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 convergent après 24h d'immersion.



Figure II.12 Évolution du potentiel libre de corrosion de l'aluminium (AA1370) dans la solution de 0,3% NaCl: 1) en absence de champ magnétique, 2) en présence de champ magnétique [30]

II.5.6 Effet du glucose [31] :

À ce jour, l'influence du glucose sur la dégradation des biomatériaux comme le magnésium et aciers inoxydable tel que le 316 ou le 201 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 différentes teneurs en glucose. On remarque dans les solutions salines (figure II.13) et (figure II.14) 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 que la surface du Mg ce qui accélère la corrosion.



Figure II.13 Corrosion et mesures électrochimiques du Mg pur dans des solutions de NaCl à 0,9% avec différentes teneurs en glucose (potentiel en circuit ouvert, OCP)



On ce qui concerne le cas dans la solution de Hank (figure II.15 et II.16), 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 du Mg.







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 CO_2 , peut être utilisé pour le lavage des cellules ou comme solution de transport de cellules et de culture tissulaire.

II.6 Mécanismes de prévention et de lutte contre la corrosion [27] :

Le cout occasionné par la dégradation annuelle des matériaux, a provoqué la mise en œuvre de méthodes de protection. Ces derniers visent une économie de matière et d'énergie auxquelles s'additionnent de nombreuses contraintes. Toute solution efficace et durable ne peut-être qu'un compromis tenant compte de l'ensemble de ces facteurs, notamment des contraintes économiques et scientifiques.

La prévention de la corrosion doit être envisagée dès la phase de conception. En effet, des mesures préventives prises au bon moment permettent d'éviter de nombreux problèmes lorsqu'il s'agit de garantir une certaine durée de vie à un objet, notamment pour des industries telles que le nucléaire, l'industrie chimique, aéronautique ou le biomédical, où les risques d'accident peuvent avoir des conséquences particulièrement graves pour les personnes et l'environnement. Les méthodes de protection et de prévention contre la corrosion sont les suivantes :

- Prévention par un choix judicieux des matériaux ;
- Prévention par une forme adaptée des pièces :
- Protection par revêtements ;
- Protection par inhibiteurs de corrosion ;
- Protection électrochimique.

II.6.1 Prévention par un choix judicieux des matériaux :

Le choix du matériau doit principalement tenir compte des influences défavorables du milieu et des conditions de fonctionnement. Il n'existe pas de métaux ou alliages qui ont une résistance absolue à la corrosion, mais on connaît des matériaux résistants à la corrosion dans certains milieux agressifs. Et le comportement à la corrosion n'est qu'un critère parmi tant d'autres dans le choix des matériaux. La résistance à la corrosion est une propriété du système métalmilieu et non du métal seul.

La tableau ci-dessous indique la résistance à la corrosion de quelques métaux purs dans les différents milieux.

Milieu	Fe	Cr	Ni	Cu	Al	Zn	Ti	Та	
Air humide		+	+	+	+	m	+	+	
Eau froide naturelle aérée		+	+	+	-	+	+	+	
Eau de mer	-	+	+	m	m	-	+	+	
Acide non oxydant	-	m	m	+	-	-	+	+	
Acide oxydant	-	+	m	-	-	-	+	+	
Acide + Cl^{-}	-	+	m	-	-	-	m	+	
$Base + O_2$	+	+	+	+	-	-	+	m	
Oxydation à haute	m	+	+	-	-	-	m	-	
température									
+ : Bonne résistance, m : Résistance moyenne, - : Mauvaise résistance									

Tableau II.1 Résistance intrinsèque à la corrosion de quelques métaux purs dans différents milieux

II.6.2 Prévention par la forme adaptée des pièces :

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

II.6.2.1 Dans les zones humides :

La corrosion atmosphérique, forme de corrosion la plus fréquente, ne se produit qu'en présence d'humidité. La géométrie des composants employés devra donc viser dans ce cas à éviter les zones de rétention d'eau soit en prévoyant un bon drainage, soit en assurant par leur géométrie, la vidange complète des récipients.



Figure II.17 Prévention par la forme du récipient

II.6.2.2 Contact avec d'autres matériaux différents :

Un contact électrolytique entre différents métaux permet la formation de piles galvaniques, causant une corrosion accélérée du métal le moins noble. Par un choix adapté des matériaux, en séparant différents métaux par un isolant, on évite ce type de corrosion.

Dans les installations de taille importante, il n'est pas toujours possible d'isoler électriquement différents métaux. L'emploi de pièces sacrificielles, peu coûteuses et facilement remplaçables, permet de résoudre le problème dans certains cas. Par exemple le cas de la figure XX représente

une pièce sacrificielle en acier, placée entre une conduite en laiton et un échangeur de chaleur en acier.



Figure II.18 Protection contre la corrosion galvanique: (a) isolation électrique, (b) : pièces sacrificielle

II.6.3 Protection par revêtements :

Plusieurs types de revêtements sont utilisés et nécessitent tous une préparation de la surface du métal de base, de façon à ce que le revêtement soit adhérent. La mise à nu ou décapage des métaux est particulièrement importante.

II.6.3.1 Les revêtements métalliques :

Les revêtements métalliques sont couramment utilisés pour protéger l'acier contre la corrosion atmosphérique. Outre leur effet anticorrosion, les revêtements métalliques remplissent souvent une fonction décorative. On les utilise aussi comme protection contre l'usure. Il existe deux types de revêtements métalliques :

- Les revêtements anodiques :

Le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. En cas de défaut de revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant cathodiquement le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. L'épaisseur est un élément important pour ce type de revêtement. Elle est en général comprise entre 100 et 200 μ m.

- Les revêtements cathodiques :

Le métal protecteur est plus noble que le métal à protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base. Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

II.6.3.2 Les revêtements organiques :

Les revêtements organiques forment une barrière plus ou moins imperméable entre le matériau et le milieu. Ils se divisent en trois familles :

- Les peintures et vernis :

Une peinture est un mélange composé de particules insolubles (les pigments) en suspension dans un milieu aqueux ou organique constitué par un liant et un solvant. Les pigments assurent l'inhibition de la corrosion. Le liant assure la cohésion du film et son adhérence au substrat,

tandis que le solvant permet d'appliquer la peinture à l'état liquide. En général, l »application d'une peinture consiste en un traitement multicouche d'une épaisseur totale de 100 à 200 μ m.

- Les bitumes :

On les utilise principalement pour protéger des structures en acier ou en fonte. Ils se présentent en général sous la forme d'un revêtement épais (de l'ordre de 5mm), dont la plasticité réduit considérablement les risques de dégradation mécanique.

- Les revêtements polymériques :

Il existe une grande variété de ce type de revêtement comme les thermoplastes (polyéthylène, polypropylène, PVC), les caoutchoucs (naturel ou synthétique), et les thermodurcissables (polyuréthane, époxydes, polyesters). Leur épaisseur est normalement de 100 à 500 µm.

II.6.4 Protection par inhibiteurs de corrosion :

Dans ce cas de figure, le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

Selon la norme ISO 8044, un inhibiteur est une « substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité ; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent corrosif contenu dans le milieu agressif ».

D'une manière générale un inhibiteur doit :

- Abaisser la vitesse de corrosion d'un métal, sans affecter les caractéristiques physicochimiques, en particulier la résistance mécanique (par exemple, risque de fragilisation par l'hydrogène en milieu acide) ;
- Être stable en présence des autres constituants du milieu, en particulier vis-à-vis des oxydants ;
- Être stable aux températures d'utilisation ;
- Être efficace à faible concentration ;
- Être compatible avec les normes de non-toxicité ;
- Être peu onéreux.

II.6.5 Protection électrochimique :

Cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue :

II.6.5.1 Protection cathodique :

Le principe de la protection cathodique est d'envoyer un courant électrique continu dans l'ouvrage susceptible de se corroder, qu'il soit enterré ou immergé. L'entrée du courant dans l'ouvrage à protéger permet d'abaisser son potentiel électrochimique en dessous du potentiel libre de corrosion et a pour effet de réduire, voire d'annuler, la vitesse de la réaction anodique d'oxydation, donc la corrosion [28].

II.6.5.2 Protection anodique :

La protection anodique est une protection électrochimique obtenue par augmentation du potentiel de corrosion jusqu'à une valeur correspondant à l'état passif. Avant d'employer cette méthode, il est nécessaire d'avoir recours à des essais préliminaires permettant de déterminer la densité de courant correspondant à l'établissement de la passivité ainsi que le domaine de potentiel pour lequel le matériau reste passif, c'est-à-dire l'étendue du palier de passivité. Cette technique n'assure qu'une protection fragile par suite de la facile cassure de la couche superficielle qui remet le métal à nu **[28].**

Chapitre III. Procédure expérimentale

III.1 Introduction :

L'étude expérimentale tient compte de toutes les conditions dans lesquelles l'acier inoxydable 201 est utilisé.

Des mesures du potentiel libre, des tests de polarisation i = f(E) sont réalisés et des micrographies de la morphologie de la surface et des piqûres sont prises et analysées pour chaque cas étudié.

Dans un souci de faire en sorte que le contenu de ce mémoire puisse être utilisé à bonne échéance et d'assurer la reproductibilité des résultats sur l'étude pratique de la corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux, nous avons décrit minutieusement la matériel utilisé, les étapes de préparation des échantillons, des solutions ainsi que les paramètres utilisé dans les tests.

III.2 Le matériau :

III.2.1 Composition chimique :

Le matériau choisis pour cette étude est l'acier inoxydable de type austénitique (cubique centré à la face, non ferromagnétique) AISI 201, avec 14.40% de Cr, qui est le responsable sur la passivation des aciers inoxydable, en formant sur la surface du matériau, une couche d'oxyde mince et protectrice. Il contient également une faible quantité de Ni (1.11%), qui est un élément Gammagène. Comme c'est ce dernier qui confire aux aciers inoxydables leur structure austénitique (CFC), par conséquent pour conserver cette structure il est nécessaire de compenser l'abaissement de la teneur en nickel par un autre élément gammagéne, et dans notre matériau cet élément est le manganèse (10.16% Mn). La composition chimique détailler de cet acier est présentée au tableau.1. L'analyse chimique a été effectuée au moyen de la spectrométrie d'émission optique (OES).

Éléments	C	Si	Mn	Р	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co	Cu	Nb	Ti	V
	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
AISI 201	0.1	0.63	10.16	0.031	0.003	14.40	0.011	1.11	0.001	0.14	0.86	0.010	0.006	0.12

 Tableau III.1
 Composition en % massique de l'acier inoxydable AISI 201

III.2.2 Diffraction des rayons X :

L'acier inoxydable austénique AISI 201 à été analysé par diffraction des rayons X (DRX) en utilisant un diffractométre D2 PHASER (marque : BRUKER), possédant une anti cathode en cuivre dont la longueur d'onde est égale à λ = 1.54184 Å. Cofiguration détecteur : PSD continue rapide. Le diffractogramme obtenu à été enregistré dans un domaine angulaire $10^{\circ} \le 2\Theta \le 110^{\circ}$ avec un pas de 0.02° et une vitesse d'avancement du détecteur de 0.5s/pas.



Figure III.1 Diffractométre D2 PHASER (BRUKER)

III.2.3 Essai de dureté :

La dureté est la résistance mécanique d'un matériau à la pénétration mécanique d'un autre corps plus dur. Le matériau naturel le plus dur est le diamant. Ce dernier est utilisé comme pénétrateur (diamant industriel).

L'essai de dureté, qui généralement s'effectue sur des machines d'essai appelées duromètres. C'est un moyen de contrôle non destructif utiliser dans la production pour un contrôle rapide de la qualité des produits finis car il permet d'évaluer les propriétés d'un matériau tel que sa résistance à la traction, sa ductilité et sa résistance à l'usure.

Selon les normes, la dureté est exprimée comme un nombre sans dimension.

Les essais les plus courants sont les essais de dureté Brinell, Vickers et Rockwell. Dans notre étude nous utiliserons l'essai de dureté de Vickers.

III.2.3.1 Principe d'essai de dureté de Vickers :

L'essai de dureté de Vickers consiste à appliquer une charge en douceur, sans impact, en poussant un pénétrateur en diamant dans l'échantillon, comme le montre la figure III.2. Le diamant Vickers laisse une empreinte en forme pyramidale avec une base carrée. Le pénétrateur est maintenu en place pendant 10 à 15 secondes avant d'être relâché complétement



Figure III.2 Présentation schématique du pénétrateur Vickers et de la forme d'une empreinte

Dans notre étude nous avons utilisé le dispositif HOMMEL pour appliquer la charge (Figure III.3) et le dispositif KARL FRANK GMBH pour la mesure de l'empreinte (figure III.4).



Figure III.3 Dispositif HOMMEL



Figure III.4 Dispositif KARL

La valeur de la dureté Vickers HV (Hardness Vickers) se définit comme étant le rapport de la charge appliquée à la surface de l'empreinte S soit :

$$HV = \frac{F}{S}$$

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 d :

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

La valeur de la surface est donc :

$$S = \frac{d^2}{2sin\gamma/2} = \frac{d^2}{1,8544}mm^2$$

Avec γ l'angle de la pyramide, dans notre cas $\gamma = 136^{\circ}$

Le rapport de la charge et de la surface devient :

$$HV = 1,8544 \ \frac{F}{d^2}$$

Où F est exprimé en Kg.

III.2.3.2 Microdureté Vickers :

La microdureté Vickers est appliquée principalement aux métaux, mais également 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 pénétrateur plus dur, sous faible charge (de 0,01 à 10 N). Le test 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.

La machine de mesure de la microdureté utiliser, modèle SHIMADZU, est représentée dans la figure III.5. 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. La machine est connectée à un ordinateur et permet l'obtention automatique des valeurs de la microdureté HV.



Figure III.5 Machine de mesure de la microdureté (SHIMADZU)

III.3 Procédure expérimentale :

III.3.1 Réalisation des échantillons :

Des échantillons de dimensions $10 \ge 10 \ge 10 \ge 10$ mm sont découpés dans une tôle industrielle d'acier inoxydable 201. La découpe étant réalisée à froid à l'aide d'une guillotine. Dans le but d'éviter toute surchauffe et ne pas altérer les propriétés mécaniques de l'acier.

Le contact électrique étant assuré par un fil de cuivre gainé de caoutchouc. Le fil électrique est introduit dans un trou percé au bout de l'échantillon et enroulé autour de ce dernier. La continuité électrique est vérifiée avant l'enrobage.



Figure III.6 Échantillons d'acier inoxydable 201 avant enrobage

Les échantillons sont ensuite enrobés, à froid, dans de la résine époxy, inattaquable par les solutions étudiées.



Figure III.7 Échantillons d'acier inoxydable 201 après enrobage à la résine époxy et démoulage

La moitié des échantillons ont été enrobés avec un aimant possédant un champ magnétique de 73,3 milliTesla.



Figure III.8 Appareil de mesure de l'intensité du champ magnétique. TESLAMETER (PHYWE)

Les essais sont réalisés sur des échantillons polis mécaniquement à l'aide d'une polisseuse à jet d'eau et de papiers abrasifs.



Figure III.9 Polisseuse STRUERS RotoPol-31

Le polissage est réalisé avec du papier au carbure de silicium de grade 240, 400, 800, 1200, et 2000. Un dernier polissage a été effectué avec un papier de grade 2500 pour éliminer un maximum de rayures. Le résultat obtenu est une surface finie à l'état miroir pour une observation optimale au microscope.



Figure III.10 Évolution de l'état de surface des échantillons d'acier AISI 201 durant le polissage

III.3.2 Préparation des solutions pour les tests de corrosion :

Afin de reproduire au mieux l'environnement biologique, deux solutions ont été préparées :

- Une première solution composée de 0,9 % en masse de NaCl.
 Pour ce faire 9 gr de NaCl sous forme de poudre cristallisée ont était dissous dans 1 litre d'eau déminéralisé.
- Une deuxième solution, identique à la précédente, à laquelle nous avons ajouté en plus
 1 gr de glucose (C₆H₁₂O₆).

Tous les essais ont été réalisés à la température de 37° et un pH variant de 7 à 8 afin de se rapprocher au mieux des conditions en milieu biologique.

III.3.3 Trois jours d'immersion dans l'acide nitrique :

L'industrie utilise une grande variété de traitements de surface des métaux. Ces traitements modifient ou confèrent une propriété superficielle. Les traitements chimiques s'appliquent sur presque tous les métaux usuels pour en améliorer l'aspect décoratif, la résistance à la corrosion, la tenue aux frottements ou l'aptitude à l'accroche des peintures.

Le traitement s'effectue, le plus souvent, en plusieurs opérations élémentaires :

- Conditionnement de la surface (décapage, dégraissage...) ;
- Traitement chimique proprement dit ;
- Finition (colmatage, séchage...)

Entrecoupées d'autant de rinçages qu'il est nécessaire [35].

Dans notre traitement chimique, nous utiliserons l'acide nitrique pour augmenter le potentiel de l'acier AISI 201 et réduire sa vitesse de corrosion. Les échantillons ont été placé dans un bain d'acide nitrique, pour une durée de trois jours, et ainsi forcer la réaction de passivation.



Figure III.11 Échantillon d'acier AISI 201 durant l'immersion trois jours dans l'acide nitrique

III.3.4 Montage expérimental utilisé pour les essais :

Nous avons utilisé un potentiostat/galvanostat modèle AUTOLAB (figure III.12) relié à une cellule électrochimique à trois électrodes : l'échantillon, une électrode de référence en Ag/AgCl chlorure d'argent et une contre-électrode en graphite (figure III.13).



Figure III.12 Potentiostat/golvanostat AUTOLAB

Dans son principe, un potentiostat mesure la différence de potentiel entre les électrodes de travail (ET) et de référence (Réf) d'une cellule à trois électrodes, 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_CR_m aux bornes de la résistance R_m [32].



Figure III.13 Schéma du principe d'un potentiostat



à trois électrodes

III.3.5 Méthode de détermination du potentiel de piqûre :

Le montage utilisé est représenté dans la figure III.15. Après immersion de l'échantillon d'acier AISI 201 dans la solution, le potentiel du métal, mesuré à l'aide du potentiostat est enregistré en fonction du temps. L'enregistrement des courbes de polarisation anodique i = f(E), est obtenue en faisant progresser le potentiel imposé dans le temps.



Figure III.15 Dispositif réalisé pour la mesure d'une courbe de polarisation potentiostatique

III.3.6 Observations micrographiques :

La surface des échantillons est observée au microscope (figure III.16) avant et après les essais électrochimiques. Cet examen permet de déceler les piqûres qui ont pu se produire.



Figure III.16 Microscope optique (HUND WETZLAR)

Chapitre IV. Résultats et interprétations

IV.1 Microstructure de l'acier AISI 201 :

La Fig. IV.1 (a) montre la microstructure de l'acier AISI 201 sans attaque chimique ni électrochimique, (b) la microstructure de l'acier AISI 201 après une heure d'OCP + une polarisation au potentiel variant de -1.5 V à 1.5 V en immersion dans l'acide nitrique. Les deux images sont obtenues au microscope optique.

Nous observons sur la Fig. IV.1 (a) que la surface de l'acier ne présente aucune fissure, piqûre, ou dégradation. Sur la Fig. IV. 1 (b), nous constatons une attaque au niveau des joints de grain de l'acier. Les grains ont un diamètre moyen de $60 \mu m$.



Figure IV.1 Observation optique de l'échantillon d'acier AISI 201 a) sans attaque, b) après une heure OCP dans l'acide nitrique suivi d'une polarisation dans l'acide nitrique

IV.2 Diffraction des rayons X :

L'acier étudier a été analyser par diffraction des rayons X (DRX). Le résultat de la diffraction est représenté sur la Fig. IV.2. On distingue 8 pics de diffraction et nous permet de distinguer les phases suivantes : $Fe_{4,00}$, $Cr_{1,36}$ $Fe_{0,52}$, Cr_2Ni_3 , $Mn_{58,00}$.



Figure IV.2 Diffractogramme de l'acier AISI 201

IV.3. Évolution du potentiel en corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique :

La Fig. IV.3 représente les courbes des essais d'OCP (potentiel en circuit ouvert) de l'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique, dans une solution de 0.9 % NaCl en masse avec et sans glucose, en présence et en absence de champ magnétique de faible intensité : (a) après 1 heure d'immersion, (b) après 8 jours d'immersion.

La Fig. IV.3 montre que pour le cas (a) après une heure, les échantillons immergés dans la solution avec glucose présentent un potentiel de corrosion libre supérieur aux échantillons immergés dans la solution sans glucose.

Après quelques jours d'immersion, il semble que l'acier AISI 201 en corrosion dans la solution sa NaCl contenant le glucose présente un potentiel de corrosion plus noble, contrairement à l'échantillon en immersion avec un champ magnétique qui montre le potentiel le moins noble.



Figure IV.3 Potentiel de corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans l'acide nitrique, dans la solution 0.9% NaCl en masse, avec et sans glucose, en présence et en absence de champ magnétique : a) une heure, b) huit jours

IV.4. Évolution de la morphologie de corrosion libre (OCP) de l'acier AISI

201 sans immersion dans l'acide nitrique :

La Fig. IV.4 montre la morphologie de la corrosion de l'acier étudier, après une heure d'OCP dans la solution de 0.9% en masse NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose, d) absence de champ magnétique, présence de glucose.

Nous constatons une apparition d'une corrosion localisée sur la surface des quatre échantillons. Ainsi les phases moins nobles se corrodent et se dissout quant aux phases plus nobles, on remarque une corrosion marquée seulement sur ses contours.



Figure IV.4 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans l'acide nitrique, après une heure de corrosion libre (OCP) dans la solution de 0.9% NaCl en masse : a) en présence de champ magnétique, b) en absence du champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose

La Fig. IV.5 montre la morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201, après huit jours d'OCP dans la solution 0.9% NaCl en masse: a) présence de champ magnétique, b) absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose et d) absence de champ magnétique, présence de glucose.

Nous constatons qu'au bout de 8 jours d'immersion, les quatre échantillons présentent une corrosion généralisée, ajouter à cela une corrosion localisée sur les trois échantillons représentés par les Fig. IV.5 (a), (c), (d) ainsi qu'une corrosion autour des joints de grains à la surface de l'échantillon en absence de champ magnétique (Fig. IV.5 (b)).
Le champ magnétique et le glucose modifient considérablement la morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201. Nous avons remarqué une dissolution de l'acier à partir de 24 heures d'immersion.



Figure IV.5 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans l'acide nitrique, après huit jours de corrosion libre (OCP) dans la solution de 0.9% NaCl en masse : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose

IV.5. Résultats potentiodynamiques (Courbes intensité-potentiel) de l'acier

AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique :

La Fig. IV.6, montre les courbes des essais de polarisation potentiodynamiques (courbes intensité-potentiel) de l'acier AISI 201, dans la solution de 0.9% NaCl en masse, avec et sans glucose, en présence et en absence de champ magnétique, après une heure et huit jours de corrosion.

La Fig. IV.6 (a) et (c) représente les courbes de polarisation $(\log (i)=f(E))$, (b) et (d) les courbes de polarisation (i = f(E)), (b') et (d') l'effet loupe, pour une heure et 8 jours respectivement.

Nous constatons que courbes des potentiels de corrosion pour le cas avec glucose, en présence et en absence de champ magnétique sont très proches et plus nobles. Les valeurs des potentiels de corrosion étant aussi les plus élevé, particulièrement dans le cas d'une heure de corrosion. De même après 8 jours de corrosion, on remarque une superposition des courbes de polarisations. Pour 8 jours d'immersion les courbes de polarisation montrent la passivation de tous les échantillons.





Figure IV.6 Courbes de polarisation de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans l'acide nitrique, dans la solution de 0.9% NaCl en masse, avec et sans glucose, présence et absence de champ magnétique, après une heure et huit jours de corrosion, (a) - (c) Courbes (log (i)=f(E)), (b) - (d) courbes de polarisations (i = f(E)), (b') - (d') effet loupe des courbes de polarisations (i = f(E)) pour 1h et 8 jours respectivement

IV.6. Micrographie optique après OCP et polarisation de l'acier AISI 201

sans immersion dans l'acide nitrique :

Les Fig. IV.7 et IV.8 montrent la morphologie en corrosion libre suivi d'une polarisation de l'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique, en immersion dans une solution de 0.9% en masse de NaCl: a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose.

Les Fig. IV.7 et IV.8 montrent une corrosion localisée en un seul point pour l'échantillon en immersion dans la solution de NaCl contenant le glucose et une corrosion localisée distribuée uniformément sur toute surface des autres échantillons.



Figure IV.7 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans l'acide nitrique, après une heure OCP et une polarisation dans la solution de 0.9 % en masse de NaCl : a) en présence du champ magnétique, b) en absence du champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose



Figure IV.8 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 sans immersion trois jours dans l'acide nitrique, après 8 jours d'OCP et une polarisation dans la solution de 0.9 % en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, , c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose

IV.7. Évolution du potentiel de corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201

avec immersion dans l'acide nitrique :

La Fig. IV.9 (a) et (b) représente les courbes de potentiel en corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, immersion une heure et 8 jours dans une solution de 0.9% en masse NaCl, avec et sans glucose, en présence et en absence de champ magnétique.

La Fig. IV.9 (a et b) montre que l'immersion préalable de l'acier 201 dans l'acide nitrique, suivi de l'immersion de cet alliage dans une solution de NaCl avec ou sans ajout du glucose en la présence du champ magnétique, modifie le potentiel libre de corrosion de l'acier inoxydables 201. Nous observons que le potentiel de corrosion libre est plus noble lors des premières minutes d'immersion, puis diminue, et se stabilise au bout de deux heures. Au 4^{ème} jour d'immersion il continue a diminué et devient moins noble, par la suite il augmente à partir du 5^{ème} jour de corrosion. On constate à partir de la figure IV.9 (a-b) que la présence du champ magnétique à un effet bénéfique sur le potentiel libre de corrosion de l'acier inoxydable 201, après 5 jours d'immersion dans la solution de 0.9% NaCl en masse suite au traitement à l'acide nitrique.



Figure IV.9 Potentiel de corrosion libre de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, dans la solution de 0,9 % en masse de NaCl : avec et sans glucose, présence et absence de champ magnétique : a) une heure , b) huit jours

IV.8. Microstructure de l'acier AISI 201 après immersion dans l'acide nitrique :

La Fig. IV.10 montre la morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 suivi d'un rinçage à l'eau distiller pour les échantillons : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique.

Nous observons la formation de piqûres marqués sur la surface des deux échantillons.



Figure IV.10 Morphologie de corrosion de l'acier AISI 201 après immersion trois jours dans l'acide nitrique suivi d'un rinçage à l'eau distiller, a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique

IV.9. Morphologie de corrosion de l'acier AISI 201 avec immersion dans

l'acide nitrique :

La Fig. IV.11 montre la morphologie en corrosion libre de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, une heure immersion dans la solution de 0.9% NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose.

Nous observons une corrosion plus marquée sur l'échantillon en absence de champ magnétique, Fig. IV.11 (b). De ce fait nous pouvons dire que le champ magnétique à un effet d'inhibiteur sur la corrosion après 1 heure d'immersion.

La Fig. IV.11 (c) et (d) montre que la corrosion est moins importante par rapport à celles observées sur les Fig. IV.11 (a) et (b). Nous constatons que le glucose aide à mieux protéger l'acier inoxydable au bout d'une heure.



Figure IV.11 Morphologie en corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, une heure immersion dans la solution de 0.9% en masse NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et de glucose, d) absence de champ magnétique, présence de glucose

La Fig. IV.12 montre la morphologie en corrosion libre de l'acier AISI 201 avec traitement chimique, huit jours d'immersion dans la solution de 0.9% NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et glucose d) absence de champ magnétique, présence de glucose.

Les Fig. IV.12 (a) et (b) montrent que le champ magnétique à un effet sur la morphologie de la corrosion : en présence du champ magnétique (Fig. IV.12 (a)), la corrosion est localisée et de petites dimensions, tandis qu'en absence du champ magnétique la corrosion est généralisée.

Sur les Fig. IV.12 (c) et (d), nous constatons que l'ajout de glucose à la solution a un effet inhibiteur sur la morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201. En effet, pour le cas de l'ajout d'un gramme de glucose en absence de champ magnétique nous observons une corrosion non généralisée (Fig. IV.12 (b)).



Figure IV.12 Morphologie en corrosion libre (OCP) de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, huit jours d'immersion dans la solution de 0.9% en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et de glucose, d) absence de champ magnétique, présence de glucose

IV.10. Résultats potentiodynamiques de l'acier AISI 201 avec immersion

dans l'acide nitrique :

La Fig. IV.13, représente les courbes des essais de polarisation potentiodynamiques de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, immersion une heure et huit jours dans la solution de 0.9% NaCl avec et sans glucose, présence et absence de champ magnétique.

Les Fig. IV.13 (a) et (c) représentent les courbes de polarisation ($(\log (i)=f(E))$, (b) et (d) les courbes de polarisation (i = f(E)), (b') et (d') l'effet loupe pour une heure et 8 jours respectivement.

Le potentiel de corrosion pour l'échantillon en absence de champ magnétique est supérieur à celui en absence de champ et sans de glucose après 1 heure de polarisation.

Au bout de 8 jours de corrosion, le potentiel de l'échantillon en présence de champ magnétique avec glucose est supérieur à celui en absence de champ magnétique et sans glucose.

La résistance de polarisation peut être facilement déterminée pour tous les échantillons après une heure d'immersion, à l'exception de l'échantillon en présence de champ magnétique et sans glucose après huit jours de corrosion.







Figure IV.13 Courbes de polarisation de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, immersion dans la solution de 0.9% en masse NaCl, avec et sans glucose, présence et absence de champ magnétique: (a) – (c) Courbes (log (i)=f(E)), (b) – (d) courbes de polarisations (i = f(E)) et (b') – (d') effet loupe des courbes de polarisations (i = f(E)), pour une heure et 8 jours respectivement

IV.11. Figure IV.14 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, une heure OCP et polarisation dans la solution de 0.9% en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et de glucose, d) absence de Les Fig. champ magnétique, présence de glucoseFigure IV.13 Courbes de polarisation de ation de l'acier Al'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, immersion dans laeure et 8 solution de 0.9% en masse NaCl, avec et sans glucose, présence et absence de champ magnétique: (a) – (c) Courbes (log (i)=f(E)), (b) – (d) courbes de polarisations (i = f(E)) et (b') – (d') effet loupe des courbes de polarisations (i = f(E)), pour une heure et 8 jours respectivement

Ces figures montrent que les echantillons polarises en presence de champ magnetique et de glucose supportent mieux le balayage du potentiel entre -1.5 V et 1.5 V. Le traitement chimique à fragiliser l'acier AISI 201.



Figure IV.14 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, une heure OCP et polarisation dans la solution de 0.9% en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et de glucose, d) absence de champ magnétique, présence de glucose



Figure IV.15 Morphologie de la corrosion de l'acier AISI 201 avec immersion trois jours dans l'acide nitrique, 8 jours OCP et polarisation dans la solution de 0.9% en masse de NaCl : a) en présence de champ magnétique, b) en absence de champ magnétique, c) présence de champ magnétique et de glucose, d) absence de champ magnétique, présence de glucose

IV.12. Détermination de la résistance de polarisation (Rp) :

La résistance de polarisation est déterminée à partir de la courbe (i = f (E)) au voisinage immédiat du potentiel de corrosion de l'échantillon (Fig. IV.13). La résistance de polarisation est l'inverse de la pente de la courbe de polarisation au voisinage de i = 0 ($Rp=\Delta E/\Delta i$).

L'unité de mesure est l'Ohm par centimètre carrée (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. IV.16) à partir de ces mêmes courbes (i = f(E)), (Fig. IV.13).



Figure IV.16 Courbe de polarisation potentiodynamique i = f(E)

Figure IV.16 Courbe de polarisation potentiodynamique i = f(E)

l'ajout du glucose modifient la résistance de polarisation (Tab. IV.1).

Tableau IV.1	Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion de l'acier AISI 201, sans
	traitement chimique.

Echantillon	Temps	Rp (Ω /cm ²)	E _{corr} (V)
AISI 201 avec	Une heure	87163	-0,8773
champ magnétique			
AISI 201 sans	Une heure	7740	-0,6790
champ magnétique			
AISI 201 avec	Une heure	2665	-0,2423
champ magnétique +			
1gr glucose			
AISI 201 sans	Une heure	5409	-0,2962
champ magnétique			
+1gr glucose			
AISI 201 avec	Huit jours	7358	-0,5034
champ magnétique			
AISI 201 sans	Huit jours	2093	-0,7650
champ magnétique			

AISI 201 avec	Huit jours	3004	-0,7131
champ magnétique +			
1gr glucose			
AISI 201 sans	Huit jours	11783	-0,3853
champ magnétique			
+1gr glucose			

Tableau IV.2	Résistance à la polarisation et potentiel de corrosion de l'acier AISI 201 avec
	traitement chimique

Echantillon	Temps	Rp (Ω/cm^2)	E _{corr} (V)
AISI 201 avec	une heure	1899	-0,4431
champ magnétique			
AISI 201 sans	une heure	142841	0,0005
champ magnétique			
AISI 201 avec	une heure	18057	-0,2024
champ magnétique +			
1gr glucose			
AISI 201 sans	une heure	9212	-0,0858
champ magnétique			
+1gr glucose			
AISI 201 avec	Huit jours	6716	-0,6833
champ magnétique			
AISI 201 sans	Huit jours	7026	-0,7233
champ magnétique			
AISI 201 avec	huit jours	1981	-0,3983
champ magnétique +			
1gr glucose			
AISI 201 sans	Huit jours	2316	-0,4158
champ magnétique			
+1gr glucose			

IV.13. La dureté de l'acier AISI 201 :

Pour déterminer la dureté de notre acier inoxydable, 3 empreintes ont été réaliser sur un échantillon avec une charge appliqué égale à 60 Kgf. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau IV.3 suivant :

D ₁ (mm)	D ₂ (mm)	Charge (kg)
0.76	0.77	60
0.83	0.83	60
0.80	0.80	60

Tableau IV.3Dureté de l'acier inoxydable AISI 201.

Tableau IV.4La dureté minimale Vickers (aciers austénitiques) [34]

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

Dureté de l'acier étudié :

HV = 174,72

IV.14. Microdureté de l'acier AISI 201 :

La microdureté Vickers (HV) pour le matériau utilisé dans notre étude est donnée dans le tableau IV.5.

Échantillon	Diagonale 1	Diagonale 2	HV
Acier AISI 201	86,12	87,10	247
	84,50	86,57	253
	84,91	85,48	255
	85,92	85,73	251
	86,99	85,65	248
	86,53	85,51	250
Moyenne			250,66

Tableau IV.5Microdureté de l'acier inoxydable AISI 201.

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de voir si un traitement chimique appliqué à un acier inoxydable 201 dans une solution de 0,9% de NaCl en masse, avec et sans glucose en présence et en absence de champ magnétique de faible intensité, aiderait notre alliage à mieux supporter les conditions biologiques à l'intérieur du corps humain.

Le suivi de l'évolution du potentiel à circuit ouvert et le tracé des courbes de polarisation, la dureté et la micro-dureté, la diffraction des rayons X, ainsi que les observations microscopiques ont permis de tirer un ensemble des résultats suivants :

- La dureté de l'alliage est dans l'intervalle propice pour son utilisation comme implant à l'intérieur du corps humain.
- La présence de champ magnétique de faible intensité, de glucose ainsi que l'immersion de trois jours dans l'acide nitrique influent sur les propriétés électrochimiques.
- L'acier AISI 201 sans immersion dans l'acide nitrique, supporte mieux l'environnement corrosif après OCP et polarisation.
- Le potentiel de corrosion et la résistance de polarisation sont modifiés par l'application du champ magnétique, l'ajout du glucose et l'immersion de trois jours dans l'acide nitrique.
- La corrosion localisée a été observée sur tous les échantillons étudiés.
- Sur la majorité des échantillons, l'ajout du glucose à la solution additionnée au champ magnétique améliore la résistance à la corrosion.
- L'ajout d'un gramme de glucose à la solution augmente le potentiel de corrosion libre de l'acier AISI 201.
- L'immersion de trois jours dans l'acide nitrique réduit la résistance à la corrosion de l'acier AISI 201.

Bibliographie

- 1- D.T. LleweUyn and R.C. Hudd, Steels: Metallurgy and Applications Third Edition, Butterworth-Heinemann,1998
- 2- STELLRAM, Tableau des références matières, Available from: https://www.chaland- palmieri.com/p-contentuploads201407Tableaux-des mati%C3%A8res.pdf
- 3- <u>https://www.id-inox.ch/</u>
- 4- Pierre-Jean CUNAT, Aciers inoxydables Critères de choix et structure, M 4 540, les Techniques de l'Ingénieur
- 5- Roger Crooks, Sheffield (GB) , basé sur "Beitsen en passiveren van roestvast staal" de Drs. E. J. D.Uittenbroek, Breda (NL)
- 6- Pierre-Jean CUNAT, Aciers inoxydables Propriétés. Résistance à la corrosion, les Techniques de l'Ingénieur, M 4 541.
- 7- F. DABOSI, G. BERANGER, B. BAROUX Préface de P. LACOMBE, Corrosion localisee, Les Editions de Physique 1994.
- 8- RAINER SCHMIDT, comportement des matériaux dans les milieux biologique application en médecine et biotechnologie, presses polytechnique et universitaires romandes, 7 Edition, 1999.
- 9- 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.
- 10-GARY L. WINTERS AND MICHAEL J. NUTT, Stainless Steels for Medical and Surgical Applications, ASTM International, 2002.
- 11-GEETHA MANIVASAGAM*, DURGALAKSHMI DHINASEKARAN AND ASOKAMANI RAJAMANICKAM, Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention, revue, 2010.
- 12- Cristian Felipe Perez Brokate. Etude de la compétition entre corrosion uniforme et localisée par automates cellulaires. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie Paris VI, 2016. Français. ffNNT : 2016PA066650ff. fftel-01561596f
- 13- H. H. Uhlig, "Passivity in metals and alloys," Corrosion Science 19, 777–791 (1979). URL : http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X79801043.
- 14- M. Hélie , Materiaux métalliques, phénomènes de corrosion. URL : https://www.cefracor.org/fr/file/44/download?token=LsVNwply
- 15-D. Landolt, Corrosion et chimie de surfaces des métaux, vol. 12 (PPUR presses polytechniques, 1997). URL : https://books.google.fr/books?hl=fr&lr= &id=O-OYFePi2YwC&oi=fnd&pg=PA1&dq=landolt+corrosion+chimie&ots= amnu7E7InP&sig=eczUw3nLNmi6RzNWMT2Bm_nOPBM.
- 16- Aperam, L'acier inoxydable et la corrosion, URL : <u>https://www.infosteel.be/images/brochures/aperam/Aperam-l-acier-inoxydable-et-la-</u> <u>corrosion-FR.pdf</u>

- 17-G. S. Frankel, "Pitting Corrosion of Metals A Review of the Critical Factors," Journal of The Electrochemical Society 145, 2186–2198 (1998). URL : http: //jes.ecsdl.org/content/145/6/2186.
- 18- T. Okada, "A Theory of Perturbation Initiated Pitting," Journal of The Electrochemical Society 132, 537–544 (1985). URL : http://jes.ecsdl.org/content/ 132/3/537.
- 19- T. Shibata, "Passivation of metals and semiconductors Stochastic studies of passivity breakdown," Corrosion Science 31, 413–423 (1990). URL : http:// www.sciencedirect.com/science/article/pii/0010938X9090140Z.
- 20- T. Shibata et T. Takeyama, "Stochastic Theory of Pitting Corrosion," Corrosion 33, 243–251 (1977). URL : http://www.corrosionjournal.org/doi/abs/10. 5006/0010-9312-33.7.243.
- 21-Beaunier, L., Beranger, G., Charbonnier, J.C. and Cihal, V., Corrosion intergranulaire, in Corrosion localisée, Les éditions de physique,1994, p. 286-320.
- 22- Sabrina JOLY-MARCELIN, Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince, 2012. URL : https://oatao.univ-toulouse.fr/8965/1/marcelin.pdf
- 23- Pauline Huguenin. Amorçage des fissures de corrosion sous contrainte dans les aciers inoxydables austénitiques pré-déformés et exposés au milieu primaire des réacteurs à eau sous pression. Autre. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2012.
 Français. ffNNT : 2012ENMP0069ff. ffpastel00818372f. URL : https://pastel.archives-ouvertes.fr/pastel-00818372/file/2012ENMP0069.pdf
- 24- Euro Inox, L'inox en contact avec d'autres matériaux métalliques. URL : <u>https://www.worldstainless.org/Files/issf/non-image-</u> <u>files/PDF/Euro_Inox/Contact_with_Other_FR.pdf</u>
- 25-<u>http://processs.free.fr/Pages/VersionWeb.php?page=9111</u>
- 26- Mahieddine NAOUN, Influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité à la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, Université HADJ LAKHDAR de BATNA, 2014. URL : <u>http://eprints.univ-batna2.dz/886/1/ing%20Mahieddine%20Naoun.pdf</u>
- 27- Clarisse KANGNIVI, Moyens de lute contre la corrosion. URL : https://www.academia.edu/10047360/moyens_de_lutte_contre_la_corrosion
- 28- Chapitre III : Cours sur la corrosion, Université de BISKRA. URL : <u>https://elearning.univ-</u> <u>usto.dz/pluginfile.php/99974/mod_folder/content/0/ChapIII%20COURSN7%20%20c</u> <u>orrosion.docx?forcedownload=1#:~:text=La%20protection%20(ou%20passivation)%</u> <u>20anodique,dans%20certains%20milieux%20chimiques%20particuliers</u>.
- 29-RYM AKKOUCHE, Corrosion des aciers dans les sols : mécanismes et cinétiques associés aux périodes transitoires d'humidification-séchage, Université de La Rochelle, 2017.
- 30-NACER ZAZI, RABEH SLIMANI, KAMEL CHAKKAI, HANIA BOUKHAROUB, 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.

- 31-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.
- 32-<u>https://fr.wikipedia.org/wiki/Potentiostat</u>
- 33- G. Daufin, J. Talbot. Etude de quelques problèmes de corrosion dans l'industrie laitière. DEUXIEME PARTIE. ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CHLORURE DE SODIUM, DE LA TEMPERATURE ET DE L'AGITATION DE SOLUTIONS DILUEES DE CHLORURE DE SODIUM SUR LA RESISTANCE A LA CORROSION PAR PIQURES D'UN ACIER INOXYDABLE DU TYPE 18 p. 100 Cr - 10 p. 100 Ni. Le Lait, INRA Editions, 1971, 51 (509_510), pp.661-677. ffhal-00928567f
- 34-BENE INOX, Informations techniques sur les Aciers Inoxydables , Available from: <u>https://www.bene-inox.com/custom/images/rtf/information-technique-sur-acier-inoxydableacier-llie2.pdf</u>
- 35-<u>https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-traitement-des-metaux-tiamd/archive-1/traitements-par-voie-chimique-m1551/</u>