

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de
la Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Ecole Nationale Polytechnique
Département de Métallurgie

Mémoire du projet de fin d'études d'ingénieur

_____ Thème _____

Etude par analyse d'images de la morphologie des
piqûres, lors de la corrosion de l'acier inoxydable 316L
dans différents milieux

Proposé par :

Mr. A DAIMELLAH

Présenté par :

Mr. RAHMOUN Khelifa

_____ Promotion Juin 2010 _____

ملخص

إن تطور شكل النقرات أثناء التآكل بالنقر لل فولاذ المقاوم للتأكسد AISI316L يعتمد على إنجاز سلسلة تجارب غطس و استقطاب في وسط يحتوي على الكلور بتركيزين مختلفين لتبيين أثر هذه الأخيرة على شكل النقرات. الصور المأخوذة طيلة ثلاثين يوما عولجت بواسطة البرنامج "أفيليون" لإعطاء تفسير لتغيرات بعض الوسائط : دورانية، كبر، عدد و كثافة النقرات و التي لها أثر على شكل النقرات. إن تجارب الاستقطاب بينت أن النقرات المشكلة تكون مستقرة و ذات شكل دائري نسبيا برتبة مئات الميكرومترات. هذه النقرات تتوزع بشكل متجانس على كافة السطح. **كلمات مفتاحية:** AISI316L, شكل, تآكل, فولاذ مقاوم للتأكسد, غطس, استقطاب, دورانية, كبر, كثافة النقرات.

Résumé

L'évolution de la morphologie des piqûres lors de la corrosion par piqûre de l'acier inoxydable austénitique AISI316L repose sur la réalisation d'une série d'essais d'immersion et de polarisation potentiostatique, dans un milieu chloruré à deux concentrations différentes, pour mettre en évidence l'effet de ces derniers sur la morphologie de ces piqûres. Les images prises pendant trente jours sont analysées par le logiciel Aphelion, afin de donner une bonne explication de la variation de certains paramètres à savoir : la circularité, la taille, le nombre et la densité des piqûres qui ont une influence sur la morphologie de piqûres.

Les essais de polarisation ont montré que les piqûres formées lors de ces essais sont stables, de forme relativement circulaire et de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Ces piqûres sont réparties de manière homogène sur toute la surface.

Mots clés: AISI316L, morphologie, corrosion, acier inoxydable, immersion, polarisation, potentiostatique, circularité, taille, densité de piqûres.

Abstract

The evolution of the morphology of the pits during pitting, of stainless steel austenitic AISI 316L depends on the realization of a series of tests of immersion and potentiostatic polarization, in a chloride medium with two different concentrations, to show the effect of the latter on the morphology of these pits. The images taken during thirty days are analyzed by the software Aphelion, in order to give a good explanation of the variation of certain parameters: circularity, size, the number and density of the pits which have an influence on the morphology of pits.

The tests of polarization showed that the pits formed during these tests are stable of relatively circular form and about a few hundreds of micrometers. These pits are distributed in a homogeneous way on all surfaces.

Key words: AISI 316L, morphology, corrosion, stainless steel, immersion, polarization, potentiostatic, circularity, size, density of pits.

Dédicace

Je dédie ce travail à :

Ma très chère mère et à mon père, puisse dieu me les garder

Mon frère et ma sœur

Toute ma famille.

Tous mes amis,

Et tous ceux qui me sont chers.

Khelifa

Remerciements

*Je tiens tout d'abord à remercier et en premier lieu **Dieu le Tout Puissant et Miséricordieux** qui m'a donné la force, la volonté et le courage à mener à bien ce travail, ainsi que mes très chers parents et mon très cher frère pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont offert tout au long de mes études.*

*Mes sincères remerciements et ma profonde reconnaissance vont à mon Directeur de thèse . **A.DAIMELLAH** pour son dévouement, son conseil et son soutien moral et matériel tout au long de l'élaboration de ce travail.*

*Ma reconnaissance va également au **Pr. F. HELLAL**, pour ses critiques constructives et pour l'intérêt qu'il a porté à cette recherche, durant l'élaboration de ce travail, et pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont aux membres de jury Mr **K.ABADLI**, et Mr **KASSER**, d'avoir accepté d'examiner, d'évaluer et d'enrichir ce travail.*

*Je n'oublierais pas de remercier Mr **CHATROUB** le chef de département de métallurgie, qui m'a aidé dans la partie expérimentale.*

Je remercie tous les enseignants qui ont participé à ma formation, en graduation.

*Finalement, Je remercie tous mes amis **L. AHMED, G. MOUSTAFA, M. MESSAOUD, M. NAFA, B. KAMEL, B. MASSOUD** et **B. OMAR**, qui m'ont énormément aidé dans la partie expérimentale, et tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin.*

Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------------	---

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

I.1. GENERALITES	2
I.1.1. Définitions.....	2
I.1.2. Composition et structure des aciers inoxydables.....	2
I.1.3. L'influence des éléments d'alliages sur la structure des aciers inoxydables.....	3
I.1.3.1. Action du chrome, système Fe-Cr.....	4
I.1.3.2. Action du carbone, système Fe-Cr-C.....	5
I.1.3.3. Action du nickel, système Fe-Cr-Ni.....	5
I.1.3.4. Les éléments d'addition.....	7
I.1.4. Les différentes classes d'aciers inoxydables.....	10
I.1.4.1. Les aciers inoxydables martensitiques.....	10
I.1.4.2. Les aciers inoxydables ferritiques.....	12
I.1.4.3. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)	13
I.1.4.4. Les aciers inoxydables austénitiques	15
I.1.5. Domaines d'utilisation des aciers inoxydables	15
I.2. LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES	17
I.2.1. Propriétés mécaniques.....	17
I.2.2. Propriétés physiques.....	18

CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

II.1. GENERALITES	19
II.2. CORROSION LOCALISEE	19
II.2.1. Corrosions par piqûres et crevasses en milieux chlorurés.....	19
II.2.2. La corrosion intergranulaire.....	19
II.2.3. Corrosion sous contrainte ; fatigue-corrosion.....	20
II.3. PASSIVITE	20
II.3.1. Généralités.....	20
II.3.2. Compositions des films d'oxyde de passivation.....	22
II.3.3. Rupture de la passivité	22
II.3.4. Théorie de la dépassivation et de la repassivation	23

II.4. CORROSION LOCALISEE PAR PIQÛRE	23
II.4.1. Généralités.....	23
II.4.2. Mécanismes de la corrosion par piqûres	24
II.4.2.1. Rupture de la passivité.....	24
II.4.2.2. Croissance des piqûres.....	27
II.4.2.3. Repassivation des piqûres.....	27
II.4.3. Morphologies des piqûres.....	28
II.5. CONCLUSION	28

CHAPITRE III : MATERIAU ET METHODES

III.1. CARACTERISATION	29
III.1.1. Identification du matériau	29
III.1.2. Composition chimique.....	29
III.2. PREPARATION	30
III.2. 1. Enrobage	30
III.2. 2. Polissage	30
III.2. 3. Attaque chimique	30
III.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	31
III.3.1. Essais d'immersion	31
III.3.2. Essais de polarisation.....	32
III.4. METHODES D'ANALYSE	34
III.4.1. Analyse électrochimique	34
III.4.1.1. Extrapolation des droites de Tafel	34
III.4.1.2. Résistance de polarisation.....	35
III.4.2. Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image	36

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

IV.1. PRESENTATION DES RESULTATS	37
IV.1.1. Essais d'immersion.....	37
IV.1.2. Essais potentiostatiques	49
IV.2. ANALYSE DES RESULTATS	53
IV.2.1. Potentiels d'abandon	53
IV.2.2. Analyse électrochimique	55
IV.2.2.1. Caractérisation électrochimique	56
IV.2.2.2. Effet de la concentration sur les potentiels de corrosion et de piqûration	56
IV.2.3. Analyse morphologique	57
IV.3. DISCUSSIONS	71
<i>Conclusion générale</i>	

Liste des figures

Figure I.1: Diagramme d'équilibre Fe-Cr [08].....	4
Figure I.2 : Projection sur le plan température/teneur en chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en carbone [10].....	5
Figure I.3: Coupe du diagramme Fe-Cr-Ni pour 65% de Fe [10].....	6
Figure. I.4: Coupe du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ [8].....	7
Figure .I.5: Influence du molybdène sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase gamma dans le système fer-carbone-molybdène [08].....	8
Figure. I.6: Influence du manganèse sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase gamma dans le système fer-carbone-manganèse [08].....	9
Figure II.1: Exemple de Corrosion Intergranulaire[13].....	19
Figure II.2: Exemple de corrosion sous contrainte [26].....	20
Figure II.3 : Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant avec le potentiel [28].....	21
Figure II.4: Propagation d'une piqûre en milieu chloruré [28].....	24
Figure II.5: Représentations schématiques des principaux mécanismes de la corrosion par piqûres [30].....	26
Figure II.6: Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres [28,31].....	28
Figure III.1 : microstructure de l'acier 316L observée au microscope optique.....	29
Figure III.2 : Les échantillons utilisés: a) un échantillon enrobé. b) deux échantillons (1 x 1 cm ²). c) trois échantillons (1 x 2 cm ²).....	31
Figure III.3: Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'immersion a) échantillon. b) béccher. c) agitateur. d) électrode de référence. e) millivoltmètre.....	32
Figure III.4: Dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques.....	33
Figure. III.5 : Mesure de i_{corr} par la méthode d'extrapolation de Tafel [31].....	35
Figure. III.6 : Mesure de la vitesse de corrosion par la résistance de polarisation[31] .	35
Figure. IV.1: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon avant essai.....	37
Figure. IV.2: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après un jour d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	38

Figure. IV.3: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trois jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	39
Figure. IV.4: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après sept jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	40
Figure. IV.5: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après quinze jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	41
Figure. IV.6: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trente jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	42
Figure. IV.7: Courbe d'abandon globale de l'acier dans un milieu à 0,5M FeCl ₂ agité et à 25°C.....	43
Figure. IV.8: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après un jour d'immersion dans une solution 1 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	44
Figure. IV.9: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trois jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	45
Figure. IV.10: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après sept jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	46
Figure. IV.11: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après quinze jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	47
Figure. IV.12: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trente jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	48
Figure. IV.13: Courbe d'abandon global de l'acier dans un milieu à 1M FeCl ₂ agité et à 25°C.....	49
Figure. IV.14: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon dans une solution 0.5 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	50
Figure. IV.15: Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 0,5M FeCl ₂ agité et à 25°C.....	51
Figure. IV.16: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon dans une solution 1 M FeCl ₂ à trois grossissements différents.....	52
Figure. IV.17: Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 1M FeCl ₂ agité et à 25°C.....	53
Figure. IV.18: Perturbations locales de l'évolution du potentiel à l'abandon du 316L en milieu agité à 1M FeCl ₂ à 25°C pendant 30jours.....	54
Figure. IV.19: Effet de la concentration sur le potentiel de dissolution du 316Là 25°C..	55
Figure. IV.20: Superposition des courbes de polarisation.....	56

Figure. IV.21 : Courbe de variation de la circularité en fonction du temps dans les deux milieux (0.5/1M).....	58
Figure. IV.22 : Courbe de variation du diamètre en fonction du temps dans les deux milieux (0.5et 1M).....	59
Figure. IV.23 : Courbe de variation de la densité en fonction du temps dans les deux milieux (0.5et 1M).....	60
Figure. IV.24 : Courbe de variation du nombre de piqûres en fonction du temps dans les deux milieux (0.5 et 1M).....	61
Figure. IV.25: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après un jour d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).....	62
Figure. IV.26: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après trois jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).....	63
Figure. IV.27: Mise en évidence de la forme plus allongée des piqûres après sept jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).....	64
Figure. IV.28: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après quinze jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).....	65
Figure. IV.29: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après trente jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).....	66
Figure. IV.30: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après un jour d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).....	67
Figure. IV.31: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après trois jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).....	68
Figure. IV.32: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après sept jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).....	69
Figure. IV.33: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après quinze jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).....	70
Figure. IV.34: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après trente jours d'immersion.....	71

Liste des tableaux

Tableau.I.1: Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes [3].....	3
Tableau.I.2 : Classification des aciers inoxydables martensitiques [14].....	11
Tableau.I.3 : Principales propriétés mécaniques des aciers martensitiques [14].....	11
Tableau.I.4 : Principales propriétés physiques des aciers martensitiques [14].....	12
Tableau.I.5 : Classification des aciers inoxydables ferritiques [14].....	13
Tableau.I.6 : Principales propriétés mécaniques des aciers ferritiques [17].....	13
Tableau.I.7 : Principales propriétés physiques des aciers ferritiques [17].....	13
Tableau.I.8 : Principales propriétés mécaniques des aciers austéno-ferritiques [17].....	14
Tableau.I.9: Principales propriétés physiques des aciers austéno-ferritiques [17].....	14
Tableau.I.10: Composition chimique des aciers inoxydables austéno-ferritiques [09].....	15
Tableau.I.11: Quelques domaines d'utilisation des aciers inoxydables.[13].....	16
Tableau.I.12 : Principales propriétés mécaniques des aciers austénitiques [17].....	17
Tableau.I.13: Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L [21].....	18
Tableau.I.14 : Principales propriétés physiques des aciers austénitiques [17].....	18
Tableau.I.15: Principales propriétés physiques des aciers inoxydables 316 et 316L [21].	18
Tableau.III.1 : La composition chimique de l'acier AISI 316L (Z3 CND 17-12-02).....	29
Tableau.IV.1: Résultats des essais électrochimiques.....	56
Tableau.IV.2 : la circularité moyenne en fonction de temps et de la concentration.....	57
Tableau.IV.3 : le diamètre moyen en fonction du temps et de la concentration.....	57
Tableau.IV.4 : la densité moyenne en fonction du temps et de la concentration.....	57
Tableau.IV.5 : le nombre de piqûre moyen en fonction du temps et de la concentration.....	57
Tableau.A.1 : Rôle des opérateurs utilisés dans le programme d'analyse et de traitement d'image.	
Tableau.A.2 : Calculs effectués	

Introduction générale

Introduction générale

Les aciers inoxydables sont largement utilisés en raison de leurs propriétés de sécurité et de durabilité dans différents domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, chimie, transports, médecine et chirurgie, etc. Comme les autres aciers, ce sont des alliages de fer et de carbone auxquels on ajoute du chrome et d'autres éléments (Ni, Mo, Mn, Ti, Si,.....). Par rapport à leurs possibles substituts, ces aciers restent difficilement remplaçables au regard de leurs caractéristiques mécaniques élevées, résistance aux efforts, dureté et résistance aux chocs avec une très bonne tenue en milieux corrosif.

Le caractère d'inoxidabilité de ces aciers est dû à la présence d'une couche d'oxyde de métal qui les protège contre la corrosion. Mais comme nous le verrons plus loin, en présence de certains paramètres, cette couche ne met pas pour autant les aciers inoxydables à l'abri du danger. Une corrosion par piqûres peut se manifester dans certaines conditions de travail (présence des ions chlorures). La morphologie des piqûres évolue en fonction de la concentration en ions Cl et du temps d'immersion.

Dans notre étude, on analysera les images issues des essais d'immersion dans un milieu contenant des chlorures (FeCl_2) à deux concentrations (0.5 et 1M). Un enregistrement préalable de potentiel d'abandon est nécessaire pour expliquer et donner des interprétations aux phénomènes de corrosion et de l'évolution de la morphologie des piqûres.

Pour mieux comprendre ces phénomènes, on fera des essais potentiostatiques dans les deux milieux. Ces essais nous donneront quelques informations sur le domaine de passivation et la vitesse de corrosion.

Les analyses d'images se feront à l'aide du logiciel Aphelion3.0, et le procédé utilisé sera présenté dans une annexe à la fin de ce document.

La présente étude se fera en deux parties principales:

- Partie bibliographique : qui détaille, en deux chapitres, les différentes propriétés de notre acier ainsi que son mode de corrosion par piqûre.
- Partie expérimentale : qui, en deux chapitres également, montre les différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude, les résultats obtenus ainsi que leurs évaluations statistiques.

Chapitre I

LES ACIERS INOXYDABLES

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

I.1. GENERALITES

I.1.1. Définitions

Selon la norme NF EN 10020 (qui en juin 1989 a remplacé la norme NF A 02-025), «on appelle acier un matériau dont le fer est l'élément prédominant , sa teneur en carbone est généralement inférieure à 2 % et il contient d'autres éléments , un nombre limité d'aciers au chrome peut avoir une teneur en carbone supérieure à 2 % , mais cette valeur de 2 % est la teneur limite courante qui sépare l'acier de la fonte » , il est inoxydable lorsqu'il contient au maximum 1,2% de carbone et au moins 10,5% de chrome, et qui peut contenir des éléments d'additions qui vont apporter des caractéristiques différentes, et une grande variété de propriétés.

Les aciers inoxydables sont donc des alliages à base de fer, ayant la propriété de résister à plusieurs types de corrosions tout en gardent des caractéristiques structurales et mécaniques Elevés d'où leurs utilités et leurs importances dans les domaines de l'industrie [1, 2].

Le chrome présent dans l'acier inoxydable réagi avec l'oxygène de l'air en produisant sur la surface de l'acier un film d'oxyde ultrafin et inerte, riche en chrome. C'est ce film qui confère à l'acier inoxydable sa résistance à la corrosion.

Ce film passif diffère d'autres revêtements tels que la peinture ou la galvanisation d'une façon importante: s'il est endommagé par abrasion ou autre moyen mécanique, il se reforme spontanément et continue à protéger l'acier.

I.1.2. Composition et structure des aciers inoxydables

Le fer pur existe sous deux variétés cristallographiques dont la nature et le domaine d'existence est résumé ci -après :

- A température ambiante, la structure est cubique centré, le fer se trouve sous sa forme ferritique α , il est alors magnétique.
- A 910°C, il subit une première transformation allotropique, et jusqu'à 1400°C, il se trouve sous sa forme austénitique γ , de structure à faces centrées, amagnétique.
- Au-delà de 1400°C, il retrouve une structure identique à celle de l'ambiante, c'est la ferrite δ , magnétique.

On voit donc qu'une élévation de température provoque des modifications structurales.

Avec l'aide des éléments d'addition judicieusement choisis, il sera possible d'intervenir sur les températures d'existence de ces structures. On pourra ainsi fabriquer une structure en relation avec les propriétés souhaitées (Tableau.I.1).

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

Tableau. I.1: Variétés allotropiques du fer et structures correspondantes [3].

Fer α (ferrite)	Fer γ (austénite)	Fer δ (ferrite)
($q < 910^\circ\text{C}$)	($910^\circ\text{C} < q < 1400^\circ\text{C}$)	($q > 1400^\circ\text{C}$)
Structure	Structure	Structure
Cubique centrée	Cubique à faces centrées	Cubique centrée

Les éléments d'alliage se répartissent en deux catégories, ceux qui favorisent le maintien du fer α (éléments alphagènes) et ceux qui favorisent le maintien du fer γ (éléments gammagènes)[4]. Les aciers inoxydables généralement sont des alliages à base de fer. Généralement les éléments d'alliage se divisent en deux catégories:

- Élément α gènes favorisent le maintien du fer α .
- Élément γ gènes stabilisent le fer γ .

Élément α Gènes	Élément γ Gènes
Cr, Si, Mo, Al, Ti	Ni, C, N

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer ou plus exactement à base d'acier (alliage : fer-carbone) qui doivent contenir au moins 10,5 % de chrome (selon la norme européenne EN 10088-1) et souvent d'autres éléments d'addition tels que le nickel (ou son substitut le manganèse) et dans une moindre mesure le molybdène [3].

I.1.3. L'influence des éléments d'alliages sur la structure des aciers inoxydables

Le chrome constitue jusqu'à nos jours le métal d'addition le plus important. Pour les aciers inoxydables au-delà de 12% il confère à l'acier une bonne résistance à la corrosion. Il existe d'autres éléments d'alliage ayant une certaine importance, cette importance prend deux formes différentes [5].

- Type de modification qu'il apporte au domaine de stabilité de l'austénite.

Certains éléments comme le nickel et le manganèse élargissent le domaine d'existence de l'austénite et abaissent les températures de transformation avec des teneurs

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

en nickel ou en Mn suffisamment élevées. Ces aciers représentent même à la température ambiante une structure austénitique (addition plus de 20%Ni et 10%Mn).

-D'autres éléments par contre dits alphas rétrécissent le domaine d'existence de l'austénite et élèvent les températures de transformation, tel que les éléments (Cr, Mo, Ti, Cu, V, Nb, Si)[6].

I.1.3.1. Action du chrome, système Fe-Cr

Le chrome, cristallisant dans le système cubique centré et de caractère carburigène, constitue l'élément d'alliage essentiel des aciers inoxydables. Il génère la passivation de l'acier, par la formation d'un film passif que l'on trouve sous forme d'oxyde complexe de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et d'hydroxyde $Cr(OH)_3 \cdot nH_2O$ dans le film passif [7]. De plus, le chrome, élément alphas favorise le domaine ferritique et élargit son domaine d'existence.

Le diagramme d'équilibre Fe-Cr (figure I.1) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé << boucle γ >>, cette situation est due à la structure cristallographique du chrome.

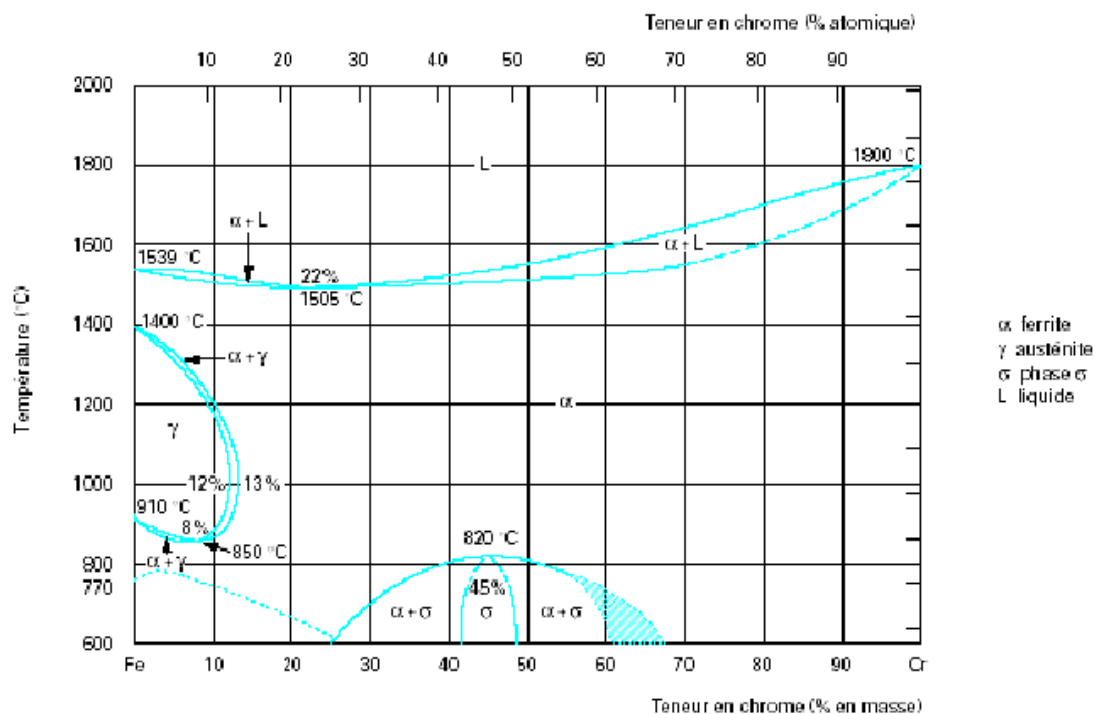


Figure I.1: Diagramme d'équilibre Fe-Cr [08].

On peut délimiter deux régions de teneurs en chrome [09]:

- Pourcentage de $Cr < 13\%$: ces alliages ont la possibilité d'être austénisés totalement ou partiellement et peuvent donc subir la transformation $\alpha \leftrightarrow \gamma$ par chauffage ou par refroidissement.
- Pourcentage de $Cr > 13\%$: ces alliages sont ferritiques à toutes températures et ne peuvent pas donc subir du trempé martensitique. Cependant, pour des teneurs suffisantes en

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

chrome, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermétallique, dure et fragile, dite phase sigma (σ).

Cette phase sigma (σ) a peut apparaitre autour de la composition 50/50 (entre 45 et 55%), et elle peut précipiter aux joints de grains ferritiques α en rendant fragile l'alliage dans le cas de fortes teneurs en chrome ou pour des traitements de revenu prolongés[10].

I.1.3.2. Action du carbone, système Fe-Cr-C

Le carbone possède une action gammagène puissante, il élargit fortement le domaine austénitique. En outre, il peut donner lieu à la précipitation de carbures qui, bien qu'ils aient un pouvoir durcissant peuvent conduire néanmoins à des problèmes de tenue à la corrosion. Pour ces raisons, la teneur en carbone est dans la plupart des cas maintenue très basse [09,11].

Le fait d'ajouter du carbone à un alliage binaire Fe-Cr élargit en température et en concentration le domaine de l'existence de la phase austénitique γ . Cela est illustré dans la figure I.2

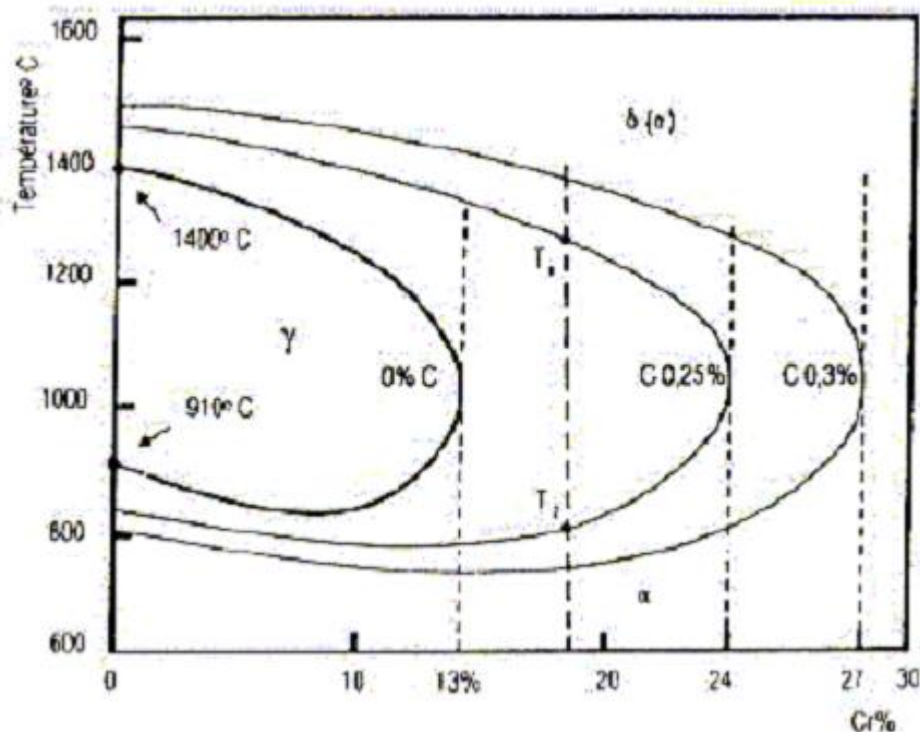


Figure I.2 : Projection sur le plan température/teneur en chrome des coupes du diagramme Fe-Cr-C pour des teneurs croissantes en carbone [10].

I.1.3.3. Action du nickel, système Fe-Cr-Ni

Le nickel, de structure cubique à faces centrées favorise l'extension du domaine Austénitique. Il est avec le chrome un des plus importants éléments d'alliage des aciers inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques.

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

Le nickel améliore la résistance à la corrosion et renforce en particulier la résistance à la corrosion sous tension [11]. Par ailleurs, il augmente la capacité de trempe des aciers en abaissant la vitesse critique de refroidissement [09]. Comme le carbone, le nickel élargit en température et en concentration le domaine austénitique des alliages Fe-Cr. Mais il est remarquable qu'il faut une teneur beaucoup plus importante en nickel pour élargir la boucle γ qu'il en faut avec l'addition du carbone. Ceci démontre que le carbone a un pouvoir gammagène beaucoup plus prononcé que celui du nickel [10].

La figure I.3 présente le diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni.

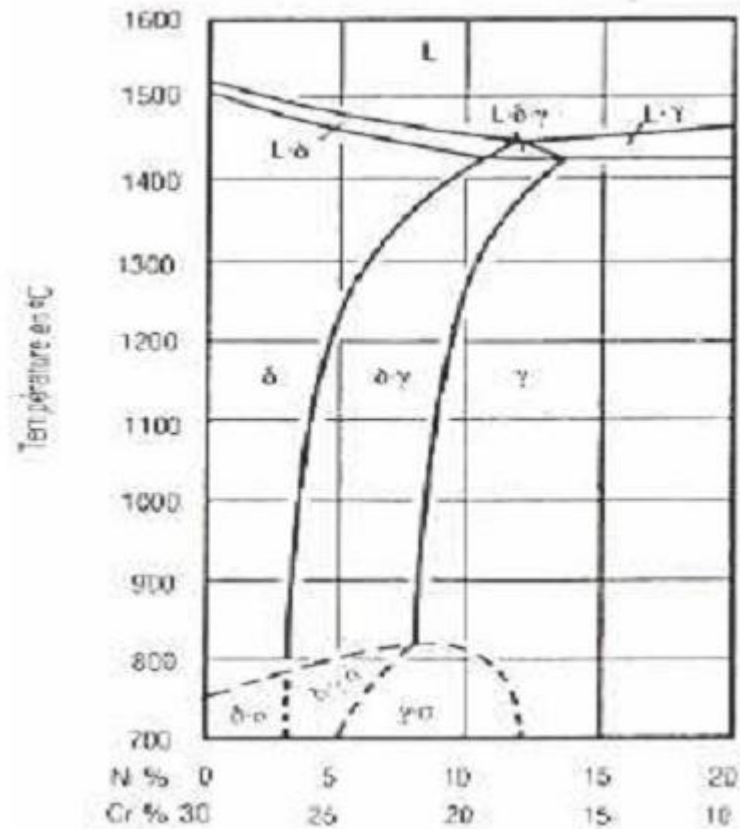


Figure I.3: Coupe du diagramme Fe-Cr-Ni pour 65% de Fe [10].

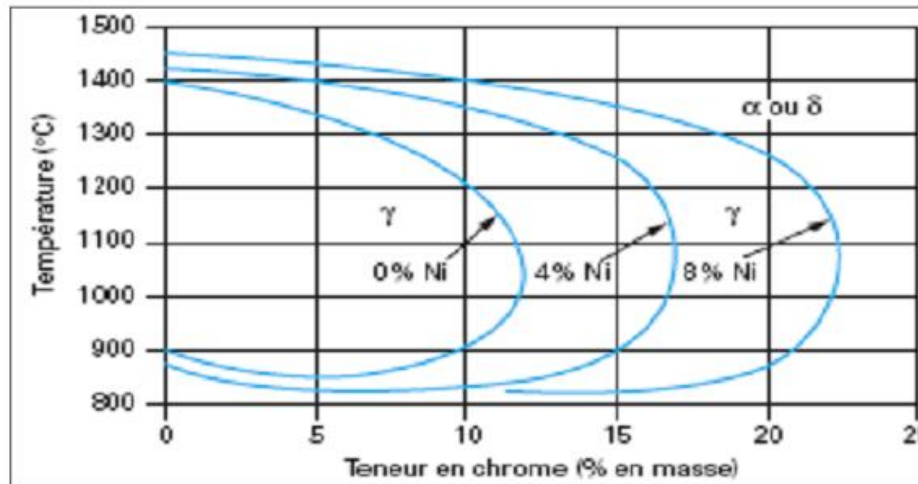


Figure. I.4: Coupe du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel. Influence du nickel sur l'extension de la boucle γ [8].

I.1.3.4. Les éléments d'addition

Les éléments d'alliages dans les aciers inoxydables sont nombreux, dans ce qui suit nous montrons les principaux éléments ainsi que leurs effets sur la structure et les propriétés des aciers inoxydables [2, 5].

Molybdène(Mo)

- * Élément formateur du fer α .
- * Améliore la résistance à la corrosion en milieu réducteur.
- * En présence d'ions halogènes, il améliore en particulier la résistance à la corrosion par piqûres.
- * Améliore la résistance mécanique à chaud.
- * Améliore aussi la résistance du film passif.

La figure I.5 présente l'influence du molybdène

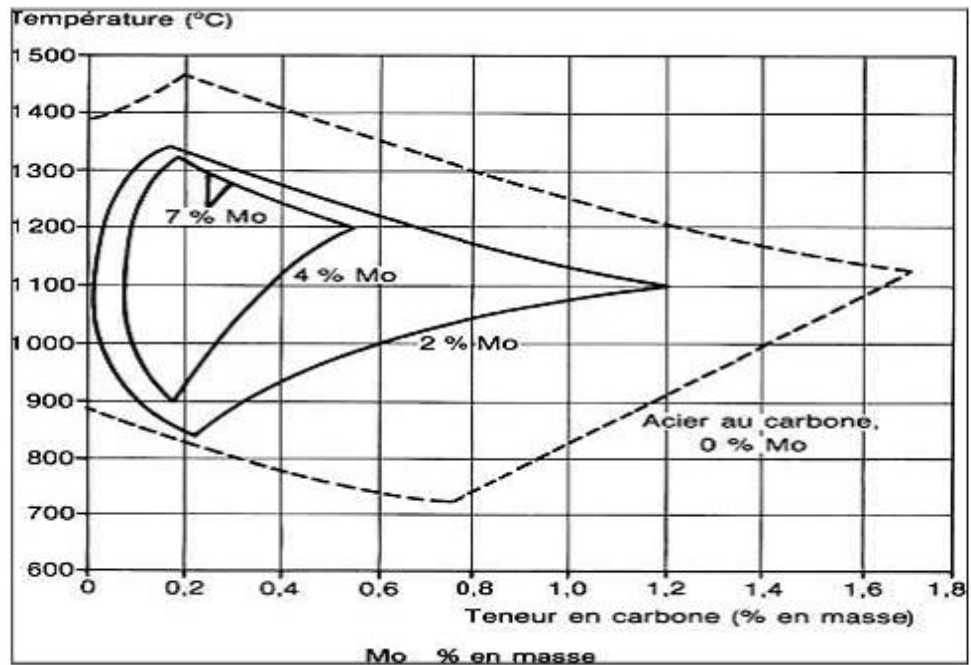


Figure .I.5: Influence du molybdène sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase gamma dans le système fer-carbone-molybdène [08].

Manganèse (Mg)

- * Stabilisateur du fer, et il rend plus difficile la transformation de l'austénite en martensite alpha dans les aciers Cr Ni et lors de sa sollicitation mécanique aux basses températures.
- * Renforce la résistance à la fissuration à chaud.
- * Son effet carburigène est supérieur à celui du Cr.
- * Améliore les propriétés mécaniques de l'acier et durcit la ferrite.

La figure I.6 présente l'influence du manganèse

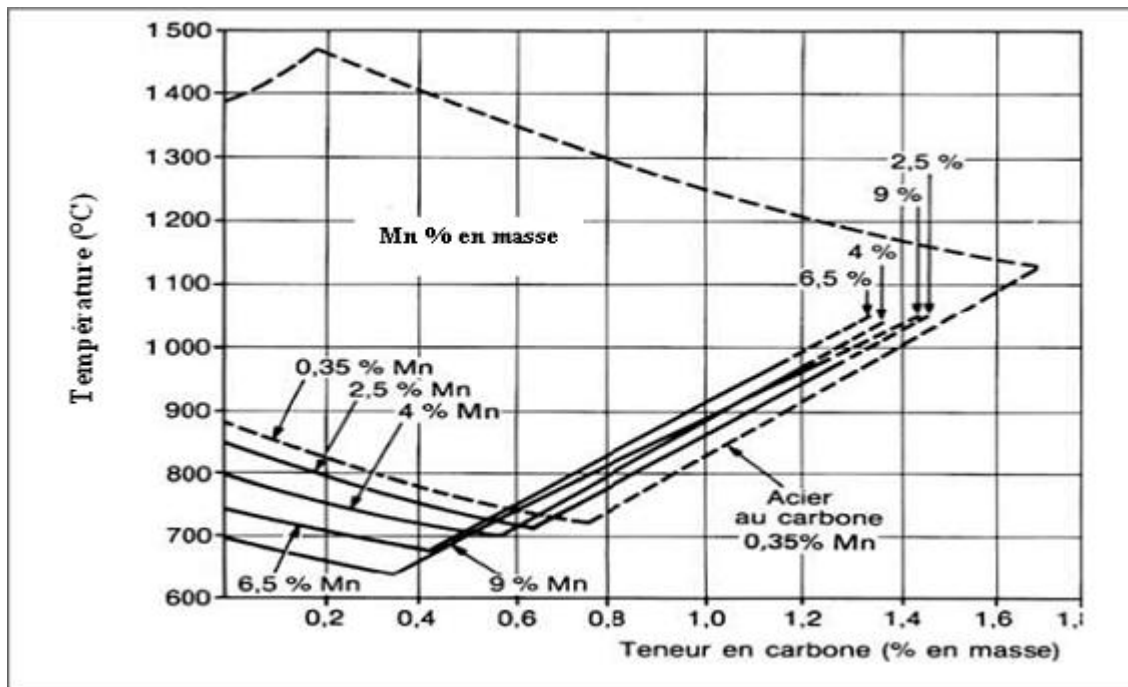


Figure. I.6: Influence du manganèse sur l'étendue du domaine de stabilité de la phase gamma dans le système fer-carbone-manganèse [08].

Silicium(Si)

- * Est un formateur de domaine alpha.
- * Il améliore la résistance à l'oxydation à chaud.
- * Il augmente la résistance à la corrosion (à teneur élevée).

Titane(Ti)

- * Est un formateur de ferrite.
- * Il forme des carbures et nitrures dans l'acier ferritique et austénitique dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion inter granulaire.

Niobium(Nb)

- * Formateur de ferrite il se combine également avec le carbone dans l'acier, Chrome – Nickel et s'oppose à la corrosion inter granulaire.

Azote:(N)

- * Stabilisateur d'austénite.
- * Il agit comme le carbone.
- * La teneur de l'azote augmente dans les aciers au (Cr) et (Cr-Ni) avec l'accroissement de la teneur en(Cr).
- * Il accroît la stabilité de l'austénite dans les aciers austénitiques [08, 11].

Aluminium: (Al)

- * Utilisé dans les alliages réfractaires, il se comporte comme le silicium.
- * En présence du nickel, il peut former des composés dont la précipitation provoque des durcissements structuraux [09].

Vanadium :

- * Il intervient qu'en faible quantité dans les aciers martensitiques au chrome par formation de carbures pour rendre les aciers insensibles à la surchauffe.
- * De plus, il élève la résistance mécanique à chaud [11].

Cuivre:(Cu)

- * Il améliore la résistance à la corrosion en milieu acide grâce à la formation, à la surface de la couche passive, d'un film métallique obtenu à partir des cations Cu^+ et Cu^{2+} passés en solution [7].

I.1.4. Les différentes classes d'aciers inoxydables

Les aciers inoxydables, comme les autres aciers sont susceptibles de se présenter dans différents états structuraux engendrés par les transformations allotropiques du fer, mais la présence du nickel et surtout du chrome ($\% > 13 \%$), jouent un rôle très différent sur la structure cristallographique des alliages. Ceux-ci permettent de classés les aciers inoxydables en 4 groupes : martensitiques, ferritiques, austénitiques, austéno-ferritiques (duplex) [12].

I.1.4.1. Les aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques contiennent une teneur en chrome de 12 % à 18%. Leur teneur en carbone est comprise entre 0,05 % et 1,2 % ce qui permet d'effectuer des traitements thermiques mettant en jeu la diffusion du carbone. Ils possèdent une résistance mécanique et une dureté élevées, mais leur résistance à la corrosion est la moins bonne des aciers inox du fait de leur faible teneur en chrome et de leur teneur élevée en carbone. Du molybdène peut être ajouté à ces aciers pour améliorer la trempabilité et la résistance à la corrosion localisée, en particulier en milieux chlorurés. L'ajout de nickel permet d'augmenter la ténacité et les caractéristiques mécaniques par effet de durcissement.

Les aciers martensitiques sont utilisés pour la fabrication d'arbres de pompes, de couteaux, d'instruments chirurgicaux et plus généralement pour les pièces mécaniques travaillant en milieu agressif [13]. Deux conditions sont nécessaires à l'obtention d'un acier inoxydable martensitique :

- présence d'une teneur en chrome supérieur à 11% pour assurer l'in oxydabilité.
- présence d'un domaine de température où l'acier prend la structure austénitique.

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

Le traitement thermique des aciers martensitiques consiste en une trempe dont la température située entre 980 et 1100°C dépend de la teneur en carbone, en un refroidissement à l'huile ou à l'air et en un revenu final au-dessus de 600°C.

Le but de la trempe est de donner à l'acier inoxydable une structure martensitique et une dureté élevée [12]. Les paramètres principaux influant sur la structure et la dureté obtenues sont la composition, la température et le temps d'austénitisation ainsi que la vitesse de refroidissement.

Suivant la composition chimique les aciers inoxydables martensitiques sont divisés en quatre groupes :

Tableau I.2 : classification des aciers inoxydables martensitiques [14].

Groupe	Composition chimique (% en masse)			
	Carbone	Chrome	Nickel	Molybdène
1	≤ 0.15	11.5 à 13.5	≤ 1.0	≤ 0.60
2	0.15 à 0.50	12.0 à 14.5	≤ 1.0	≤ 0.8
3	0.6 à 1.20	14.0 à 18.0	≤ 1.0	≤ 0.80
4	≤ 0.22	12.0 à 18.0	1.5 à 6.0	≤ 1.5

a) Propriétés mécaniques :

Tableau I.3 : principales propriétés mécaniques des aciers martensitiques [14].

Nuance	A l'état	Limite d'élasticité (MPa)	Charge à la rupture (MPa)	Ductilité (%)
Aciers inoxydables martensitiques	Recuit	$R_{p0.2} > 280$	$450 < R_m < 800$	$A(\%) > 12$
	Trempé	$R_{p0.2} > 850$	$950 < R_m < 2000$	$A(\%) > 5$

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

b) Propriétés physiques :

Tableau I.4 : principales propriétés physiques des aciers martensitiques [14].

Masse volumique (Kg / dm ³)	Module d'Young (N / mm ²)	Coefficient de Dilatation linéaire entre 20 et 200°C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (j . Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20°C (μ.Ω.m)
7.7	215000	10.5	460	0.55

I.1.4.2. Les aciers inoxydables ferritiques

Les aciers ferritiques contiennent 12 à 20 % de chrome et les superferritiques, plus de 20% de chrome, d'où leur résistance à la corrosion élevée. Ils possèdent des propriétés mécaniques intéressantes et notamment une limite d'élasticité assez élevée [15]. Ces aciers ont une structure identique à celle du fer α (cubique centré) et en principe ils la conservent à toute température, en particulier à l'ambiante, c'est-à-dire qu'ils ne subissent pas la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. Comme éléments d'alliage complémentaires, on préfère additionner ceux qui stabilisent la ferrite comme par exemple le molybdène pour améliorer la résistance à la corrosion. [16].

Leurs éléments d'alliages sont le molybdène qui améliore la résistance à la corrosion localisée et le chrome ont une excellente résistance à l'oxydation et au fluage à haute température et sont dits réfractaires. La nuance ferritique la plus connue est le 430 (ASTM), qui contient à peu près 17 % de chrome. On l'utilise surtout pour des applications domestiques peu coûteuses et pour des revêtements [13]. De plus, ces aciers sont magnétiques et peuvent être durcis modérément par écrouissage mais non par traitement thermique. On les utilise sous forme d'enjoliveurs sur les automobiles et comme matériau de construction pour les usines d'acide nitrique synthétique [16].

Selon leur teneur en chrome les aciers inoxydables ferritiques sont divisés en trois groupes (Tableau I.5)

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

Tableau I.5 : classification des aciers inoxydables ferritiques [14].

Groupe	Teneur en chrome (% en masse)	Teneur en carbone (% en masse)	Autre éléments (dont stabilisants)
1	10.5 à 13	≤ 0.080	Stabilisant : Ti
2	16 à 18	≤ 0.080	Stabilisants : Ti, Nb, Zr, V Résistance à la corrosion : Mo
3	> 20	≤ 0.020	Stabilisants : Ti, Nb Résistance à la corrosion : Mo

a) Propriétés mécaniques :

Tableau I.6 : principales propriétés mécaniques des aciers ferritiques [17].

Structure	Limite d'élasticité $R_{p0.2}$ (N / mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N / mm ²)	Allongement à rupture A (%)
Ferritiques	370	500	26

b) Propriétés physiques :

Tableau I.7 : principales propriétés physiques des aciers ferritiques [17].

Masse volumique (Kg / dm ³)	Module d'Young (N / mm ²)	Coefficient de Dilatation linéaire entre 20 et 200°C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (j. Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20°C ($\mu\Omega.m$)
7.7	220 000	10	460	0.6

I.1.4.3. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)

Apparus en 1933, les aciers inoxydables austéno-ferritiques n'ont pas cessé d'évoluer depuis. Ils ont été découverts par J. Hochmann lors d'essais de corrosion inter granulaire [10,15]. L'élaboration de ces aciers comprend une phase de fusion dans un four

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

électrique suivie d'une opération d'affinage de type ASV (Procédé d'affinage sous vide) ou AOD (Argon-Oxygen- Decarburization).

Ces aciers ont une structure mixte. Ils sont dérivés des aciers austénitiques par diminution de la teneur en nickel et augmentation de la teneur en chrome. Ils contiennent de 22 % à 27 % de chrome et de 4 % à 8 % de nickel. Ces aciers peuvent également contenir du molybdène, du cuivre et de l'azote comme éléments d'addition, pour améliorer les propriétés de tenue à la corrosion généralisée et localisée. Ils sont un compromis entre les austénitiques et les ferritiques : leur limite d'élasticité est très supérieure à celle des austénitiques et ils n'ont pas la fragilité des ferritiques. [13].

Présentant une structure biphasée constituée d'austénite (paramètre de maille de 3.58 à 3.62 Å) et de ferrite (paramètre de maille de 2.86 à 2.88 Å). La présence de la ferrite permet d'augmenter la résistance à la traction, la soudabilité et la résistance à la corrosion sous contrainte du matériau. Dans le cas des matériaux moulés ou laminés à haute température, la ferrite réduit également les risques de fissuration à chaud [15].

Les aciers austéno-ferritiques ont connu un essor important ces dernières années. Ils peuvent être utilisés pour la construction d'appareils chimiques, dans l'industrie pétrolière lors du transport de pétrole brut et des gaz naturels, ainsi que dans la construction de plates formes de forage. Leur coût reste toutefois élevé [13].

a) Propriétés mécaniques :

Tableau I.8 : principales propriétés mécaniques des aciers austéno-ferritiques [17].

Structure	Limite d'élasticité $R_{p0.2}$ (N / mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N / mm ²)	Allongement à rupture A (%)
Austéno-ferritique	620	840	30

b) Propriétés physiques :

Tableau I.9: principales propriétés physiques des aciers austéno-ferritiques [17].

Masse volumique (Kg / dm ³)	Module d'Young (N / mm ²)	Coefficient de Dilatation linéaire entre 20 et 200°C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (j . Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20°C (μ.Ω.m)
7.8	220 000	13,0	500	0.8

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

c) Composition chimique :

Ils ont une composition chimique en chrome, nickel et molybdène équilibrée afin de conserver une structure mixte constituée d'austénite et de ferrite. De nombreuses variantes de composition chimique des austéno-ferritiques ont été mises en œuvre ce qui permet d'adapter leur utilisation vers des applications très particulières [18]. Les nuances des aciers duplex ont la composition suivante:

Tableau I.10: Composition chimique des aciers inoxydables austéno-ferritiques [09].

Elément	Cr	Ni	Mo	Cu	N	C
% massique	19-26	4-8	1.5-4	< 2	< 0.3	≤ 0.03

I.1.4.4. Les aciers inoxydables austénitiques

Ce sont des alliages fer-chrome-nickel (molybdène) de structure cristallographique de type cubique à faces centrées (CFC). Ils sont amagnétiques et présentent, après hypertrempe, à la température ambiante une structure austénitique métastable. Ils contiennent au moins 16% de chrome et 6% de nickel (la nuance de base AISI 304 est parfois désignée par 18-8). Des éléments d'addition peuvent être ajoutés tels que le molybdène, titane ou cuivre afin de modifier ou d'améliorer leurs propriétés, les rendant adéquats à plusieurs applications critiques à des températures élevées en plus de la résistance à la corrosion [19].

I.1.5. Domaines d'utilisation des aciers inoxydables

L'application des aciers inoxydables est presque dans tous les domaines grâce aux propriétés mécaniques et physiques qui restent meilleures par rapport aux autres aciers, on les trouve dans les milieux agressifs tel que les milieux acide et marins, la construction aéronautique et navale, le domaine pétrolier, le bâtiment, la santé [20].

Cependant, deux importants domaines d'utilisation des aciers inoxydables se distinguent : l'alimentaire, et le médical. En effet, ces aciers n'altèrent pas les propriétés organoleptiques des aliments et sont faciles à nettoyer, à désinfecter et à stériliser. L'acier austénitique 316L est spécialement utilisé en chirurgie endovasculaire : mis à part le Nitinol (alliage composé de 50% de nickel et de 50% de titane), il constitue le principal alliage métallique offrant aux stents (dispositif métallique permanent servant à rétablir le passage du flux sanguin dans une artère) le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et structurales. La bonne maîtrise du savoir faire industriel concernant la fabrication de cet acier, rend son coût plus faible et donc son utilisation plus courante (environ 70% des stents implantés sont acier 316L) [21,14].

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

Tableau.I.11:Quelques domaines d'utilisation des aciers inoxydables.[13]

Applications	Nuance d'aciers inoxydables
Industrie chimique	Aciers austénitiques et duplex.
Industrie alimentaire	Aciers austénitiques et martensitiques pour les outils coupants.
Bâtiment	Aciers ferritiques (intérieur) et austénitiques (extérieur).
Production d'énergie	Aciers ferritiques (production de vapeur, pompes), martensitiques (armatures, ressorts, éléments de turbine), austénitiques (cuves, gainages, tubes) et duplex (tubes de condenseurs).
Protection de l'environnement	Aciers austénitiques (cheminées industrielles et rejets toxiques).
Industrie du transport	Aciers ferritiques (pièces intérieures, tubulures d'échappement...), austénitiques (conteneurs) et martensitiques (structure de transport à bande).
Biomédical	Aciers austénitiques.

En Algérie, l'acier inoxydable promet une large utilisation, en raison de ses propriétés de sécurité et de durabilité dans la gestion de l'eau potable. Le partenariat économique réalisé entre un promoteur national, l'entreprise MEAH (Matériels et Equipements Agricoles et Hydrauliques) et un producteur canadien d'équipements de forages hydrauliques, K.Readell dont les jalons furent posés en 2003, prévoyait la production par l'opérateur étranger de tout un éventail d'équipement en acier inoxydable, spécialement conçus et usinés pour être introduits dans le secteur de l'hydraulique en Algérie et leur installation et distribution dans le pays par le promoteur national.

L'acier inoxydable aura prouvé sa parfaite adaptation aux caractéristiques du sous-sol de cinq wilayas échantillons, à savoir Béjaïa, Jijel, Chlef, Relizane et Ouargla. Outre leurs qualités de résistance à la corrosion, les équipements en acier inoxydable testés notamment dans des activités de forage ont répondu aux exigences les plus diverses en terme de résistance mécanique aux températures et aux pressions les plus extrêmes. Depuis le début de l'année 2006, l'acier inoxydable est distribué dans 28 wilayas. L'introduction de l'acier inoxydable dans l'équipement des ouvrages hydrauliques est une option d'avenir pour palier réellement et définitivement les contraintes fonctionnelles et les préjudices économiques générés par l'usage traditionnel de la tôle noire. L'acier inoxydable semble être une solution économique qui fait son chemin en Algérie [22].

I.2. LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIKUES

C'est la famille la plus importante des aciers inoxydables. Ils contiennent comme principaux éléments d'alliage du chrome (de 16 % à 35 %) et du nickel (de 7 % à 26 %). La teneur en carbone est inférieure à 0,12 %. Ces aciers sont ductiles, résistants aux chocs et amagnétiques. La présence de nickel améliore la résistance à la corrosion générale et l'usinabilité. A partir de 20 % de nickel, on obtient une augmentation de la résistance à la corrosion sous tension. Leur résistance à la corrosion est excellente même à haute température. [13].

Les aciers inoxydables austénitiques possèdent une grande stabilité structurale (structure CFC) qui rend possible leur utilisation dans un large domaine de température. Ils ne sont pas durcis par la trempe mais par écrouissage [11]. De plus, leur résistance aux différents modes de corrosion est meilleure que celle des aciers des trois classes précédentes. Cette résistance est améliorée par la présence de teneur croissante en molybdène [23].

Les aciers austénitiques offrent une très basse limite d'élasticité et une grande sécurité quant à la rupture sous contrainte. Les valeurs typiques d'allongements à la rupture se situent entre 40 et 50% et sont ainsi pratiquement le double de celles des aciers ferritiques, martensitiques et austéno-ferritiques [11]. Leurs résiliences sont excellentes. Elles ne présentent jamais de caractère de rupture fragile. Le fluage est à prendre en compte à partir de 450°C à 500°C selon les nuances [24].

Ces aciers sont utilisés dans les industries chimiques, alimentaires, pharmaceutiques, automobiles et papetières. La nuance la plus connue est le 18/8 (ou 304) utilisé dans la plupart des applications alimentaires. Pour des applications plus nobles, on a généralement recours au 316L dopé à l'azote [13].

La grande stabilité structurale des aciers inoxydables austénitiques dans un large domaine de température permet de les utiliser à la fois à basse température pour le stockage de gaz liquides et à haute température dans les échangeurs de chaleurs [25].

I.2.1. Propriétés mécaniques

Tableau I.12 : principales propriétés mécaniques des aciers austénitiques [17].

Structure	Limite d'élasticité $R_{p0.2}$ (N / mm ²)	Résistance à la rupture R_m (N / mm ²)	Allongement à rupture A (%)
Austénitique	270	620	56

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

Tableau I.13: Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L [21].

Propriétés	Valeurs
Module d'Young	190-200 GPa
Coefficient de Poisson	0,3
Limite élastique	217 MPa
Résistance à la traction	520 - 645 MPa
Allongement à la rupture	40 - 68 %
Coefficient de dilatation thermique moyen de 20 à 1000°C	16,5 – 19,5.10 ⁻⁶ /°C
Dureté	95 HRB ou 136 HV

I.2.2. Propriétés physiques

Tableau I.14 : principales propriétés physiques des aciers austénitiques [17].

Masse volumique (Kg / dm ³)	Module d'Young (N / mm ²)	Coefficient de Dilatation linéaire entre 20 et 200°C (en 10 ⁻⁶ K ⁻¹)	Capacité thermique massique (j. Kg ⁻¹ .K ⁻¹)	Résistivité électrique à 20°C (μ.Ω.m)
7.9	220 000	16,0	500	0.73

Tableau I.15: Principales propriétés physiques des aciers inoxydables 316 et 316L [21].

Propriétés	Valeurs
Densité	7,9
Résistivité électrique	74 μΩ.cm
Conductibilité thermique	14,6 W.m ⁻¹ .K ⁻¹

Chapitre II

***CORROSION DES ACIERS
INOXYDABLES***

CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

II.1. GENERALITES

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable provient de l'oxydation naturelle de la surface de l'alliage. Bien qu'extrêmement mince, la pellicule protectrice qui se forme à la surface adhère fortement et est chimiquement stable dans un environnement qui lui procure suffisamment d'oxygène. La clé de la durabilité de l'acier inox tient au fait que lorsqu'elle est endommagée, cette pellicule se répare d'elle-même à condition d'être en contact avec l'oxygène. Contrairement à d'autres types d'aciers qui souffrent de corrosion sur de grandes surfaces (corrosion généralisée), L'acier inox, par son état de passivité, est naturellement résistant. Cependant, cela ne fait pas de cet acier un matériau "indestructible".

II.2. CORROSION LOCALISEE

II.2.1. Corrosions par piqûres et crevasses en milieux chlorurés

Les propriétés de résistance à la corrosion par piqûres et crevasses ne dépendent pas de la structure mais de la teneur en éléments d'alliage favorisant cette résistance: chrome, molybdène et azote en ce qui concerne la résistance à l'amorçage de la piqûre et chrome, molybdène, nickel et cuivre en ce qui concerne la résistance à la propagation de ces corrosions localisées. Il faut par ailleurs, tenir compte d'éléments mineurs dont l'influence peut être très importante tels que le soufre, néfaste, ou le titane, favorable et des inclusions non métalliques dont l'effet est déterminant au stade de l'amorçage de la piqûre [26].

II.2.2. La corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion est associé à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui conduit à un appauvrissement en chrome des zones alentours et les rend plus sensibles à la corrosion. La précipitation du carbure de chrome est favorisée par un refroidissement lent entre 900 et 500 °C au cours de la fabrication des pièces ou lors des traitements thermiques [13].

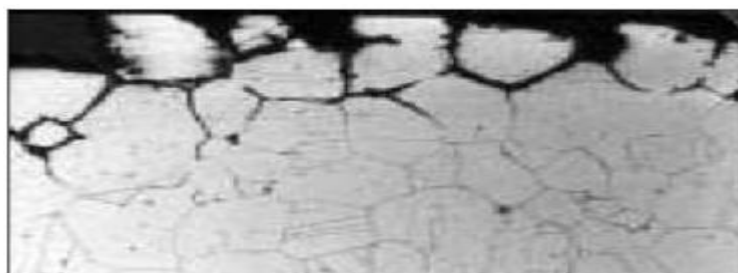


Figure II.1: Exemple de Corrosion Intergranulaire[13].

II.2.3. Corrosion sous contrainte ; fatigue-corrosion

En ce qui concerne la résistance à la corrosion sous contrainte et à la fatigue corrosion, les résultats obtenus dans différents milieux sont remarquables, ce sont essentiellement, les milieux chlorurés, les milieux caustiques et, également, les milieux humides contenant des chlorures, en présence d'hydrogène sulfuré sous pression et à haute température. La bonne résistance à la fissuration sous contrainte de ces nuances est la résultante de phénomènes électrochimiques et mécaniques complexes causés par les propriétés propres de chacune des deux phases et de leur couplage à la fois mécanique et électrochimique. Ainsi, les phénomènes de dépassivation par maclage mécanique de la ferrite jouent un rôle déterminant. Il a été trouvé que dans le cas des ruptures accélérées avec plastification il semble que la fissuration soit souvent assistée par un mécanisme de dépassivation de la ferrite produite par le maclage de celle-ci. Dans l'austénite, l'amorçage de la fissuration se produit sur les glissements comme dans les aciers austénitiques courants [26].

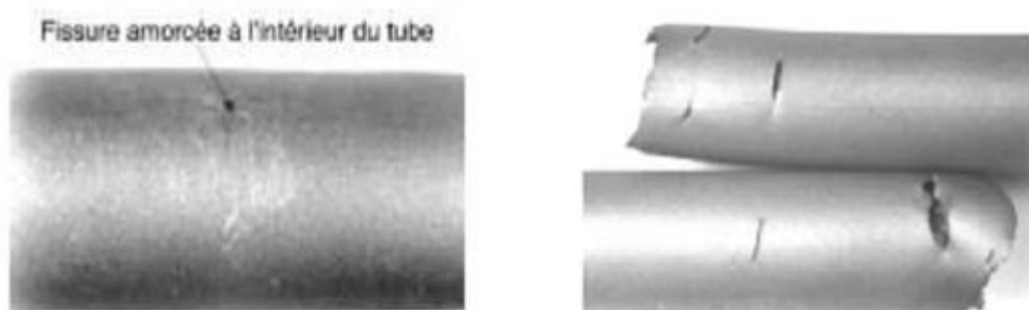


Figure II.2: Exemple de corrosion sous contrainte [26].

II.3. PASSIVITE

II.3.1. Généralités

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant.

Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 11 %. Autrement dit, il existe un effet de seuil au-delà duquel le phénomène de passivité peut exister et au-dessous duquel il est impossible. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle

CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'autopassivation de l'alliage métallique dans ce milieu [27].

Lors de la dissolution d'un métal passif (dissolution passive), les cations formés à l'interface métal-film passent à travers le film passif à l'interface film-électrolyte, où ils se dissolvent dans la solution sous forme hydratée.



La dissolution passive qui correspond à un certain potentiel est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film. Une polarisation anodique augmente la vitesse de dissolution active jusqu'au maximum du courant. Au delà, la densité de courant, tout comme la vitesse de corrosion, retombe et ne varie presque plus avec le potentiel. Au dessus d'un certain potentiel, le courant augmente à nouveau (Figure II.3). La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte donc trois domaines de potentiel :

- le domaine actif
- le domaine passif
- le domaine transpassif.

Dans ce dernier domaine, il peut y avoir ou pas, à la surface du métal, un film d'oxyde superficiel.

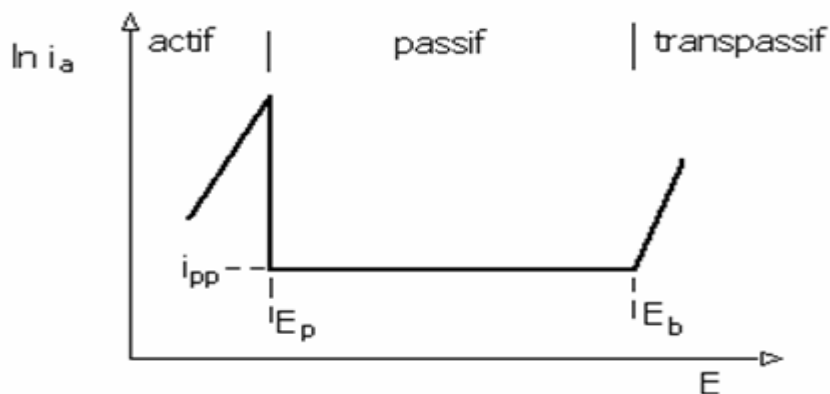


Figure II.3 : Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant avec le potentiel [28].

Au potentiel de passivation E_p (Figure II.3), la courbe de polarisation atteint un maximum (pic actif) où se fait le passage du métal de l'état actif à l'état passif. Dans le

domaine passif, la densité de courant passif i_{pp} (densité de courant de passivité), caractérise la vitesse de dissolution du métal passivé.

Le potentiel de transpassivation E_b indique la fin du palier du courant qui correspond au domaine passif. Au delà, la densité de courant partiel anodique augmente en raison de la dissolution transpassive. Cette dernière donne naissance à des piqûres et le potentiel de transpassivation est appelé potentiel de piqûre .

Dans la pratique on cherche à développer des alliages qui, dans un milieu donné, ont une densité de courant de passivation et une densité de courant passif faibles, un potentiel de passivation assez bas et un potentiel de transpassivation (piqûration) aussi positif que possible [28].

II.3.2. Compositions des films d'oxyde de passivation

Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables, il convient donc de connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes. La faible épaisseur du film passif, de 1 à 10 nm, nécessite l'emploi de techniques sensibles d'analyse de surface. Des méthodes in-situ (étude du film au contact d'une solution) et ex-situ (étude du film après l'avoir extrait de l'électrolyte) sont utilisées. Parmi les méthodes in-situ, la coulométrie permet de déterminer la quantité d'oxydes en mesurant la charge nécessaire à la réduction du film passif. La spectroscopie des photoélectrons (XPS), la spectroscopie Auger (AES), la diffraction d'électrons de faible énergie (LEED) et la spectroscopie de masse des ions secondaires (SIMS) constituent les méthodes ex-situ les plus employées [29].

Ces techniques cependant, fournissent l'information plus indirecte; elles ne présentent pas l'information compositionnelle ou structurale directement, mais sondent d'autres propriétés de l'interface passive, de laquelle une compréhension plus détaillée doit être impliquée. Les nouvelles techniques du balayage perçant un tunnel et les microscopies atomiques de force, qui peuvent être employés, peuvent en rapporter l'information à l'avenir [27].

Ceci dit, leurs structures et composition chimique ne sont pas parfaitement connues. Mais leur principale propriété reste sans doute l'« autorégénération ». En effet, un métal exposé à un milieu corrosif voit son film passif se renouveler sans cesse [28].

II.3.3. Rupture de la passivité

La rupture du film passif dans une situation de corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres est généralement considérée comme se développant en deux étapes:

1) la germination, au cours de laquelle des sites stables de corrosion se forment sur la surface;

2) la propagation, au cours de laquelle ces sites se développent latéralement et en profondeur.

Une repassivation de ces sites peut se produire dans des conditions favorables. C'est pourquoi, certains auteurs distinguent une étape intermédiaire qu'ils appellent étape de piqûres métastables ou étape de pré-piqûration.

II.3.4. Théorie de la dépassivation et de la repassivation

Le film passif est considéré comme un système dynamique dans lequel une compétition a lieu entre la dissolution du métal et la formation du film, c'est-à-dire entre la rupture du film et sa repassivation. La repassivation est freinée par la présence d'ions agressifs ou par le potentiel anodique. Donc, en présence de hautes concentrations en chlorure ou sous une polarisation anodique suffisamment élevée, la repassivation ne peut plus se produire au sein de quelques piqûres; cela mène au début d'une dissolution locale du métal [27].

II.4. CORROSION LOCALISEE PAR PIQÛRE

II.4.1. Généralités

La corrosion par piqûres se produit sur une zone très restreinte de la surface de l'alliage métallique, le reste de cette surface restant protégé par le film passif. On observe une rupture locale de la couche passive et si aucune autoréparation de cette rupture ne se produit ; la propagation d'une piqûre peut aller jusqu'à la perforation totale de la pièce métallique (Figure II.4). La corrosion par piqûres se caractérise par un rapport très petit entre l'aire de la surface attaquée et celle de la surface non attaquée et l'une des principales caractéristiques de ce type de corrosion est l'existence d'une valeur critique du potentiel alliage-solution E_{tp} qui correspond à la germination des piqûres.

La corrosion par piqûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés. Elle peut s'observer dans des eaux de différentes natures : eaux de ville, eaux industrielles et surtout eau de mer. Si les chlorures constituent l'origine principale de la corrosion par piqûres, d'autres espèces agressives peuvent être mises en cause dans ce phénomène. Pour l'essentiel, il s'agit des autres halogénures, mais aussi d'espèces soufrées.

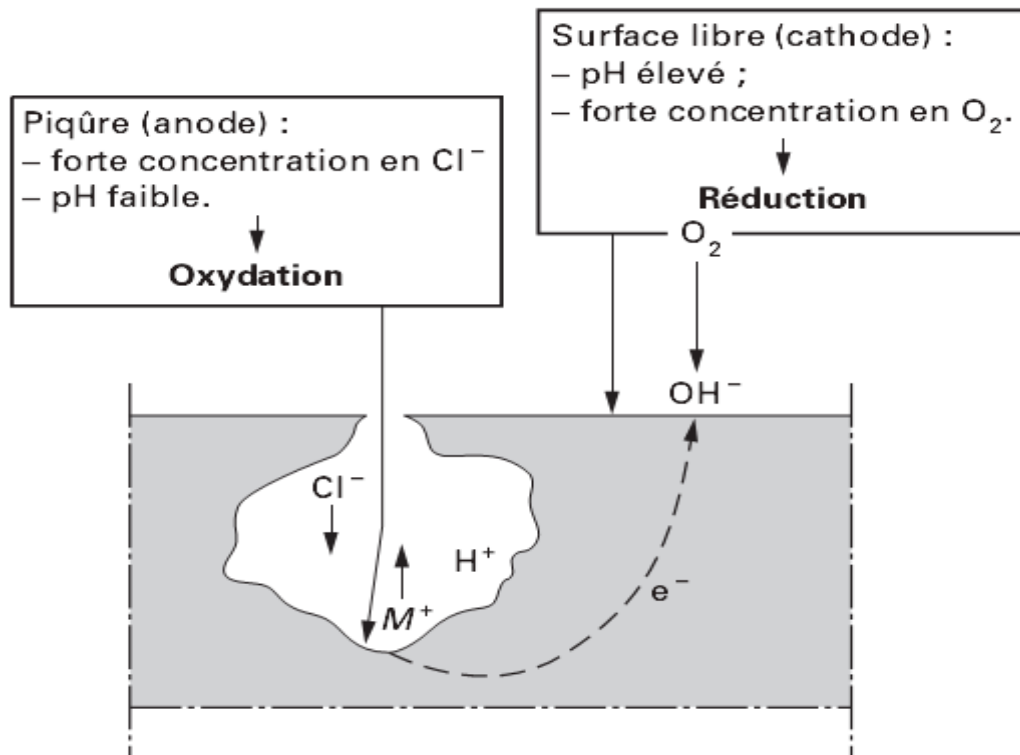


Figure II.4: Propagation d'une piqûre en milieu chloruré[28].

Si l'agressivité du milieu augmente avec la teneur en chlorures ou autres espèces, la température joue également un rôle essentiel par son caractère aggravant [7].

II.4.2. Mécanismes de la corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est un processus complexe se produisant en plusieurs étapes sur les surfaces métalliques passivées. Il est nécessaire d'étudier le mécanisme de chacune des étapes de formation d'une piqûre afin de comprendre le processus dans sa totalité. Pour une discussion détaillée du mécanisme, on distingue habituellement les étapes suivantes :

- i. rupture de la passivité
- ii. croissance des piqûres
- iii. repassivation

Le mécanisme dépend aussi bien du métal ou de la composition de l'alliage que de l'électrolyte et des caractéristiques de l'environnement. Les inclusions métalliques ou non métalliques jouent souvent un rôle décisif dans l'amorçage d'une piqûre. Dans la plupart des cas, la présence d'anions agressifs est une condition nécessaire à la rupture de la passivité et à la croissance d'une piqûre stable.

II.4.2.1. Rupture de la passivité .

Trois mécanismes principaux sont avancés par la plupart des auteurs pour expliquer les processus conduisant à la rupture de la passivité ; ce sont *les mécanismes de*

CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

pénétration, de *rupture du film* et *d'adsorption*. Les figures (II.5a à II.5c) illustrent ces différents mécanismes .

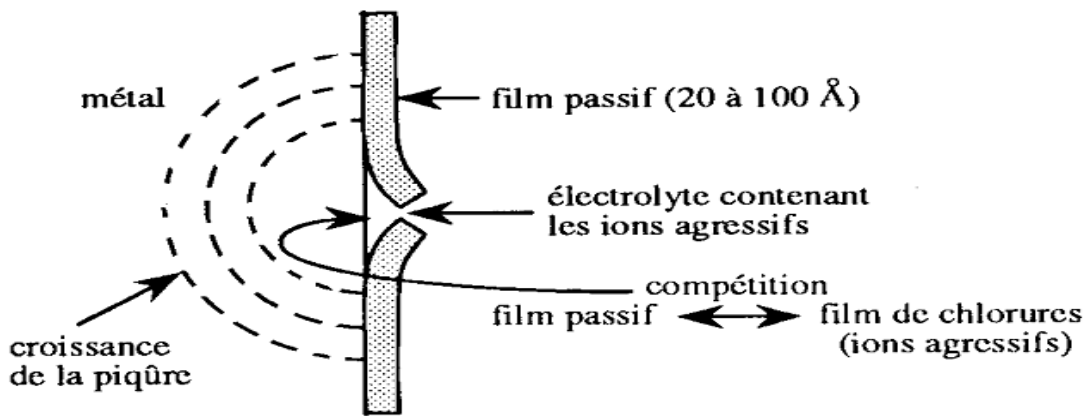
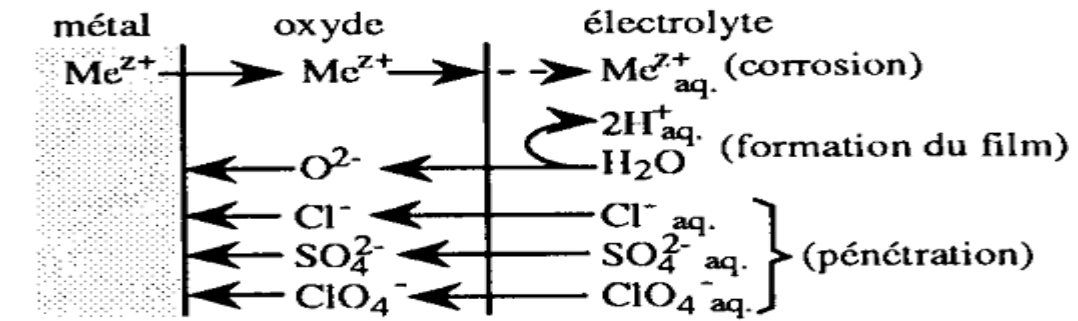
a) Le mécanisme de pénétration (Figure II.5a) : met en jeu le transfert d'anions à travers le film d'oxyde jusqu'à la surface du métal où débute leur action spécifique .Le mécanisme de pénétration nécessite le transfert des anions agressifs à travers le film passif jusqu'à l'interface métal-oxyde où se produit alors leur action spécifique. Le champ électrique élevé et une concentration élevée en défauts dans une couche d'oxyde passivante de structure certainement très fortement désordonnée peuvent expliquer ce transfert.

b) Le mécanisme de rupture du film (Figure II.5b), nécessite des ruptures dans le film qui permettent l'accès direct des anions à la surface métallique non protégée .Le changement soudain du potentiel, même dans le sens négatif, provoque des contraintes dans le film. Une fissure dans la couche passive permet le contact direct avec l'électrolyte et, par suite, une dissolution du fer en ions Fe^{2+} avec des densités de courant correspondant à des potentiels relativement élevés sur des sites non protégés .

Le mécanisme auto-réparateur du film passif ne permet qu'une formation temporaire de Fe^{2+} , d'une durée de quelques secondes. En présence d'anions agressifs, leur accès direct à la surface du métal empêche la repassivation et une piqûre peut se former.

c) Le mécanisme d'adsorption. (Figure II.5c) débute avec l'adsorption des anions agressifs sur la surface de l'oxyde, ce qui augmente catalytiquement le transfert des cations métalliques de l'oxyde vers l'électrolyte. Ceci conduit à l'amincissement du film passif, éventuellement à sa disparition finale totale, et au démarrage d'une intense dissolution locale .

CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES



$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{V_m}{zF} (i_i - i_c)$$

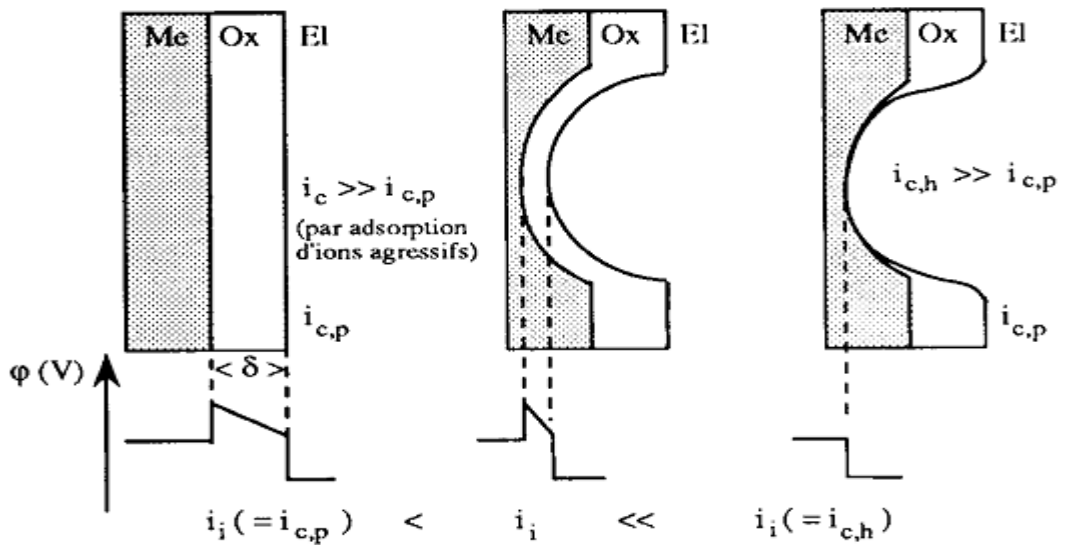


Figure II.5: Représentations schématiques des principaux mécanismes de la corrosion par piqûres [30].

II.4.2.2. Croissance des piqûres

Pour la croissance des piqûres, différents stades doivent être distingués, en relation étroite avec le problème de la stabilité de la corrosion localisée. Une piqûre passera par ces différents stades qui possèdent, chacun, leurs propres conditions caractéristiques de stabilité. Dès qu'une piqûre a germé, sa densité de courant locale dépend du potentiel appliqué. Pour des potentiels très positifs dans le domaine passif, des densités de courant de dissolution extrêmement élevées, de plusieurs dizaines d'A/cm² jusqu'à plus de 100 A/cm² ont été déduites de la vitesse de croissance des piqûres en utilisant la loi de Faraday et en tenant compte de la taille et de la forme des piqûres. Des densités de courant du même ordre de grandeur ont été mesurées directement sur de petites électrodes, de diamètre inférieur à 1 mm lorsque toute la surface de l'électrode est dans un état actif, sans film d'oxyde, et que la passivation est empêchée par une forte teneur en chlorure (>1 M).

Ces densités de courant élevées conduisent à une accumulation de produits de corrosion ainsi que de chlorures. Comme cela a été mentionné auparavant pour le mécanisme d'adsorption, les halogénures produisent catalytiquement une augmentation de la dissolution de l'oxyde. Toute tentative de repassivation par formation d'oxyde à la surface nue d'une piqûre échouera en présence de ces hautes teneurs en anions agressifs, avec un Comportement similaire à celui d'un échantillon préactivé.

a) Précipitation de films salins .

Après un temps suffisamment long, l'accumulation de produits de corrosion entraîne la précipitation d'un film salin. La précipitation d'un film salin est étroitement reliée à un changement dans la croissance des piqûres. Dès que le film salin est formé, la vitesse de croissance diminue et la morphologie de la piqûre change d'une structure polygonale à une structure hémisphérique. Ce changement qui débute à fond de piqûre où la précipitation est attendue, est souvent associé à un effet d'électropolissage.

b) Chute du potentiel .

Il existe des études détaillées sur la chute du potentiel AU, la composition de la solution dans les piqûres et les variations du pH. Tous ces facteurs ont été utilisés pour expliquer la stabilité des piqûres. Les chutes ohmiques peuvent stabiliser la corrosion localisée pour de grosses piqûres mais jamais dans leur stade initial. La conductivité de l'électrolyte est, bien entendu, un facteur qui doit être pris en compte.

II.4.2.3. Repassivation des piqûres .

La cinétique de repassivation des petites piqûres, dans leur tout premier stade de développement, semble être reliée au transport hors de la piqûre des anions agressifs tels que les chlorures accumulés localement pendant l'intense processus de dissolution. Si ce transport est l'étape limitante de la vitesse, on peut s'attendre à ce que la durée de repassivation croisse avec la profondeur des piqûres.

On peut donc conclure que l'étape limitante de la vitesse de repassivation est le transport hors des petites piqûres des anions agressifs accumulés. Ce résultat concorde bien avec l'explication selon laquelle la corrosion localisée est stabilisée à son stade initial par l'accumulation d'anions agressifs qui empêchent la formation d'un film passif sur la surface active de la piqûre [30].

II.4.3. Morphologies des piqûres

Le nombre et la forme des piqûres varient suivant les conditions expérimentales et elles peuvent atteindre quelques micromètres à quelques millimètres. Mais ce qui apparaît de l'extérieur ne représente pas systématiquement toute l'ampleur de la corrosion. Parfois seules les coupes peuvent révéler leurs véritables dimensions (Figure II.6). On trouve des piqûres profondes montrant une orientation cristalline ou occluses sous la surface. Et souvent, lors des essais potentiostatiques, elles sont hémisphériques et brillantes [28].

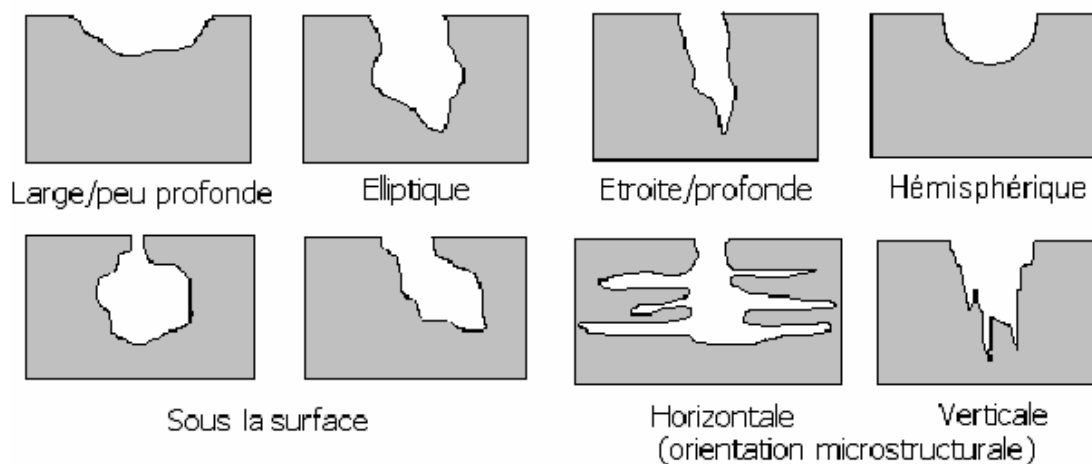


Figure II.6: Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres [28,31].

II.5. CONCLUSION

Grâce à l'utilisation de nouveaux moyens d'analyse de surface, développés au cours des deux dernières décennies, la composition du film passif sur acier inoxydable est actuellement assez bien connue. Leur destruction accidentelle (ou rupture), en particulier sous l'action d'ions agressifs tels que les chlorures, fait l'objet encore de plusieurs hypothèses.

Cependant les modèles proposés apparaissent plus comme des modèles complémentaires que véritablement opposés.

Compte tenu de l'importance économique et sécuritaire des modes de dégradation de ces films passifs dans la pratique industrielle (corrosion par piqûres et par crevasse), il semble évident que la recherche de solutions passe aussi par l'étude et le suivi de ces processus de dégradation, en mettant en œuvre des techniques efficaces, fiables et adaptées à ce type d'études.

Chapitre III

MATERIAU ET METHODES

CHAPITRE III : MATERIAU ET METHODES

III.1. CARACTERISATION

III.1.1. Identification du matériau

Le matériau utilisé dans cette étude est l'acier inoxydable austénitique AISI 316L (Z3 CND 17-12-02 selon la norme AFNOR) sous forme de tôle de 1 mm d'épaisseur.

III.1.2. Composition chimique

La composition chimique de l'acier utilisé est représentée dans le tableau (III.1).

Tableau III.1 : La composition chimique de l'acier AISI 316L (Z3 CND 17-12-02).

Eléments	C	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Cu	Co	W
%	<0,038	64,46	17,556	11,889	2,482	0,486	1,490	0,240	0,148	0,052
Eléments	Ti	P	V	Al	As	S	Nb	Sn	Pb	
%	0,0028	0,043	0,041	0,008	0,011	0,017	0,011	0,009	0,0025	

La figure suivante montre la microstructure de cet acier observée au microscope optique.

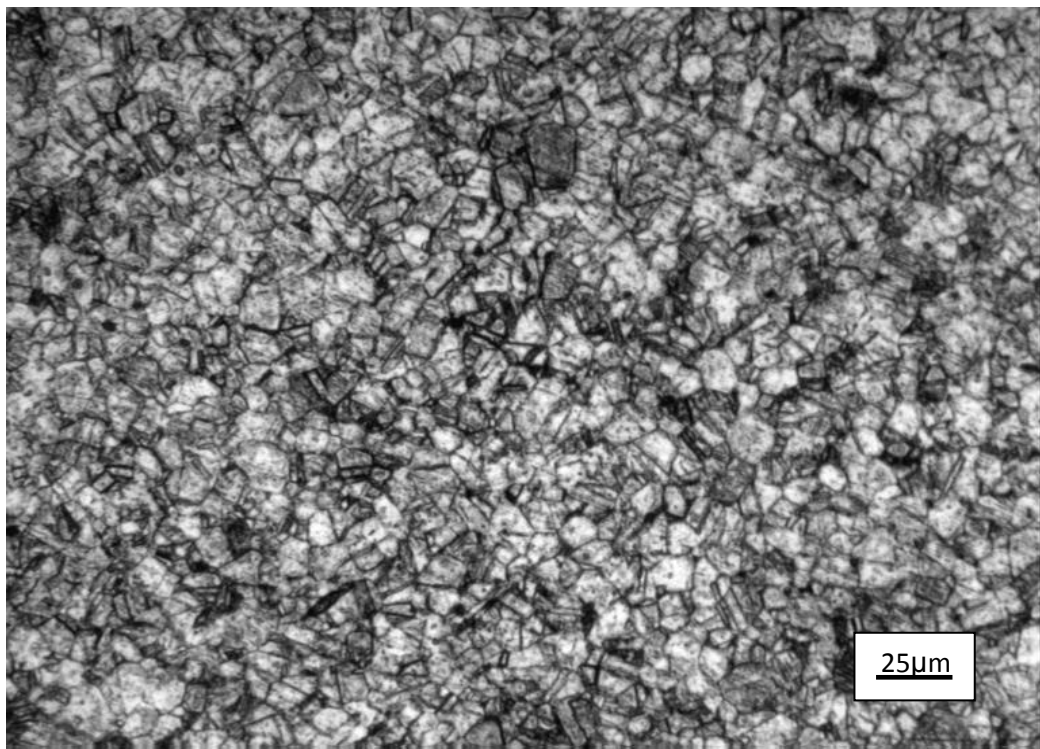


Figure III.1 : microstructure de l'acier 316L observée au microscope optique.

III.2. PREPARATION

Les échantillons sont découpés à partir de plaques minces de 1 cm de largeur et 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie à métaux. Les échantillons sont sous forme de parallélépipèdes de dimension 1 x 1 cm² environ (Figure III.2).

III.2. 1. Enrobage

Dans cette opération nous avons utilisé une résine thermodurcissable. Le but est de faciliter la manipulation de l'échantillon (Figure III.2).

III.2. 2. Polissage

Le polissage mécanique s'effectue à l'aide de papiers abrasifs à granulométrie décroissante, les papiers utilisés sont respectivement : P180, P400, P600 et P1000 imprégnés de poudre de carbure de silicium (SiC). Cette opération est effectuée sur une polisseuse mécanique tournant à une vitesse d'environ 300 tr/min. Pour chaque papier l'abrasion dure environ 1 à 2 min. Le polissage de finition permet d'éliminer les fines rayures qui subsistent sur l'échantillon en utilisant le papier feutre avec de l'alumine (Al₂O₃) de 1 et 0,3 µm en suspension dans de l'eau distillée pendant environ 2 à 3 min. En fin de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis nettoyés à l'acétone et séchés.

Il en résulte un état de surface hétérogène, physiquement et chimiquement mal défini, dont les propriétés sont différentes de celles de la masse du métal. En bref, les traitements de polissage mécanique par abrasion produisent des surfaces extrêmement lisses, mais écrouies.

Pour les essais par immersion, en vue de déterminer la nature du milieu corrosif, les échantillons de dimension 1 x 2 cm² environ, sont simplement nettoyés à l'acétone et séchés à l'air tiède.

Après ces deux opérations de polissage, les échantillons doivent présenter une surface ayant l'aspect d'un miroir prête à l'attaque chimique.

III.2. 3. Attaque chimique

Les méthodes de caractérisation métallurgique se basent essentiellement sur la révélation des phases et leur identification, nécessitant ainsi l'utilisation des réactifs d'attaques métallographiques adéquats et spécifiques au matériau étudié. Dans notre cas la solution d'attaque est HNO₃ (30ml), HCl(40ml) et eau distillée (40ml).

Une grande importance est attribuée aux attaques chimiques métallographiques, classiques ou électrolytiques dans ce domaine afin de pouvoir identifier qualitativement et quantitativement la microstructure.

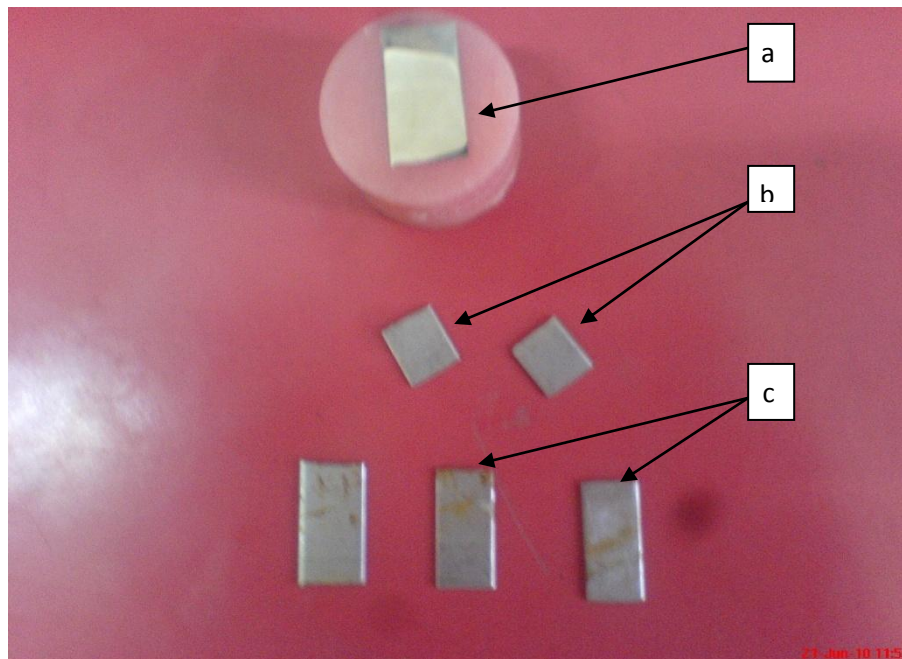


Figure III.2 : Les échantillons utilisés: a) un échantillon enrobé. b) deux échantillons (1 x 1 cm²). c) trois échantillons (1 x 2 cm²).

III.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Deux types d'essais sont utiles à notre étude :

- les essais par immersion,
- les essais par électrochimie.

III.3.1. Essais d'immersion

Cette première série de tests, réalisée d'après le dispositif schématisé dans la figure III.3, a pour but de déterminer les pertes de poids des échantillons grâce à une balance électronique (de précision 0,1 mg) ainsi que l'évolution en fonction du temps du potentiel du système acier/électrolyte dans les différentes conditions citées ci-dessus.

Afin de déterminer la nature du milieu corrosif, chaque échantillon est directement immergé dans la solution maintenue à température constante et dont l'agitation est assurée par un barreau magnétique de forme cylindrique. Le spécimen est relié à l'électrode de référence, dans notre cas, à l'Electrode au Calomel Saturé (EECS=241mV/ENH [14]), à travers un millivoltmètre.

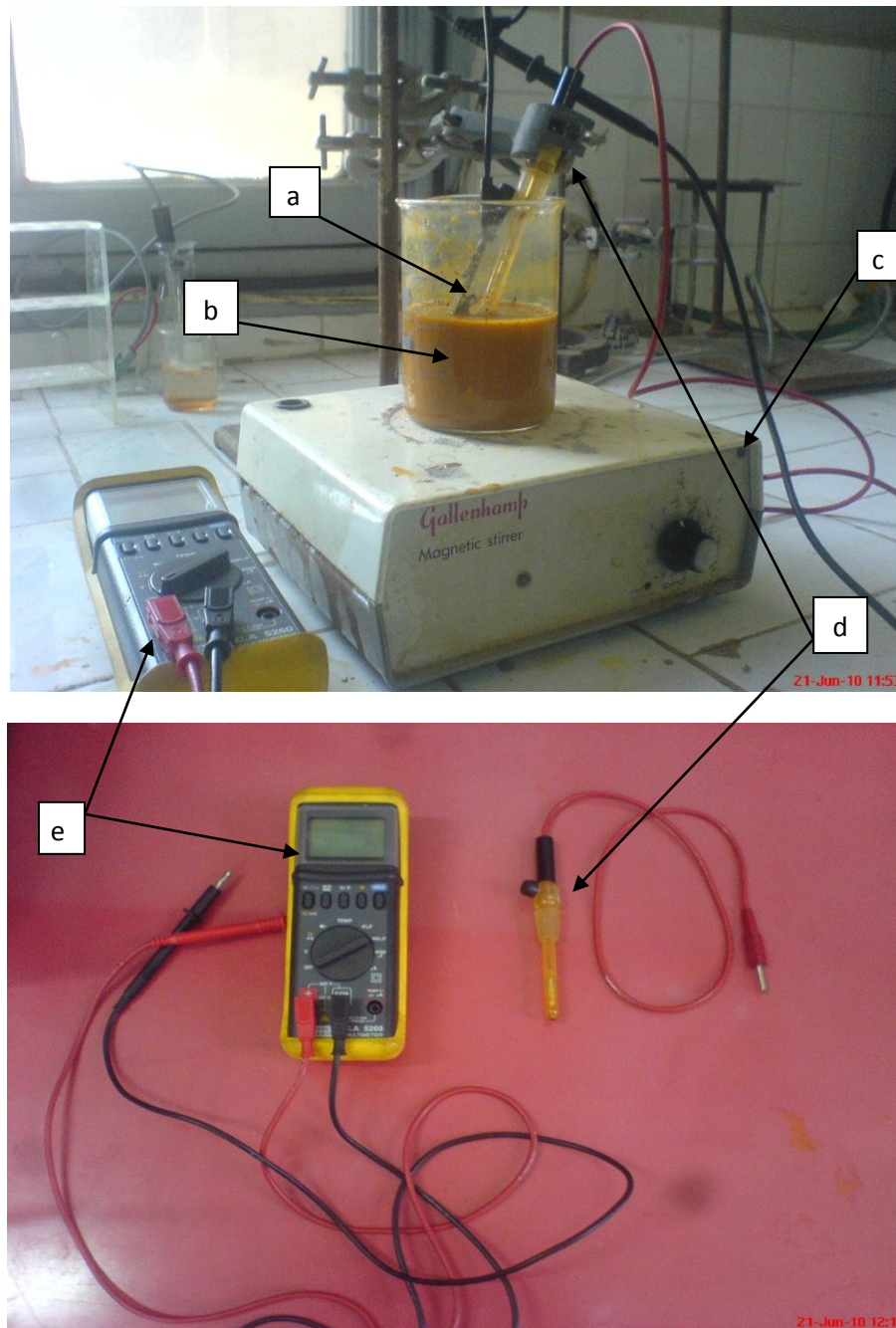


Figure III.3:Dispositif expérimental utilisé pour les essais d'immersion.

a)échantillon. b) bécher. c) agitateur. d) électrode de référence.

e) millivoltmètre

III.3.2. Essais de polarisation

Les essais par immersion ne donnant pas d'indications sur les mécanismes réactionnels, on a souvent recours à des essais électrochimiques qui, au contraire, renseignent davantage sur les phénomènes de corrosion.

CHAPITRE III : MATERIAU ET METHODES

La figure III.4 montre le dispositif utilisé pour ces essais. L'échantillon en acier constitue l'électrode de travail. Celle-ci est connectée à travers le potentiostat, de type EGG-Princeton 263, à l'électrode de référence. Ces deux électrodes sont plongées dans une cellule contenant l'électrolyte. La troisième électrode connectée aux deux autres est la contre électrode ou électrode auxiliaire. Celle-ci faite en graphite sert à mesurer le courant débité par l'électrode de travail. Les valeurs du potentiel imposé par le potentiostat varient entre -1500 et $+1500$ mV (Figure III.4).

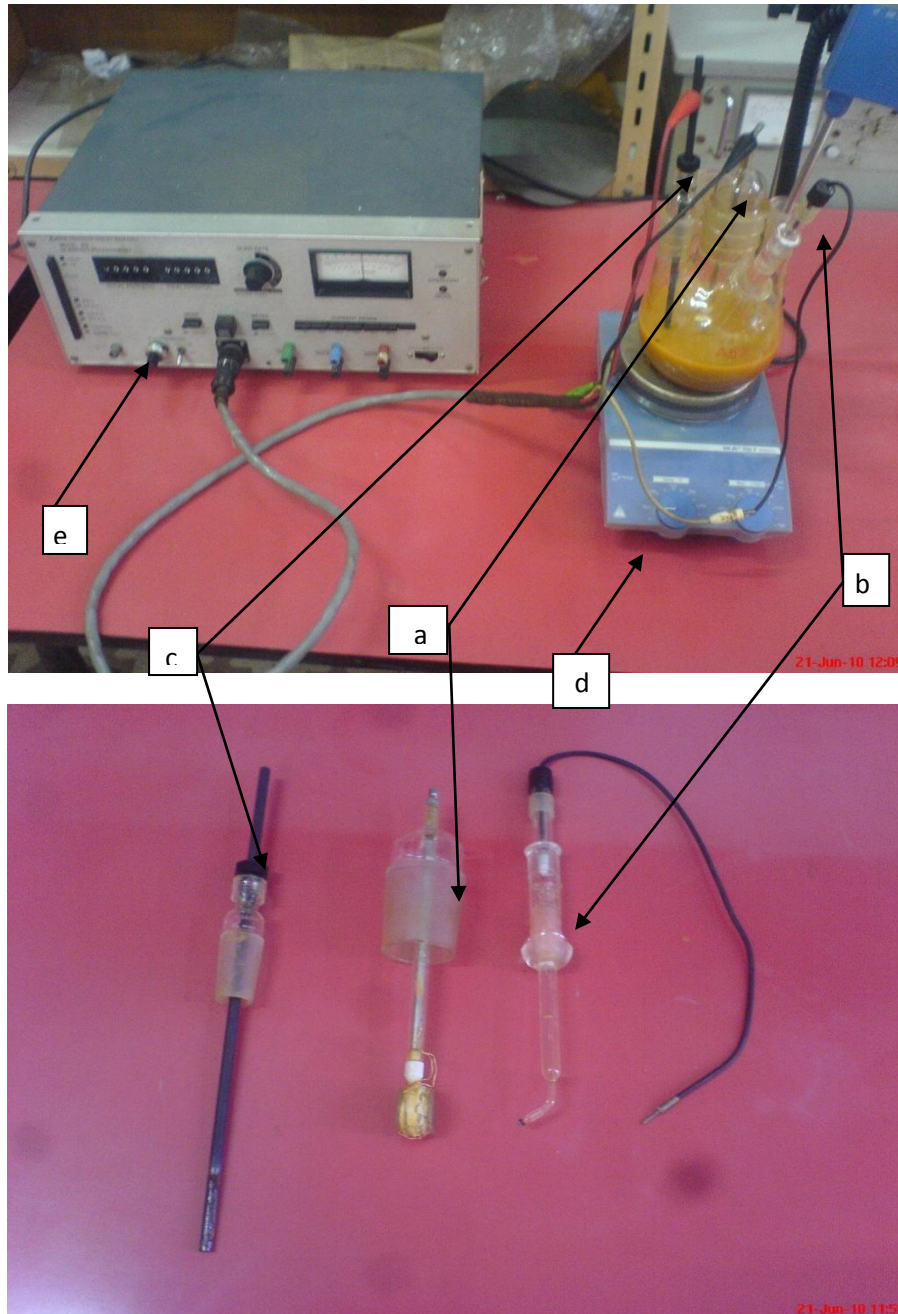


Figure III.4:Dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques.

- a) l'électrode de travail (l'échantillon) b) l'électrode de référence(ECS).c) l'électrode auxiliaire. d) l'agitateur. e) le potentiostat.

III.4. METHODES D'ANALYSE

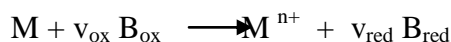
Diverses méthodes d'analyse doivent être combinées aux résultats expérimentaux pour déterminer les paramètres recherchés, et à chaque méthode expérimentale correspond une méthode d'analyse.

III.4.1. Analyse électrochimique

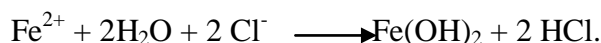
Pour déterminer le potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité de courant de corrosion (i_{corr}) et ainsi la vitesse de corrosion (V_{corr}), la représentation logarithmique de la densité de courant devient nécessaire. Cette représentation permet de mettre en évidence la relation entre le logarithme de i et la tension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée.

III.4.1.1. Extrapolation des droites de Tafel

Dans notre étude, le système comporte une seule réaction anodique et cathodique du type :



M désignant le métal (Fe) et B_{ox} l'oxydant (O_2), cette réaction devient :



La vitesse de corrosion peut être déterminée par l'équation de Butler-Volmer [28]:

$$i = i_{\text{cor}} \exp\left(\frac{E}{\beta_{a,M}}\right) - i_{\text{cor}} \exp\left(\frac{E}{\beta_{c,B}}\right); \quad \text{avec } b_i = 2,303 \beta_i$$

B_a et B_c sont les coefficients de Tafel.

Si la polarisation E dépasse, en valeur absolue, 50 à 100 mV, un des deux termes logarithmiques devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel de corrosion fournit la valeur de i_{corr} (figure III.5).

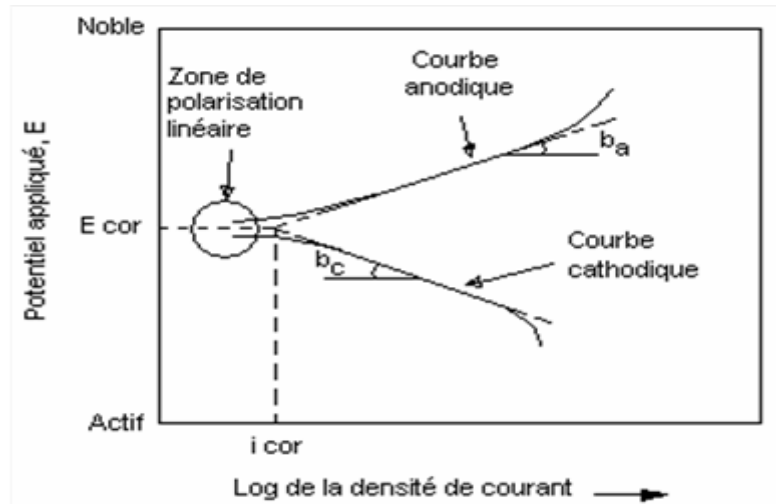


Figure. III.5 : Mesure de i_{cor} par la méthode d'extrapolation de Tafel [31].

Au potentiel de corrosion, le courant vaut $I = I_{cor}$ et la vitesse de corrosion $v_{cor} = \frac{I_{cor}}{nFA}$

soit : $v_{cor} = \frac{i_{cor}}{nF}$.

III.4.1.2. Résistance de polarisation

C'est une autre technique de détermination de la vitesse de corrosion. Une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation R_p d'une électrode. Sur la figure III.6, R_p représente la pente : $R_p = \frac{dE}{di}_E$, (Ωm^2)

La résistance de polarisation au potentiel de corrosion, $R_{p,cor}$, vaut : $\frac{dE}{di} \Big|_{E_{cor}}$.

Et aussi ; $R_{p,cor} = \frac{1}{i_{cor}} \frac{\beta_{a,M} \beta_{c,B}}{\beta_{a,M} + \beta_{c,B}}$ [28].....(E1)

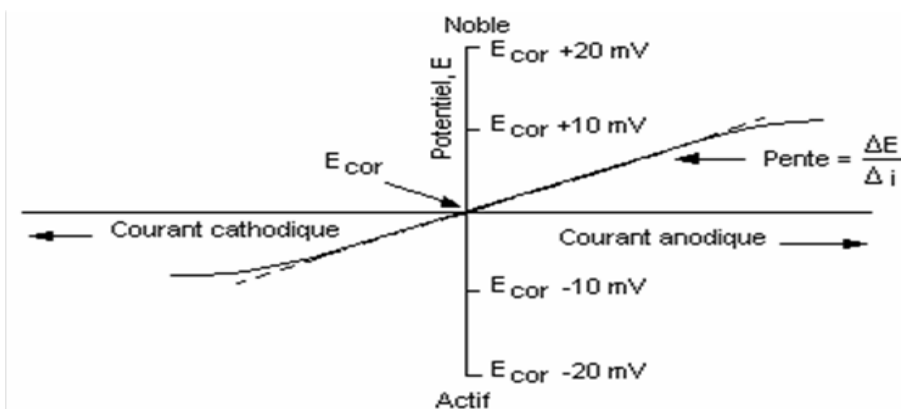


Figure. III.6 : Mesure de la vitesse de corrosion par la résistance de polarisation [31].

La connaissance des valeurs des coefficients de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation permettent de déterminer la densité de courant de corrosion. Parfois cette méthode est plus évidente que la précédente, faute de distinction des pentes de Tafel, puis que celles-ci peuvent être déduites de la littérature.

III.4.2. Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image

La théorie de l'interprétation d'images permet à l'utilisateur de concevoir une image comme une collection d'objets pouvant contenir des objets au lieu de contenir habituellement des points image. Ces objets peuvent être des particules, des chaînes de contours, des polygones, des segments, etc. cette conversion en objets permet de réduire de manière significative le temps d'exécution des traitements et rend ainsi la phase de reconnaissance et d'interprétation beaucoup plus aisée. Un ensemble d'attributs est ensuite calculé pour chaque objet, comme la surface, le périmètre, la longueur, les diamètres de Feret, la direction principale, l'intensité lumineuse, etc. les objets et leurs attributs associés sont stockés dans une base de données symbolique qui peut être visualisée dans un tableau 2D. Des outils de sélection, tri, regroupement et filtrage sont fournis à l'utilisateur afin de filtrer les mesures selon différents critères de forme, taille, etc. chaque mesure peut être convertie dans une unité choisie par l'utilisateur.

Le logiciel utilisé est Aphelion v3.0 et le calcul se fait à partir de trente photos de microstructure pour chaque échantillon (voir annexe en fin de document).

Chapitre IV

EXPLOITATION DES RESULTATS

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

IV.1. PRESENTATION DES RESULTATS

IV.1.1. Essais d'immersion

La figure IV.1 montre l'état de surface d'un échantillon avant essai, vu au microscope optique. Cette image permettra, par la suite, l'évaluation de la détérioration de l'état de surface.

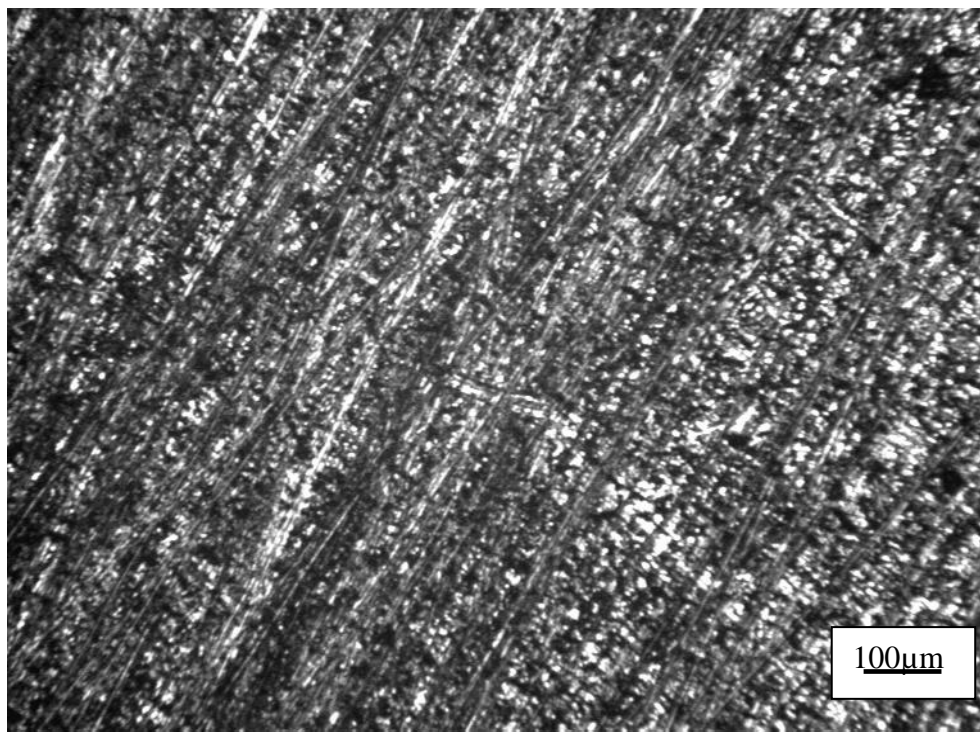


Figure. IV.1: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon avant essai.

Les figures IV.2 à IV.13 montrent les états de surfaces finaux des échantillons dans les deux milieux (0.5M et 1M) à trois grossissements ainsi que les courbes des évolutions des potentiels d'abandon correspondants.

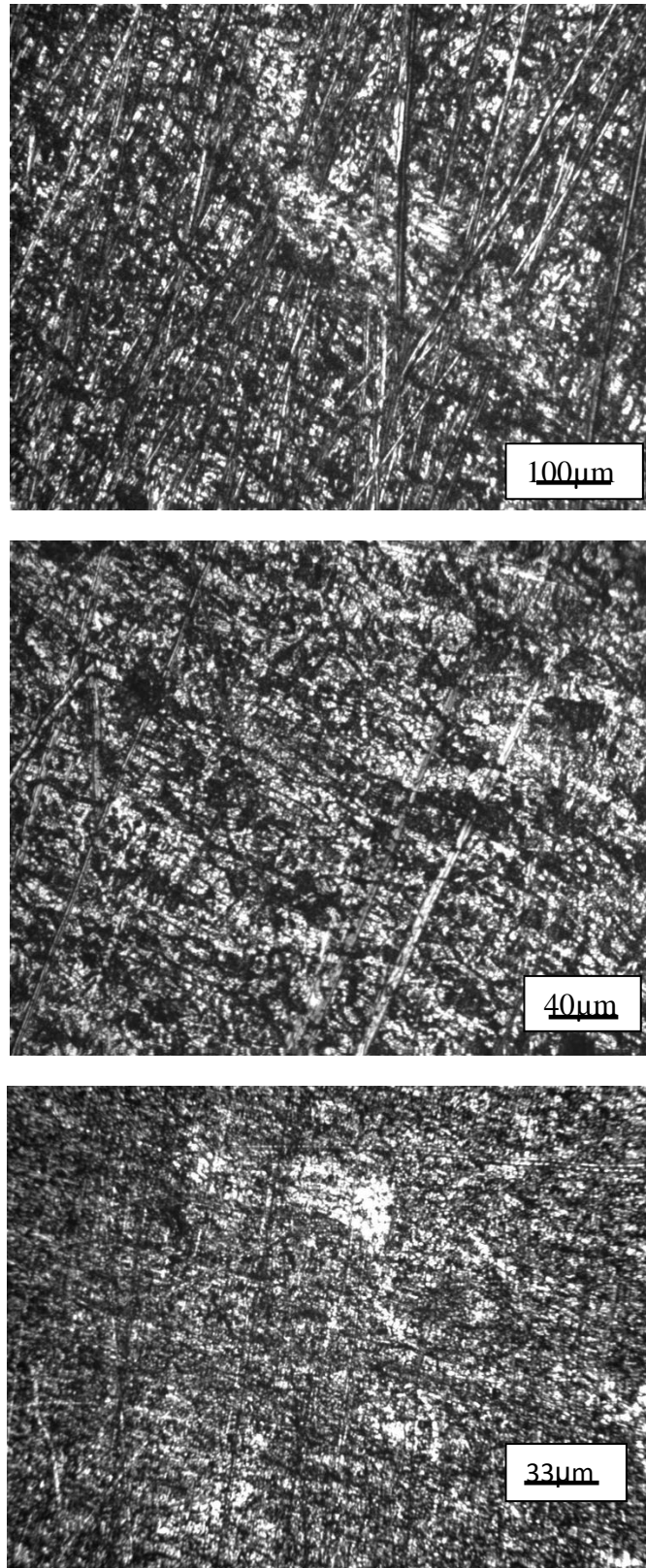


Figure. IV.2: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après un jour d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

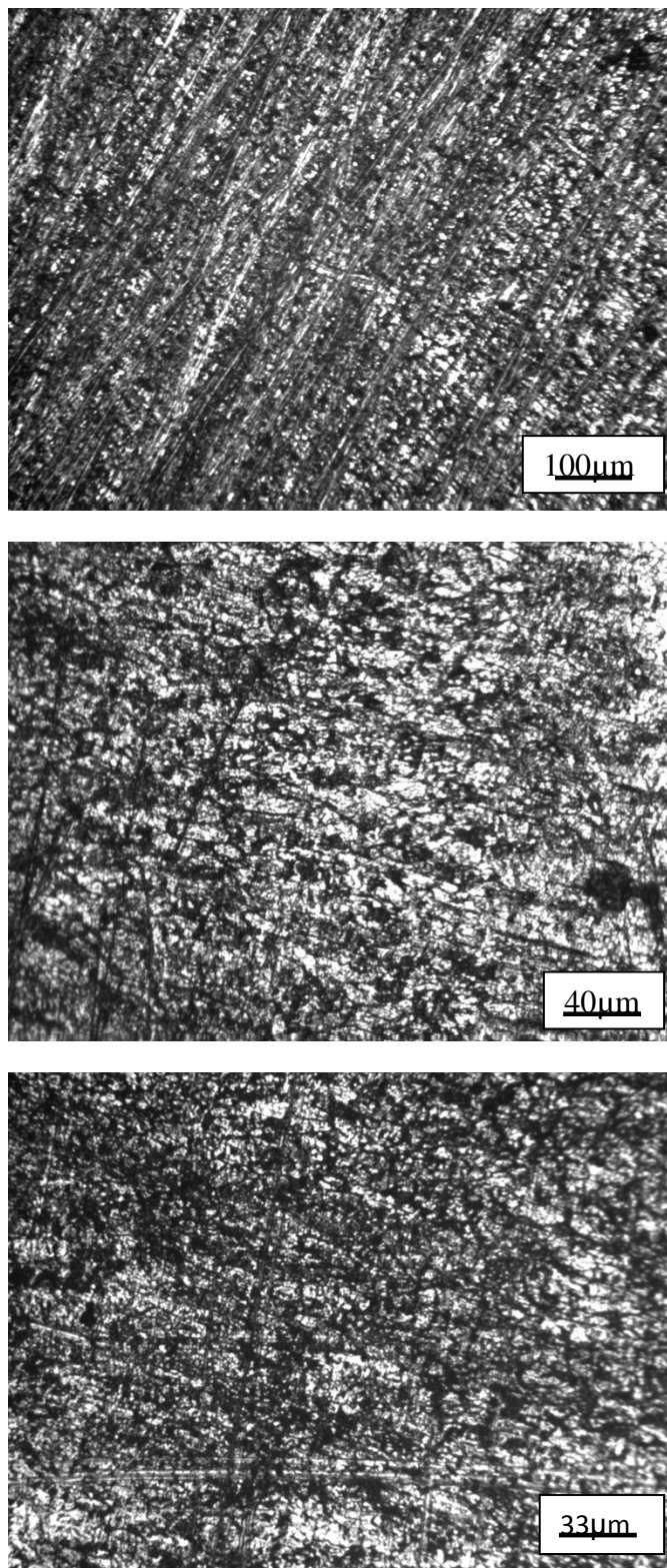


Figure. IV.3: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trois jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

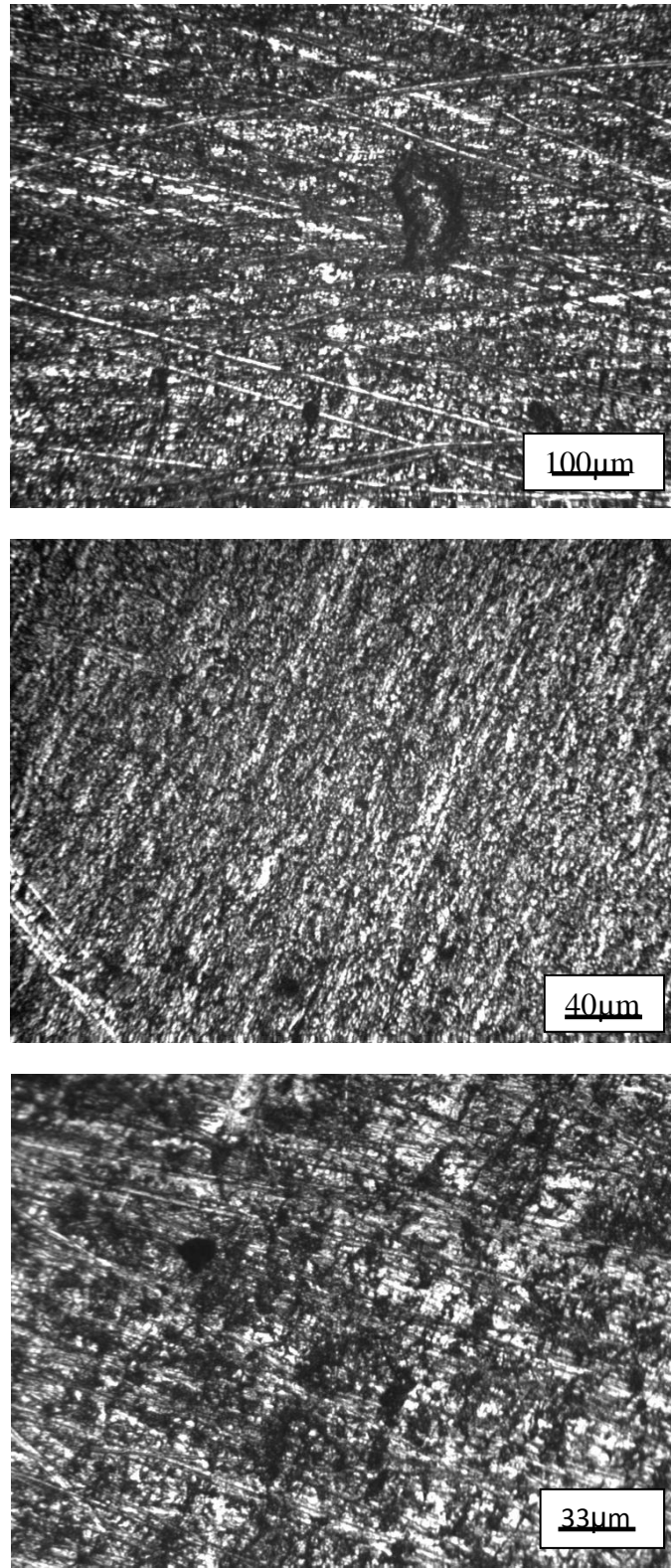


Figure. IV.4: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après sept jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

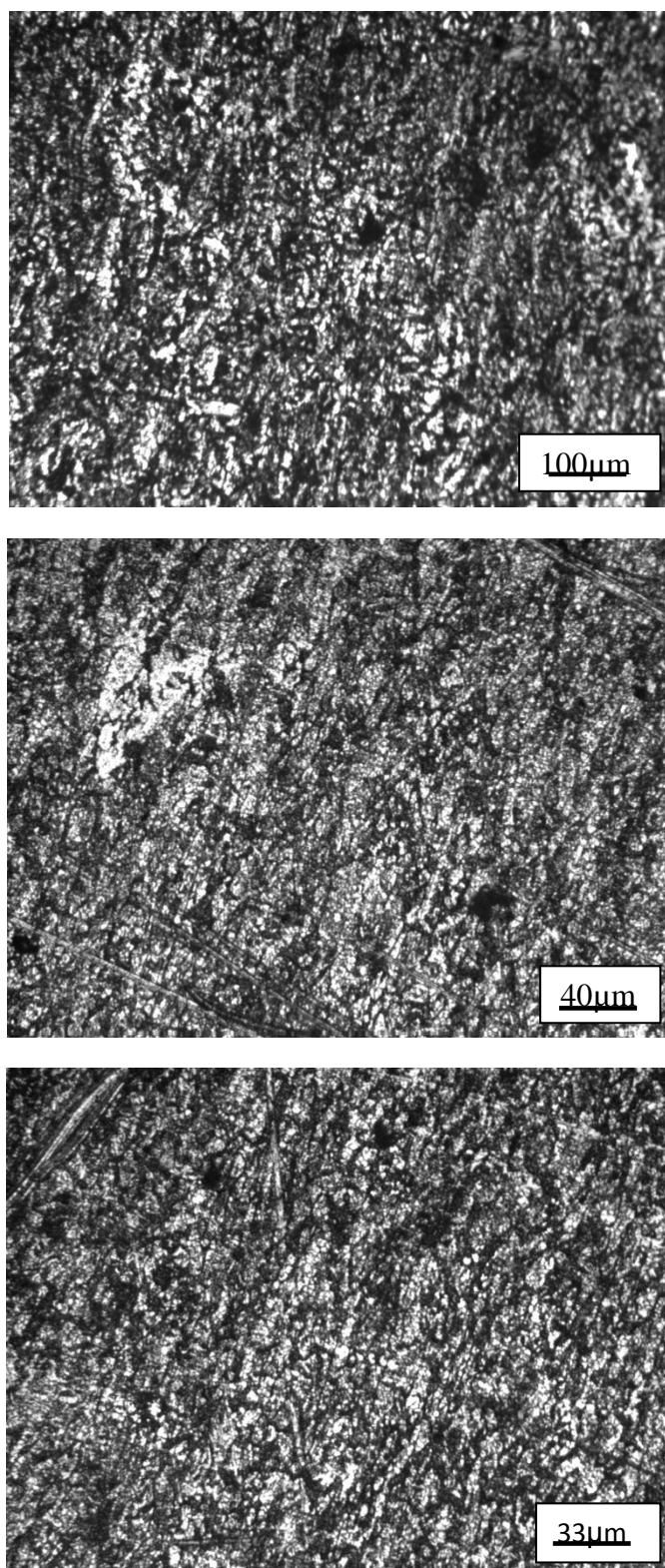


Figure. IV.5: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après quinze jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

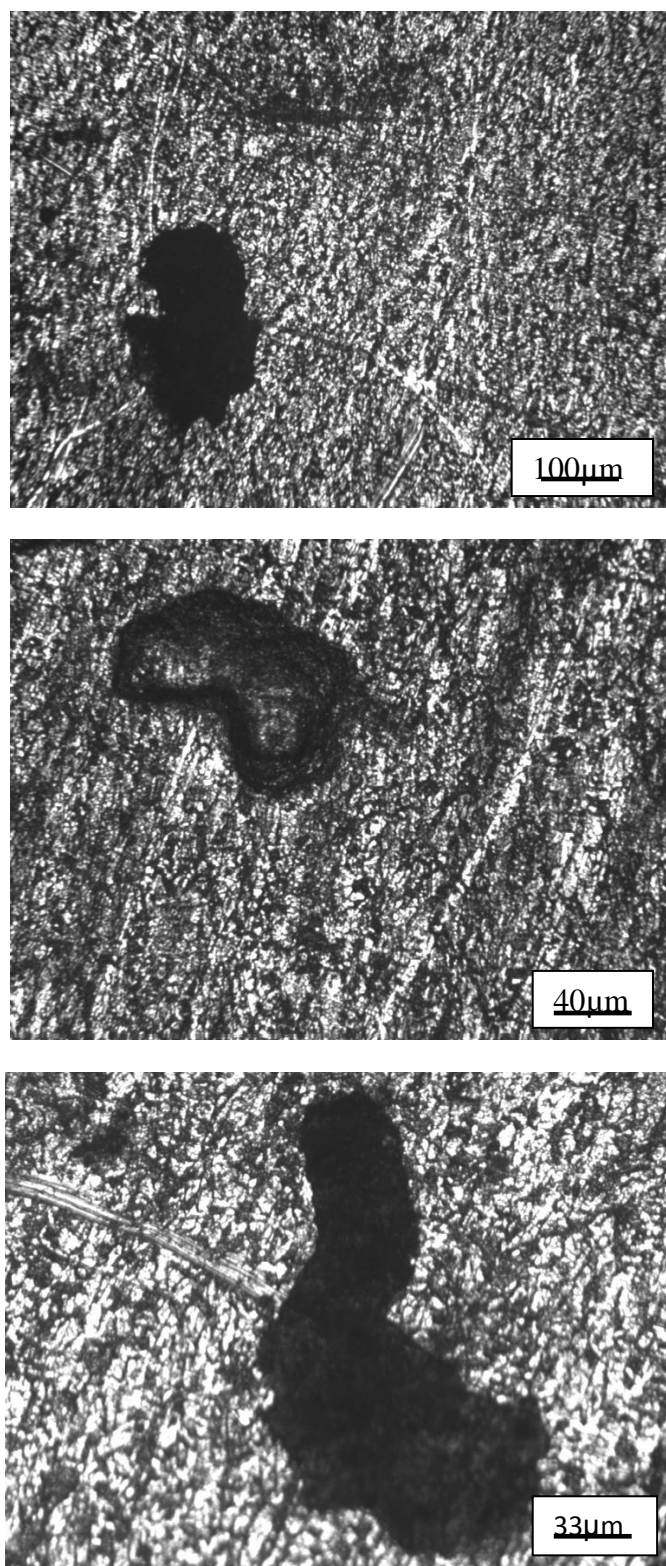


Figure. IV.6: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trente jours d'immersion dans une solution 0,5 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

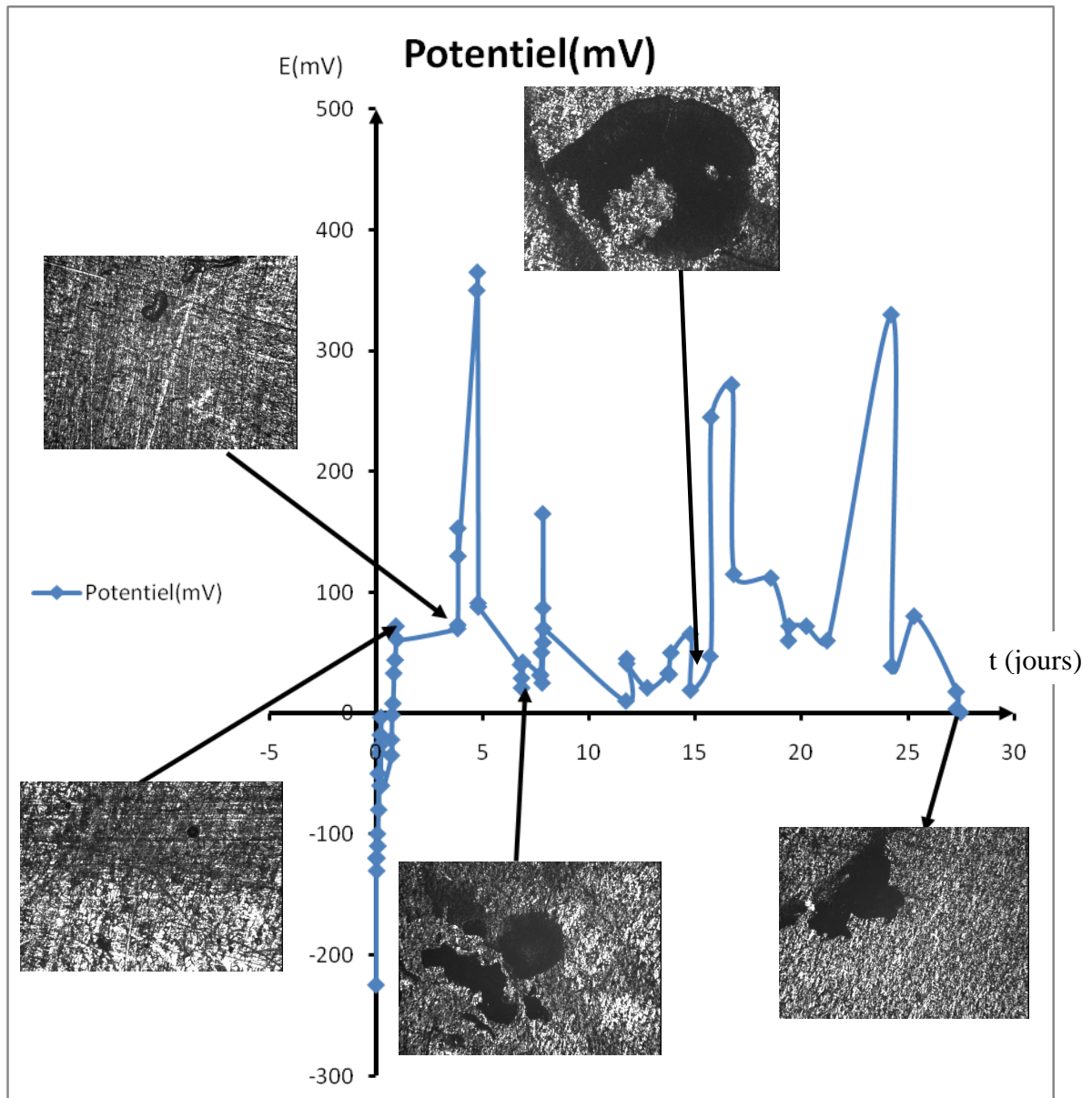


Figure. IV.7: Courbe d'abandon globale de l'acier dans un milieu à 0,5M FeCl₂ agité et à 25°C.

La courbe d'abandon montre la variation de potentiel en fonction de temps d'immersion, cette variation correspond à l'évolution de la morphologie des piqûres. Les perturbations du potentiel sont dues à la dissolution de la matière qui nous donne la nouvelle forme des piqûres.

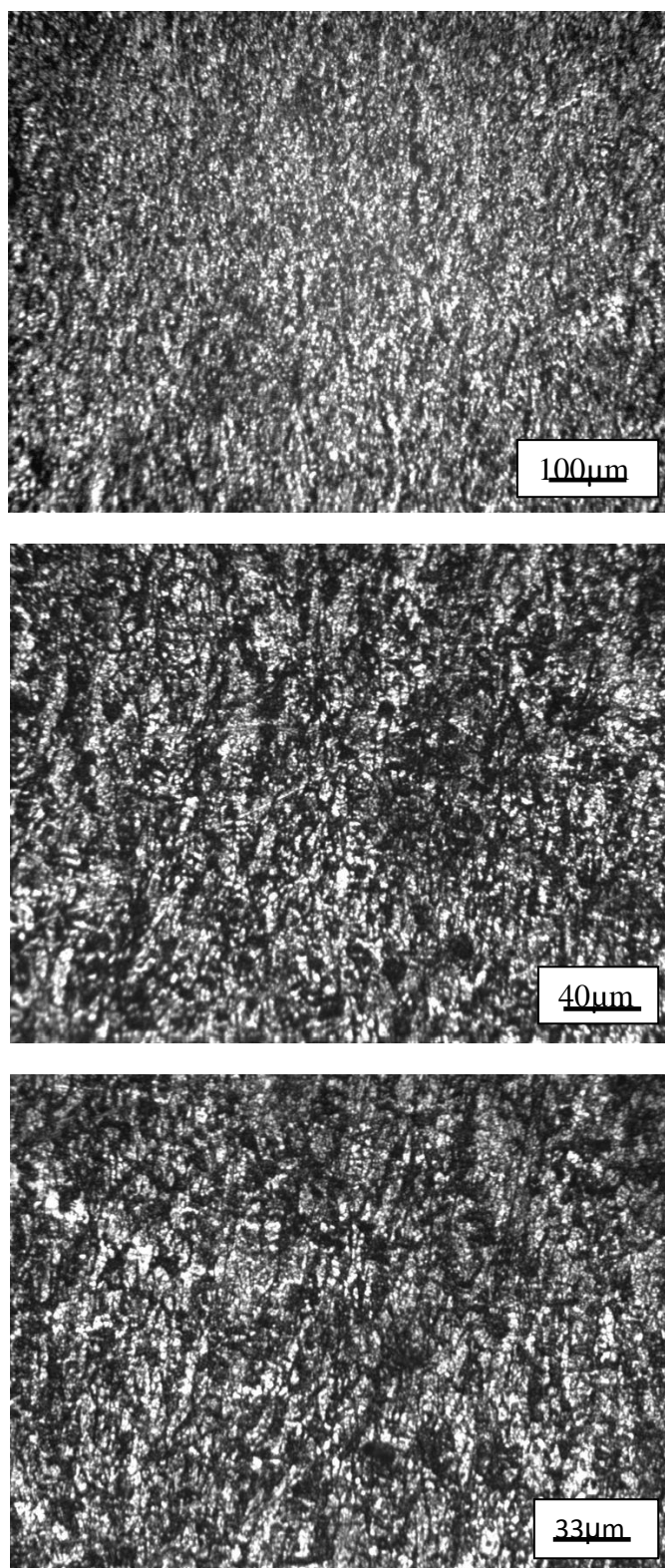


Figure. IV.8: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après un jour d'immersion dans une solution 1 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

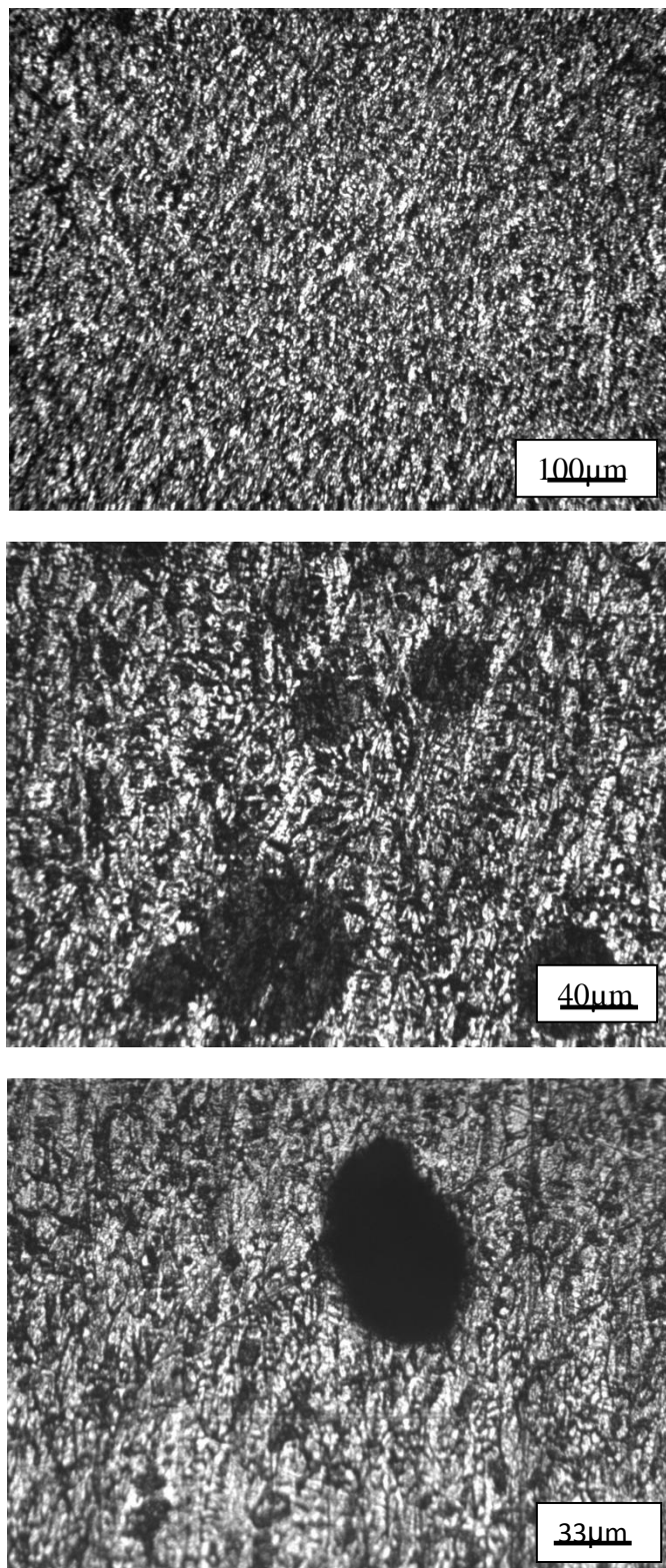


Figure. IV.9: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trois jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

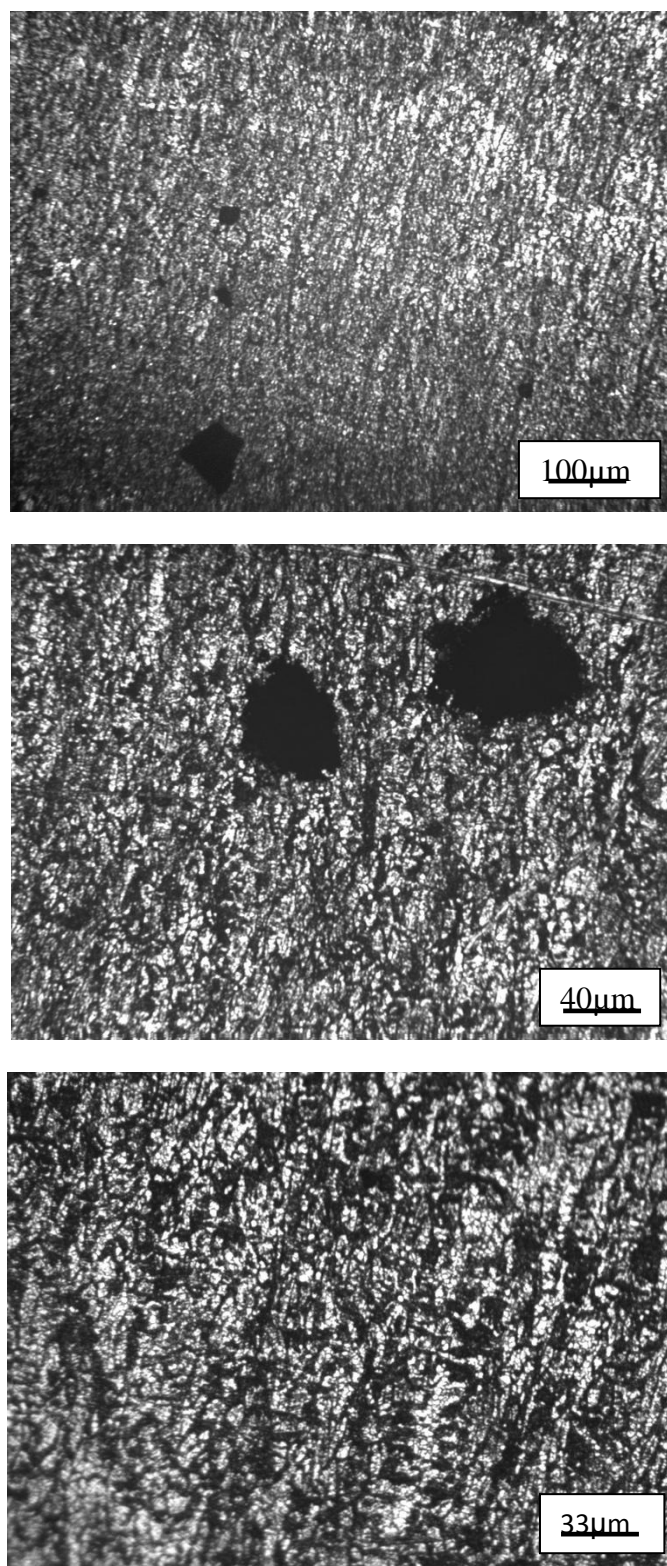


Figure. IV.10: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après sept jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

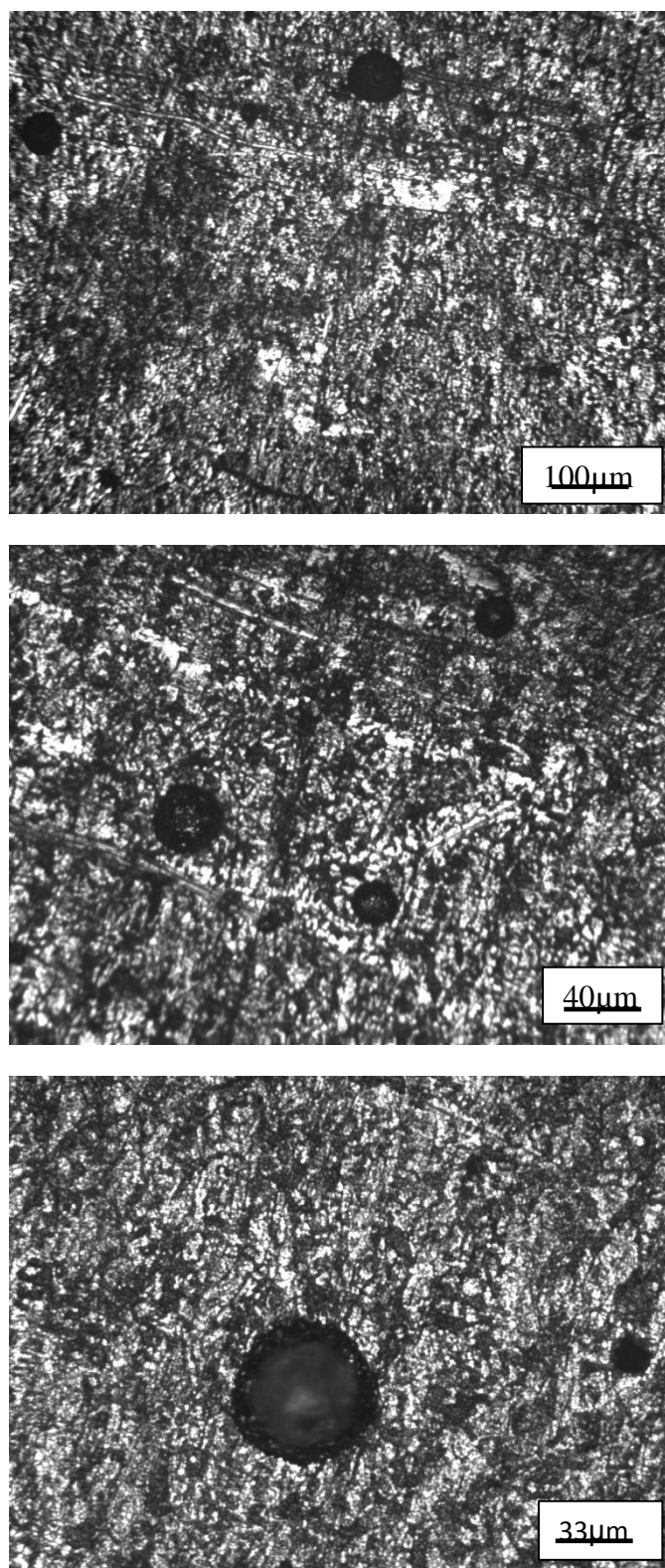


Figure. IV.11: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après quinze jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl₂ à trois grossissements différents.

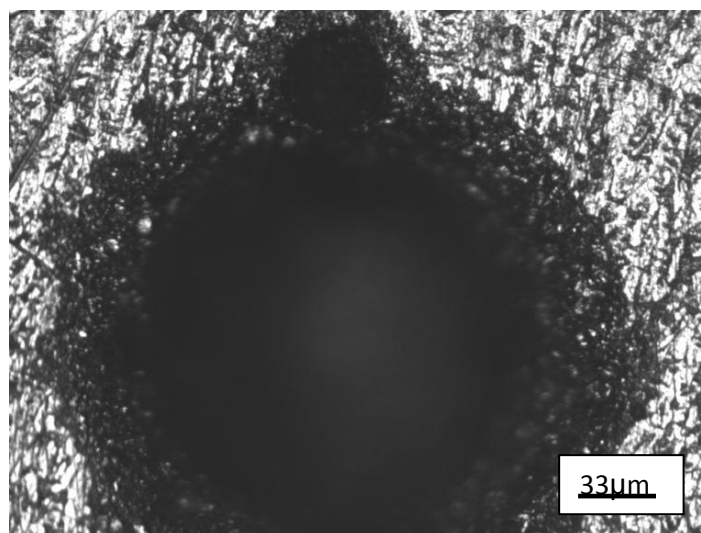
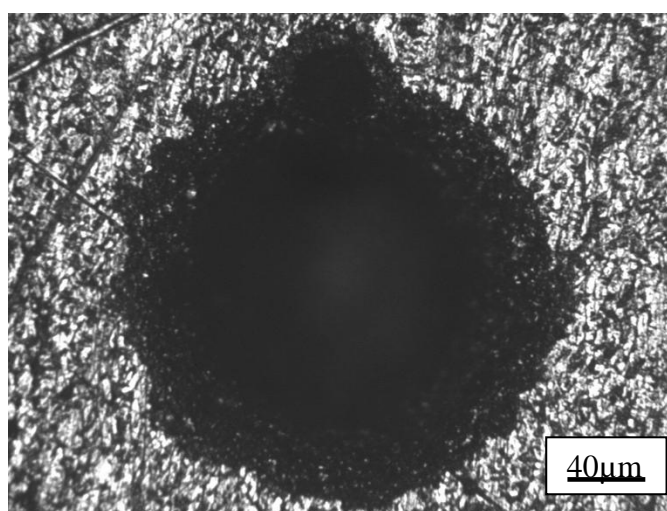
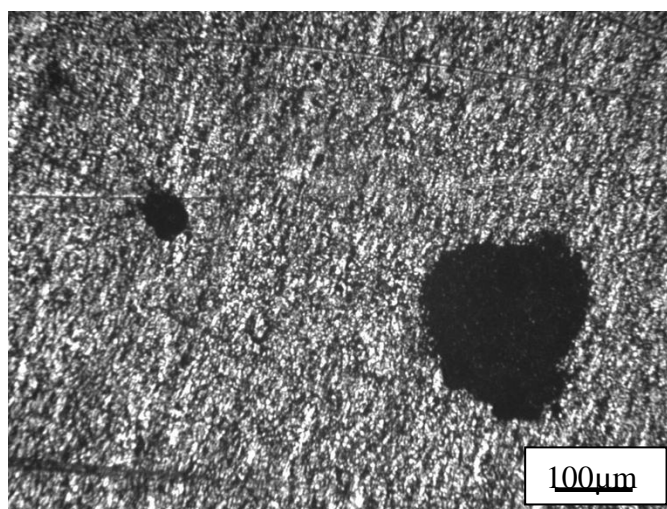


Figure. IV.12: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon après trente jours d'immersion dans une solution 1 M FeCl_2 à trois grossissements différents.

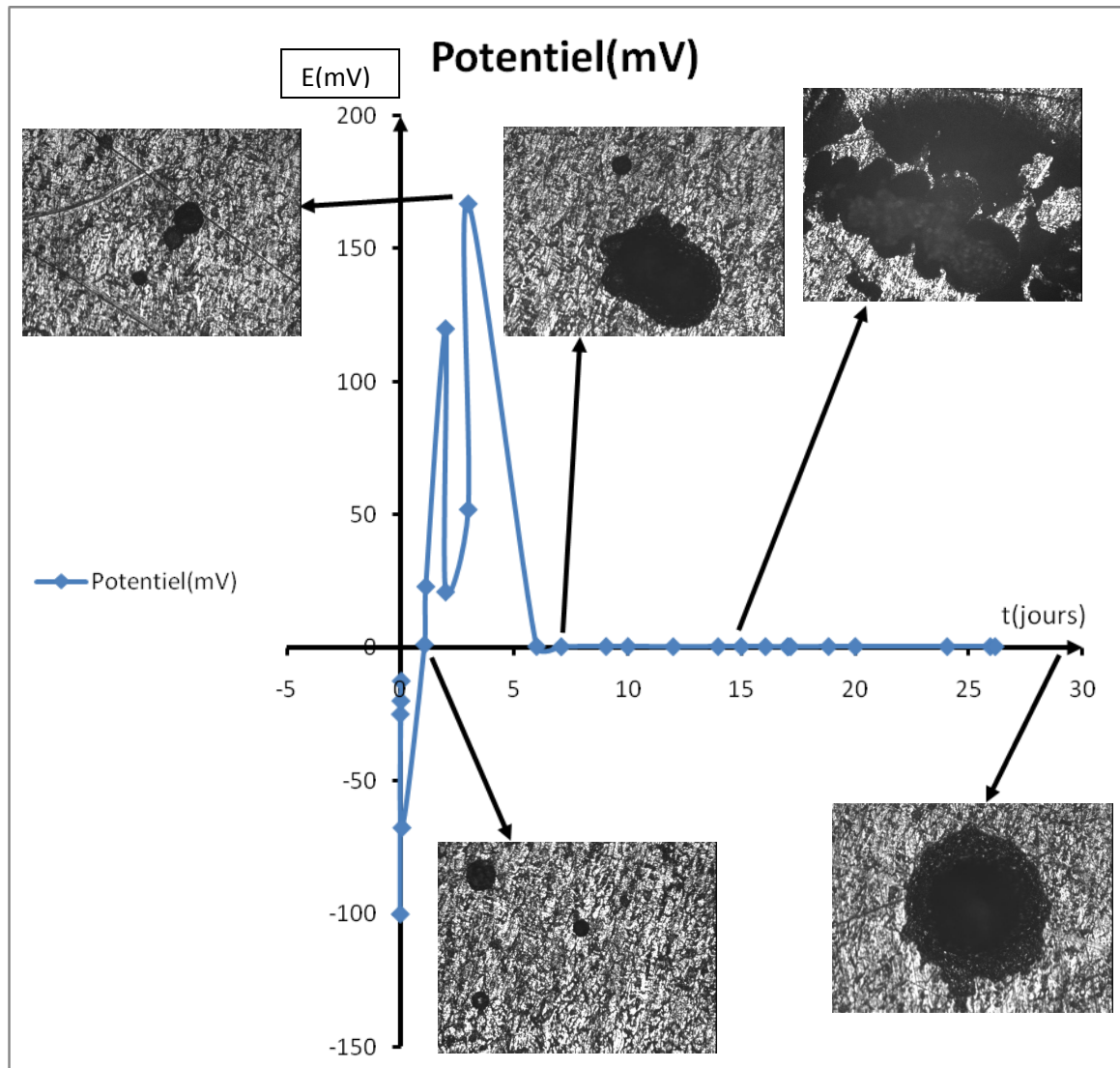


Figure. IV.13: Courbe d'abandon global de l'acier dans un milieu à 1M FeCl_2 agité et à 25°C .

La courbe d'abandon montre la variation de potentiel en fonction de temps d'immersion, cette variation correspond à l'évolution de la morphologie des piqûres. Les perturbations du potentiel sont dues à la dissolution de la matière qui nous donne la nouvelle forme des piqûres.

IV.1.2. Essais potentiostatiques

Les résultats obtenus suite aux essais électrochimiques en mode potentiostatique sont mis sous forme de courbes densités de courant-potentiel (Figure. IV.14 et IV.16).

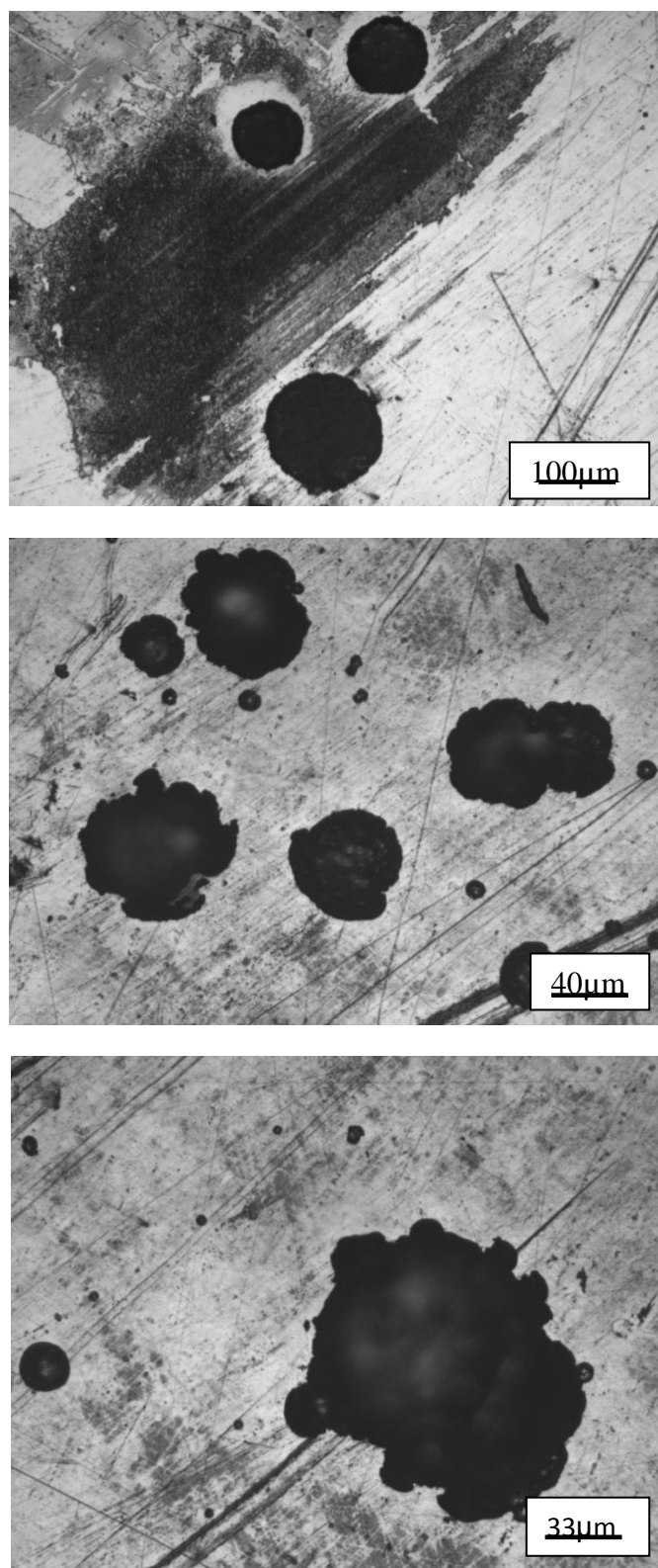


Figure. IV.14: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon dans une solution 0.5 M FeCl_2 à trois grossissements différents lors des essais potentiostat.

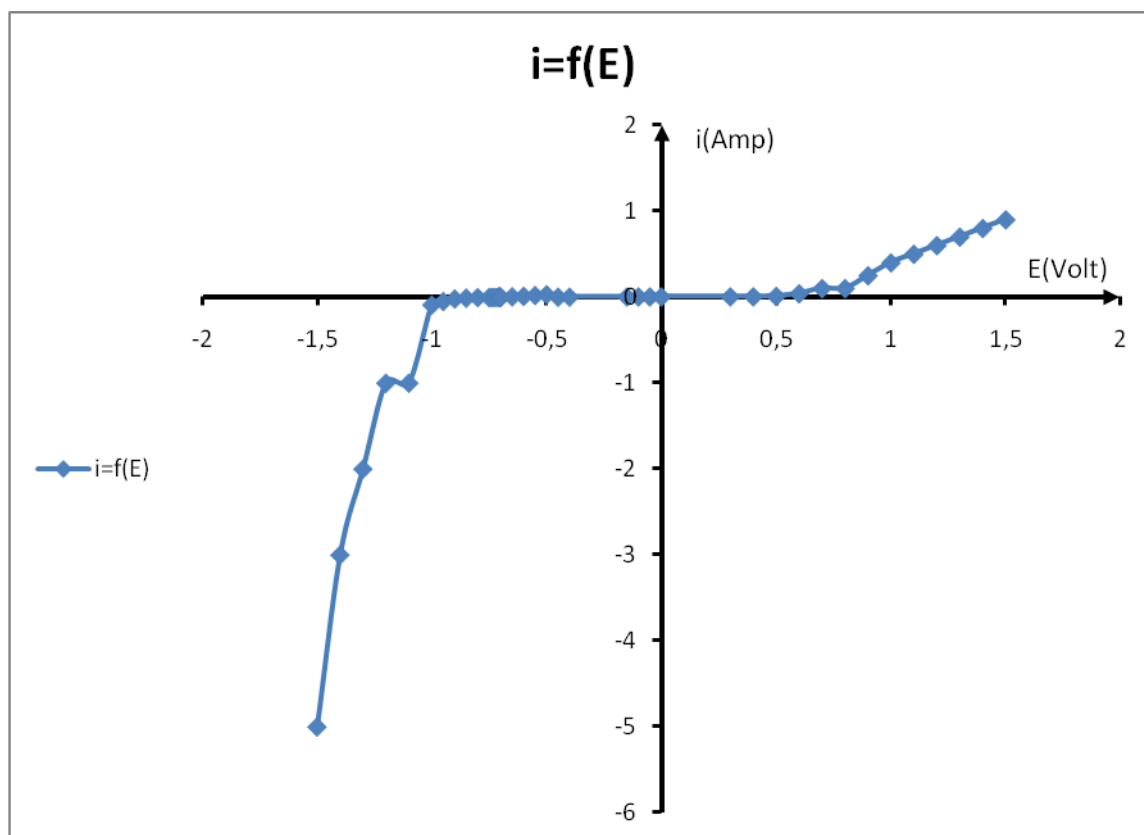


Figure. IV.15: Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 0,5M FeCl_2 agité et à 25°C lors des essais potentiostat.

La courbe de polarisation de l'acier dans un milieu à 0.5M FeCl_2 montre l'existence d'un domaine de passivité large où on peut calculer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion.

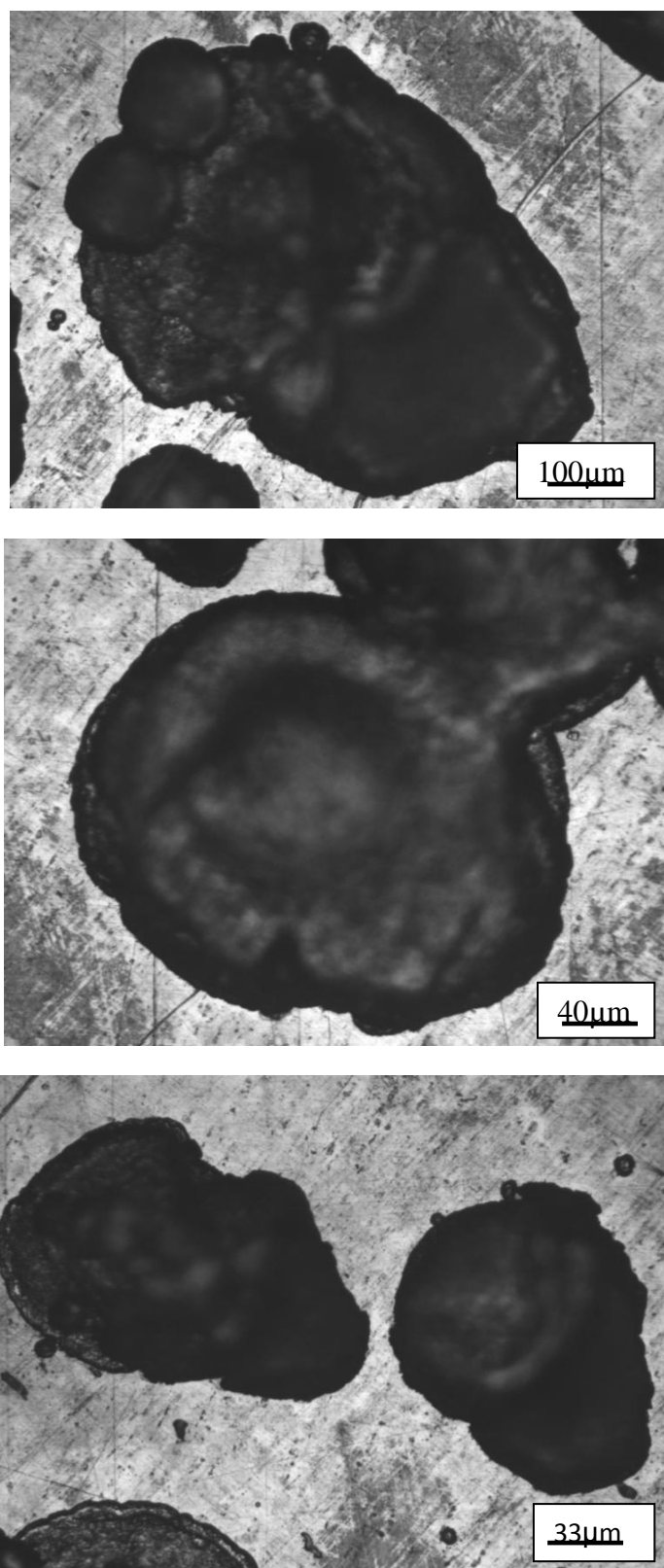


Figure. IV.16: Mise en évidence de l'état de surface d'un échantillon dans une solution 1 M FeCl_2 à trois grossissements différents lors des essais potentiostat.

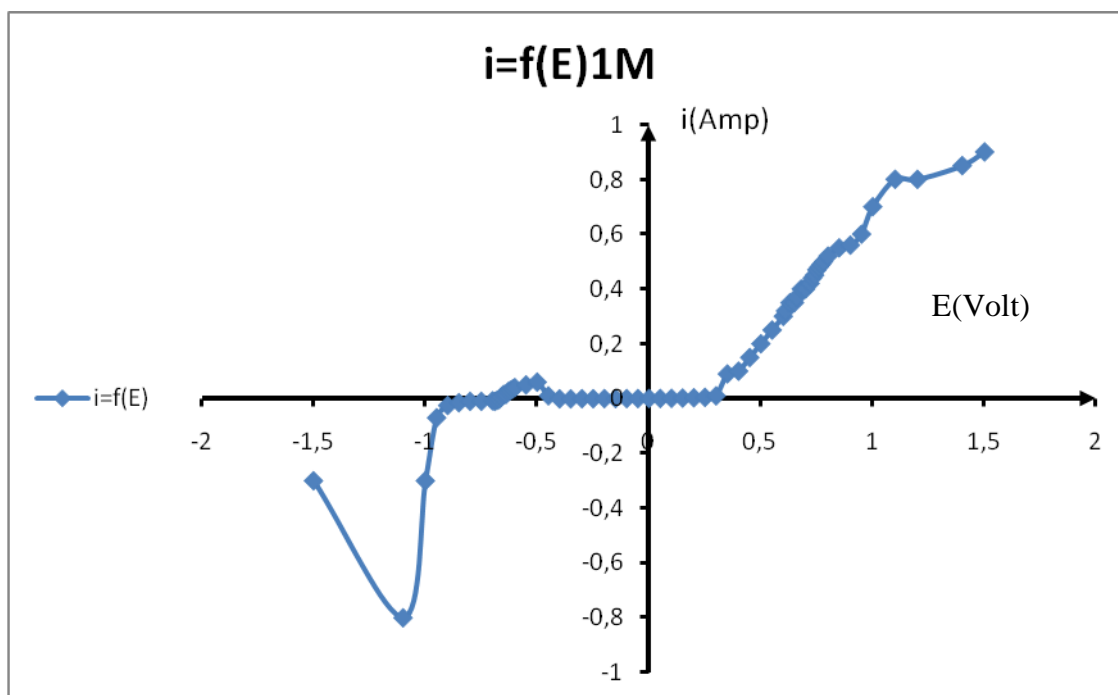


Figure. IV.17: Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 1M $FeCl_2$ agité et à 25°C.

La courbe de polarisation de l'acier dans un milieu à 0.5M $FeCl_2$ montre l'existence d'un domaine de passivité moins large que dans le premier cas où on peut calculer la densité de courant de corrosion et le potentiel de corrosion. L'augmentation du courant est plus rapide que dans le premier cas.

Après observation au microscope, et en comparant les deux cas de concentrations, nous constatons que plus la concentration en Cl^- dans le milieu augmente (i.e. pH diminue), plus les piqûres semblent plus nombreuses et plus grandes (de plus gros diamètre). Les piqûres sont nettement visibles à l'œil nu et paraissent assez profondes tandis que le reste des surfaces conserve un aspect brillant. Elles sont de forme circulaire et sont distribuées de manière assez homogène dans l'ensemble. Le nombre et la taille des piqûres sont inversement proportionnels aux concentrations en ions Cl^- . Les courbes densités de courant-potentiel des figures IV.15 et IV.17 révèlent un palier de passivation dont l'étendue est aussi inversement proportionnelle à la concentration des ions agressifs.

IV.2. ANALYSE DES RESULTATS

Les mesures des potentiels d'abandon renseignent sur le caractère plus ou moins noble de l'acier. Après immersion, dans un premier temps, les surfaces n'évoluent pas de manière suffisamment significative, mais après quelques jours, les tailles des piqûres augmentent et leurs formes changent en fonction du temps et de la concentration. Quant aux courbes des potentiels libres, les potentiels augmentent lentement puis se stabilisent.

IV.2.1. Potentiels d'abandon

Les mesures des potentiels libres rendent compte de l'évolution en fonction du temps (de 1 à 30 jours) du potentiel d'équilibre du métal dans la solution en l'absence de polarisation. Il est à noter que, le potentiel subit, temporairement, une chute relative (pouvant atteindre 200 mV). Cette perturbation est le signe d'une évolution locale de l'interface et donc des mécanismes probables de corrosion (figure IV.18).

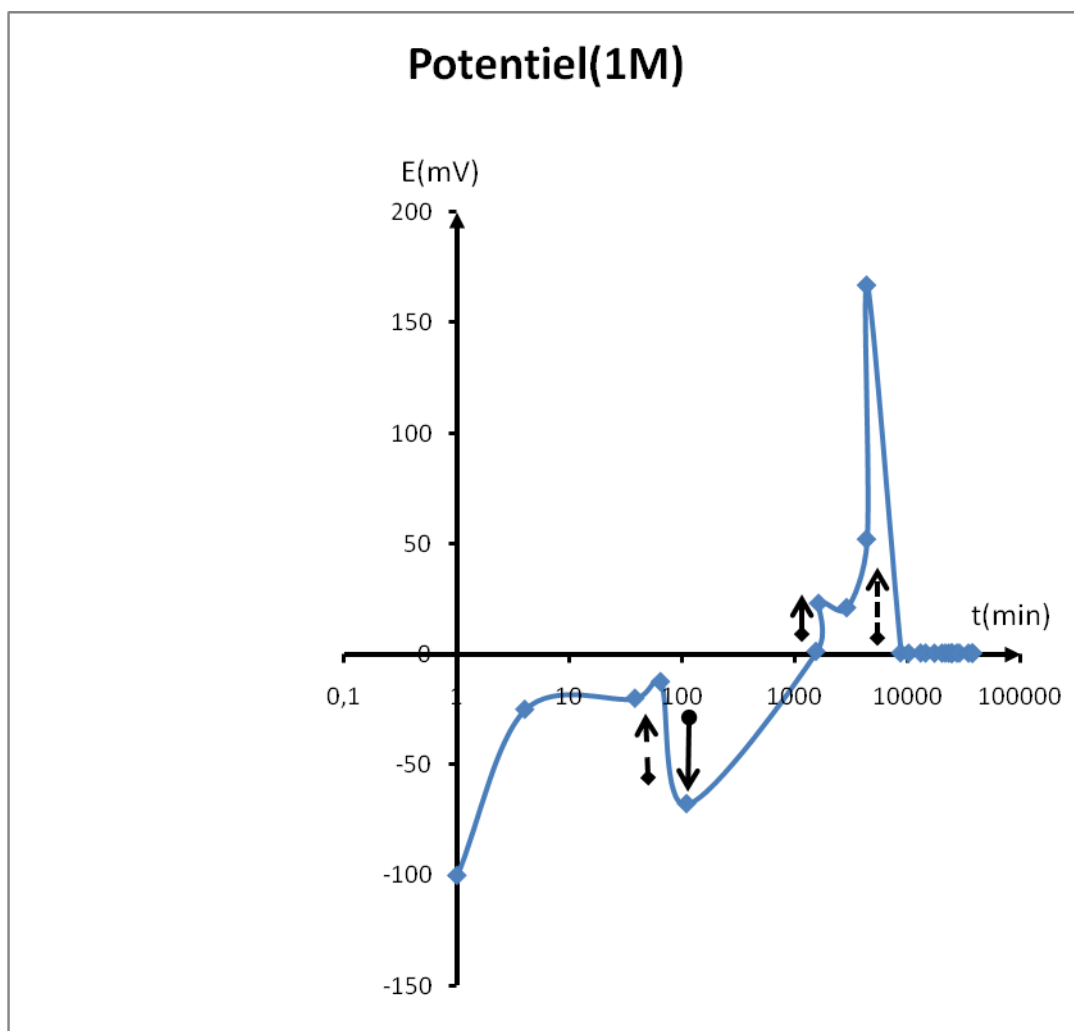


Figure. IV.18: Perturbations locales de l'évolution du potentiel à l'abandon du 316L en milieu agité à 1M FeCl₂ à 25°C pendant 30jours.

↑ Chute de 55.2 mV pendant environ 45 min,

↓ Augmentation du signal de 7.5 mV pendant environ 26 min,

↑ Augmentation de 2 mV pendant environ 20h,

↑ Augmentation du signal de 146 mV pendant environ 1 jour, puis rechute de 166.5 mV à 0.5mV pendant environ 3 jours à la fin de l'essai.

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

L'élévation de la concentration en anions agressifs favorise la dissolution de l'acier (figure IV.19).

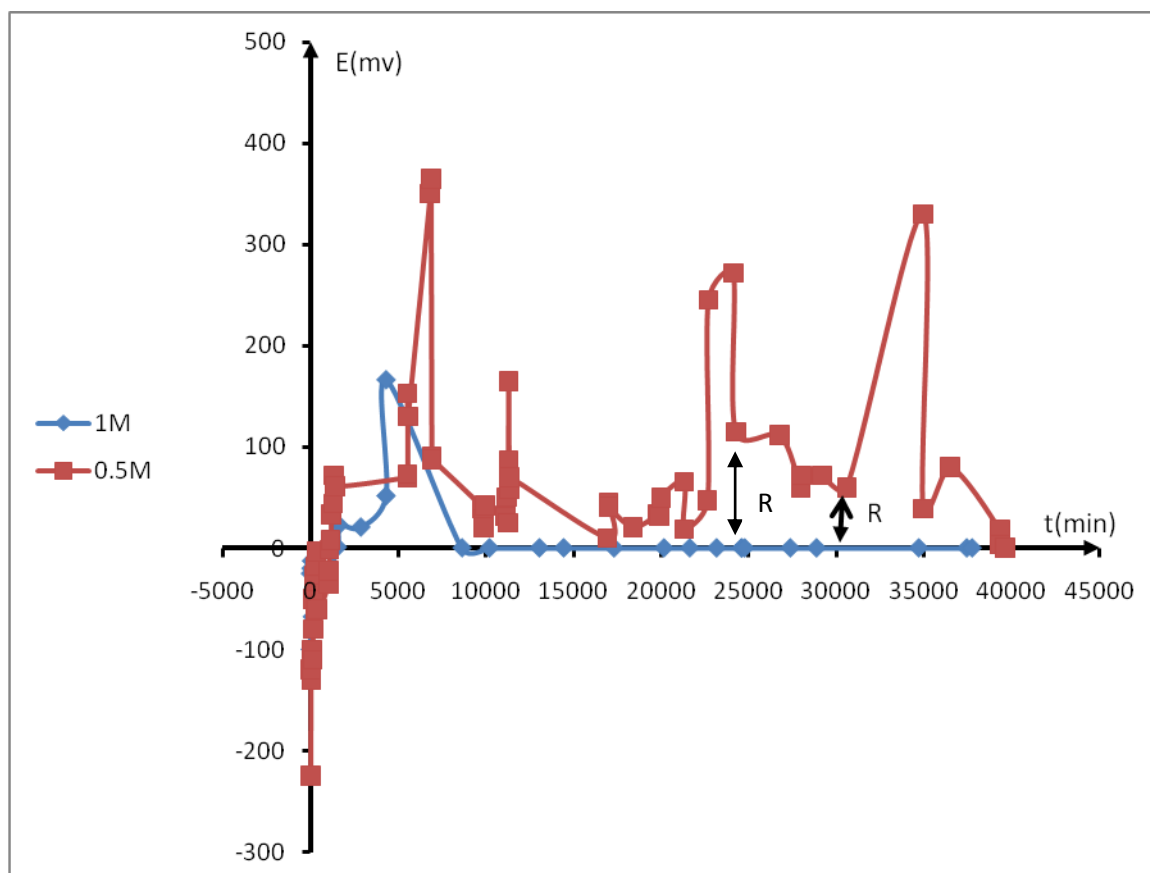


Figure. IV.19: Effet de la concentration sur le potentiel de dissolution du 316L à 25°C.

Les fluctuations du potentiel d'abandon de l'acier (passif) dans les deux milieux correspondent aux dépassivations locales de la surface passive. Nous constatons que plus la concentration en chlorures est élevée, plus le potentiel à l'abandon est élevé, ceci témoigne du fort pouvoir oxydant du milieu.

R: représente l'écart type entre les deux potentiels qui est la résistance du matériau contre la corrosion.

IV.2.2. Analyse électrochimique

La figure IV.20 montre que l'élévation de la concentration en ions chlore dans la solution diminue l'étendue du domaine passif et décale celui-ci vers la gauche en diminuant le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration. Cette même variation de la concentration augmente considérablement la densité de courant de passivation.

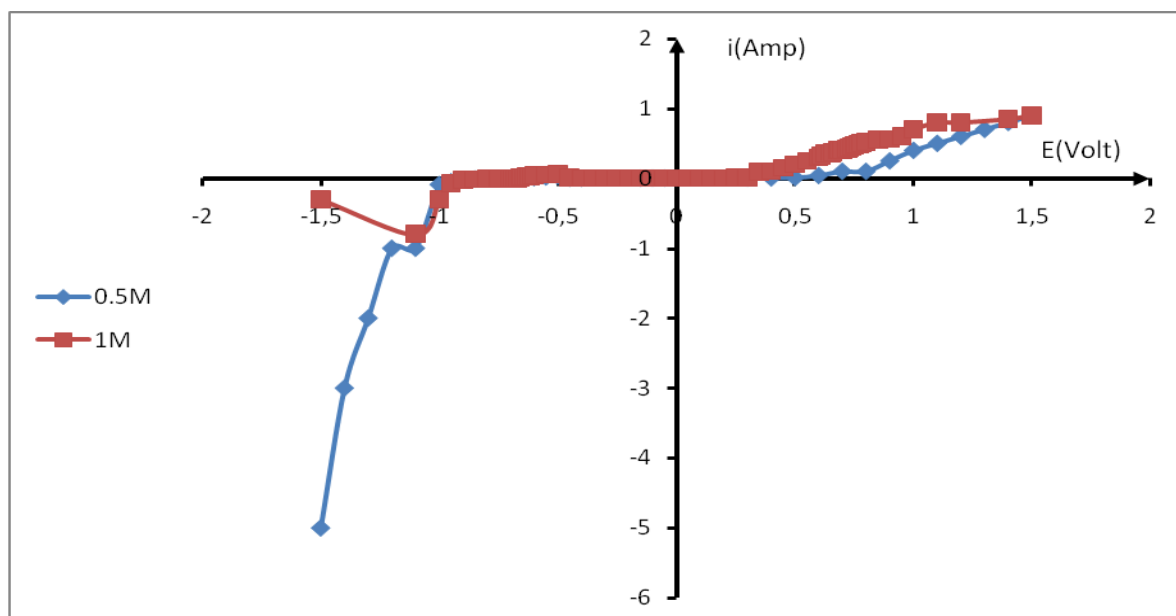


Figure. IV.20: Superposition des courbes de polarisation.

La superposition des courbes de polarisation des deux milieux montre un décalage du domaine de passivité vers la gauche dans les fortes concentrations.

IV.2.2.1. Caractérisation électrochimique

Les vitesses de corrosion peuvent être calculées par les deux méthodes citées au chapitre III.

Tableau IV.1: Résultats des essais électrochimiques[32].

	E_{piq} (mV/ECS)	E_{cor} (mV/ECS)	Méthode d'extrapolation		résistance de polarisation		
			i_{cor} (mA/cm ²)	$V_{cor} \cdot 10^3$ (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	i_{cor} (mA/cm ²)	$V_{cor} \cdot 10^3$ (mm/an)
0.5M	350	-730 ± 70	3,981	0,239	14	4,658	0,280
1M	250	-870 ± 20	/	/	12	5,435	0,327

Les vitesses de corrosion obtenues par la méthode d'extrapolation de Tafel sont légèrement inférieures à celles obtenues par la méthode de résistance de polarisation.

IV.2.2.2. Effet de la concentration sur les potentiels de corrosion et de piqûration

Globalement, lorsque le milieu est plus concentré en anions agressifs (soit pH faible) les potentiels de corrosion et de piqûration baissent sensiblement ; le palier de passivation de la courbe de polarisation est donc décalé vers la gauche, soit vers les valeurs faibles du potentiel. **Figure .IV.20**

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

IV.2.3. Analyse morphologique

Cette partie du chapitre est consacrée à l'étude de la forme (la circularité et l'élongation), la taille (diamètre, aire et périmètre) et la densité des piqûres (le nombre de piqûres par unité de surface).

A partir des images des figures IV.2 à IV.12, nous avons déterminé :

- Aire : la surface moyenne des piqûres,
- N_p : le nombre de piqûres,
- P : périmètre moyen des piqûres,
- D : le diamètre du cercle de même surface que l'objet
- $N = N_p / \text{aire}$: le nombre de piqûres par unité de la surface (la densité)
- C : la circularité est égale au rapport entre le petit diamètre et le grand diamètre de l'objet (quand $C=1 \Rightarrow$ la forme est circulaire) .
- E : l'élongation

Les calculs ont été faits à partir de trente images prises dans chaque cas (on a pris pour chaque grossissement dix images), les résultats des calculs sont regroupés dans le tableau A.2. (Voir l'annexe)

Pour chaque échantillon nous avons calculé la moyenne de la circularité, de la densité, du diamètre et du nombre de piqûres (tableaux. IV.2.à IV.4.).

- a) **Tableau. IV.2** : la circularité moyenne en fonction de temps et de la concentration.

jour	1M	0.5M
1	0,7626	0,7597
3	0,752	0,755
7	0,7586	0,746
15	0,746	0,752
30	0,793	0,743

- b) **Tableau. IV.3** : le diamètre moyen en fonction du temps et de la concentration.

jour	1M	0.5M
1	15,2659173	12,1761216
3	11,5646835	11,4831305
7	9,60252995	12,120832
15	15,0834253	12,4411847
30	8,73026873	11,7797258

- c) **Tableau. IV.4** : la densité moyenne en fonction du temps et de la concentration.

jour	1M	0.5M
1	67,2944829	64,3874252
3	44,1782416	65,8206123
7	30,0456204	47,8228646
15	21,2506304	48,66481
30	14,2467437	12,1671311

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

Les courbes suivantes montrent la variation des différents paramètres en fonction de temps (figures.IV.21 à IV.23).

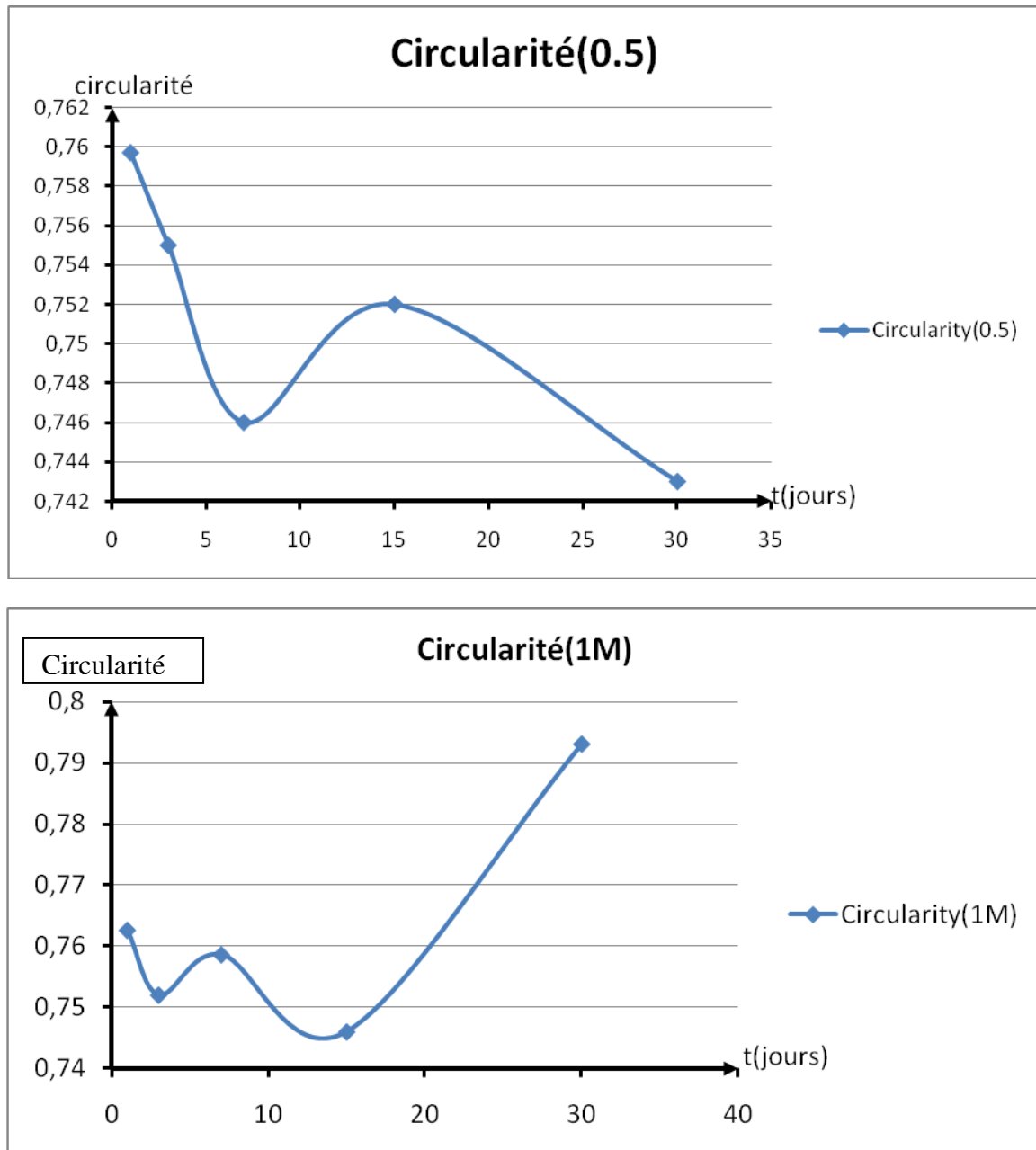


Figure. IV.21 : Courbe de variation de la circularité en fonction du temps dans les deux milieux (0.5/1M).

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

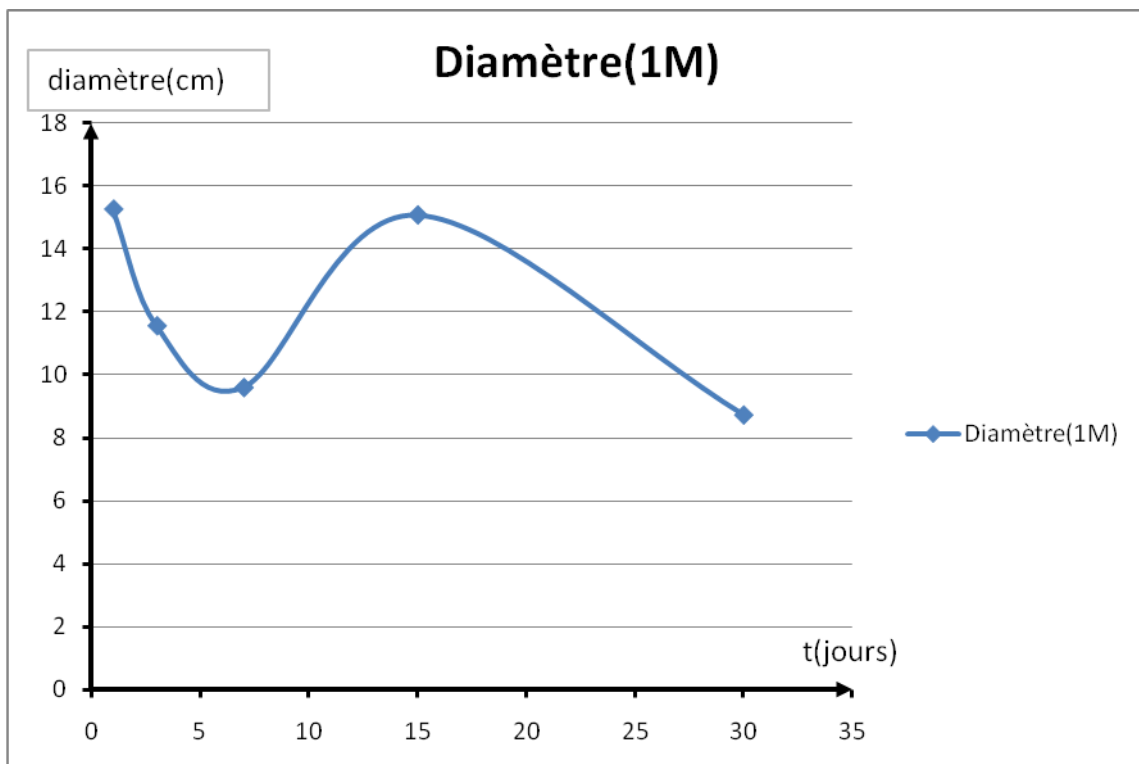
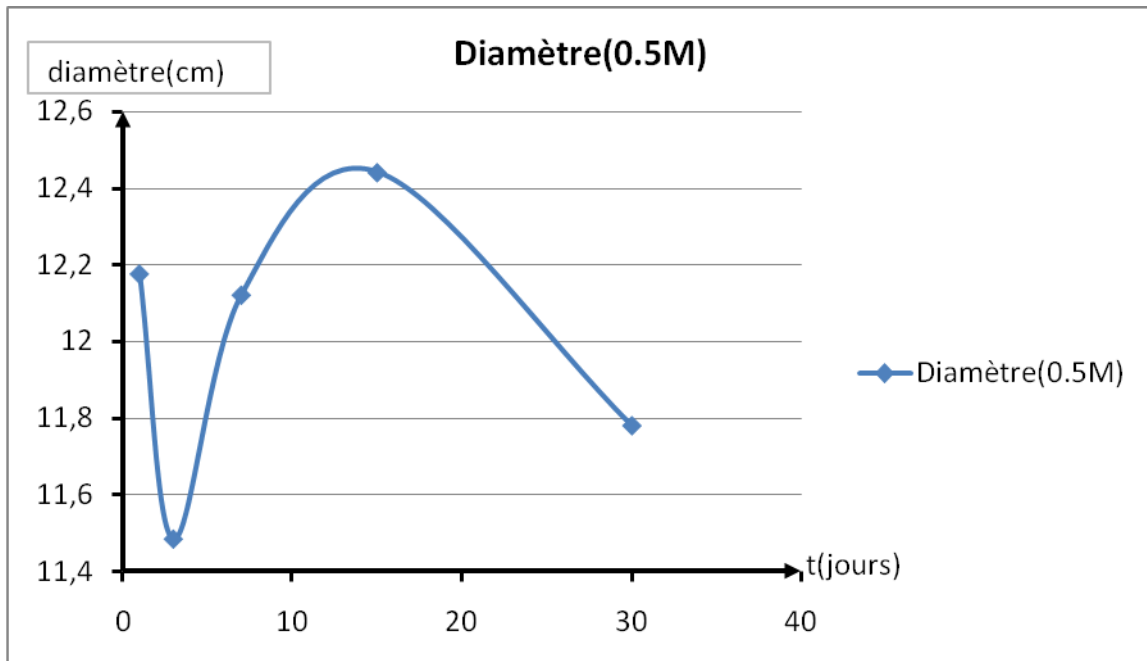


Figure. IV.22 : Courbe de variation du diamètre en fonction du temps dans les deux milieux (0.5et 1M).

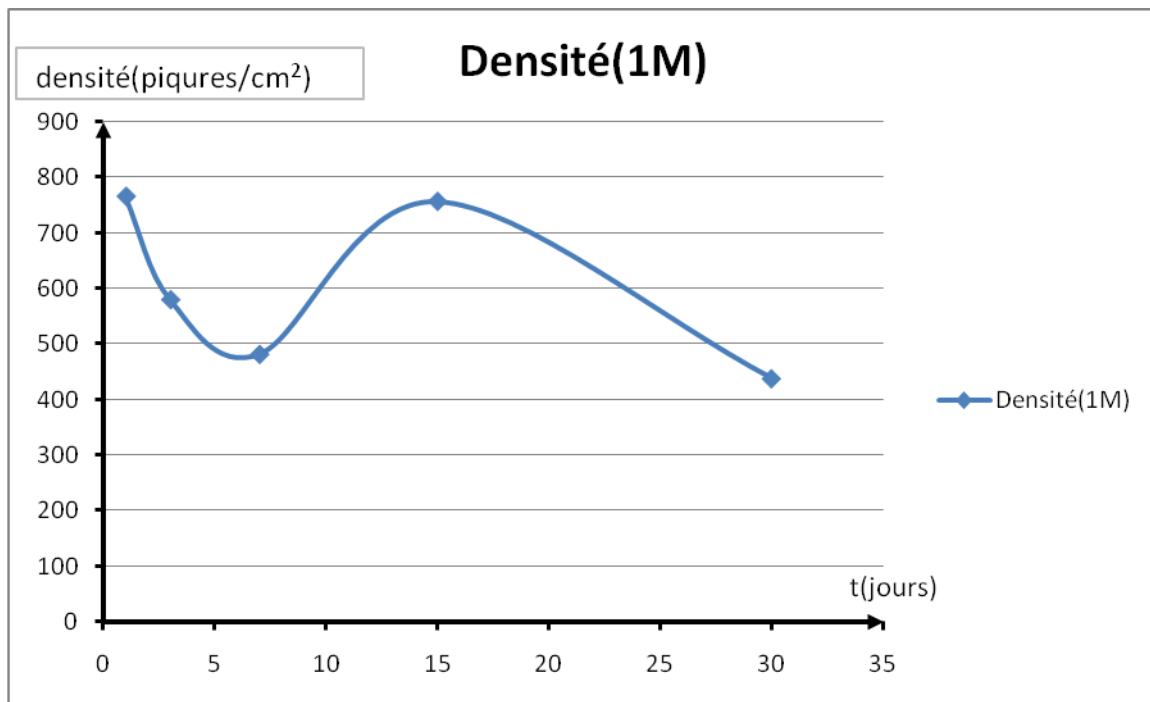
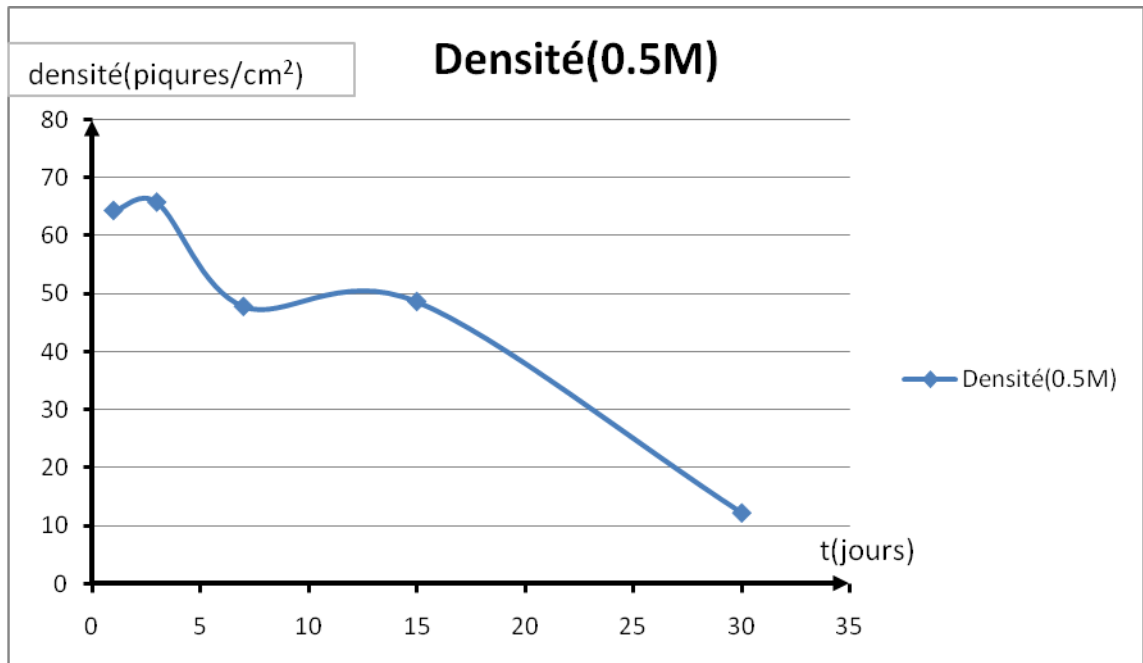


Figure. IV.23 : Courbe de variation de la densité en fonction du temps dans les deux milieux (0.5et 1M).

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

Ces courbes et les images prises, nous donnent quelques informations sur la morphologie des piqûres en fonction de temps et de la concentration :

1^{er} cas : FeCl_2 (0.5M)

a) Après un jour

- Les piqûres sont nombreuses et ont une petite taille, une forme circulaire et un diamètre moyen assez grand. L'évolution de potentiel d'abandon montre que, dans les premières minutes les ions Cl^- attaquent la surface de l'acier aux points des imperfections de la couche passive, favorisant une corrosion locale (piqûre) (figure. IV.24).

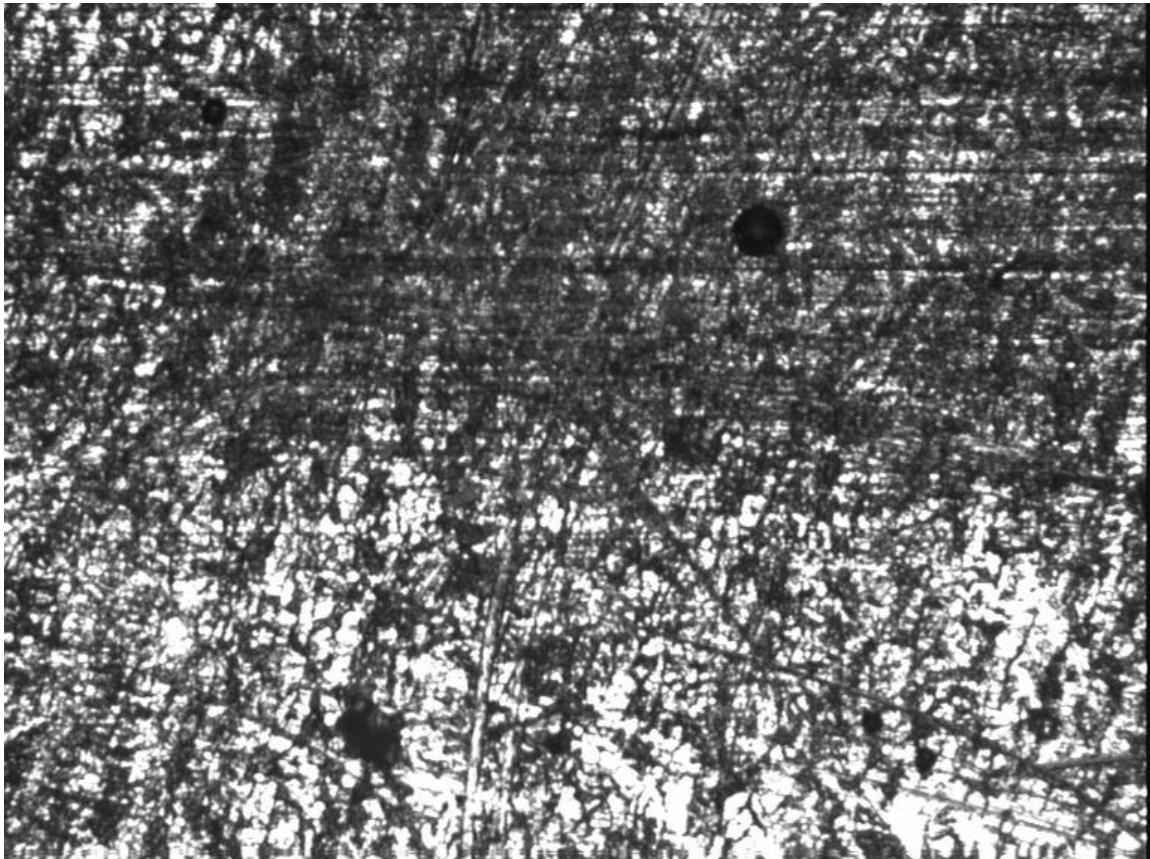


Figure. IV.24: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après un jour d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).

b) Après trois jours :

- Le nombre de piqûres diminue et se qui s'explique par l'union des piqûres voisines, engendrant une forme allongée et la circularité devienne inférieure à un. La dissolution de la matière entre deux piqûres voisines est due à la forte concentration en ions Cl^- aux côtés. La densité atteint sa valeur maximale et le diamètre sa valeur minimale, les fluctuations du potentiel d'abandon de l'acier (passif) sont dues à la dissolution locale de l'acier et qui peut se manifester entre les piqûres (figure. IV.25).

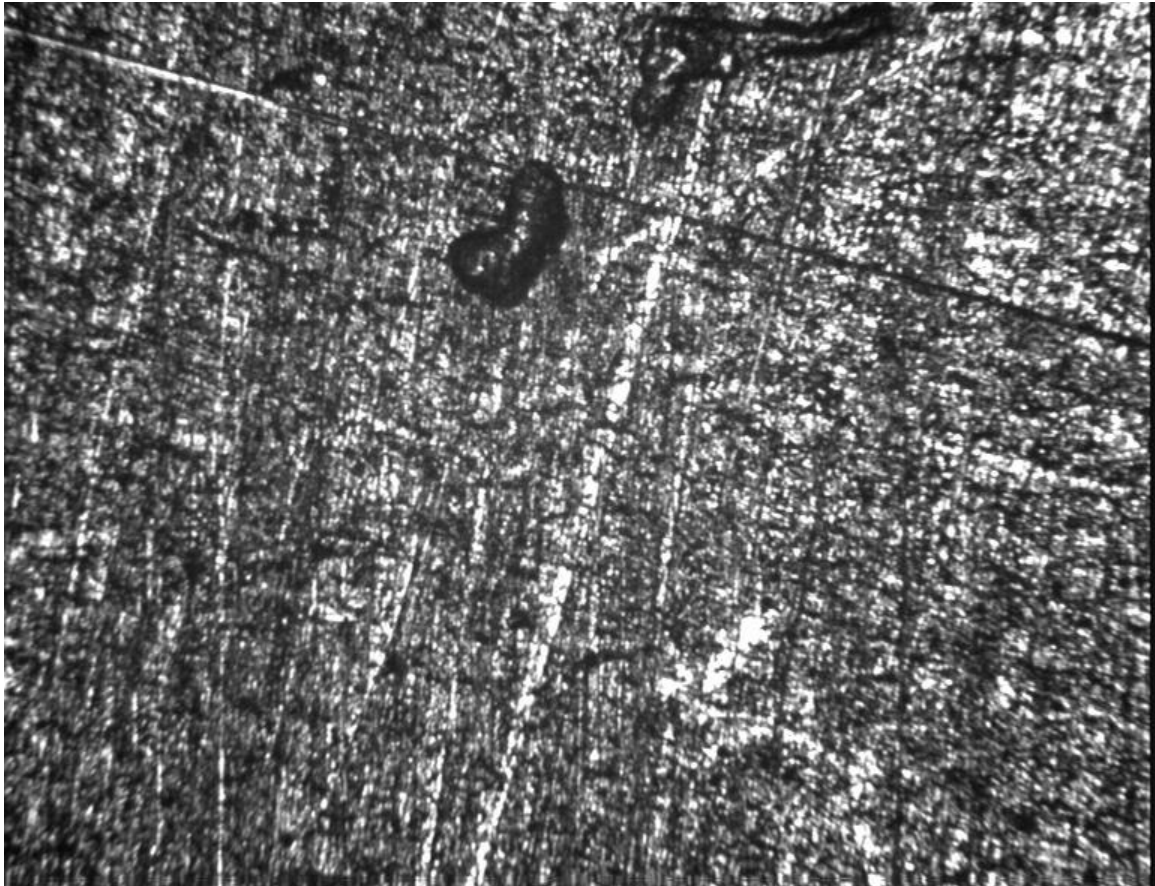


Figure. IV.25: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après trois jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).

c) Après sept jours :

Le nombre de piqûres continue à diminuer à cause toujours de l'union des piqûres voisines, engendrant une forme plus allongée. Le diamètre qui est le diamètre du cercle de même surface de l'objet augmente. La forte concentration locale favorise la dissolution de l'acier à cause de la dépassivation locale du film passif due à l'élévation de l'acidité (le pH diminue quand la concentration en ions Cl^- augmente).

- La vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation de la dissolution locale qui explique l'évolution du potentiel d'abandon avec des perturbations locales (figure. IV.26).

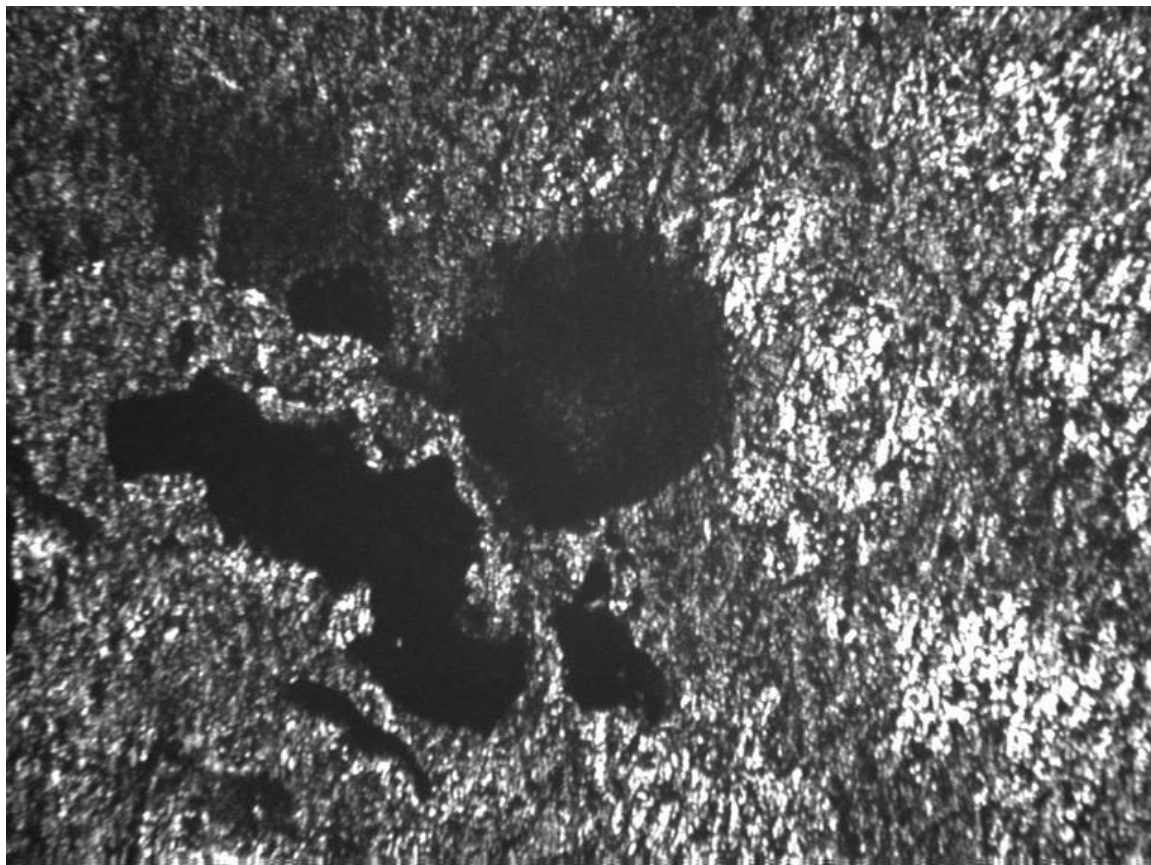


Figure. IV.26: Mise en évidence de la forme plus allongée des piqûres après sept jours d'immersion dans un milieu $\text{FeCl}_2(0.5\text{M})$.

d) Après quinze jours :

- Le nombre de piqûres augmente et atteint sa valeur maximale, cette augmentation est due à l'effet du milieu sur le film passif, la dissolution qui accompagne cette augmentation fait disparaître les dents, la vitesse de disparition de ces derniers est grande à cause de la forte concentration en ions Cl^- qui les entourent. A la fin de la disparition des dents la forme des piqûres devient plus circulaire. Malgré l'augmentation en nombre des piqûres la densité ne varie presque pas, cette faible variation est expliquée par l'augmentation significative du diamètre par l'effet de la dissolution (figure. IV.27).

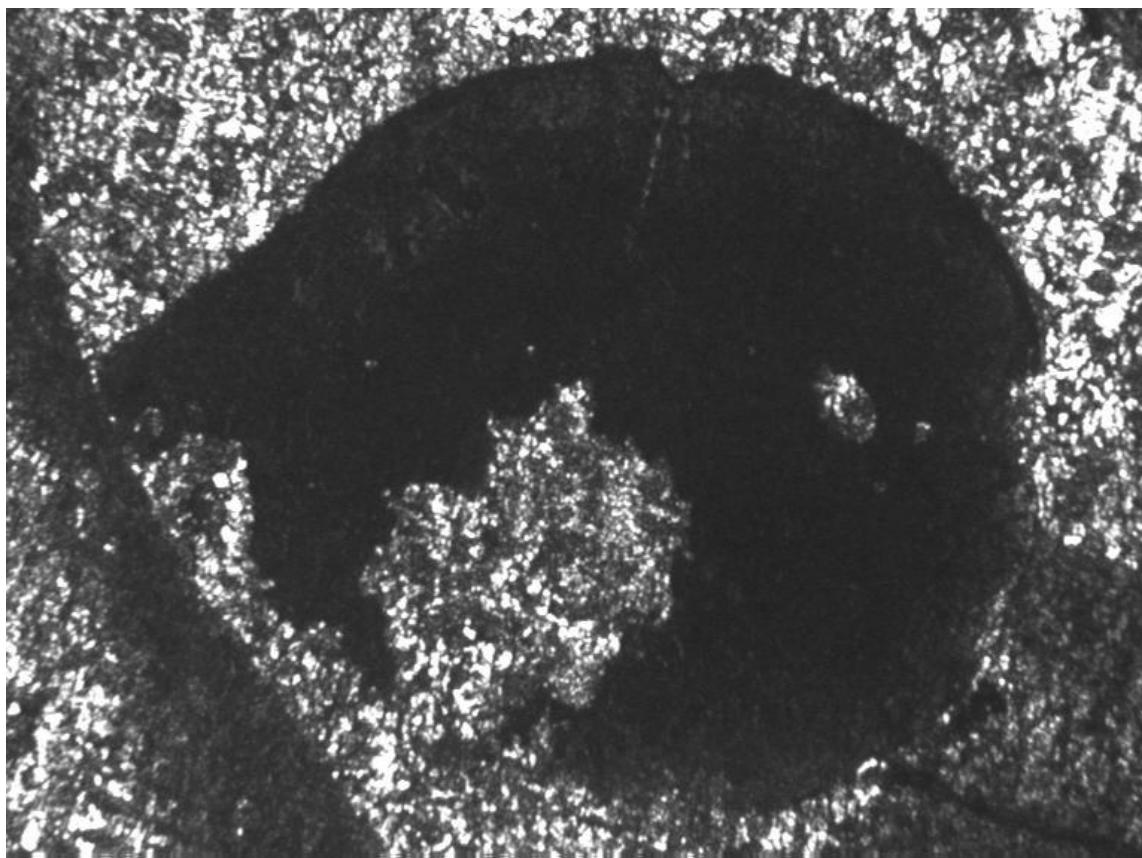


Figure. IV.27: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après quinze jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).

Après trente jours :

- Le nombre de piqûres redescend et atteint sa valeur minimale, cette diminution est due à l'union des piqûres engendrant une diminution importante de la densité. L'union entraîne une diminution remarquable de la circularité et la forme finale n'est plus circulaire. Le potentiel d'abandon prend une valeur limite constante égale à 0.5mV (figure. IV.28).



Figure. IV.28: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après trente jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (0.5M).

2^{ème} cas : FeCl_2 (1M)

a) Après un jour:

Les mêmes observations avec les mêmes explications que dans le premier cas, sauf que :

- Les piqûres ont des formes plus circulaires que les piqûres dans le premier cas,
- Le diamètre est plus grand que celui calculé dans le cas de 0.5M,
- Les piqûres sont plus nombreuses que celles du premier cas (figure. IV.29).

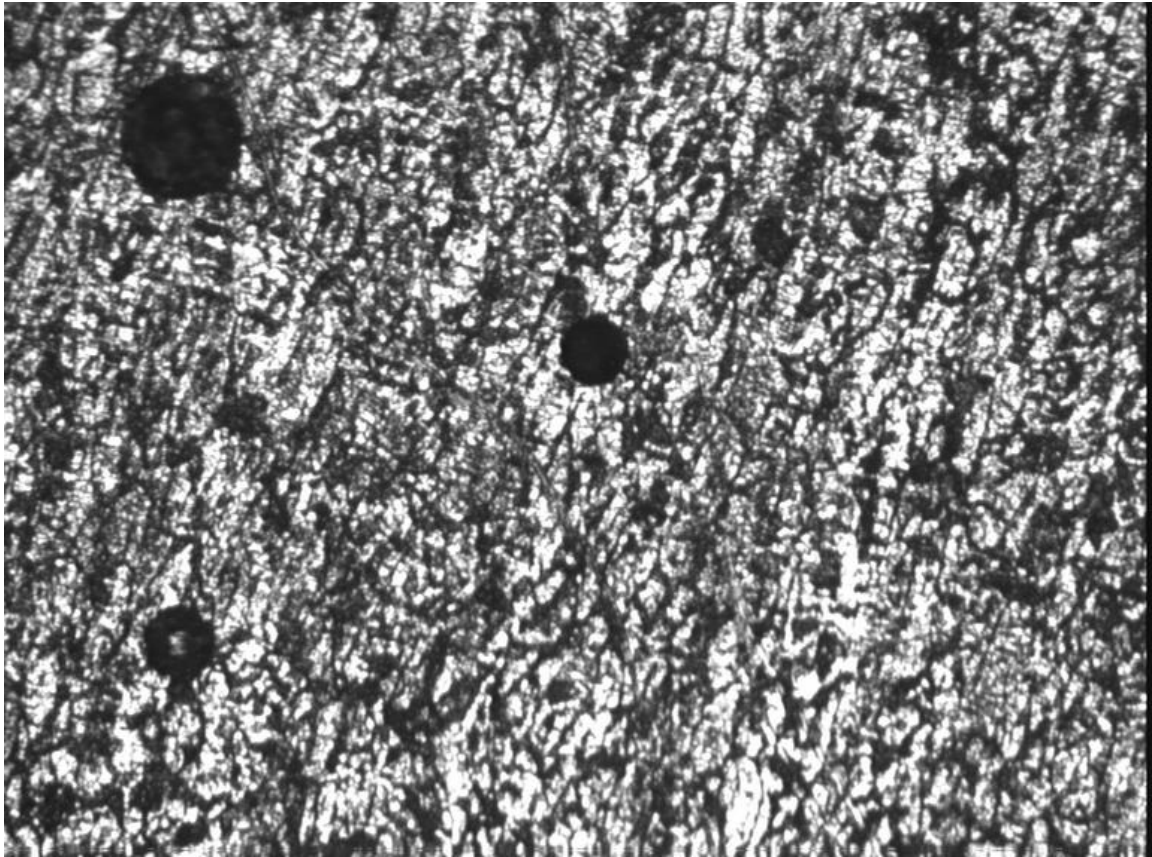


Figure. IV.29: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après un jour d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).

b) Après trois jours :

Les mêmes observations avec les mêmes explications que dans le premier cas, sauf que :

- La densité continue à diminuer,
- La dissolution de l'acier est beaucoup plus élevée que dans le premier cas,
- Les piqûres deviennent plus profondes (figure. IV.30).

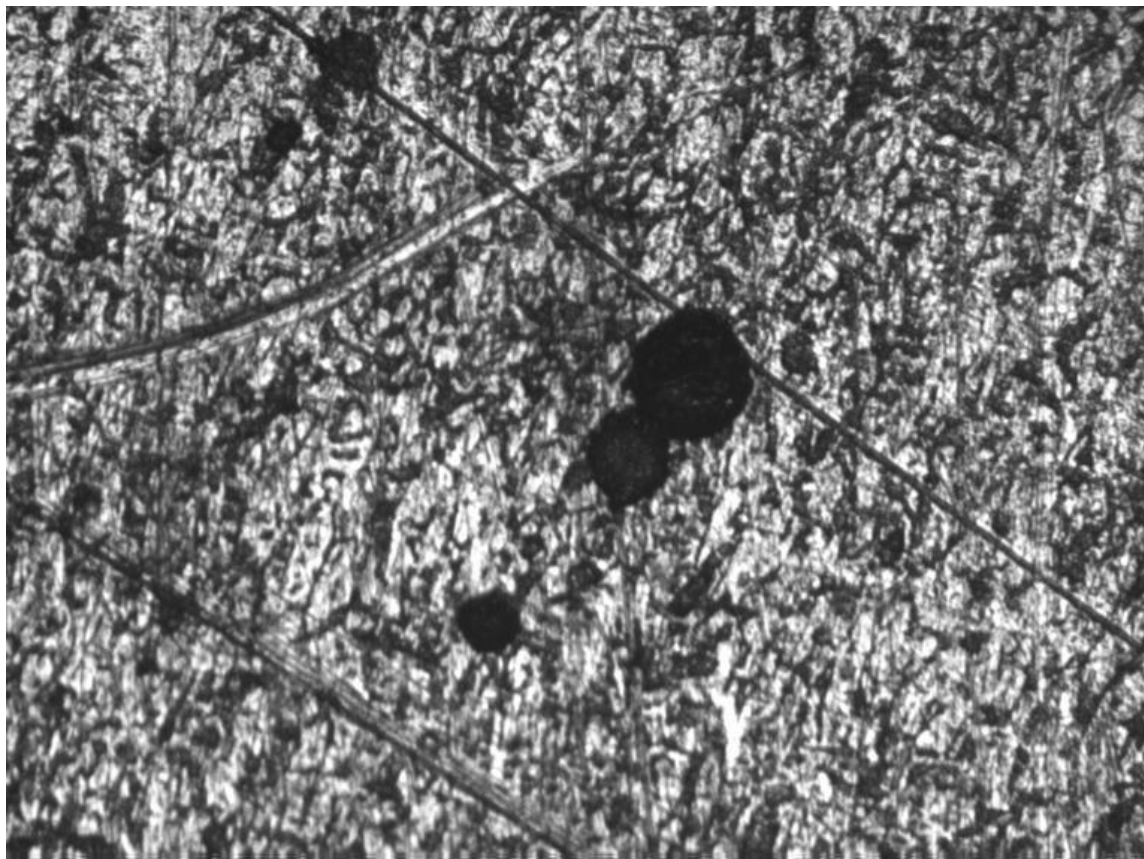


Figure. IV.30: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après trois jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).

c) Après sept jours :

La grande vitesse de corrosion favorise la dissolution locale de dents formées lors de l'union des piqûres ; la forme finale est plus circulaire que celle obtenue dans le cas (0.5M).

L'évolution du potentiel montre que le potentiel atteint une valeur (0.4mV) finale à partir de laquelle le potentiel reste constant (le système est en équilibre : la vitesse de dissolution de l'acier ne varie plus). Cette valeur explique la diminution remarquable de nombre de piqûres d'où la diminution de la densité (figure. IV.31).

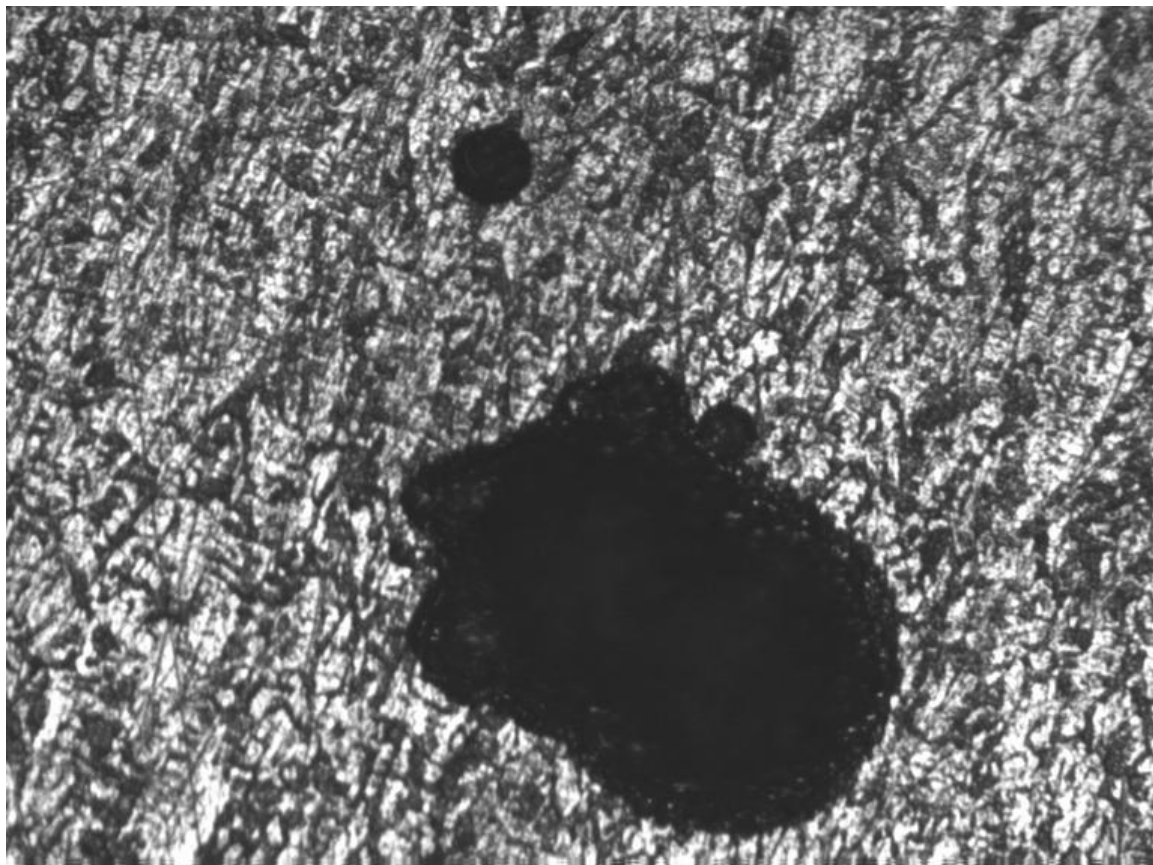


Figure. IV.31: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après sept jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).

d) Après quinze jours :

La circularité atteint sa valeur minimale et la forme des piqûres devient plus allongée, cette diminution est due à l'union des piqûres ; l'union de ces piqûres augmente le diamètre jusqu'à une valeur maximale, et diminue le nombre de piqûres.

La valeur de potentiel reste toujours au voisinage de 0.4mV (figure. IV.32).

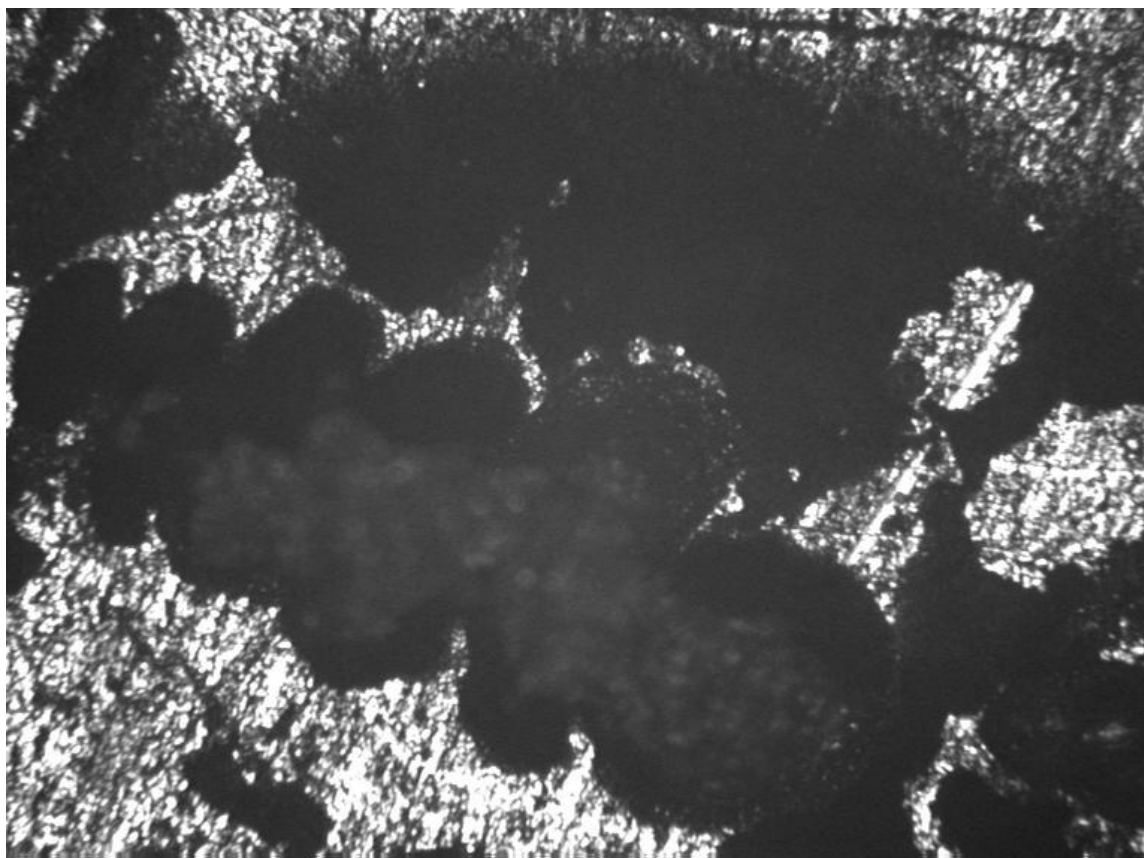


Figure. IV.32: Mise en évidence de la forme allongée des piqûres après quinze jours d'immersion dans un milieu FeCl_2 (1M).

e) Après trente jours :

L'effet de la concentration locale fait disparaître les dents formées lors de l'union, cet effet est accompagné par une augmentation de l'acidité. La disparition de ces dents donne une forme circulaire proche de la valeur maximale qui est égale à un. La taille des piqûres augmente et les piqûres deviennent grosses et de forme circulaire, cette grande taille diminue la densité jusqu'à une faible valeur finale (figure. IV.33).

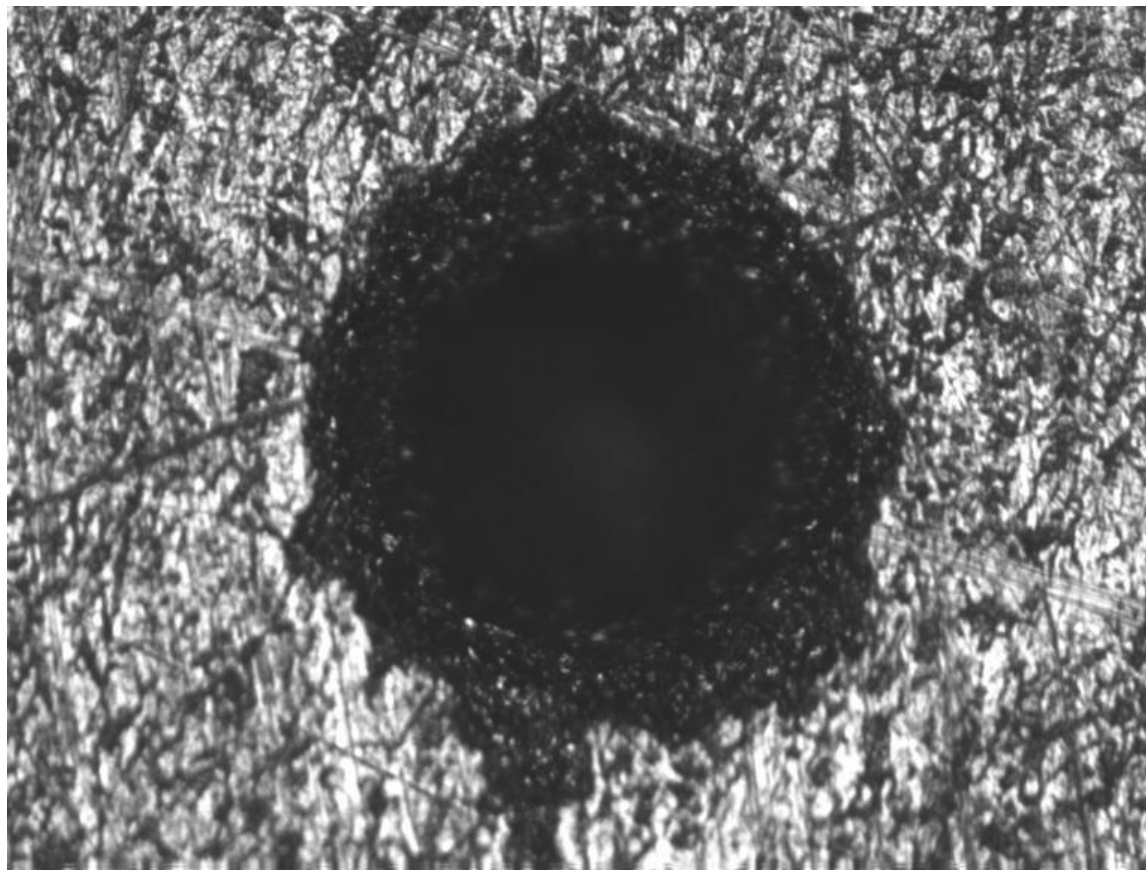


Figure. IV.33: Mise en évidence de la forme circulaire des piqûres après trente jours d'immersion.

IV.3.DISCUSSIONS

La comparaison de différentes courbes (courbe de la circularité, du diamètre, de la densité et de nombre des piqûres) dans les deux milieux nous donne quelques informations sur l'effet de la concentration sur la morphologie des piqûres lors de la corrosion, ces informations sont regroupées comme de suite :

- Au début de l'immersion les ions de Cl attaquent le film passif favorisant la formation des piqûres de formes circulaires, l'effet de la concentration semble le même dans les deux essais.
- Après un certain temps, l'effet de la concentration apparaît clairement sur la variation de la circularité où la vitesse de dissolution dans le milieu (1M) est plus grande que celle du milieu (0.5M). On peut obtenir la même allure de la circularité pour trente jours d'immersion dans un milieu $\text{FeCl}_2(0.5)$ par un immersion de quinze jours seulement dans un milieu $\text{FeCl}_2(1\text{M})$. Donc si on double la concentration de milieu alors on favorise la dissolution rapide de l'acier .
- Les tailles des piqûres vont s'accroître sans cesse dans les deux cas avec un accroissement plus rapide dans le premier milieu par rapport au deuxième. cette croissance est due à l'effet de l'union des piqûres voisines et à la dissolution locale de la matière.

CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

Finalement la morphologie des piqûres évolue de façon cyclique. Les piqûres qui apparaissent dans un premier temps ont des petites tailles et des formes circulaires, puis elles s'allongent et s'unissent les unes aux autres, et à cet instant les piqûres n'ont plus une forme circulaire. La nouvelle forme comporte des dents qui se dissolvent à cause de la forte concentration et de l'acidité locales. Dans un second temps, la dissolution de ces dents donne une nouvelle forme qui est plus circulaire avec une taille plus ou moins grande. Ces piqûres vont aussi s'unir et former des piqûres avec des dents, et ces dents vont aussi se dissoudre et le cycle formation et dissolution va continuer jusqu'au dernier jour de l'essai.

Notons que, les potentiels à l'abandon augmentent avec le temps jusqu'à atteindre une valeur limite à partir de laquelle le potentiel ne varie presque pas, l'évolution de ce potentiel augmente en fonction de la concentration (plus la concentration est forte plus la dissolution est grande). Cette valeur limite est liée au temps d'immersion et à la concentration. Les courbes de polarisation globales présentent un palier de passivation.

En bref, dans la majorité des essais, les piqûres sont nettement visibles à l'œil nu, de taille homogène et réparties de manière uniforme sur l'ensemble de la surface. Nous constatons, en particulier à 25°C, que le reste de la surface non attaquée est resté intacte. Ces résultats semblent rejoindre ceux de la littérature [28].

L'apparition de piqûres importantes était une chose prévisible car la température critique de piqûration de l'acier 316L (contenant 2 à 3% de Mo) dans 10% FeCl₃ est comprise entre 20 et 30°C.

Globalement, les piqûres observées en surface sont de forme circulaire mais nous ne pouvons pas en dire davantage quant à leur profondeur. Pour ce faire, il faudrait des investigations plus poussées.

N'ayant pas d'indications sur la distribution des inclusions dans notre acier et sachant par la littérature que les sites de germination des piqûres sont les inclusions MnS, les densités des piqûres seraient probablement identiques à celles des inclusions (en majorité MnS).

L'étude morphologique montre que la taille moyenne des piqûres est de quelques centaines de microns. La taille moyenne des grains austénitiques montrés par MEB et par observation micrographique est d'une dizaine de microns, soit quasiment le dixième de la taille des piqûres. Les piqûres croissent donc de manière « aveugle », sans tenir compte des défauts existants autour d'elles tels que les joints de macles, et les joints de grains. Vu les dimensions des piqûres, ces dernières peuvent être destructives et conduire à la fissuration de la pièce en service [32].

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'évolution de la morphologie des piqûres lors de la corrosion des aciers inoxydables austénitiques 316L a été étudiée électrochimiquement en fonction du temps et de la concentration. Les résultats obtenus ont montré que la concentration joue un rôle très important sur l'évolution de ces piqûres.

Les analyses morphologiques ont montré que les piqûres ont une forme circulaire au début de leur formation, cette forme varie en fonction du temps. La variation de la forme est due à des paramètres comme la vitesse de dissolution et la forte acidité locale.

L'étude, par analyse d'images qui a été effectuée à l'aide du logiciel Aphelion3.0 nous a donné quelques informations sur certains paramètres influençant la morphologie des piqûres tels que la circularité, la densité, le nombre de piqûres et la taille des piqûres.

Cette étude a montré que dans un milieu chloruré et fortement concentré en ions Cl l'acier inoxydable subit une corrosion par piqûres et que ces piqûres vont s'agrandir en fonction de temps et rendent l'acier en question sensible à la dégradation et diminuent les caractéristiques industrielles à savoir la dureté, la résistance à la corrosion humide et la résistance aux milieux marin et biologique.

Cette étude a montré que pour mieux comprendre la morphologie des piqûres, il est indispensable d'utiliser d'autres outils d'investigation comme le microscope à balayage afin de suivre l'évolution des piqûres en profondeur et la forme réelle obtenue.

Bibliographie

- [01]. Technique de l'ingénieur; Aciers, généralités (M300)
- [02]. Heinz Ordenbach; Les aciers inoxydables; Ev et Vdeh 1989.
- [03]. M ZERGUI Hamza, Caractérisation microstructurale et mécanique de l'acier inoxydable martensitique X3CrNiMo;13-4, 2007 .
- [04]. B.OUMEDDOUR, étude de la corrosion des soudures en aciers inoxydable duplex et austénitique fissures par fatigue thermique, 2007.
- [05]. Gury David ; Les aciers inoxydables, 1990.
- [06]. Jean Marie Dorlot. Jean Paul Bailon; Des matériaux, 1986.
- [07]. P.J.Cunat Aciers inoxydables: Propriétés. Résistance à la corrosion, Techniques de l'ingénieur, M4541, Juin 2000.
- [08]. P.J.Cunat, Aciers inoxydables : Critères de choix et structure, Techniques de l'ingénieur, M4540, Mars 2000.
- [09]. P.Lefèvre, M.Poupard, L.Primot, Y.Vendeville, A.Vieu Choix et mise en œuvre des aciers inoxydables dans les industries agro-alimentaires et connexes, principes généraux (Vol 1), Publications CETIM, 1996.
- [10]. P.Lacombe, B.Baroux, G.Béranger Les aciers inoxydables, Editions Physique, 1990.
- [11]. P. Gympel, N. Arlt; Les aciers inoxydables, Editeur Tec et Doc, Paris, 1990.
- [12]. L. COLOMBIER, J. HOCHMANN, Les aciers inoxydables, Les éditions de physique, 1990.
- [13]. La lettre de l'agence Rhône-Alpes pour la maîtrise des matériaux Numéro 4-octobre/décembre 2002.
- [14]. P. J. CUNAT, Technique de l'ingénieur, M4540, pp 1-17, 2003
- [15]. V. Calonne, Propagation de fissure par fatigue dans les aciers austéno-ferritiques moulés: Influence de la microstructure, du vieillissement et de la température d'essai, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 13 Juillet 2001.
- [16]. H. Uhlig; Corrosion et protection, Editions Dunod, Paris, 1970.
- [17]. P. J. CUNAT, Technique de l'ingénieur, M4541, pp 24-31, 2003.
- [18]. J.Variot; Les aciers inoxydables austéno-ferritiques et la fabrication d'appareils en aciers austéno-ferritiques, METAUX Corrosion-Industrie, 20 Novembre 1984.

Bibliographie

- [19]. Technical handbook of stainless steels, Atlas speciality metals, 2003.
- [20]. Technique de l'ingénieur (M2.1).
- [21]. M.HAIDOPOULOS, Etude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs en dovasculaires, Thèse de doctorat en génie de la métallurgie, Université Laval : Faculté des sciences et génie, 2005.
- [22]. C.ATBA, Rubrique Région centre, Journal Le soir d'Algérie, 24 mai 2006.
- [23]. A.Rabey; Les aciers spéciaux, SEMAS Paris-ed, 1978.
- [24]. K. Rehouma; Influence du traitement de haute température sur le comportement structural de l'acier inoxydable austénitique 304L soudé, Thèse de magister, ENP, Novembre 2002.
- [25]. Guy. DAVID, Les aciers inoxydables, Techniques & documentation-Lavoisier, Les éditions de physique, 1990.
- [26]. A. Desestret, R.Mayoud Les aciers inoxydables austéno-ferritiques. Nouveaux développements fondéssur 50 ans d'expérience, Revue de Métallurgie- CIT, Avril 1984.
- [27]. G.T. Burstein, MSc, PhD, Corrosion Volume I Metal Environment Reactions Edited by L.L. Shreir, PhD, Chem, , MA (2000) p.
- [28]. D.LANDOLT, Traité des matériaux vol 12: corrosion et chimie de surfaces des métaux, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [29]. Nathalie LE BOZEC; Université de Bretagne Occidentale Thèse (Spécialité Chimie Fine) Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Bretagne Occidentale, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion. p11. 2000.
- [30]. F. DABOSI, G. BERANGER, B. BAROUX Préface de P. Lacombe; corrosion localisée; Editeurs Scientifiques, p211, 1994.
- [31]. J. SEDRIKS, Corrosion of stainless steels, Ed. John Wiley & sons, 1979.
- [32]. L. Rouibah; Etude électrochimique et morphologique de la piqûration de l'acier inoxydable austénitique 316L, Thèse de PFE, ENP, juin 2006.

Les traitements et analyse d'images ont été réalisés grâce au logiciel «Aphelion v3.0 » et selon la procédure suivante de la figure 55.

Organigramme

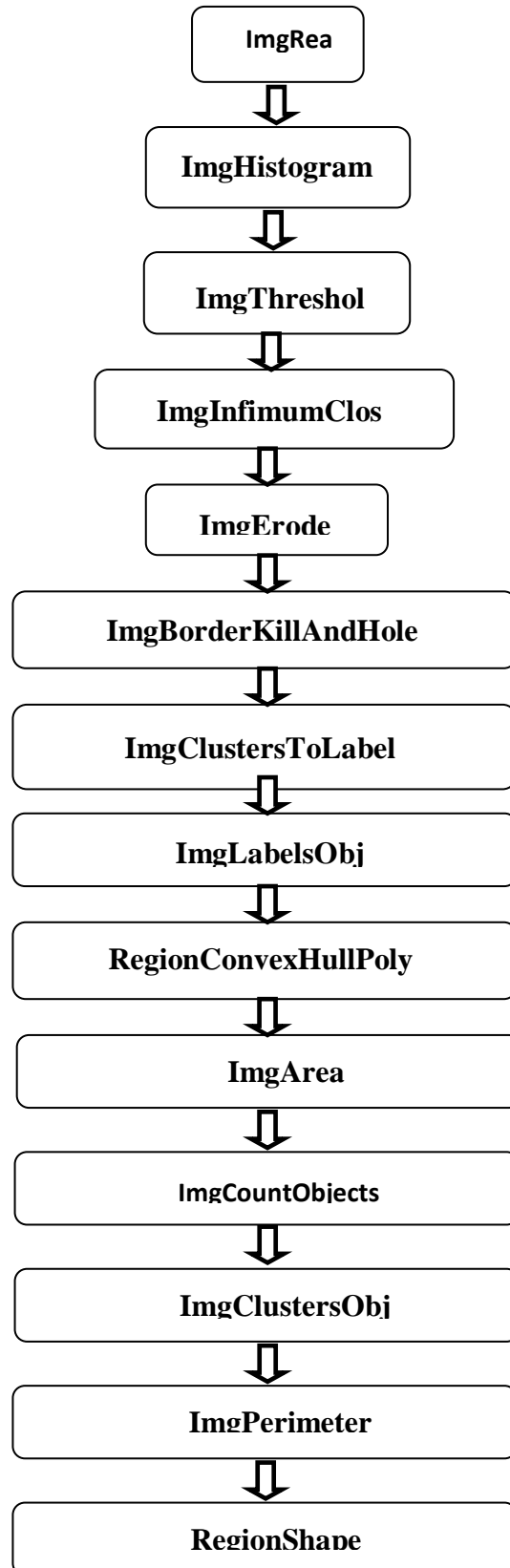


Figure.A.1 : Organigramme de la procédure suivi dans le traitement d'image.

Programme écrit en langage Visual Basic

Sub main

Dim Result() as Double

AphImgFreeAll

AphObjFreeAll

img0=AphImgNew

img1=AphImgNew

img2=AphImgNew

img3=AphImgNew

img4=AphImgNew

img5=AphImgNew

AphImgRead img0

AphImgHistogram img0,Result

AphImgThreshold img0,img1

AphImgInfimumClose img1,img2,10,30

AphImgErode img2, img3, AphNamedSElement("Square",4)

AphImgBorderKillAndHoleFill img3, img4, AphNamedNgbGraph("2D 4-connected")

AphImgClustersToLabels img4, img5, AphNamedNgbGraph("2D 4-connected")

AphImgLabelsObj img5, AphObjNew("ELONGATION")

AphRegionConvexHullPolygons AphObjNew("ELONGATION")

AphImgArea img5,Result

aire=Result(0)

AphImgCountObjects img5,Result

AphImgClustersObj img5, AphObjNew("IMG"), AphNamedNgbGraph("2D 4-connected")

Nbrepique=Result(0)

$N = \text{Nbrepique} / \text{aire}$

$\text{AphImgPerimeter} = \text{img5} / \text{Result}$

$P = \text{Result} (0)$

$d = P / \text{Pi}$

$\text{AphRegionShape} = \text{AphObjNew} ("img"), "REGION"$

'Start up Excel

Dim ExApp As Object

Set ExApp = CreateObject ("Excel. Application")

ExApp.visible = True

'Create a new workbook and sheet

Dim WkBook as Object

Set WkBook = ExApp.Workbooks

WkBook.Add ' Create a new WorkBook

ExApp.Sheets.Add ' Create a new Sheet

Dim Sheet As Object

Set Sheet = ExApp.ActiveSheet

'Insert values into cells

Dim c As Object

Set c = Sheet. Cells

Dim cell As Object

'Write Column Labels

Set cell = c.Item (1,1)

cell.value = "Image"

Set cell = c.Item (1, 2)

cell.value = "aire"

Set cell = c.Item (1, 3)

cell.value = "Nbrepique"

Set cell = c.Item (1, 4)

```
cell.value = "Perimeter"  
Set cell = c.Item (1, 5)  
cell.value = "Diamètre"  
Set cell = c.Item (1, 6)  
cell.value = "N=Nbrepique/aire"
```

Write data to Excel

```
For i = 0 to 0  
Set cell = c.Item (i+2, 1)  
cell.value = i  
Set cell = c.Item (i+2, 2)  
cell.value = aire  
Set cell = c.Item (i+2, 3)  
cell.value = Nbrepique  
Set cell = c.Item (i+2,4)  
cell.value = P  
Set cell = c.Item (i+2,5)  
cell.value = d  
Set cell = c.Item (i+2,6)  
cell.value = N  
Next i
```

End Sub

Le tableau. A.1 résume le rôle de chaque opérateur utilisé dans le programme ci-dessus.

ANNEXE

Tableau.A.1 : Rôle des opérateurs utilisés dans le programme d'analyse et de traitement d'image.

ImgRead	Charge une image dont le format de fichier est supporté par Aphelion(tif, jpeg, BitMap).
ImgHistogram	Montre les classes de niveau de gris.
ImgThreshold	Convertit l'image d'entrée en image binaire par seuillage interactif sur les niveaux de gris.
ImgInfimumClose	Effectue l'intersection des fermetures de l'image d'entrée par des segments dans toutes les directions.
ImgErode	Effectue l'érosion morphologique de l'image d'entrée en utilisant un élément structurant défini.
ImgBorderKillAndHoleFill	Eliminer les objets qui touchent les bords de l'image et qui pourrait être considérés comme des entités par le logiciel. Permet d'obstruer les trous qui peuvent trouver à l'intérieur des entités.
ImgClustersToLabels	Permet d'encercler puis d'étiqueter les objets avant de les regrouper en régions (repérées par des couleurs).
ImgArea	Calcule l'aire totale des régions (pixels à 1) de l'image binaire source.
ImgCountObjects	Calcule le nombre de régions 4-connexes de l'image.
ImgClustersObj	Convertit les ensembles 4-connexes ou 8-connexes de l'image binaire d'entrée en objet de type Région.
ImgPerimeter	Calcule le périmètre moyen des objets.
RegionShape	Effectue les calculs montrés par le tableau. A.2

Tableau. A.2 : Calculs effectués.

E/J/G	Img	aire	Np	P	D	N	C	E
	1	7902	42	1285,881554	409,3088111	0,00531511	0.75	0.48
	2	6706	23	1124,704676	358,0046174	0,003429764	0.79	0.41
	3	15062	43	1366,455047	434,9561505	0,002854867	0.84	0.48
	4	34252	36	1852,177231	589,5663236	0,001051034	0.81	0.45
1-30-100	5	1483	27	533,9500227	169,961571	0,018206339	0.83	0.38
	6	3573	44	868,7449729	276,5301134	0,012314582	0.82	0.46
	7	820	30	446,2290096	142,0391052	0,036585366	0.82	0.59
	8	17135	20	1013,40537	322,5769478	0,001167202	0.86	0.35
	9	29788	18	1226,07966	390,2732771	0,00060427	0.78	0.47
	10	28522	12	977,1096044	311,023647	0,000420728	0.80	0.46
	1	29738	68	3461,605003	1101,863094	0,002286637	0.73	0.51
	2	19563	23	961,9243049	306,190016	0,001175689	0.80	0.43
	3	9225	40	1233,726724	392,7074132	0,004336043	0.84	0.49
	4	4350	25	646,0347272	205,6392405	0,005747126	0.85	0.50
1-30-250	5	41100	5	1240,621086	394,9019568	0,000121655	0.71	0.22
	6	11282	31	1127,734635	358,9690835	0,00274774	0.83	0.47

ANNEXE

	7	7607	52	1162,880212	370,1562678	0,006835809	0.85	0.45
	8	30907	45	1648,388706	524,6984214	0,001455981	0.80	0.50
	9	45753	15	1552,409452	494,147276	0,000327847	0.78	0.60
	10	98322	11	2062,988099	656,6695071	0,000111877	0.85	0.30
	1	49320	25	1867,878422	594,5641681	0,000506894	0.77	0.55
	2	45913	2	1293,768232	411,8192187	4,36E-05	0.67	0.09
	3	45023	7	1406,615215	447,7395289	0,000155476	0.72	0.70
	4	8430	51	1451,097056	461,8985387	0,006049822	0.81	0.46
1-30-300	5	4105	41	971,4838359	309,2329092	0,00998782	0.78	0.54
	6	9476	50	1134,763751	361,2065203	0,005276488	0.82	0.48
	7	9580	102	2631,15397	837,5223209	0,010647182	0.78	0.57
	8	6738	125	2640,999356	840,6562043	0,018551499	0.76	0.57
	9	5710	49	1133,288239	360,7368504	0,008581436	0.79	0.55
	10	9610	26	980,8854939	312,2255499	0,002705515	0.75	0.52
	1	6689	98	2498,418876	795,271428	0,014650919	0.75	0.58
	2	10031	49	1584,341271	504,3114896	0,004884857	0.82	0.60
	3	2252	53	1183,33326	376,6666754	0,023534636	0.74	0.56
	4	5532	57	1543,872129	491,4297616	0,010303688	0.76	0.46
1-15-100	5	2509	52	1236,694096	393,6519568	0,020725389	0.75	0.52
	6	48430	42	4083,824627	1299,921752	0,000867231	0.69	0.59
	7	3372	29	765,9502934	243,8095507	0,008600237	0.73	0.66
	8	12024	99	3672,462111	1168,980997	0,008233533	0.70	0.58
	9	6952	48	1495,295847	475,967451	0,006904488	0.81	0.52
	1	9462	31	1041,045407	331,3750449	0,003276263	0.74	0.61
	2	9275	51	2055,886819	654,4090995	0,005498652	0.72	0.58
	3	17051	86	3134,299243	997,6784355	0,005043692	0.71	0.60
	4	25082	93	3031,718253	965,0258922	0,003707838	0.75	0.53
1-15-250	5	22878	79	2879,029654	916,4236015	0,003453099	0.71	0.59
	6	10027	111	2956,524143	941,0908634	0,011070111	0.75	0.57
	7	6363	111	2552,414008	812,4586124	0,017444602	0.77	0.58
	8	19795	105	3499,527381	1113,934162	0,00530437	0.74	0.53
	9	11920	102	2374,250996	755,7475644	0,008557047	0.80	0.52
	10	14439	100	3121,851278	993,7161249	0,006925687	0.75	0.51
	1	1300	49	850,3786125	270,6839194	0,037692308	0.81	0.53
	2	16554	104	3612,088509	1149,763482	0,006282469	0.73	0.54
	3	20940	122	3427,760717	1091,090124	0,00582617	0.74	0.56
	4	10772	69	3029,394756	964,2862998	0,006405496	0.70	0.61
1-15-300	5	15520	57	1874,431114	596,6499545	0,00367268	0.73	0.53
	6	22495	66	1968,66535	626,6456435	0,002933985	0.79	0.55
	7	57649	4	2029,396971	645,977119	6,94E-05	0.62	0.46
	8	33800	36	1765,645875	562,0225375	0,001065089	0.75	0.55
	9	29904	33	1296,433401	412,6675683	0,001103531	0.82	0.52
	10	19561	156	4791,215696	1525,091323	0,007975052	0.76	0.46

ANNEXE

	1	15810	14	1109,456788	353,151064	0,000885515	0.78	0.52
	2	1040	15	383,1180738	121,9502705	0,014423077	0.76	0.62
	3	5260	64	1633,640362	520,0038777	0,0121673	0.76	0.57
	4	3759	41	1293,768232	411,8192187	0,010907156	0.79	0.51
1-7-100	5	4275	39	1134,645346	361,1688309	0,009122807	0.78	0.43
	6	8334	60	2155,865229	686,2332156	0,007199424	0.69	0.55
	7	8591	79	1884,45072	599,8392943	0,00919567	0.81	0.59
	8	2477	57	1336,117145	425,2992962	0,023011708	0.77	0.57
	9	12277	18	1014,72978	322,9985207	0,001466156	0.77	0.54
	10	7027	48	1873,510963	596,3570613	0,006830796	0.72	0.56
	1	27343	24	1403,036666	446,6004416	0,000877738	0.77	0.47
	2	15770	32	1529,75131	486,9349654	0,002029169	0.75	0.63
	3	14318	34	1344,812341	428,0670632	0,002374633	0.78	0.66
	4	28487	41	2310,466296	735,4442636	0,001439253	0.77	0.59
1-7-250	5	19518	9	753,9229348	239,9811236	0,000461113	0.79	0.55
	6	34574	18	2673,758846	851,0838739	0,000520622	0.63	0.52
	7	15724	52	2106,319751	670,4624003	0,003307047	0.77	0.45
	8	18753	31	1305,700306	415,6173157	0,001653069	0.81	0.53
	9	33792	41	2640,723078	840,5682624	0,001213305	0.76	0.46
	10	9067	55	2392,768458	761,6418555	0,006065953	0.68	0.59
	1	4423	107	2359,256266	750,9745936	0,024191725	0.77	0.51
	2	2204	30	725,7670057	231,018813	0,013611615	0.79	0.61
	3	3759	67	1653,156911	526,2161883	0,017823889	0.74	0.59
	4	2537	62	1463,617186	465,88382	0,024438313	0.73	0.64
1-7-300	5	3448	50	1296,029142	412,5388886	0,01450116	0.79	0.43
	6	1910	62	1186,649074	377,7221318	0,032460733	0.76	0.57
	7	2345	70	1412,040837	449,4665581	0,029850746	0.77	0.55
	8	2035	61	1195,53484	380,5505589	0,02997543	0.77	0.61
	9	1377	33	760,9125818	242,2059973	0,023965142	0.73	0.54
	10	1766	56	1098,333233	349,6103262	0,031710079	0.77	0.57
	1	302	12	255,6738486	81,38351365	0,039735099	0.73	0.56
	2	495	21	403,2294518	128,3519209	0,042424242	0.73	0.63
	3	324	17	244,9872486	77,98186322	0,052469136	0.78	0.57
	4	993	24	561,7016928	178,7952019	0,024169184	0.74	0.59
1-3-100	5	993	24	561,7016928	178,7952019	0,024169184	0.74	0.59
	6	1775	58	1018,84734	324,3091809	0,032676056	0.80	0.47
	7	1775	58	1018,84734	324,3091809	0,032676056	0.80	0.47
	8	1402	44	818,105123	260,4109486	0,031383738	0.80	0.40
	9	2915	86	1566,799777	498,7278586	0,029502573	0.82	0.45
	10	3238	77	1553,066869	494,3565383	0,023780111	0.78	0.54
	1	4875	34	1336,958359	425,5670632	0,006974359	0.69	0.49
	2	10966	49	2276,161934	724,5248462	0,004468357	0.80	0.54
	3	6856	67	2429,159508	773,2254865	0,009772462	0.71	0.56
	4	7004	73	2307,268886	734,4264966	0,010422616	0.76	0.55

ANNEXE

1-3-250	5	12034	42	2509,526083	798,8069619	0,003490111	0.70	0.52
	6	9192	52	1748,978292	556,7170811	0,005657093	0.75	0.57
	7	13712	78	2823,043118	898,6025337	0,005688448	0.75	0.56
	8	7714	54	1540,365745	490,313645	0,007000259	0.76	0.50
	9	404	19	347,7819282	110,702426	0,047029703	0.71	0.74
	10	28921	70	2118,442395	674,3211575	0,002420387	0.81	0.50
	1	11841	49	1388,002468	441,8149077	0,004138164	0.78	0.51
	2	2226	46	1059,776558	337,3373555	0,02066487	0.75	0.57
	3	21701	82	3987,891613	1269,385326	0,003778628	0.72	0.54
	4	4718	81	2022,660482	643,8328278	0,017168292	0.74	0.54
1-3-300	5	25814	79	4269,49995	1359,024043	0,003060355	0.71	0.52
	6	9522	110	3824,174743	1217,272627	0,011552195	0.72	0.55
	7	14455	75	2169,621257	690,6118953	0,005188516	0.77	0.55
	8	35667	95	4601,113839	1464,580022	0,002663527	0.71	0.56
	9	7069	66	2147,153684	683,4602448	0,00933654	0.75	0.53
	10	5376	67	1804,73479	574,4649257	0,012462798	0.76	0.55
	1	10114	137	3920,876807	1248,05385	0,01354558	0.75	0.59
	2	15284	238	6725,109837	2140,668947	0,01557184	0.73	0.56
	3	15557	180	5666,388184	1803,667378	0,011570354	0.75	0.60
	4	9202	145	4020,339324	1279,713753	0,015757444	0.74	0.58
1-1-100	5	5976	136	3260,291077	1037,782882	0,022757697	0.76	0.54
	6	9897	130	3717,413605	1183,289501	0,013135294	0.75	0.53
	7	11050	141	4066,615228	1294,44383	0,012760181	0.77	0.52
	8	6647	138	3119,113944	992,8448045	0,020761246	0.78	0.57
	9	9212	157	4139,048885	1317,500179	0,017042987	0.72	0.59
	1	1047	57	798,6838585	254,2289681	0,054441261	0.81	0.63
	2	415	33	372,2409043	118,4879599	0,079518072	0.86	0.54
	3	1606	61	1055,889035	336,0999186	0,037982565	0.81	0.59
	4	6210	92	2207,694736	702,7310601	0,014814815	0.76	0.59
1-1-250	5	1471	61	1109,154586	353,0548699	0,041468389	0.75	0.58
	6	1627	65	1041,124343	331,4001711	0,03995083	0.80	0.57
	7	839	36	595,4112256	189,5252795	0,042908224	0.81	0.47
	8	3050	90	1939,382352	617,3245757	0,029508197	0.73	0.55
	9	1435	54	924,4225343	294,2528317	0,037630662	0.81	0.48
	10	1075	42	739,7299514	235,4633566	0,039069767	0.78	0.54
	1	6125	97	2814,538491	895,8954269	0,015836735	0.72	0.59
	2	3214	79	1814,944966	577,7149257	0,024579963	0.75	0.60
	3	4636	102	2385,302387	759,2653314	0,022001726	0.77	0.55
	4	3244	45	1349,350509	429,5116068	0,013871763	0.70	0.61
1-1-300	5	3046	71	1540,500498	490,3565383	0,023309258	0.79	0.46
	6	10231	80	2996,358988	953,7706884	0,007819372	0.74	0.54
	7	3940	75	1972,97348	628,0169639	0,019035533	0.72	0.53
	8	1319	59	1003,717857	319,4933169	0,044730857	0.77	0.51
	9	2425	69	1512,899929	481,5710044	0,028453608	0.75	0.51

ANNEXE

	10	2126	54	1124,379353	357,901064	0,025399812	0.75	0.61
	1	6313	29	692,5175485	220,435182	0,004593696	0.82	0.57
	2	283	9	163,4146678	52,01650429	0,03180212	0.79	0.51
	3	9859	38	1235,718128	393,3412966	0,003854346	0.81	0.50
	4	27464	5	1253,736046	399,076578	0,000182057	0.64	0.90
0,5-30-100	5	7121	26	1659,702831	528,2998193	0,003651173	0.68	0.59
	6	25028	40	1656,489074	527,2768485	0,00159821	0.77	0.51
	7	35394	25	1879,104035	598,1373914	0,000706334	0.74	0.67
	8	19888	35	2578,952901	820,9062043	0,001759855	0.77	0.37
	9	5957	48	1841,753365	586,2483041	0,008057747	0.71	0.53
	10	21216	29	2468,978005	785,9001077	0,001366893	0.68	0.50
	1	35316	20	1650,245357	525,2894116	0,000566316	0.75	0.51
	2	35117	26	1395,412723	444,1736649	0,000740382	0.80	0.62
	3	15941	25	1043,80586	332,2537245	0,001568283	0.76	0.44
	4	19580	15	2151,073903	684,7080893	0,000766088	0.75	0.61
0,5-30-250	5	8323	82	1929,829593	614,283838	0,009852217	0.80	0.46
	6	5657	38	1091,534155	347,4461127	0,006717341	0.75	0.55
	7	4946	28	846,602723	269,4820164	0,00566114	0.82	0.54
	8	34031	44	2540,879422	808,7870395	0,001292939	0.74	0.59
	9	10288	33	1482,831533	471,9999365	0,003207621	0.74	0.50
	10	12677	39	1646,246201	524,0164408	0,003076438	0.81	0.53
	1	3518	51	1004,868046	319,8594334	0,014496873	0.77	0.48
	2	5186	30	1072,954105	341,5318991	0,005784805	0.76	0.55
	3	62128	88	6453,189014	2054,11386	0,001416431	0.73	0.52
	4	11424	80	2572,906525	818,9815831	0,007002801	0.73	0.51
0,5-30-300	5	20159	110	4276,450129	1361,236354	0,00545662	0.70	0.59
	6	12264	35	2907,711052	925,553174	0,002853881	0.54	0.69
	7	4142	35	1466,029197	466,651587	0,008450024	0.65	0.61
	8	11429	22	1632,046446	519,4965184	0,001924928	0.72	0.58
	9	8629	39	1046,273688	333,0392584	0,004519643	0.81	0.54
	10	20341	39	2091,436655	665,7249635	0,00191731	0.75	0.42
	1	4879	101	2357,455432	750,4013703	0,020700963	0.75	0.51
	2	4167	71	2336,170745	743,6262441	0,017038637	0.67	0.63
0,5-15-100	3	4084	88	2076,307172	660,9090995	0,021547502	0.73	0.54
	4	3319	77	1738,005838	553,2244405	0,023199759	0.77	0.54
	5	4580	86	2203,88615	701,5187495	0,018777293	0.74	0.52
	6	3616	86	1756,815926	559,2118773	0,023783186	0.79	0.54
	1	4453	92	1807,725282	575,4168286	0,020660229	0.78	0.58
	2	2497	68	1460,285024	464,8231599	0,027232679	0.73	0.60
	3	3257	59	1598,99433	508,9757031	0,01811483	0.73	0.55
	4	6232	71	1974,163137	628,3956435	0,011392811	0.75	0.63

ANNEXE

0,5-15-250	5	3039	61	1257,360834	400,2303839	0,020072392	0.79	0.50
	6	3141	50	1119,325293	356,2923068	0,015918497	0.77	0.61
	7	8822	126	3327,940181	1059,31626	0,014282476	0.74	0.57
	8	9255	99	3368,623012	1072,266008	0,010696921	0.71	0.54
	9	4207	79	1935,146387	615,9762261	0,018778227	0.76	0.57
	10	9267	105	3459,676187	1101,249133	0,011330528	0.71	0.56
	1	2888	53	1249,316283	397,6697238	0,018351801	0.75	0.57
	2	2827	94	1722,22571	548,2014697	0,033250796	0.80	0.56
	3	3825	105	2286,323065	727,7592347	0,02745098	0.76	0.54
	4	4312	56	1368,945995	435,7490437	0,012987013	0.76	0.63
0,5-15-300	5	6356	87	1877,595826	597,6573138	0,013687854	0.79	0.57
	6	4358	58	1583,690626	504,1043828	0,013308857	0.75	0.55
	7	1744	47	960,2582238	305,6596859	0,026949541	0.79	0.52
	8	5314	109	2739,137463	871,894534	0,020511855	0.75	0.57
	9	2403	64	1351,420849	430,1706166	0,026633375	0.74	0.57
	10	6767	63	1632,989717	519,7967709	0,009309886	0.79	0.79
	1	6639	94	3004,840495	956,4704358	0,014158759	0.69	0.59
0,5-7-100	2	9188	33	1175,84407	374,282792	0,003591641	0.74	0.66
	3	2860	72	1586,293206	504,9328099	0,025174825	0.77	0.58
	1	6618	121	3045,158535	969,3040668	0,018283469	0.76	0.60
	2	2921	83	1574,019462	501,0259556	0,028414926	0.79	0.53
	3	893	38	698,3011899	222,2761723	0,042553191	0.76	0.49
	4	5640	115	2668,576805	849,4343789	0,020390071	0.75	0.57
0,5-7-250	5	2184	43	912,030385	290,308288	0,019688645	0.77	0.56
	6	3665	119	2259,737933	719,2969241	0,032469304	0.76	0.60
	7	4958	96	2337,097668	743,9212928	0,019362646	0.72	0.59
	8	2738	54	1115,07298	354,9387534	0,019722425	0.76	0.62
	9	4954	75	2039,7419	649,2700122	0,015139281	0.74	0.55
	10	3056	81	1561,683129	497,099179	0,026505236	0.77	0.58
	1	2567	84	1534,946895	488,5887713	0,032723023	0.80	0.62
	2	4795	66	1771,104194	563,7599744	0,013764338	0.74	0.58
	3	4756	77	2002,81861	637,5169639	0,016190076	0.73	0.57
	4	4907	99	2233,343369	710,8952737	0,02017526	0.75	0.56
0,5-7-300	5	10630	69	2540,537751	808,6782823	0,006491063	0.74	0.55
	6	3478	55	1403,115603	446,6255679	0,015813686	0.76	0.55
	7	4566	80	1982,493543	631,0472939	0,017520806	0.75	0.63
	8	2836	79	1729,849654	550,6282464	0,027856135	0.72	0.57
	9	5178	95	2489,72368	792,5036611	0,018346852	0.76	0.60
	10	5197	77	2223,93494	707,9004775	0,01481624	0.72	0.57
	1	3477	74	1774,206318	564,7474112	0,021282715	0.74	0.63
	2	2241	69	1436,135022	457,1359755	0,030789826	0.75	0.55
0,5-3-100	3	3176	93	1839,0555	585,3895469	0,029282116	0.77	0.56

ANNEXE

	4	4889	89	2284,380707	727,1409627	0,018204132	0.74	0.57
	5	3411	88	1809,312426	575,9220324	0,025798886	0.78	0.54
	6	2940	56	1341,82185	427,1151602	0,019047619	0.77	0.66
	1	5627	101	2534,619356	806,7943988	0,017949174	0.74	0.56
	2	2798	97	1754,499199	558,4744405	0,03466762	0.78	0.54
	3	4118	111	2219,705746	706,5542834	0,026954832	0.78	0.49
	4	2980	83	1803,029241	573,9220324	0,027852349	0.75	0.62
0,5-3-250	5	3944	47	1524,927288	485,3994315	0,011916836	0.70	0.56
	6	4492	92	2396,044804	762,6847488	0,020480855	0.71	0.58
	7	2592	67	1565,721753	498,3847129	0,025848765	0.72	0.62
	8	1690	69	1271,514349	404,7355877	0,040828402	0.76	0.50
	9	3923	103	2283,444207	726,8428657	0,026255417	0.74	0.55
	10	4237	105	2343,453018	745,9442636	0,024781685	0.74	0.57
	1	3499	76	1706,882537	543,3175862	0,021720492	0.76	0.52
	2	2511	94	1704,644748	542,6052756	0,037435285	0.78	0.56
	3	4282	67	1761,791049	560,7955083	0,015646894	0.77	0.55
	4	3286	79	1738,640135	553,4263434	0,024041388	0.77	0.61
0,5-3-300	5	4502	102	2392,00618	761,3992148	0,022656597	0.73	0.56
	6	2250	67	1300,971569	414,1121119	0,029777778	0.79	0.55
	7	6075	116	3022,444577	962,0739892	0,01909465	0.72	0.57
	8	2189	79	1329,127498	423,0744225	0,036089539	0.81	0.53
	9	610	32	491,7753314	156,5369498	0,052459016	0.78	0.58
	10	2913	77	1709,334017	544,0979163	0,02643323	0.74	0.55
	1	2601	76	1382,432516	440,0419369	0,029219531	0.80	0.54
	2	5824	128	3028,409211	963,9725913	0,021978022	0.74	0.57
	3	5155	101	2621,578091	834,4742238	0,019592629	0.75	0.56
0,5-1-100	4	2747	72	1619,010423	515,3470235	0,026210411	0.73	0.59
	5	5988	117	2894,507579	921,3503782	0,019539078	0.75	0.54
	6	2147	66	1164,086217	370,5401513	0,030740568	0.81	0.50
	7	1761	50	875,5835186	278,7068901	0,028392959	0.81	0.52
	1	1671	64	1107,028429	352,3780932	0,038300419	0.77	0.56
	2	3719	84	2080,036821	662,0962838	0,022586717	0.71	0.64
	3	6931	112	3137,282963	998,6281829	0,016159284	0.73	0.58
	4	8842	120	3328,820863	1059,59659	0,01357159	0.74	0.53
0,5-1-250	5	5853	106	2913,485117	927,3911159	0,018110371	0.72	0.57
	6	4080	74	1862,633793	592,8947507	0,018137255	0.72	0.58
	7	4347	85	2181,283824	694,3242059	0,019553715	0.72	0.55
	8	5030	112	2570,057558	818,0747289	0,022266402	0.74	0.58
	9	2940	107	1856,896392	591,068479	0,036394558	0.79	0.50
	10	2864	87	1757,736077	559,5047705	0,030377095	0.78	0.50
	1	4495	111	2519,792076	802,0747289	0,024694105	0.72	0.62
	2	5922	142	3424,214865	1089,961444	0,023978386	0.70	0.64
	3	1345	68	1101,57011	350,6406563	0,050557621	0.77	0.56

ANNEXE

	4	5560	67	1781,29125	567,0026151	0,01205036	0.74	0.57
0,5-1-300	5	1461	26	650,4381419	207,0408909	0,01779603	0.79	0.52
	6	1641	54	1034,936442	329,4305012	0,032906764	0.78	0.56
	7	3893	91	1923,069983	612,1321875	0,023375289	0.78	0.56
	8	2011	49	1073,04939	341,5622292	0,024365987	0.76	0.47
	9	1532	55	941,8918635	299,8134919	0,035900783	0.82	0.56
	10	1538	53	954,6093354	303,8615889	0,034460338	0.81	0.51