

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**ECOLE NATIONALE SUPERIEURE POLYTECHNIQUE**



**Département de Métallurgie**

**PROJET DE FIN D'ETUDES**

**En vue de l'obtention de**  
**Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie**

**Etude de l'influence du milieu sur le comportement  
électrochimique de l'acier inoxydable AISI 316L**

***Proposé et dirigé par :***

**Pr. HELLAL. F**

***Etudié par :***

**M<sup>lle</sup> Hania HACHEMI**

*Promotion juin 2009*

يرتكز تقدير التصرف الكهروكيميائي للفولاذ AISI 316L الاستنيتي غير قابل للصدأ عند 37°م على إجراء سلسلة تجارب لإستقطاب كمونات ساكنة . تتمحور دراسة تأثير الوسط على عدة جوانب : تغير الحموضة و دور شوارد الكلور و تأثير بكتيريا قادرة على تغير آلية تآكل الفولاذ AISI 316L . سمح تغيير البنية المكروسكوبية بالمعالجة الحرارية عند 925°م بمعرفة الدور الإيجابي للفحمت MC فى حماية الفولاذ AISI 316L من تآكل بين الحبيبي المعروف لدى هذا الصنف من المواد . إنطلاقا من القيم الكهروكيميائية للفولاذ المعالج حراريا، تمكنا من تقدير الأثر الجد إيجابي لتمديد المعالجة الحرارية عند 925°م في تقليص أكثر من 10 مرّات سرعة تآكل الفولاذ 316L الخام .

**كلمات دليلة :** AISI 316L ، فولاذ استنيتي غير قابل للصدأ ، إستقطاب كمونات ساكنة ، حموضة ، شوارد الكلور بكتيريا ، فحمت ، تآكل بين حبيبي ، معالجة حرارية .

## Résumé

L'évaluation du comportement électrochimique à 37°C de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L repose sur la réalisation d'une série d'essais de polarisation potentiostatique. L'influence du milieu est étudiée sous plusieurs aspects : l'effet de l'acidité, le rôle des ions chlorures et l'effet de la présence de bactéries capables d'agir sur le processus de corrosion de l'acier AISI 316L. La modification de la microstructure de l'acier par des traitements thermiques à 925°C a permis de mettre en évidence le rôle bénéfique des carbures de type MC dans la protection contre la corrosion intergranulaire, forme de dégradation réputée pour cette famille d'aciers. A partir des mesures de paramètres électrochimiques, on a pu constater que le prolongement du traitement thermique à 925°C a provoqué une réduction significative de la vitesse de corrosion allant jusqu'à 10 fois celle de l'acier 316L brut.

**Mots clés :** AISI 316L, acier inoxydable austénitique, polarisation potentiostatique, acidité chlorures, bactéries, carbures, corrosion intergranulaire, traitement thermique.

## Abstract

The evaluation of the electrochemical behavior in 37°C of the AISI 316L austenitic stainless steel bases on the realization of a trial series of potentiostatic polarization. The influence of the environment is affected under many subjects: the change of the acidity, the role of ions chlorides and the effect of the presence of bacteria capable of acting on the cathodic process of corrosion of the steel AISI 316L. Modification of the microstructure by heat treatment in 925°C allowed encircling important knowledge on the beneficial role of carbides of type MC in the protection against the intergranular corrosion, shape of degradation famous for this kind of steels. From the measures of the electrochemical parameters of the steel AISI 316L treated in 925°C, we were able to notice that the continuation of the heat treatment in 925°C provoked a significant reduction of the speed of corrosion unless 10 times with regard to the crude 316L.

**Key words :** AISI 316L, austenitic stainless steel, potentiostatic polarisation, acidity, chlorides, bacteria, carbides, intergranular corrosion , heat treatment.

# Remerciements

---

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à mes parents qui m'ont toujours soutenue et encouragée pendant toute ma scolarité et ma graduation aux études universitaires ;

Au terme de ce travail, je tiens à remercier mon encadreur Pr F.HELLAL pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité, ses conseils et son aide précieuse ;

Mes remerciements les plus sincères à Mme HELLAL, professeur au département Environnement pour son aide précieuse et ses conseils qui m'étaient très utiles pour m'initier à travailler dans un laboratoire de microbiologie et d'entamer un domaine tout à fait nouveau pour moi ;

Je tiens à remercier également Mr DAIMELAH pour m'avoir honoré en acceptant de présider le jury, Mr ABADLI et Mr LARIBI d'avoir accepté de juger mon humble travail ;

Je n'oublie pas de remercier les enseignants du département de Métallurgie à l'école nationale polytechnique pour m'avoir offert, ainsi qu'à tout mes camarades de la promotion, une bonne formation au bout des trois années qu'on a passé ensemble sous le toit de notre département ;

Au laboratoire de microbiologie du département Environnement, je n'oublie pas d'exprimer mes vifs remerciements à Mlles Latifa et Oumessad, étudiantes en postes de graduation, pour leurs aides précieuses dans les « précultures » ainsi qu'à mes amies Hayet et Nawel ;

Finalement, mes remerciements vont à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au déroulement de ce humble travail, tout mes camarades de classes dont l'amitié m'est très précieuse.

# Liste des illustrations

---

<b>Figure I. 1</b> : Effets des éléments d'addition sur la microstructure des aciers inoxydables .....	6
<b>Figure I. 2</b> : Diagramme d'équilibre binaire Fer–Chrome .....	9
<b>Figure I. 3</b> : Vue tri–dimensionnelle du diagramme ternaire Fer–Chrome–Nickel .....	10
<b>Figure I. 4</b> : Diagramme Température-Temps-Précipitation d'un acier AISI 316L .....	10
<b>Figure I. 5</b> : Création d'une macule .....	12
<b>Figure I. 6</b> : Diagramme T.T.T schématique de la précipitation des carbures TiC et Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> dans un acier AISI 316L .....	15
<b>Figure II. 1</b> : Diagramme Potentiel–pH du fer ( $T = 25^{\circ}\text{C}$ ). La concentration des espèces ioniques dissoutes ; Fe <sup>2+</sup> et Fe <sup>3+</sup> vaut 10 <sup>-6</sup> mol.l <sup>-1</sup> .....	19
<b>Figure II. 2</b> : Courbe anodique d'un métal passivable .....	21
<b>Figure II. 3</b> : Réactions partiel dans une piqûre de corrosion .....	23
<b>Figure II. 4</b> : Effet des éléments sur la résistance à la corrosion par piqûre des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées .....	23
<b>Figure II. 5</b> : Corrosion par effet de crevasse .....	24
<b>Figure II. 6</b> : Effet des éléments sur la résistance à la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées .....	25
<b>Figure II. 7</b> : Déchromisation intergranulaire d'un acier inoxydable austénitique par précipitation de carbures de chrome Cr <sub>23</sub> C <sub>6</sub> .....	26
<b>Figure II. 8</b> : Zone déchromisée dans la matrice de l'acier 316L, au voisinage de précipitation intergranulaire de carbures M <sub>23</sub> C <sub>6</sub> après maintien de 80.000h à 550°C .....	26
<b>Figure III. 1</b> : Observation en microscopie laser confocale d'un biofilm .....	30
<b>Figure III. 2</b> : Observation au microscopie électronique à balayage de l'inclusion des bactéries dans les substances polymériques extracellulaires (EPS) .....	31
<b>Figure III. 3</b> : Principe de construction d'un biofilm naturel .....	32
<b>Figure III. 4</b> : Déroulement de l'adsorption microbienne et évolution du biofilm .....	33
<b>Figure III. 5</b> : Catalyse indirecte de la réduction de l'oxygène .....	37
<b>Figure III. 6</b> : Catalyse directe de la réduction de l'oxygène .....	37
<b>Figure IV.1</b> : Montage du dispositif de travail au laboratoire .....	39
<b>Figure IV. 2</b> : Microstructure de l'acier 316L brut prise au microscope optique après attaque au Nital .....	41
<b>Figure IV. 3</b> : Schéma de procédé des traitements thermiques .....	44
<b>Figure IV. 4</b> : Exécution et mesures de l'essai de microdureté Vickers .....	46
<b>Figure IV. 5</b> : Dispositif pour le tracé d'une courbe $i = f(E)$ en mode potentiostatique .....	47
<b>Figure IV. 6</b> : Montage de la cellule électrochimique .....	47

<b>Figure IV. 7.</b> Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique .....	49
<b>Figure IV. 8 :</b> Extrapolation des droites de Tafel .....	50
<b>Figure IV. 9 :</b> Courbe schématique de polarisation à l'échelle logarithmique .....	50
<b>Figure V. 1 :</b> Microstructure de l'acier 316L (1100°,30' + 925°,0') prise au microscope optique après attaque chimique au Nital .....	54
<b>Figure V. 2 :</b> Microstructure de l'acier 316L (1100°,30' + 925°,30') prise au microscope optique après attaque chimique au Nital .....	55
<b>Figure V. 3 :</b> Microstructure de l'acier 316L (1100°,30' + 925°,300') prise au microscope optique après attaque chimique au Nital .....	55
<b>Figure V. 4 :</b> Microstructure de l'acier 316L (1100°,30' + 925°,3000') prise au microscope optique après attaque chimique au Nital .....	56
<b>Figure V. 5 :</b> Variations de la grosseur de grain déterminée par méthode d'interception linéaire en fonction de la durée du recuit de stabilisation appliqué à l'acier AISI 316L .....	58
<b>Figure V. 6 :</b> Variations de la grosseur de grain déterminée par méthode numérique en fonction de la durée du recuit de stabilisation appliqué à l'acier AISI 316L .....	58
<b>Figure V. 7 :</b> Variations de la microdureté Vickers moyenne en fonction de la durée du maintien à 925°C effectué sur l'acier 316L .....	59
<b>Figure V. 8 :</b> Evaluation de la microdureté localisée moyenne en fonction de l'élément microstructural et du cycle thermique appliqué sur l'acier 316L .....	60
<b>Figure V. 9 :</b> Empreintes en filiation de l'indenteur du microduromètre Vickers exécutée sur l'acier 316L (1100°,30' + 925°,3000') .....	62
<b>Figure V. 10 :</b> Variations de la microdureté Vickers moyenne en fonction de l'élément de microstructure de l'acier 316L (1100°,30' + 925°,3000') .....	62
<b>Figure V. 11 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L brut dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C .....	63
<b>Figure V. 12 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,0') dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C .....	63
<b>Figure V. 13 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,30') dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C .....	64
<b>Figure V. 14 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,300') dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C ....	64
<b>Figure V. 15 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,3000') dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C ...	65
<b>Figure V. 16 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L brut après polarisation dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C .....	65
<b>Figure V. 17 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L (1100°, 30' + 925°,30') après polarisation dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C .....	66
<b>Figure V. 18 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L (1100°, 30' + 925°,3000') après polarisation dans la solution FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C .....	66

<b>Figure V. 19 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,3000') dans la solution FeCl <sub>3</sub> 0,1M (pH 2) aérée et agitée, à 38°C .....	67
<b>Figure V. 20 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L (1100°, 30' + 925°,3000') après polarisation dans la solution FeCl <sub>3</sub> 0,1M (pH 2) aérée et agitée, à 38°C .....	68
<b>Figure V. 21 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L brut incubé pendant 15 heures dans un milieu de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	69
<b>Figure V. 22 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L brut incubé pendant 4 jours dans un milieu de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	69
<b>Figure V. 23 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [eau distillée] dans l'eau distillée (pH 8,02) aérée et stagnante, à 37°C .....	71
<b>Figure V. 24 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [milieu stérile] dans le bouillant nutritif (pH 7,05) aérée et stagnant, à 37°C .....	71
<b>Figure V. 25 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [ <i>Ps.a</i> +0h] dans la solution bactérienne de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (pH 5,58) aérée et stagnante, à 37°C .....	72
<b>Figure V. 26 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [ <i>Ps.a</i> +15h] dans la solution bactérienne de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (pH 5,58) aérée et stagnante, à 37°C .....	72
<b>Figure V. 27 :</b> Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [ <i>Str.th</i> + 0 h] dans la solution bactérienne de <i>Streptococcus thermophilus</i> (pH 5,64) aérée et stagnante, à 37°C .....	73
<b>Figure V. 28 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [eau distillée] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C .....	74
<b>Figure V. 29 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [milieu stérile] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C .....	74
<b>Figure V. 30 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [ <i>Ps.a</i> + 0h] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C .....	75
<b>Figure V. 31 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [ <i>St.th</i> + 0h] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C .....	75
<b>Figure V. 32 :</b> Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [ <i>Ps.a</i> + 15h] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C .....	75
<b>Figure V. 33 :</b> Superposition des courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 316L polarisés dans la solution FeCl <sub>2</sub> 10 <sup>-8</sup> M aérée et agitée, à 37°C .....	76
<b>Figure V. 34 :</b> Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmiques de l'échantillons 316L (1100°,30'+925°,3000') polarisé dans la solution FeCl <sub>2</sub> 0,1M aérée et agitée, à 38°C .....	77
<b>Figure V. 35 :</b> Superposition des courbes potentiostatiques en coordonnées semi-logarithmiques des échantillons d'aciers 316L brut polarisés dans la solution biotiques, aérées et stagnantes, à 37°C .....	78
<b>Figure V. 36 :</b> Superposition des courbes potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des deux échantillons d'aciers 316L brut polarisés dans une solution minérale (FeCl <sub>3</sub> 10 <sup>-8</sup> M) et dans une solution bactérienne de pH équivalent à 37°C .....	80

<b>Figure V. 37</b> : Corrélation taille de grain – microdureté moyenne HV de l'acier AISI 316L en fonction de l'état de l'échantillon traité thermiquement .....	81
<b>Figure V. 38</b> : Evolution du potentiel de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution $\text{FeCl}_3$ $10^{-8}\text{M}$ à $37^\circ\text{C}$ , en fonction du temps de recuit à $925^\circ\text{C}$ .....	82
<b>Figure V. 39</b> : Evolution de variation de la vitesse de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution $\text{FeCl}_3$ $10^{-8}\text{M}$ à $37^\circ\text{C}$ , en fonction du temps de recuit à $925^\circ\text{C}$ .....	82
<b>Figure V. 40</b> : Evolution de variation du potentiel de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution $\text{FeCl}_3$ $0,1\text{M}$ à $38^\circ\text{C}$ , en fonction du temps de recuit à $925^\circ\text{C}$ .....	83
<b>Figure V. 41</b> : Energies standard de Gibbs des carbures éventuels dans l'acier inoxydable 316L traité à $925^\circ\text{C}$ .....	85
<b>Figure V. 42</b> : Microstructure de l'acier 321 stabilisé à $950^\circ\text{C}$ puis traité à $600^\circ\text{C}$ pendant 24 heures (a) et 100 heures (b) .....	86

# Liste des Tableaux

---

<b>Tableau I. 1</b> : Principales phases intermétalliques présentes dans les aciers inoxydables austénitiques de la famille d'acier AISI 316 .....	14
<b>Tableau III. 1</b> : Mécanismes de la corrosion bactérienne des aciers inoxydables .....	29
<b>Tableau III. 2</b> : Croissance et dégradation d'un biofilm naturel .....	33
<b>Tableau IV.1</b> : Composition chimique de l'acier AISI 316L, en % massique .....	40
<b>Tableau V. 1</b> : Résultats des essais électrochimiques en solution $\text{FeCl}_3$ 0,1M à 38°C .....	53
<b>Tableau V. 2</b> : Notation des échantillons selon le traitement thermique appliqué .....	53
<b>Tableau V. 3</b> : Résultats du calcul de la taille de grain par méthode manuelle .....	57
<b>Tableau V. 4</b> : Résultats du calcul de la taille de grain par méthode numérique .....	57
<b>Tableau V. 5</b> : Résultats du calcul de la microdureté moyenne Vickers .....	59
<b>Tableau V. 6</b> : Résultats du calcul de la microdureté moyenne par élément de microstructure en fonction des traitements thermiques effectués sur l'acier 316L .....	60
<b>Tableau V. 7</b> : Valeurs de pH après essai électrochimique en solution $\text{FeCl}_3$ $10^{-8}\text{M}$ .....	67
<b>Tableau V. 8</b> : Notations des échantillons selon le traitement thermique appliqué .....	70
<b>Tableau V. 9</b> : Valeurs des pH après essais électrochimiques effectués sur aciers 316L dans la solution biologique de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	73
<b>Tableau V. 10</b> : Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316L dans $\text{FeCl}_3$ $10^{-8}\text{M}$ ....	77
<b>Tableau V. 11</b> : Résultats des essais potentiostatiques de l'échantillons 316L (1100°,30'+925°,3000') dans la solution $\text{FeCl}_3$ 0,1M, à 38°C .....	78
<b>Tableau V. 12</b> : Résultats des essais électrochimiques en solutions biologiques .....	79
<b>Tableau V. 13</b> : Energies standard de Gibbs des carbures éventuels dans l'acier 316L à 925°C .....	85
<b>Tableau V. 14</b> : Valeurs typiques d'énergie d'interface de quelques éléments de la microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI 304 .....	86

# Table des matières

---

REMERCIEMENTS .....	III
LISTE DES ILLUSTRATIONS .....	IV
LISTE DES TABLEAUX .....	VIII
INTRODUCTION .....	2

## PREMIERE PARTIE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

### CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES

I. 1. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES .....	7
I. 2. DIAGRAMMES DE PHASES .....	8
I. 2. 1. Diagramme d'équilibre Fer–Chrome .....	8
I. 2. 2. Diagramme d'équilibre Fer–Chrome–Nickel (Molybdène) .....	9
I. 2. 3. Diagramme Température–Temps–Précipitation .....	10
I. 3. CONSTITUANTS DE LA MICROSTRUCTURE .....	11
I. 3. 1. Les joints de grains .....	11
I. 3. 2. Les macles .....	11
I. 3. 3. Les carbures .....	12
I. 3. 4. Les phases intermétalliques .....	14
I. 4. CHOIX DES TRAITEMENTS THERMIQUES .....	14
I. 5. UTILISATION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES COMME BIOMATERIAU .....	15
CONCLUSION DU CHAPITRE I .....	16

### CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES

II. 1. NOTIONS DE BASE SUR LA CORROSION HUMIDE .....	18
II. 1. 1. Définition .....	18
II. 1. 2. Phénomènes à l'interface métal–solution .....	18
II. 1. 3. Diagramme d'équilibre Potentiel–pH .....	19
II. 2. CORROSION DES ALLIAGES PASSIVABLES .....	20
II. 2. 1. Le film d'oxydes superficiel .....	20
II. 2. 2. Courbe de polarisation .....	21
II. 2. 3. Appréciation des milieux corrosifs .....	21
II. 3. MECANISMES DE LA CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE .....	22
II. 3. 1. Corrosion généralisée .....	22
II. 3. 2. Corrosion localisée .....	22
II. 3. 3. Corrosion intergranulaire .....	25
II. 3. 4. Influence de l'état de surface .....	27

CONCLUSION DU CHAPITRE II .....	27
---------------------------------	----

### CHAPITRE III : CORROSION MICROBIENNE ET EFFETS DU BIOFILM

III. 1. PHÉNOMÈNES DE CORROSION MICROBIENNE .....	29
III. 1. 1. Généralités .....	29
III. 1. 2. Mécanismes de la corrosion microbienne .....	29
III. 2. BIOFILMS EN MILIEUX NATURELS .....	30
III. 2. 1. Propriétés et structure des biofilms naturels .....	30
III. 2. 2. Conditions de Formation des biofilms naturels .....	31
III. 2. 3. Etapes de genèse des biofilms naturels .....	32
III. 3. EFFETS DU BIOFILM SUR LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES .....	33
III. 3. 1. Mécanismes liés à l'évolution du film passif .....	33
III. 3. 2. Mécanismes liés aux espèces présentes dans le biofilm .....	33
III. 4. INFLUENCE D'UNE BACTÉRIE AÉROBIE SUR LE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES ACIERS INOXYDABLES ; ETUDE D'UN MODEL DE BIOFILM DE <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	34
III. 4. 1. Principaux caractères bactériologiques .....	34
III. 4. 2. Adhérence et structure du biofilm .....	35
III. 4. 3. Fermentation du glucose chez <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	35
III. 4. 4. métabolisme et rôle de la catalase oxydase .....	35
CONCLUSION DU CHAPITRE III .....	36

## DEUXIEME PARTIE : EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS

### CHAPITRE IV : MATÉRIAU ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

IV. 1. CARACTÉRISATIONS DE L'ÉLECTRODE DE TRAVAIL .....	40
IV. 1. 1. Composition chimique .....	40
IV. 1. 2. Observation métallographique .....	40
IV. 2. PRÉPARATION ET OBSERVATION DES ÉLECTRODES .....	41
IV. 2. 1. Découpage et polissage mécanique .....	41
IV. 2. 2. Effet du polissage mécanique sur la microstructure .....	42
IV. 2. 3. Effet du polissage mécanique sur le dépôt du biofilm .....	42
IV. 3. CHOIX ET MISE AU POINT DES ÉLECTROLYTES .....	42
IV. 3. 1. Solution chimique de chlorure ferrique .....	42
IV. 3. 2. Solution bactérienne de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> .....	43
IV. 4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES .....	43
IV. 4. 1. Traitements thermiques .....	43
IV. 4. 2. Détermination de la taille des grains .....	44
IV. 4. 2. a. Méthode manuelle par intersection linéaire .....	44
IV. 4. 2. b. Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image .....	45
IV. 4. 3. Essai mécanique de microdureté .....	45
IV. 4. 4. Essais électrochimiques de corrosion .....	46

IV. 5. METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE .....	48
IV. 1. Polarisation d'électrode .....	48
IV. 2. Exploitation de la courbe courant – tension .....	49
IV. 2. 1. Extrapolation des droites de Tafel .....	49
IV. 2. 2. Polarisation linéaire .....	51

## **CHAPITRE V : EXPLOITATION DES RÉSULTATS**

V. 1. PRÉSENTATION ET INTERPRETATIONS DES RÉSULTATS .....	53
V. 1. 1. Etat microstructural des échantillons .....	54
V. 1. 1. a. Examen de la microstructure .....	54
V. 1. 1. b. Taille de grains .....	57
V. 1. 1. c. Microdureté .....	59
V. 1. 2. Données des essais électrochimiques .....	62
V. 1. 2. a. Essais dans la solution de chlorure ferrique de pH 5,6 .....	62
V. 1. 2. b. Essais dans la solution de chlorure ferrique de pH 2 .....	67
V. 1. 2. c. Essais en milieux bactériens .....	69
V. 2. ANALYSE DES DONNÉES ÉLECTROCHIMIQUES .....	74
V. 3. CORRÉLATIONS ENTRE LES PARAMÈTRES .....	81
V. 3. 1. Corrélacion Microdureté moyenne – Taille de grain .....	81
V. 3. 2. Relation Potentiel de corrosion – Durée de stabilisation à 925°C en milieu chloruré faiblement acide à 37°C .....	81
V. 3. 3. Relation Vitesse de corrosion – Durée de stabilisation à 925°C en milieu chloruré faiblement acide à 37°C .....	82
V. 3. 4. Relation Potentiel de corrosion – Durée de stabilisation à 925°C en milieu chloruré fortement acide à 38°C .....	83
V. 4. DISCUSSION ET PERSPECTIVES .....	83
V. 4. 1. Influence du recuit de stabilisation à 925°C .....	84
V. 4. 2. Influence du pH et de la concentration en ions chlorures .....	87
V. 4. 3. Influence de la présence de bactéries acidifiantes .....	89
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b>	<b>92</b>
<b>ANNEXE : LEXIQUE DE BACTERIOLOGIE .....</b>	<b>96</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>99</b>

---

# INTRODUCTION

---

La famille des aciers inoxydables austénitiques englobe les premiers matériaux de réalisation d'implants orthopédiques. Leur intérêt réside dans leurs propriétés mécaniques et une bonne tenue à la corrosion associées à leur faible coût relativement à ceux de leurs rivaux en chirurgie orthopédique : les alliages à base de titane. Cependant, les aciers inoxydables austénitiques sont sujets à des attaques corrosives localisées dans les applications à long terme d'où la nécessité d'évaluer leur comportement à la corrosion électrochimique dans des conditions opératoires proches de celles prévalant dans l'organisme vivant.

L'objectif de la présente étude est de suivre le comportement électrochimique de l'acier AISI 316L (NF Z3CND17-12-02) disponible sous forme de plaques par le biais de techniques de caractérisation par polarisation potentiostatique alliées aux méthodes d'observation au microscope optique et de mesure de microdureté. Les critères de choix des milieux électrolytiques pour les expériences reposent sur la simulation des conditions réelles de l'emploi de l'acier 316L pour le comblement osseux en cas de fracture. De ce fait, les expériences sont réalisées dans des solutions aérées, faiblement acides (pH 5,6) et à des températures comprises entre 37 et 38°C qui est la température du corps humain. En outre, les études antérieures ont montré qu'il est possible, par contrôle de la microstructure de l'acier à partir d'un traitement thermique supérieur à 900°C d'améliorer la résistance à la corrosion. Une réduction sensible de la vitesse de dégradation de l'acier AISI 316L traité à 925°C permet de conclure à l'efficacité de ce traitement sur la longévité de la durée de vie de l'implant en acier 316L.

Ce mémoire est organisé en deux parties principales :

> La partie théorique qui comprend une synthèse bibliographique portant sur les caractéristiques métallurgiques des aciers inoxydables austénitiques ainsi que leur mécanismes de détérioration électrochimique. L'accent a été porté ensuite sur la corrosion en milieu biologique, par la présentation des phénomènes liés à l'emploi des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux biotiques naturels. Cette partie de l'étude est complétée, en annexe, par un lexique des termes et des concepts mentionnés au cours de notre travail sous le volet de la biocorrosion.

> La partie expérimentale qui décrit le matériau et les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre. Un dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus qui seront par la suite analysés et discutés tout en se référant aux travaux réalisés auparavant dans le cadre de l'étude générale sur l'optimisation du comportement électrochimique de l'acier AISI 316L, dirigée depuis quelques années par Pr HELLAL.

# SYNTHÈSE

# BIBLIOGRAPHIQUE

Cette première partie présente les propriétés métallurgiques des aciers inoxydables austénitiques, leur tenue à la corrosion ainsi que le phénomène de passivation dans les milieux aqueux. Le comportement électrochimique des aciers inoxydables en milieu biologique a été aussi traité.

---

## Chapitre I

---

# GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES

---

## I. 1. PRINCIPALES CARACTERISTIQUES

Les aciers inoxydables austénitiques comprennent une multitude d'éléments d'alliages répartis en éléments *gammagènes* (stabilisateurs de l'austénite) et éléments *alphagènes* (stabilisateurs de la ferrite). On distingue également le pouvoir carburigènes de certains éléments (figure I. 1). Les propriétés de l'acier inoxydable austénitique sont intimement liées aux effets isolés ou combinés des éléments d'addition :

Le **chrome**, élément alphagène, augmente la résistance à la corrosion à des teneurs supérieures à 11% (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud.

Le **nickel**, élément gammagène, élargit le domaine austénitique et son effet stabilisateur est plus intense dans les aciers au chrome. Il favorise la mise en oeuvre par déformation plastique.

Le **carbone**, élément fortement gammagène, stabilise l'austénite lors d'une déformation à froid. Il peut provoquer la formation de carbures de chrome ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) et diminue par la suite la résistance à la corrosion intergranulaire.

Le **molybdène**, élément alphagène, améliore la corrosion dans presque tous les milieux. Il peut être à l'origine de la formation de phases intermétalliques qui altèrent à la fois la tenue à la corrosion et les caractéristiques mécaniques.

														<sup>2</sup> He					
														<sup>5</sup> B	<sup>6</sup> C	<sup>7</sup> N	<sup>8</sup> O	<sup>9</sup> F	<sup>10</sup> Ne
														<sup>13</sup> Al	<sup>14</sup> Si	<sup>15</sup> P	<sup>16</sup> S	<sup>17</sup> Cl	<sup>18</sup> Ar
<sup>22</sup> Ti	<sup>23</sup> V	<sup>24</sup> Cr	<sup>25</sup> Mn	<sup>26</sup> Fe	<sup>27</sup> Co	<sup>28</sup> Ni	<sup>29</sup> Cu	<sup>30</sup> Zn	<sup>31</sup> Ga	<sup>32</sup> Ge	<sup>33</sup> As	<sup>34</sup> Se	<sup>35</sup> Br	<sup>36</sup> Kr					
<sup>40</sup> Zr	<sup>41</sup> Nb	<sup>42</sup> Mo	<sup>43</sup> Tc	<sup>44</sup> Ru	<sup>45</sup> Rh	<sup>46</sup> Pd	<sup>47</sup> Ag	<sup>48</sup> Cd	<sup>49</sup> In	<sup>50</sup> Sn	<sup>51</sup> Sb	<sup>52</sup> Te	<sup>53</sup> I	<sup>54</sup> Xe					
<sup>72</sup> Hf	<sup>73</sup> Ta	<sup>74</sup> W	<sup>75</sup> Re	<sup>76</sup> Os	<sup>77</sup> Ir	<sup>78</sup> Pt	<sup>79</sup> Au	<sup>80</sup> Hg	<sup>81</sup> Tl	<sup>82</sup> Pb	<sup>83</sup> Bi	<sup>84</sup> Po	<sup>85</sup> At	<sup>86</sup> Rn					

□ : élément gammagène

■ : élément alphagène

○ : élément formateur de carbures.

**Figure I. 1** : Effets des éléments d'addition sur la microstructure des aciers inoxydables [<sup>1</sup>]

Le **titane** et le **niobium**, éléments alphagènes, peuvent se combiner au carbone pour former des carbures fins (TiC, NbC) qui, contrairement aux carbures de chrome, s'opposent à la corrosion intergranulaire [2, 3].

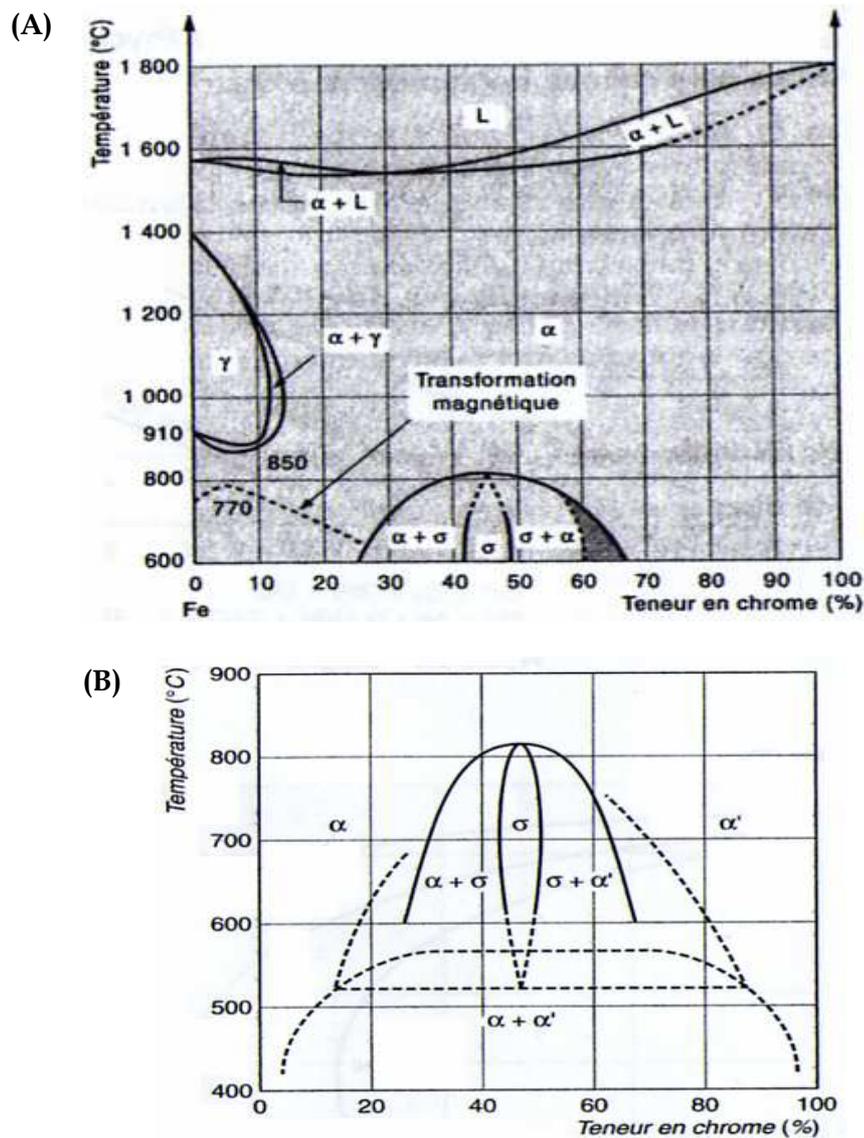
Les aciers inoxydables austénitiques sont des alliages ferreux paramagnétiques contenant entre 0,02 et 0,10 % de carbone, 17 à 20 % de chrome, 7 à 25 % de nickel et 2 à 5 % de molybdène. La nuance AISI 316L possède un très faible pourcentage en carbone pour une meilleure tenue à la corrosion humide. De plus, sa structure cristallographique de type cubique à faces centrées leur confère une résistance faible mais une grande ductilité et une ténacité exceptionnelle [4]. De tels aciers sont libres de transformations structurales et par conséquent non durcissables par traitement thermique. Après hypertrempe, l'austénite métastable peut toutefois se transformer partiellement en une martensite cubique centrée lorsque l'acier est écroui à la température ambiante [2].

## I. 2. DIAGRAMMES DE PHASES

### I. 2. 1. Diagramme d'équilibre Fer–Chrome [3, 4]

Le diagramme binaire à l'équilibre fer–chrome (figure I. 2. A) montre que l'existence de l'austénite ( $\gamma$ ) est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle  $\gamma$  » ; ce domaine est d'autant plus faible que la teneur en chrome est élevée. Cela est dû à un phénomène d'isomorphisme : le chrome, élément alphasgène favorise la ferrite à réseau cubique centrée. L'ajout de carbone au système fer–chrome peut élargir la boucle ( $\gamma$ ).

Dans la partie du diagramme au dessous de 850°C (figure I. 2. B), apparaît une nouvelle phase appelée *phase sigma* ( $\sigma$ ) de structure quadratique complexe et de teneur massique en chrome comprise entre 45 et 50%. Pour les aciers contenant moins de 25% en chrome et portés à des température au dessous de 820°C, la phase sigma se décompose donnant naissance à des précipités fins de deux nouvelles phases ( $\alpha$ ) et ( $\alpha'$ ). Cela implique un effet de durcissement structural qui peut entraîner une fragilisation importante suivant une cinétique relativement lente. La phase intermétallique sigma réputée d'être une source de fragilité, peut donc se former lors des maintiens de longues durées (plusieurs dizaines d'heures) et à des température assez basses.



**Figure I. 2 :** Diagramme d'équilibre binaire fer – chrome [4].

### I. 2. 2. Diagramme d'équilibre Fer–Chrome–Nickel (Molybdène) [5]

Le diagramme ternaire fer – chrome – nickel (figure I. 3) est le diagramme de base pour l'étude des aciers inoxydables austénitiques. Il met en évidence trois phases solides : gamma ( $\gamma$ ), alpha ( $\alpha$ ) et sigma ( $\sigma$ ). L'ajout du molybdène en faibles quantités provoque la formation de composés intermétalliques. Cependant, des composants non métalliques issue des éléments d'élaboration (carbone, bore, soufre, etc.) existent souvent à faibles quantités. Leurs effets sont cependant très importants sur la stabilité et la solubilité des précipités qui les contiennent.

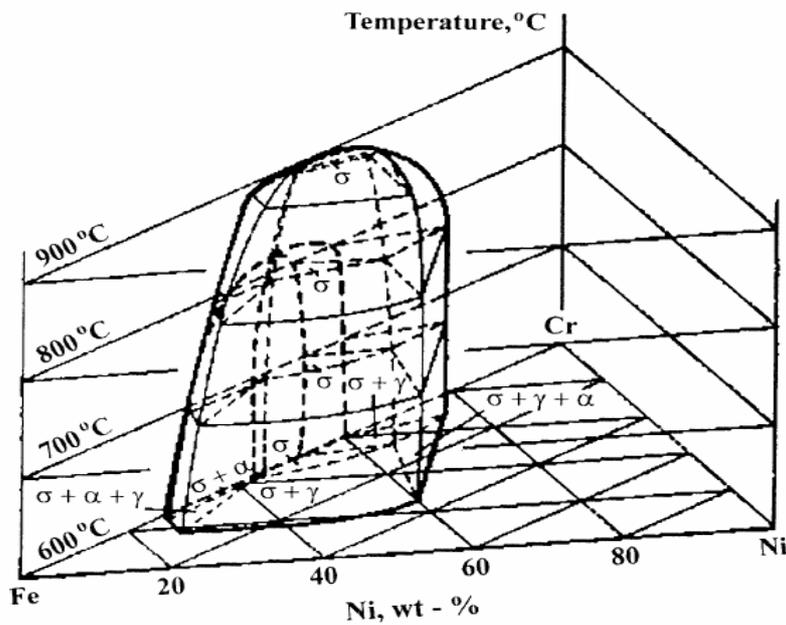


Figure I. 3 : Vue tri-dimensionnelle du diagramme ternaire fer – chrome – nickel [5].

### I .2. 3. Diagramme Température–Temps–Précipitation

Les domaines de stabilité des différentes phases sont représentés par les courbes en C caractéristiques de chaque réaction de précipitation. Le diagramme T.T.P (Temps–Température–Précipitation) de l'acier AISI 316L est illustré en figure I. 4.

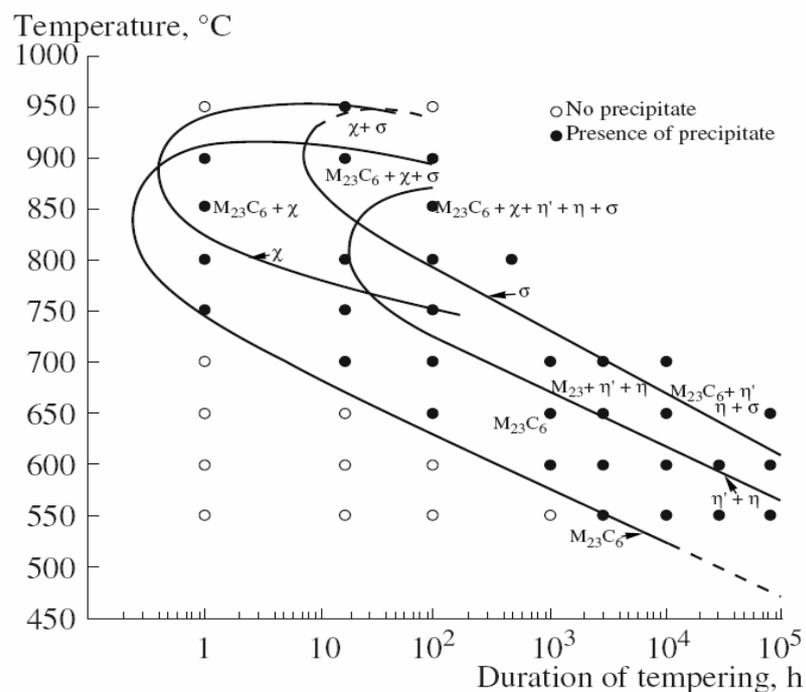


Figure I. 4 : Diagramme Température-Temps-Précipitation d'un acier AISI 316L [6].

### I. 3. CONSTITUANTS DE LA MICROSTRUCTURE

#### I. 3. 1. Les joints de grains [7]

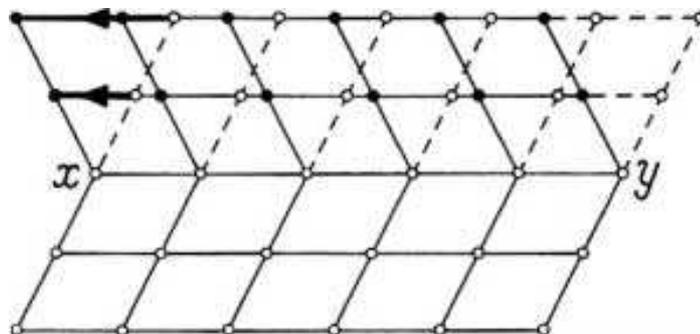
Lorsque deux cristaux adjacents sont faiblement désorientés l'un par rapport à l'autre, le joint de grains correspondant, appelé alors *sous-joint*, peut être décrit en termes de dislocations. Si la désorientation est grande, le joint de grains est souvent considéré comme un film de matière amorphe, d'épaisseur de l'ordre de quelques distances interatomiques. Les joints de faible désorientation peuvent être créés à partir d'une *polygonisation* après une déformation plastique ou un recuit approprié. Lorsque la désorientation devient importante, on parle de *recristallisation*

Si l'on chauffe à haute température un échantillon métallique polycristallin, la taille des grains tend à subir une croissance dans le temps, accompagnée d'une réduction du nombre de grains. La force motrice de ce *grossissement de grains* est l'énergie interfaciale des joints, qui tend à diminuer. La vitesse de croissance de grains est d'ailleurs très facilement perturbée par la présence d'impuretés et de précipités.

Les joints de grains possèdent des propriétés remarquables ; ils agissent sur la déformation plastique et facilitent l'insertion des atomes d'impuretés ou des précipités. De plus, l'autodiffusion est plus rapide le long des joints de grains.

#### I. 3. 2. Les macles

Pour répondre à la sollicitation mécanique, le maclage apparaît comme un mode de déformation complémentaire du glissement. Au point de vue de la micrographie optique, le maclage se différencie du glissement par le fait qu'il peut être observé après polissage et attaque chimique [8]. A l'échelle atomique, quand deux cristaux sont scellés de sorte que l'un soit le miroir de l'autre, l'ensemble est dit former une *macle* (figure I. 5).



**Figure I. 5** : Création d'un plan de macle (x y) dans un réseau atomique [7]

Le plan miroir ( $xy$ ) est appelé *plan de macle*. Le maclage se traduit par la séquence d'empilement  $ABCABCACBACBA\dots$ ,  $A$  est le plan miroir ; les parties inférieure et supérieure du cristal étant symétriques et formant une macle dite « spinelle », avec pour plan d'accolement un plan compact. Dans la création de défauts d'empilements, la régularité du système est peu perturbée ; le nombre d'atomes premiers voisins et seconds voisins n'est pas modifié. Dans un réseau cubique à faces centrées, les macles sont présentes dans le plan  $\{111\}$  et à la direction  $\langle 11\bar{2} \rangle$  [9].

Les macles sont produites fréquemment dans les métaux à basse énergie d'empilement par déformation plastique à basse température, tels que les aciers inoxydables austénitiques qui maclent à la température ambiante. Leur énergie de création de défauts d'empilements est estimée entre 10 et 20 mJ/m<sup>2</sup> [7].

### I. 3. 3. Les carbures

Comme la solubilité du carbone dans l'austénite diminue pendant le refroidissement et en présence d'une forte teneur en chrome, la précipitation inévitable de carbures provient dans la plupart des aciers inoxydables austénitiques, suivie par les phases intermétalliques. La fraction volumique totale de ces précipités ne dépasse en général pas 10%. L'addition d'éléments stabilisateurs (titane, niobium ou vanadium) ainsi qu'en molybdène provoque toujours un appauvrissement en carbone de la matrice.

#### I. 3. 3. a. Carbures type $M_{23}C_6$

De formule chimique  $Cr_{23}C_6$ , ces carbures ont un réseau cristallin cubique faces centrées où le fer, le molybdène ou le nickel peuvent se substituer au chrome. Dans les aciers AISI 316, la formule la plus probable est  $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$  ( $a = 1.063$ ). La cinétique de précipitation est régit par la vitesse de diffusion du chrome qui est plus rapide aux joints de grains. De ce fait, les carbures  $M_{23}C_6$  précipitent préférentiellement dans les joints de grain, puis dans les joints doubles incohérents, les joints doubles cohérents et en fin dans les dislocations intragranulaires.

Les carbures  $M_{23}C_6$  sont toujours les premiers carbures à précipiter dans les aciers inoxydables austénitiques comme l'indique le diagramme T.T.P de la figure I. 4. Les recuits entre 600° et 900°C activent la germination de ces carbures et favorise les sites de précipitation à l'intérieur des grains. Il est important de noter que l'addition d'éléments stabilisateurs n'élimine pas les carbures  $M_{23}C_6$  précipités ; ces derniers se forment alors plus difficilement pendant le chauffage [5, 9] ; la précipitation des carbures  $Cr_{23}C_6$  est retardée par la réduction de la teneur en carbone dans la solution solide quand les conditions

cinétiques et thermodynamiques de la formation des carbures TiC sont favorables en présence de titane ( $\text{at\%Ti} = 1,2 \text{ at\%C}$ ) [10]. D'autre part, une addition d'azote donne lieu à la précipitation des nitrures de titane (TiN) qui constituent des sites de germination intragranulaire des carbures de chrome [11].

### I. 3. 3. b. Carbures type MC [5]

Les carbures MC ( $M=\text{Ti, Zr, Hf, Nb et Ta}$ ) sont très stables et tendent à précipiter au lieu des carbures  $M_{23}C_6$ . Ces carbures ont un réseau cristallin cubique à faces centrées et se répartissent selon deux distributions : (i) la distribution grossière dont la taille est de 1 à 10  $\mu\text{m}$  provenant des précipités primaires lors de la solidification, et (ii) la distribution fine, de taille 5 à 500 nm provenant des précipités secondaires. Dans les aciers stabilisés, une partie des carbures primaires peut être dissoute durant le traitement de mise en solution (ou de dissolution) à des températures comprises entre  $1050^\circ$  et  $1150^\circ\text{C}$  puis ils reprécipitent en des précipités secondaires plus fins pendant le traitement de stabilisation. La précipitation des carbures MC est essentiellement intragranulaire au niveau des dislocations. On a pu constater que la transformation des carbures  $M_{23}C_6$  en MC peut avoir lieu après un long recuit.

### I. 3. 3. c. Carbures type $M_6C$ [5]

Les carbures de types  $M_6C$  ( $M=\text{Fe, Cr, Mo, W, Nb et V}$ ), appelés *carbures  $\eta$*  sont souvent présents dans les aciers inoxydables austénitiques et contiennent au moins trois types d'atomes. Leur réseau cristallin est cubique faces centrées type diamant ( $a = 1.082$ ). Une addition d'azote tend à favoriser la précipitation des carbures  $M_6C$  en détriment des  $M_{23}C_6$ , car le premier type est capable de dissoudre plus d'azote que le second.

### I. 3. 3. d. Carbures type $M_7C_3$ [5]

Les carbures  $M_7C_3$  ( $M=\text{Cr, Fe}$ ) ont une structure cristalline pseudo hexagonale et précipitent uniquement dans les aciers inoxydables austénitiques dont le rapport des teneurs ( $C/\text{Cr}$ ) est élevé, par exemple pendant une carburation. Entre  $750$  à  $1000^\circ\text{C}$ , les carbures  $M_7C_3$  se transforment progressivement en  $M_{23}C_6$  qui sont plus stables dans cet intervalle de température.

### I. 3. 4. Les phases intermétalliques

Le tableau I. 1 résume les caractéristiques cristallographiques et la composition chimique des principales phases intermétalliques pouvant être identifiées dans les aciers AISI 316. Leur précipitation dans la matrice est associée à des conséquences indésirables comme l'appauvrissement en éléments d'alliages ainsi qu'une diminution de la ductilité, la ténacité [9] et la résistance à la corrosion [12].

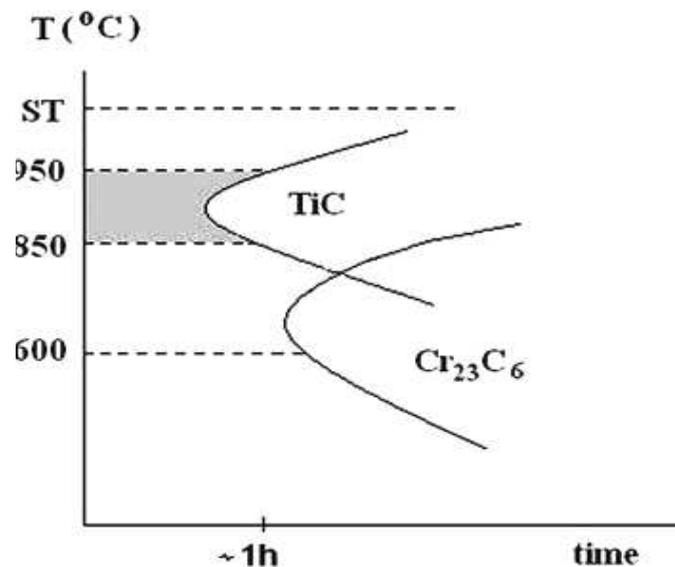
**Tableau I. 1** : Principales phases intermétalliques présentes dans les aciers inoxydables austénitiques de la famille d'acier AISI 316, d'après [13] ; la concentration en éléments non métalliques n'est pas mentionnée.

Phase, Réseau cristallin	Paramètre de maille (nm)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo(%)	Si (%)
Phase $\sigma$ , tétraogonale	$a = 0,883$ $c = 0,461$	49 – 52	32 – 34	4 – 7	8 – 11	1
	$a = 0,883$ $c = 0,460$	55	29	5	11	–
Laves, héxagonale	$a = 0,475$ $c = 0,779$	37	11	4	42	5 – 6
	$a = 0,473$ $c = 0,772$	38	11	6	45	–
Phase $\chi$ , Cubique base centrée	$a = 0,890$	51 – 53	23 – 24	4	18	1
	$a = 0,888$	52	21	5	22	–

### I. 4. CHOIX DES TRAITEMENTS THERMIQUES

La structure d'un acier est triphasée à l'ambiante (austénite+ferrite+précipités). Pour dissoudre les précipités et obtenir une structure granulaire à grains fins, on opère un recuit de mise en solution entre 1000° et 1150°C. La température nécessaire à la mise en solution est choisie en fonction des phases à dissoudre et peut en cas d'apparition de phases hautement alliées se situer au dessus de 1150°C. Cependant un grossissement de grains affecte fort probablement la microstructure de l'acier au dessus de 1150°C [1,14].

Les aciers stabilisés subissent souvent un traitement thermique de précipitation après recuit de mise en solution dit « traitement de stabilisation » dans la fourchette de température 850°–900°C. Ce traitement est recommandé pour induire la précipitation des carbures MC en détriment des carbures  $M_{23}C_6$  et diminuer le risque d'occurrence de corrosion intergranulaire [5]. Toutefois, un traitement de stabilisation entre 850° et 950°C se trouve efficace pour prévenir la sensibilisation d'un acier stabilisé au titane à 600°C après 100 heures d'exposition [10] ; les précipités grossiers TiC formés lors de la stabilisation à 950°C ont tendance à empêcher la précipitation des carbures de chrome sans durcir l'acier. Sur la figure I.6, un diagramme Température–Temps–Transformation (T.T.T) schématique délimite le choix de la température du recuit de stabilisation d'un acier contenant du titane.



**Figure 1. 6 :** Diagramme T.T.T schématique de la précipitation des carbures TiC et  $Cr_{23}C_6$  dans un acier AISI 316L [10].

## I. 5. UTILISATION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES COMME BIOMATERIAU

Un biomatériau est un matériau non vivant utilisé et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques. Il peut être implanté dans le corps humain ou utilisé dans la construction d'appareils extracorporelle. Les matériaux élus à la vocation de biomatériaux sont biocompatibles ; ils sont capables de fonctionner dans un organisme vivant (notion de biofonctionnalité) avec une réponse appropriée de l'hôte (notion de biosécurité) [15].

Par conséquent, un biomatériau métallique doit être compatible avec l'organisme et résistant aux composants agressifs de l'organisme. Cette condition est remplie par les métaux résistants à la corrosion tel que les aciers inoxydables austénitiques qui, possédant d'excellentes propriétés mécaniques, sont utilisés en biomédecine ; on les utilise en chirurgie ostéoarticulaire comme matériau de restauration et de comblement osseux. Or, les implants articulaires (plaques, vis et clous d'ostéosynthèse) utilisés pour la réparation des fractures ainsi que les prothèses d'articulation sont souvent conçus en aciers inoxydables de la nuance 316L [16].

## CONCLUSION DU CHAPITRE I

Les aciers inoxydables austénitiques 316L sont réputés être des matériaux de fonction ayant une bonne tenue à la corrosion grâce au développement des éléments d'addition, en particulier les éléments fortement carburigènes présents en très faibles quantités. Ils sont également des matériaux de structure possédant d'excellentes propriétés mécaniques ce qui fait d'eux des matériaux de choix pour la réalisation d'implants articulaires.

## Chapitre II

---

# CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES

---

## II. 1. NOTIONS DE BASE SUR LA CORROSION HUMIDE

### II. 1. 1. Définition [17]

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie "ronger") traduit la réactivité du matériau au cours de son emploi avec le milieu environnant. Cette interaction est souvent de nature électrochimique dite *corrosion humide* qui implique un transport d'espèces chimiques accompagnée d'un transfert d'électrons à travers le système de corrosion régit par la différence de potentiel entre le métal et le solvant polaire.

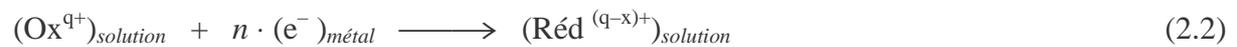
### II. 1. 2. Phénomènes à l'interface métal-solution [1,18,19]

La tenue à la corrosion d'un matériau est conditionnée par le comportement du système métal/surface/milieu. La surface joue un rôle prépondérant puisque c'est à travers elle que s'établissent les échanges entre le milieu et le métal. Les trois comportements électrochimiques envisagés pour un métal exposé à une solution aqueuse susceptible de libérer l'oxygène ou des oxydes sont :

- L'**immunité** où le métal reste inerte avec une cinétique de corrosion infiniment lente;
- La **corrosion** où le métal se dissocie anodiquement la réaction d'oxydation (2.1) (aspect thermodynamique) avec une vitesse définie (aspect cinétique).



La réaction (2.1) est nécessairement accompagnée d'une réaction cathodique du type :



Les espèces  $(Ox^{q+})$  peuvent être les ions  $H_3O^+$ , forme hydratée du proton  $H^+$  :



L'oxygène dissous dans l'eau<sup>1</sup> peut constituer un système oxydant en milieu aéré :



Les deux demi-réactions (2.1) et (2.2) traduisent le couplage métal-solution ; elles ont lieu au même endroit à l'échelle macroscopique.

- La **passivité** où des espèces adsorbés à l'interface métal/solution forment une couche d'oxydes ou d'hydroxydes stables. Ces derniers résultent d'une interaction forte entre le moment dipolaire des molécules de l'eau et les ions métalliques produit par (2.1) :



La vitesse de dissolution anodique est dramatiquement réduite à zéro à cause du rôle protecteur du film passif formé.

<sup>1</sup>. La solubilité de l'oxygène dans l'eau est faible et diminue avec la température. Sa concentration est d'environ 8 mg.l<sup>-1</sup> dans l'eau à l'équilibre avec l'air ( $P_{O_2} \approx 0,2$  bar)

La circulation d'électrons dans les réactions partielles (2.1) et (2.2) se traduit par des courants partiels anodique ( $I_{\text{anod}}$ ) et cathodique ( $I_{\text{cath}}$ ) dont la somme algébrique vaut le courant globale qui parcourt le système de corrosion. A l'équilibre, ce courant est nul, ce qui implique l'égalité des composantes ( $I_{\text{cath}}$ ) et ( $I_{\text{anod}}$ ) ; la valeur commune  $I_{\text{corr}}$ , courant de corrosion, mesure à travers *la loi de Faraday* (2.6) la vitesse de corrosion  $v_{\text{corr}}$  :

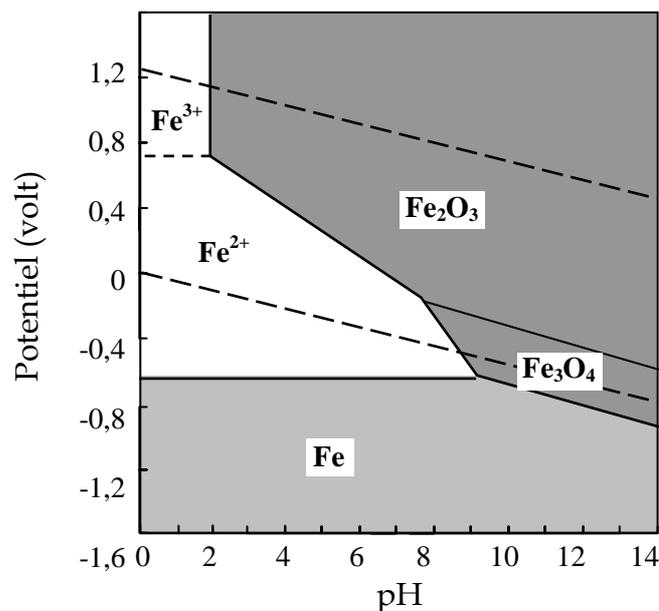
$$I_{\text{corr}} = \frac{n \cdot F}{A_M} \cdot v_{\text{corr}} \quad (2.6)$$

Où  $I_{\text{corr}}$  : courant de corrosion en  $\text{cm}^2$ ,  $n$  : nombre d'électrons échangés,  $F$  : constante de Faraday,  $A_M$  : masse atomique de l'élément M en  $\text{g.mole}^{-1}$ ,  $v_{\text{corr}}$  : vitesse de corrosion en  $\text{g.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$  ou convertis en mm/an si la corrosion est généralisée.

### II. 1. 3. Diagramme d'équilibre Potentiel-pH [9, 18]

Les équilibres chimiques et électrochimiques liés aux phénomènes de corrosion d'un métal sont regroupés dans les diagramme potentiel-pH dits « diagramme de Pourbaix ». Ils déterminent les domaines de stabilité des différentes phases solides stables et leur sens de réaction possible.

Dans le cas du système fer-eau (figures II.1), le domaine de corrosion est très important ; on peut prévoir la réaction du fer avec les protons dans les solutions



**Figure II. 1 :** Diagramme Potentiel-pH du fer ( $T = 25^\circ\text{C}$ ). La concentration des espèces ioniques dissoutes  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  vaut  $10^{-6} \text{mol.l}^{-1}$  [18].

acides et neutres accompagnée de dégagement d'hydrogène. Les oxydes sont moins solubles lorsque le pH s'écarte de la neutralité. Néanmoins, les diagrammes de Pourbaix ne permettent aucune conclusion directe sur le processus de corrosion et doivent être validés par des données cinétiques.

## II. 2. CORROSION DES ALLIAGES PASSIVABLES

### II. 2. 1. Le film d'oxydes superficiel

#### II. 2. 1. a. Composition et structure [17]

Le film d'oxydes est une couche protectrice mince à la surface de l'acier inoxydable dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques nanomètres. Il se compose généralement primo d'anions  $O^{2-}$  et  $OH^-$  issues de la décomposition des molécules d'eau à la couche externe hydratée ; secundo de cations métalliques issus de l'alliage métallique tels que  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$  qui sont associés aux oxydes les plus stables ; et tertio d'anions issues de l'électrolyte tels que les ions chlorures adsorbés à l'interface film/électrolyte. Toutefois, le film d'oxydes possède un caractère évolutif et sa composition est intimement liée au milieu et aux traitements de surface antérieurs qu'à subir l'acier inoxydable.

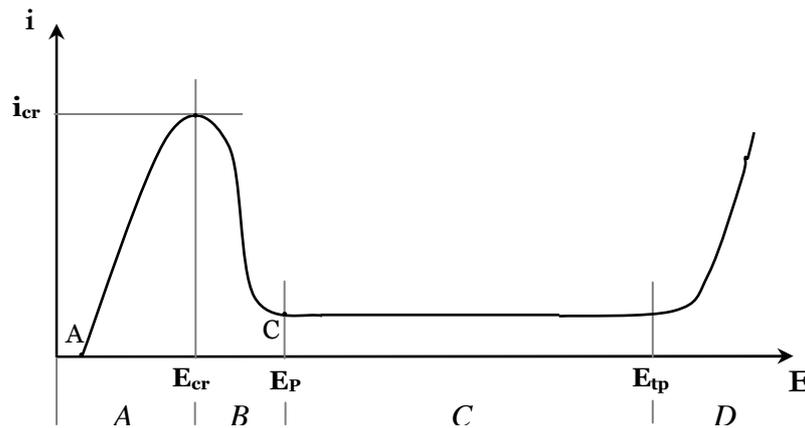
#### II. 2. 1. b. Conditions de stabilité [9, 18]

La stabilité et les propriétés protectrices du film d'oxydes relèvent de facteurs structuraux et de la différence de potentiel entre le métal et la solution. Or, aux états passifs les plus stables correspond des films d'oxydes hydratés de nature amorphe, alors que les films cristallins type  $(Fe,Cr)_2O_3$  se caractérisent par une concentration en cations  $Cr^{3+}$  plus faible. L'effet amorphisant du chrome aux fortes teneurs est révélé très efficace pour une grande aptitude à la passivation. Une teneur massique en molybdène supérieure à 2% permet d'améliorer la régénération du film passif dans le cas de rupture, ainsi que l'aptitude à la passivation de l'acier inoxydable.

Les films minces d'oxydes formés dans les couches passives présentent une stabilité dans un domaine de pH sensiblement plus large que celui des oxydes massifs qui figure dans les diagrammes de Pourbaix. C'est le cas du film d'oxydes formé sur les aciers inoxydables austénitiques. Aux potentiels élevés, le film passif des aciers inoxydables se déstabilise à cause du changement de degré d'oxydation du chrome ;  $Cr_2O_3$  devient  $CrO_3$  qui se dissocie facilement en ions chromates ( $CrO_4^{2-}$ ) solubles dans l'eau. De plus, une altération locale du film d'oxydes passif peut apparaître suite à l'adsorption de certains ions comme les halogénures.

### II. 2. 2. Courbe de polarisation [1, 17]

Les métaux passivables présentent une couche oxydée continue et étanche qui constitue une phase homogène à l'interface métal/solution. Les propriétés de conduction et de transport dans cette couche freinent considérablement la cinétique de dissolution du métal. La figure II. 2 montre l'incidence de la passivation dans un milieu neutre sur l'allure de la courbe anodique. Sur le diagramme sont indiqués les divers domaines de la courbe et les désignations des densités de courant et potentiels caractéristiques.



**Figure II. 2** : Courbe anodique d'un métal passivable. Domaines : actif (A) ; prépassif (B) ; passif (C) ; transpassif (D). Densités de courant : critique de passivation ( $i_{cr}$ ) ; de passivité ( $i_p$ ). Potentiels : critique de passivation ( $E_{cr}$ ) ; de passivité ( $E_p$ ) ; de transpassivité ( $E_{tp}$ ) [17]

A la différence des domaines actif et passif, l'état de surface dans le domaine transpassif n'est pas unique ; il dépend de la présence ou de l'absence du film passif. Si, au potentiel  $E_{tp}$ , une attaque localisée avec germination et croissance de piqûres, on introduit alors la notion de potentiel de piqûre.

### II. 2. 4. Appréciation des milieux corrosifs [20, 21]

Le pouvoir oxydant d'un milieu caractérise l'efficacité des réactions cathodiques présentes dans ce milieu. Ce dernier est d'autant plus oxydant que les domaines d'existence des processus cathodiques sont plus vastes. La passivation de cations métalliques ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ , etc) est favorisée en présence d'un agent oxydant comme l'oxygène.

Les aciers inoxydables ont un domaine de passivité extrêmement large qui s'étend à la température ambiante depuis des pH inférieurs à 2 jusqu'aux milieux alcalins concentrés. L'acidité et la présence de chlorures sont alors deux paramètres fondamentaux car ils déterminent l'agressivité du milieu et le type d'attaques éventuelles, c'est-à-dire la

nature du risque de corrosion. Le pouvoir oxydant et la température restent néanmoins deux paramètres importants dans la détermination préalable de l'agressivité du milieu.

### II. 3. MECANISMES DE LA CORROSION ÉLECTROCHIMIQUE

Les manifestations de corrosion électrochimique des aciers inoxydables austénitiques dans les milieux oxydants, acides et/ou chlorurés peuvent être subdivisées en deux groupes : localisée ou généralisée.

#### II. 3. 1. Corrosion généralisée [2, 17]

La corrosion généralisée correspond à une détérioration uniforme du métal à une vitesse de dissolution suffisamment basse. Elle est bénéfique à l'acier inoxydable car les produits de corrosion précipitent à la surface du métal et le protège.

La corrosion uniforme se produit dans les acides et bases fortes non chlorurés quoique la passivation devienne plus difficile aux basses températures et au pH très acide. Dans de telles conditions, les aciers inoxydables austénitiques ont l'avantage de produire de basses densités de courant de corrosion grâce à leurs teneurs en chrome, nickel, molybdène mais aussi en cuivre et en aluminium.

#### II. 3. 2. Corrosion localisée

En revanche, la corrosion localisée découle d'un couplage galvanique de zones hétérogènes préexistantes dans l'acier inoxydable austénitique.

##### II. 3. 2. a. Corrosion par piqûre

La corrosion par piqûre se caractérise par l'apparition d'attaques ponctuelles et rapides après une phase d'amorçage plus au moins longue. La piqûre s'amorce sur des surfaces présentant des défauts physiques (inclusions, hétérogénéités de composition), principalement les sulfures de manganèse (MnS) [22] mais aussi sur des surfaces polies. Sa propagation s'explique par une dissolution du métal (figure II. 3) au fond de la piqûre d'acidité élevée. La dissolution anodique du métal est équilibrée par la réduction cathodique de l'oxygène sur la surface adjacente d'après la réaction (2.4). Ce phénomène se produit principalement en milieux aqueux chlorurés neutres, contenant de l'oxygène qui est un agent oxydant, suite à des interactions entre la surface du métal et les espèces du milieu. La concentration ascendante des ions  $\text{Cl}^-$  dans la piqûre résulte de leur migration sous l'action d'un flux de transport afin de maintenir la neutralité électrique [23].

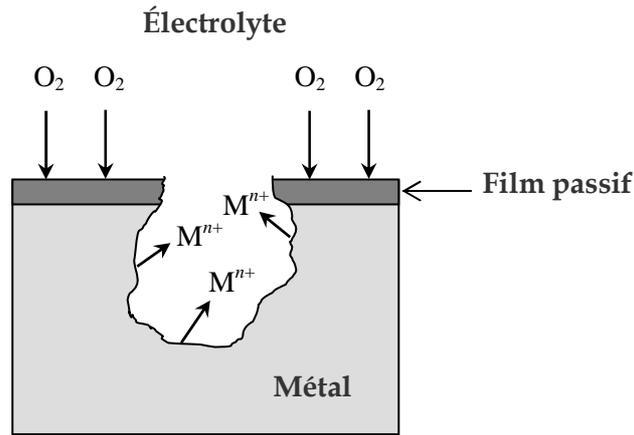


Figure II. 3 : Réactions partielles dans une piqûre de corrosion [18]

Dans les solutions chlorurées aérées, de pH acide, la possibilité d'attaque par piqûre de corrosion est valable. Le potentiel de corrosion est souvent plus noble que le potentiel qui définit la transition de l'état passif à l'état actif. Comme le potentiel de corrosion dans les solutions chlorurées et aérées ne change pas significativement d'un acier inoxydable à un autre, l'évaluation de la résistance aux piqûres de corrosion est basée sur la valeur du potentiel de piqûre ( $E_{tp}$ ) [18].

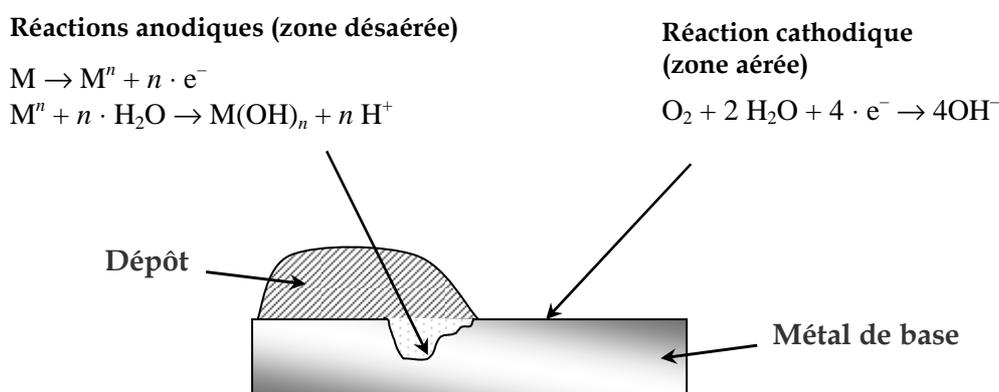
La composition chimique de l'acier inoxydable joue un rôle primordial dans sa résistance à la corrosion par piqûre comme l'illustre la figure II. 4. Une relation entre la résistance aux piqûres de corrosion et la teneur en molybdène a été établie [24] ; une haute température critique de piqûre est associée à une grande teneur en molybdène.

					IIIA	IVA	VA		B	C	N
					Se	Te	S		▽	▽	■
					×	×	×		Al	Si	P
									—	■	□
IVB	VB	VIB	VIIB	VII	IB	IIB			Ga	Ge	As
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	—	—	—
×	■	■	×	BASE	□	■	▽	—	—	—	—
Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb
□	×	■	—	—	—	—	■	—	—	□	—
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi
—	□	□	■	—	—	—	—	—	—	□	—
SEGMENT DU TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS										RE	RE
■ = bénéfique,    × = nuisible										Gd	Ce
□ = sans effet,    ▽ = variable,    — = non examiné										×	×

Figure II. 4 : Effet des éléments sur la résistance à la corrosion par piqûre des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées [23].

### II. 3. 2. b. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou par crevasse est un phénomène d'attaque rapide dans des zones confinées<sup>2</sup>. Pour pouvoir fonctionner comme site de corrosion, une crevasse doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des corrodants, mais aussi suffisamment enfermée<sup>3</sup> pour assurer que les corrodants restent dedans [4, 23]. La présence d'un dépôt à l'interface métal/solution peut constituer une zone d'aération différentielle qui entraîne des attaques corrosives localisées sous le dépôt (figure II. 5).



**Figure II. 5 :** Corrosion par effet de crevasse [21]

Le processus d'altération est dû à une acidification progressive du milieu dans la crevasse. La dissolution du métal par la réaction (2.1) entraîne une augmentation de la concentration en ions ferreux à cause du transport difficile vers l'extérieur. Lorsque la limite de solubilité est atteinte dans la crevasse, les ions  $Fe^{2+}$  s'hydrolysent et précipitent selon la réaction :



La conséquence directe de la réaction (2.7) est la formation d'ions  $H^+$  qui, en présence de chlorures qui génèrent de l'acide chlorhydrique et diminuent le pH. Ainsi, le pH dans la crevasse est très faible (souvent inférieur à 1) ce qui favorise la rupture du film passif. La tenue à la corrosion du métal sera donc directement liée au pH minimum, appelé *pH de dépassivation* auquel il résistera.

2. Une zone confinée peut être une région située sous un joint ou un dépôt, au niveau d'une soudure, une piqûre de surface, ...

3. La crevasse de corrosion est une cavité de quelques micromètres de profondeur qui a lieu dans une solution chlorurée, stagnante et aérée aux endroits où il n'y a pas de circulation de corrodants

L'effet des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion caverneuse est résumé sur la figure II. 6 ; on note le rôle déterminant de la présence simultanée du nickel, du chrome et du molybdène en solution solide dans l'acier austénitique [19, 23].

						III A	IV A	VA				
						Se	Te	S		B	C	N
						—	—	—		—	—	—
										Al	Si	P
										—	▣	—
IV B	VB	VIB	VII B	VII			IB	IIB				
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	
□	—	■	—	BASE	—	■	▣	—	—	—	—	—
Zr	Cb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb	
—	□	■	—	—	×	×	—	—	—	—	—	—
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

SEGMENT DU TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

■ = bénéfique,    × = nuisible,    — = non examiné  
□ = sans effet,    ▣ = bénéfique en présence de molybdène

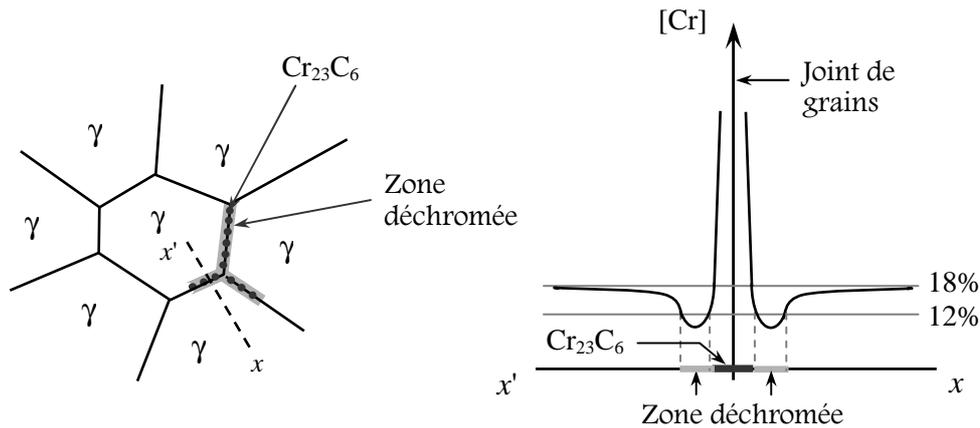
**Figure II. 6 :** Effet des éléments sur la résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées [23].

### II. 3. 3. Corrosion intergranulaire

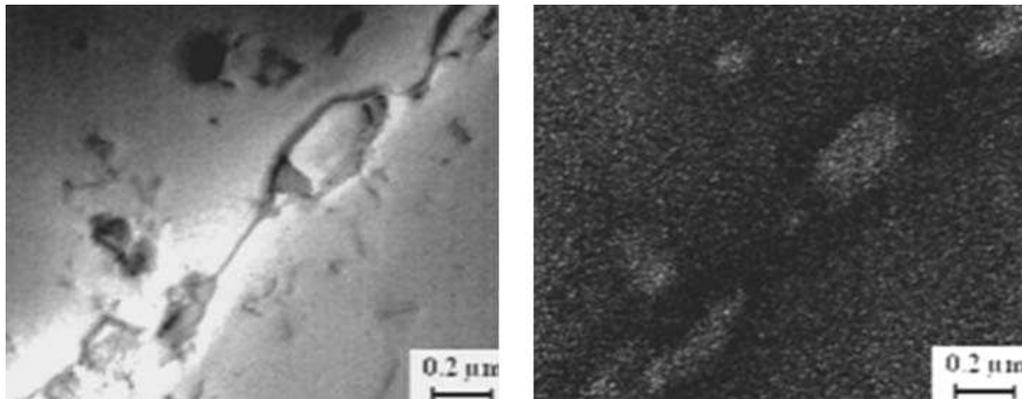
Les phénomènes de corrosion intergranulaire (CIG) sont dus à l'apparition, dans certains milieux d'une zone anodique suite à une ségrégation intergranulaire, à une variation de la matrice aux environs du joint de grains ou à l'existence de phases intergranulaires. La formation de pile de corrosion entre les zones intergranulaires et les grains ou entre les précipités et le reste de la matrice accroît la cinétique de la corrosion des zones anodiques<sup>4</sup> [9, 23].

Pour les aciers inoxydables austénitiques, la germination et la croissance des carbures intergranulaires de type  $M_{23}C_6$ , riches en chrome affectent la composition chimique de la matrice au voisinage du joint de grains (figure II. 7). En effet, les régions déchromisées adjacentes au joint de grains montrées sur la figure II. 8 provoquent la sensibilisation à la corrosion de l'acier 316L en formant des zones de concentration en chrome différentes [9].

4. Le joint de grain sensibilisé a un comportement actif tandis que les grains sont passivés ; à l'inverse des métaux passifs dépourvus de corrosion intergranulaire où le joint et le grain ont tous les deux un comportement passif.



**Figure II. 7 :** Déchromisation intergranulaire d'un acier inoxydable austénitique par précipitation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [17]



**Figure II. 8 :** Zone déchromée dans la matrice de l'acier 316L, au voisinage de précipitation intergranulaire de carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  après maintien de 80.000h à 550°C [6]

Ce phénomène n'a lieu que dans des conditions de température, de durée de chauffage et de composition spécifiques suite à un traitement thermique de « sensibilisation ». Dans le domaine de températures intermédiaires entre 500–850°C, la diffusion du carbone dans les aciers étant 100 à 300 fois plus rapide que celle du chrome ; le carbone précipité peut provenir de l'intérieur du grain mais le chrome ne peut provenir que du voisinage immédiat du joint [9].

En pratique, la sensibilisation peut résulter (i) d'une opération de soudage où une zone sensibilisée à la corrosion intergranulaire apparaît à quelques millimètres du cordon, ou (ii) d'une vitesse de refroidissement trop lente après le traitement d'homogénéisation à

haute température (1500°–1200°C) ou après élaboration par coulée de la pièce <sup>5</sup>, ou bien (iii) lors d'une température de service assez élevée (inférieure à 500°C) [17]. L'élément responsable de la sensibilisation est le carbone ; L'effet des autres éléments est relatif à leur influence sur la solubilité et la précipitation des carbures. En pratique, une teneur maximale de 0,03 %C est fixée pour les nuances à bas carbone (*Low carbon (L) grades*). La vitesse de corrosion augmente rapidement au-delà du seuil de 0,03 %C.

Un des remèdes à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques est les allier à des éléments fortement carburigènes afin de piéger le carbone sous forme de carbures stables [23]. La désensibilisation est possible par un traitement thermique de dissolution des  $M_{23}C_6$  ce qui réhomogénéise, par diffusion, la concentration en chrome et provoque la recombinaison du carbone avec le titane ou niobium sous forme de carbures de type MC [2, 9].

### II. 3. 4. Influence de l'état de surface [4, 25]

L'état de surface du métal joue un rôle primordial sur l'initiation à la corrosion localisée. Un traitement préalable dans un milieu très oxydant (acide nitrique) permet de renforcer la couche passive ; les contaminations ferreuses ainsi que les inclusions de sulfures seront par la suite éliminées. Une attaque électrolytique favorise la résistance à la corrosion par crevasse de l'acier 316L.

## CONCLUSION DU CHAPITRE II

La pertinence du film d'oxydes et la capacité de réformer une couche de passivation déterminent l'utilité d'un implant et sa longévité. L'initiation à la corrosion localisée est intimement liée à la présence de sulfures ; d'où la teneur minimale du soufre dans l'acier inoxydable 316L destinés aux implants est 0,01%.

Cependant, l'évaluation de la tenue à la corrosion d'un implant par méthodes potentiostatiques affronte un problème majeur qui est la reconstitution des fluides du corps humain par des électrolytes synthétiques.

Les phénomènes de corrosion électrochimiques traités dans ce chapitre peuvent être masqués par d'autres paramètres tels que les contraintes mécaniques, l'érosion, etc. que peut subir l'implant durant son séjour dans l'organisme vivant.

---

5. Les pièces moulées (brutes de fonderie) doivent impérativement être « hypertrempées », c'est-à-dire subir une trempe très rapide à haute température. Les éventuels précipités ou ségrégations formés lors du refroidissement lent sont éliminés par remise en solution de leurs éléments.

## Chapitre III

---

# CORROSION MICROBIENNE ET EFFETS DU BIOFILM

---

### III. 1. PHÉNOMÈNES DE CORROSION MICROBIENNE

#### III. 1. 1. Généralités

La *corrosion microbienne*, *biocorrosion* ou encore *corrosion induite par les micro-organismes* (CIM) est l'ensemble des dommages que peut occasionner la présence de *micro-organismes* au métal en contact avec une phase aqueuse. Il s'agit soit de modification directe du processus électrochimique, soit de dégagement de substances d'après un *métabolisme bactérien* [21], ce qui occasionne la consommation des composants du matériau comme source énergétique et la modification de leur structure. En pratique, la corrosion microbienne peut causer l'obstruction des canalisations et des systèmes de refroidissement ainsi que la perte de la stérilité d'implants ou d'outils chirurgicaux [18].

La colonisation des surfaces métalliques par les cellules et leurs *produits métaboliques* donne lieu à la formation d'un *biofilm* qui est à l'origine des problèmes de biodétérioration des aciers inoxydables immergés dans des milieux biologiques naturels tels que l'eau de mer naturelle ou les eaux douces (rivières, lacs, estuaires).

#### III. 1. 2. Mécanismes de la corrosion microbienne

Le mécanisme de base de l'action des bactéries sur les métaux est de nature électrochimique et il ne s'agit pas d'une nouvelle forme de corrosion. Les dommages biocorrosifs se présentent sous forme de corrosion perforante ou fissurante ; un résumé de ses mécanismes est donné dans le tableau III. 1 suivant.

**Tableau III. 1 :** Mécanismes de la corrosion bactérienne des aciers inoxydables [21, 26]

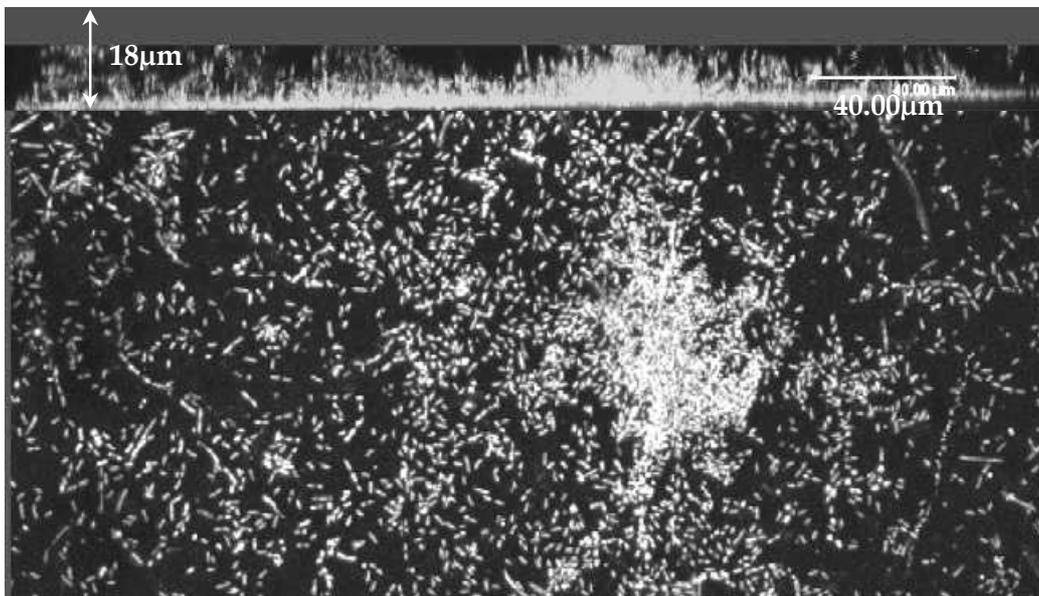
Forme de corrosion	Mécanisme
« Carie dentaire »	Acidification locale liée à la présence de bactéries acidifiantes.
Corrosion par effet de crevasse	Corrosion sous un dépôt due à l'activité bactérienne. Les bactéries accélèrent l'acidification dans la crevasse.
Piqûration	Initiation et propagation de piqûres liées à des bactéries oxydant le fer (ferrobactéries) et/ou le manganèse (manganobactéries) selon un métabolisme énergétique d'oxydation qui utilise les sulfures.
Cellules de concentration	Actions des bactéries sulfatoréductrices selon un métabolisme de réduction qui utilise les sulfates.
« Anoblissement »	Changement du pouvoir oxydant et/ou du pH liés aux réactions au sein du biofilm.

## III. 2. BIOFILMS EN MILIEUX NATURELS

### III. 2. 1. Propriétés et structure des biofilms naturels

L'adhésion des micro-organismes aux métaux est un phénomène conduisant à leur multiplication en une forme de vie microscopique organisée <sup>6</sup> dans un biofilm multiespèce ; ses principales propriétés résident dans (i) sa concentration volumique élevée, (ii) son comportement non stationnaire et (iii) son important gradient de concentration, de température, de pH, de l'oxygène, de substances nutritives mais aussi de biocides et de produits métaboliques.

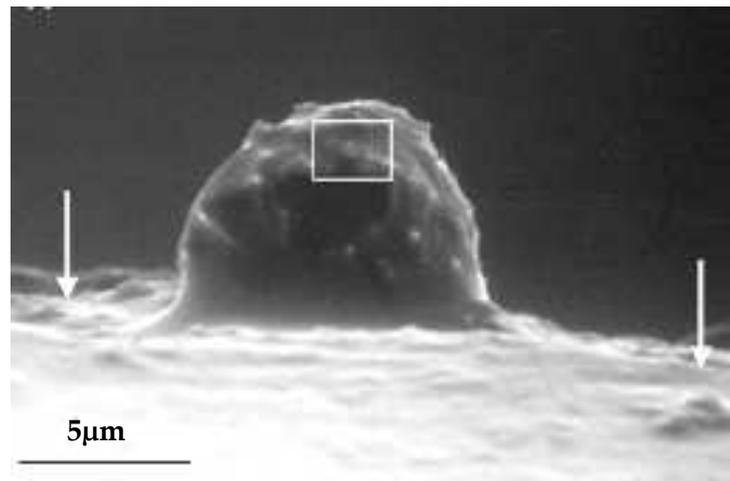
D'autre part, la densité et l'épaisseur du biofilm sont influencées par des facteurs physiques tels que la vitesse du flux auquel il est exposé. Le biofilm est plus dense et moins épais si la vitesse de circulation de l'eau augmente [18, 21]. La microscopie laser confocale (figure III. 1) révèle que le biofilm forme une couche hétérogène <sup>7</sup> dans les trois dimensions. Ces différentes images suggèrent que les bactéries sont incluses dans une matrice organique. Ceci est bien illustré par les images de microscopie électronique à balayage de bactéries formant des biofilms dans des canalisations d'eau douce (figure III. 2).



**Figure III. 1 :** Observation en microscopie laser confocale d'un biofilm. (A) Image selon l'axe (x z). (B) Image selon l'axe (x y) [27].

6. Contrairement à l'état planctonique, le biofilm permet aux bactéries de s'adapter à presque toutes les conditions environnementales.

7. La structure hétérogène du biofilm est due à une colonisation différentielle de la surface par les bactéries



**Figure III. 2 :** Observation au microscopie électronique à balayage de l'inclusion des bactéries dans les substances polymériques extracellulaires (EPS) [27].

Cette matrice est composée de molécules organiques telles que des protéines et des polysaccharides, appelée EPS (pour *Extracellular Polymeric Substances*). Ces produits métaboliques formant des chaînes occupant le biofilm (jusqu'à 75–95 % du volume d'un biofilm mature) et y joue un rôle d'adhésif biologique très important [27]. Les biofilms naturels se différencient clairement de ceux cultivés au laboratoire par leur consistance et leurs réactions biologiques<sup>8</sup> [18].

### III. 2. 2. Conditions de Formation des biofilms naturels [27, 21]

Pour que des bactéries puissent développer un biofilm, il leur faut la présence (i) d'une interface colonisable, (ii) d'une solution aqueuse comme moyen de transport et d'adhésion, et (iii) de nutriments nécessaires à leur multiplication.

#### III. 2. 2. a. Le conditionnement de la surface par le milieu

En premier lieu, la surface est le siège d'une adsorption des composés du milieu (molécules organiques, ions, ...) conduisant à la formation d'un *film conditionnant*. Ce film organique est capable de neutraliser partiellement la charge nette et l'énergie libre surfacique ; phénomène qui peut prévenir l'approche des bactéries à la surface.

---

8. Il est important de noter qu'un biofilm cultivé au laboratoire se trouve modifié à cause de la concentration des différentes substances dans un tube ; des gradients dans le sens de l'épaisseur et dans la direction longitudinale ont été enregistrés. Les systèmes d'essais ne permettent pas, dans la plupart des cas, de reproduire les dimensions naturelles.

### III. 2. 2. b. L'adhésion bactérienne

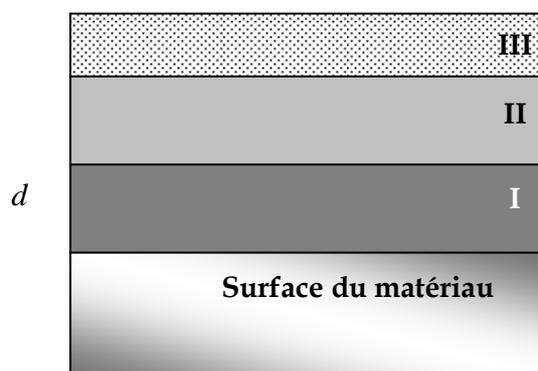
Les propriétés dynamiques du milieu et les propriétés physicochimiques de la surface conditionnent l'approche des bactéries. L'adhésion bactérienne nécessite des conditions de flux proche de zéro et des interactions spécifiques entre la surface du métal et des macromolécules (protéines ou polysaccharides) exprimées à la surface des bactéries.

### III. 2. 2. c. Dispersion du biofilm

La perte de cellules d'un biofilm n'est pas restreinte au dernier stade de son existence. Elle peut avoir lieu soit par *lyse* cellulaire soit par le départ des cellules viables pendant la formation du biofilm et en réponse à des changements de son environnement. La diminution de la biomasse du biofilm peut être due à des agrégats chimiques ou à des modifications de pH.

### III. 2. 3. Etapes de genèse des biofilms naturels

La colonisation d'une surface par des microorganismes débute par la propagation des espèces *aérobies* (figure III. 3) créant ainsi un microenvironnement appauvri en oxygène qui favorise l'adhésion d'espèces *anaérobies*.

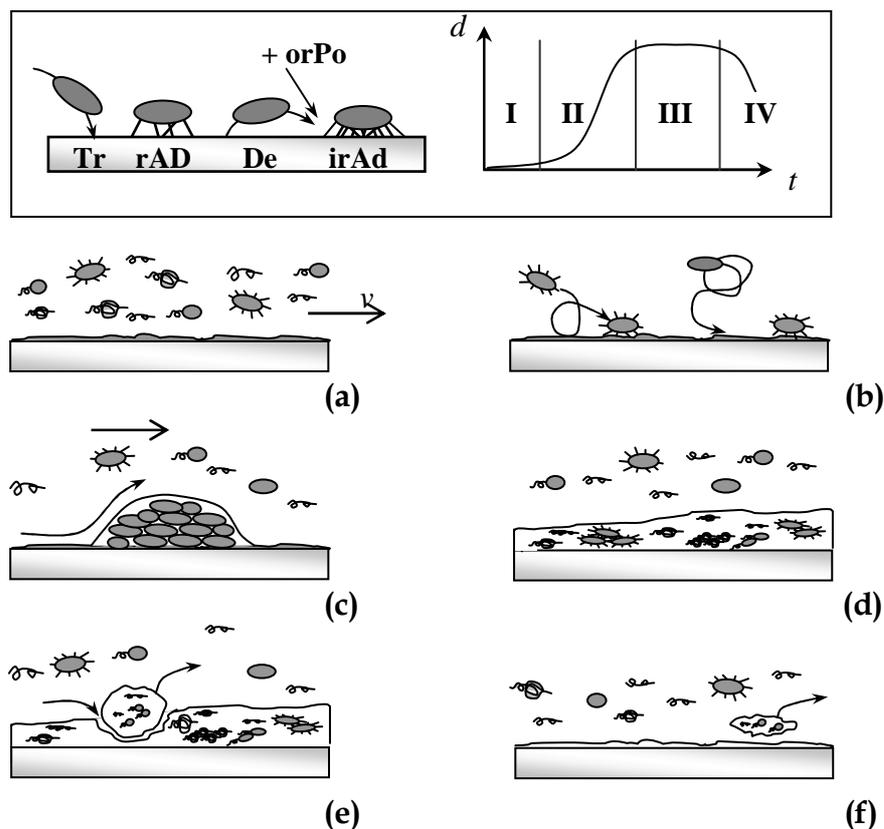


**Figure III. 3 :** Principe de construction d'un biofilm naturel ; *d* = épaisseur du biofilm ; I = couche anaérobie (fermentation,  $H_2$  + acides organiques +  $SO_4^{2-} \rightarrow$  sulfure +  $H_2O$ ) ; II = couche intermédiaire (respiration et fermentation hétérotrophe) ; III = couche superficielle aérobie (bactéries aérobies, oxydation des substances organique par l'oxygène dissous vers des produits de dégradation [18]).

Le comportement du biofilm en fonction du temps peut être subdivisé en quatre phases récapitulées dans le tableau III. 2 et illustrées sur la figure III. 4.

**Tableau III. 2 :** Croissance et dégradation d'un biofilm naturel [18].

<b>Phase d'incubation (phase I, (a) + (b))</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Adhérence réversible au départ du film de conditionnement</li> <li>- Formation d'agrégats cellulaires métastables</li> </ul>
<b>Phase stable (phase II, (c) + (d))</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Croissance du biofilm par les agrégats stables</li> <li>- Contribution des polysaccharides à l'adhésion bactérienne</li> </ul>
<b>Phase à l'équilibre (phase III, (d) + (e))</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Egalité entre l'adsorption et la désorption</li> <li>- Arrêt du développement du biofilm</li> </ul>
<b>Mort des cellules (phase IV, (f))</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Le taux de mortalité dépasse le taux d'adhérence de nouvelle cellule</li> <li>- Désagrégation du biofilm.</li> </ul>



**Figure III. 4 :** Déroulement de l'adsorption microbienne et évolution du biofilm ; orPo = agrégats organique ; Tr = transport ; rAd = adhésion réversible ; De = désorption, irAd = adhésion irréversible ;  $v$  = vitesse du flux ;  $d$  = épaisseur du biofilm ;  $t$  = temps [18].

### III. 3. EFFETS DU BIOFILM SUR LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

#### III. 3. 1. Mécanismes liés à l'évolution du film passif [28]

La composition chimique de la couche passive d'un acier inoxydable évolue en présence d'un biofilm mais les résultats dépendent fortement du type de la bactérie. En présence de bactéries sulfatoréductrices, on a observé, dans le film passif de l'acier inoxydable, un épuisement relatif en fer et en chrome par rapport au nickel. Cependant, les bactéries aérobies provoquent un enrichissement en chrome et un épuisement relatif en fer sans changement de concentration en nickel.

En eau de mer naturelle, on a récemment constaté un épaissement et une stratification des couches d'oxydes constituant le film passif du matériau immergé ; les oxydes de fer trivalent migrent vers les couches externes du film passif, alors que la zone interne du film s'enrichit en chrome. Cette modification entraîne une accélération de la cinétique de réduction de l'oxygène, due à l'effet catalytique des ions  $Fe^{3+}$  sur le processus d'altération.

#### III. 3. 2. Mécanismes liés aux espèces présentes dans le biofilm

La présence de biofilm conditionne le phénomène de biocorrosion mais les biofilms ne sont pas tous corrosifs et peuvent parfois avoir un effet de passivation. Pour qu'un biofilm soit corrosif il faut que (i) les conditions physico-chimiques de l'environnement proche du biofilm doivent favoriser le développement des bactéries et l'activité métabolique ; et (ii) ces produits métaboliques doivent être agressifs pour le métal [26].

Lors de l'immersion des aciers AISI 316L et 304L dans une eau naturelle, le développement du biofilm à la surface implique systématiquement une augmentation du potentiel de corrosion libre  $E_{corr}$  comprise entre +100 et +350 mV /ECS quelle que soit leur concentration en chlorures [29]. Cet effet, appelé « anoblissement » du potentiel est relié à une augmentation de la densité de courant cathodique et peut représenter un risque pour l'intégrité du métal. L'activité biologique du biofilm peut aussi entraîner une diminution du potentiel critique de piqûre ce qui aura tendance à faciliter l'apparition d'une corrosion localisée (principalement des piqûres).

L'augmentation du potentiel de corrosion en eau naturelle est indépendante de la microstructure et la composition chimique de l'acier inoxydable tant que ce dernier reste à l'état passif. Toutefois, le temps précédant cette augmentation, dit *temps d'incubation*, et la vitesse de l'évolution du potentiel sont influencés par de nombreux facteurs biologiques tels que la présence de bactéries aérobies. Certains auteurs ont évoqué la *catalyse* de la réduction de l'oxygène par un biofilm formé sur un métal, comme phénomène permettant

d'expliquer l'augmentation du potentiel de corrosion [30]. La température et la teneur en carbone organique sont deux paramètres extrinsèques pouvant affecter le comportement électrochimique des aciers inoxydables austénitiques en eaux naturelles [29]. Le temps d'incubation serait dû en particulier à une faible teneur en carbone organique.

Grâce à leur structure filamenteuse, les polysaccharides extracellulaires sont capables de relier de l'eau qui est ainsi retenue à la surface du métal. Par des réactions secondaires liées au métabolisme bactérien, cette eau peut conduire au développement de piles de concentration locale. Des ions métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) s'accumulent vers les chaînes des polysaccharides et provoquent ainsi un déplacement de l'équilibre vers la réaction partielle anodique. Ils peuvent également immobiliser des inhibiteurs de corrosion ou des biocides tel que le dioxyde d'hydrogène [15]. Récemment, de nouvelles théories spéculent le rôle de composés extracellulaires tels que *les enzymes* qui sont capables de catalyser les réactions liées directement ou indirectement, aux phénomènes de biodégradation [31].

### III. 4. INFLUENCE D'UNE BACTÉRIE AÉROBIE SUR LE COMPORTEMENT ÉLECTROCHIMIQUE DES ACIERS INOXYDABLES ; ETUDE D'UN MODEL DE BIOFILM DE *Pseudomonas aeruginosa*

#### III. 4. 1. Principaux caractères bactériologiques [32].

Le genre *Pseudomonas* est classé dans la famille des *Pseudomonadaceae* (ordre des *Pseudomonadales*, classe des *Gammaproteobacteria*, division ou phylum des "*Proteobacteria*", domaine ou empire des "*Bacteria*").

Les souches de *Pseudomonas aeruginosa* sont constituées de bacilles de 0,5 à 0,8  $\mu\text{m}$  de diamètre sur 1,5 à 3,0  $\mu\text{m}$  de longueur, C'est une bactérie filamenteuse et mobile par ciliature polaire, aérobie à métabolisme strictement respiratoire possédant une catalase et une oxydase strictement positives.

*Pseudomonas aeruginosa* est capable d'utiliser des sucres comme source de carbone et d'énergie en produisant de faibles quantités d'acides. Cette acidification résulte d'un métabolisme oxydatif dans des milieux suffisamment aérés. La croissance bactérienne des *Pseudomonas aeruginosa* est possible à 42 °C, mais aucune culture n'est obtenue à 4 °C ou à 46 °C. La température optimale de croissance est comprise entre 30 et 37 °C. Les cultures dégagent une odeur très caractéristique de seringa et elles présentent une coloration verdâtre.

*Pseudomonas aeruginosa* est l'espèce bactérienne dont l'habitat est le plus vaste. Elle vit à l'état *saprophyte* dans l'eau et les sols humides ou à la surface des végétaux. Elle vit également à l'état commensal dans l'intestin de l'homme et des animaux. 3 à 22% des échantillons d'eau de boisson sont contaminés et il en va de même pour 37% des échantillons d'eau industrielle, 23 à 84% des échantillons d'eau de piscine et 96% des échantillons d'eaux usées. Tous les réservoirs d'eau peuvent être une source de contamination (siphons d'éviers, chasses d'eau, piscines, bains bouillonnants, humidificateurs, nébuliseurs, respirateurs artificiels ...).

*Pseudomonas aeruginosa* est peu virulente chez les individus normaux, mais très pathogène chez les sujets à faible immunité. Elle est le prototype des bactérie *pathogène opportuniste* et elle est isolée d'infections très diverses.

### III. 4. 2. Adhérence et structure du biofilm

Le biofilm de *Pseudomonas aeruginosa* est illustratif du phénomène d'adhérence bactérienne par une matrice de polysaccharides expliqué au paragraphe III. 2. 1. La production des polysaccharides tend à augmenter la surface cellulaire et l'adhésion des *Pseudomonas aeruginosa* et constitue une couche solide à la surface du métal. Ceci facilite l'initiation et la stabilité du biofilm [30]. Les aciers fortement alliés sont facilement recouverts par des chaînes de glycoprotéines [18].

### III. 4. 3. Fermentation du glucose chez *Pseudomonas aeruginosa* [28]

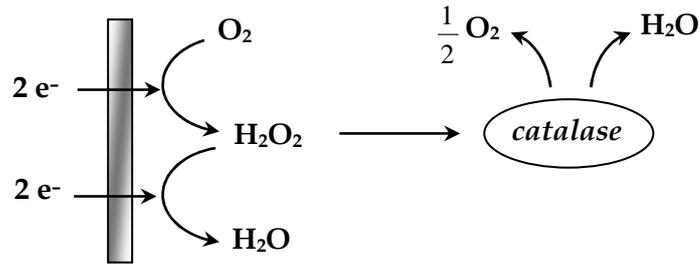
*Pseudomonas aeruginosa* possèdent une enzyme courante chez les bactéries aérobie, il s'agit de la *glucose oxydase* qui fermente le glucose ( $C_6H_{12}O_6$ ) selon la réaction catalytique (3.1).



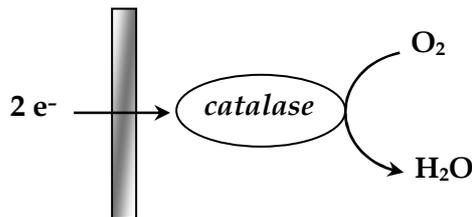
L'acide gluconique ( $C_6H_{12}O_7$ ) produit causent une acidification significative du milieu tant que ce dernier est aéré et avec une quantité suffisante de glucose, principale source de carbone chez *Pseudomonas aeruginosa*.

### III. 4. 4. métabolisme et rôle de la catalase oxydase [28]

En corrosion aérobie, la réduction de l'oxygène a lieu selon deux voies par le biais d'un enzyme catalyseur qui est la *catalase* (figures III. 5 et III. 6). Ceci aboutit à la formation d'un produit intermédiaire qui est le dioxyde d'oxygène ( $H_2O_2$ ).



**Figure III. 5 :** Catalyse indirecte de la réduction de l'oxygène [28]



**Figure III. 6 :** Catalyse directe de la réduction de l'oxygène [28]

En effet, la catalase chez les *Pseudomonas aeruginosa* est intracellulaire ; elle protège la cellule contre l'effet toxique du dioxyde d'hydrogène en le catalysant selon :



### CONCLUSION DU CHAPITRE III

L'étape limitant la vitesse de corrosion d'un acier inoxydable austénitique dans un milieu biologique peut être due au transfert d'anions et de cations à l'interface métal/biofilm et à la stabilité du film passif face aux composants agressifs du biofilm bactérien. La présence de ce dernier en aérobiose peut influencer sur la vitesse de corrosion par la production de métabolites corrosifs ainsi que par la formation de cellules d'aération différentielles générant un potentiel de corrosion à la surface du métal.

La *Pseudomonas aeruginosa* présente un modèle type de bactérie aérobie acidifiante qui est capable de former un biofilm adhérent sur la surface d'acier 316L exposé à un milieu biotique contenant ces bactéries.

## Deuxième partie

---

# EXPÉRIENCES ET RÉSULTATS

Cette seconde partie présente les caractéristique chimiques et microstructurales de l'acier 316L sujet de notre étude ainsi que les différentes méthodes expérimentales employées. On présente également les résultats obtenus et des interprétations pour les justifiés.

---

## Chapitre IV

---

# MATÉRIAU ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

---

Afin de mieux appréhender la tenue à la corrosion d'un implant en acier inoxydable austénitique après insertion dans le corps humain, des techniques électrochimiques ont été réalisées dans des milieux représentatifs aux fluides corporels à savoir aérés, acides et portés à la température de 37°C. Le dépouillement des courbes de polarisation a permis l'interprétation du comportement électrochimique d'un implant en acier 316L.

L'étude a eu lieu au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Supérieure Polytechnique (E.N.S.P – El Harrach, Alger) ; la réalisation des techniques microbiologiques qui comprennent la préparation des précultures bactériennes et les milieux de culture, a été établis au Département Génie de l'Environnement à l' E.N.S.P. Des essais potentiostatiques en milieu chloruré acide (solutions de chlorure ferrique de différentes acidités ainsi qu'en milieu bactérien à métabolisme acidifiant) ont été employées en utilisant le dispositif expérimental représenté sur la figure IV.1, alliées à l'analyse de surface par microscopie optique et les techniques de caractérisation microstructurale (calcul de la grosseur de grain, microdureté). Le matériau sujet de la présente étude est l'acier inoxydable AISI 316L, brut ou traité thermiquement à 1100°C et 925°C pour des maintiens allant de 30 minutes à 50heures. Le contrôle de la microstructure contribue à fournir une meilleure quantification de l'influence de la structure métallurgique sur le comportement à la corrosion de notre matériau.



**Figure IV.1** : Montage du dispositif de travail au laboratoire.

## IV. 1. CARACTÉRISATIONS DE L'ÉLECTRODE DE TRAVAIL

### IV. 1. 1. Composition chimique

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé une nuance d'acier inoxydable austénitique utilisée en implantologie : AISI 316L dénommé suivant la norme américaine (Z3 CND 17-12-02 selon la norme AFNOR) ; il est disponible sous forme de tôle de 1mm d'épaisseur. La composition chimique, déterminée à l'E.S.T.A (Ecole Supérieure des Techniciens en Aviation, Dar El Beida – Alger) est présentée dans le tableau IV.1

**Tableau IV.1** : Composition chimique de l'acier AISI 316L, en % massique.

C	Fe	Cr	Ni	Mo	Si	Mn	Cu	Co
<0,038	64,46	17,556	11,889	2,482	0,486	1,490	0,240	0,148

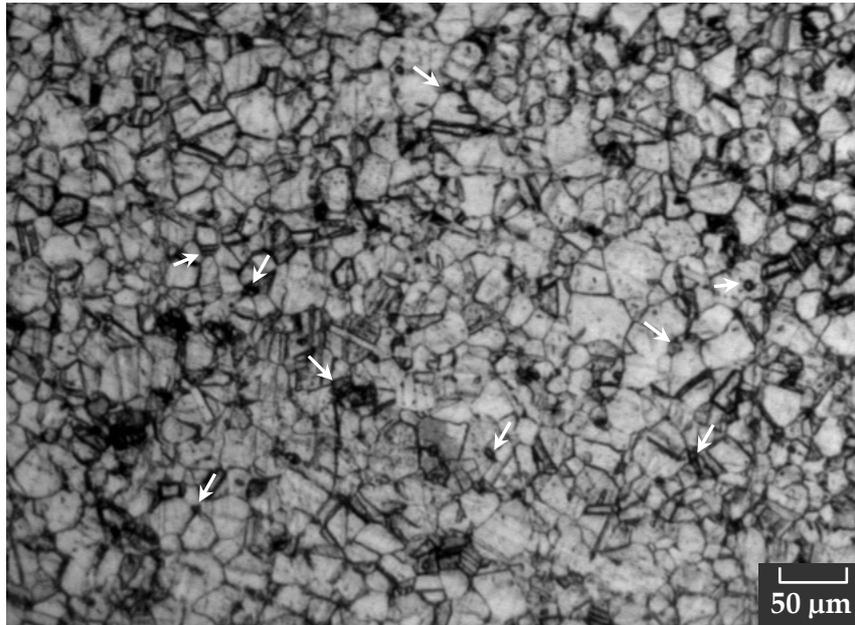
W	Ti	P	V	Nb	As	S	Sn	Al	Pb
0,052	0,0028	0,043	0,041	0,011	0,011	0,017	0,009	0,008	0,0025

### IV. 1. 2. Observation métallographique

Pour examiner la microstructure, la surface de l'acier subit une préparation métallographique commençant par un polissage au papier émeri de grades : 180, 400, 600, 800 puis 1000, ensuite un polissage de finition à la suspension d'alumine de 3µm. L'attaque chimique est faite avec du Nital (HNO<sub>3</sub> : 30ml; HCl : 40ml; eau distillée : 40ml) durant 1 minute [8]. La microstructure de la figure IV.2 montre l'acier inoxydable 316L dans son état brut (non traité). Le microscope optique utilisé *ZEISS 47 30 12 – 9902* est équipé d'une caméra *COHU* et relié à un système informatique pour l'acquisition des photographies. Une structure polyphasée et maclée peut être constatée. La microstructure est polygonale après le traitement de recristallisation qu'a subi la tôle d'acier brut après laminage à froid<sup>1</sup>.

1. Après traitement thermique de recristallisation, la structure distordue et écrouis par le travail mécanique à froid est remplacée par une nouvelle structure à grains réformée. Pour diminuer l'énergie interfaciale totale, il peut y avoir grossissement de grains de recristallisation primaire par migration des joints de grain.

Les joints de grains austénitiques prennent une nuance de gris plus foncée due à une probable présence d'inclusions. De nombreux agglomérés de précipités sombres sont répartis sur l'étendue de la surface de la photographie de la figure IV. 2 dont certains sont repérés par des flèches ; ils correspondent à des inclusions d'oxydes ou de sulfures résultant d'une éventuelle précipitation lors de l'élaboration du matériau.



**Figure IV. 2 :** Microstructure de l'acier 316L brut prise au microscope optique après attaque au Nital.

## IV. 2. PRÉPARATION ET OBSERVATION DES ÉLECTRODES

### 2. 1. Découpe et polissage mécanique

Les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie à métaux pour obtenir des électrodes sous forme de plaques carrées de 10 mm de côté et 1 mm d'épaisseur. La préparation des échantillons pour les essais électrochimiques commence par un polissage aux disques abrasifs imprégnés de poudre de carbure de silicium (SiC) de grosseur décroissante : 400, 600, 800 puis 1000 selon la notation américaine. Cette opération est effectuée sur une polisseuse mécanique tournant à une vitesse d'environ 150 tours par minute sous aspersion d'eau pour limiter l'échauffement du métal et éliminer les micro-copeaux. L'abrasion sur chaque disque dure entre 1 et 2 minutes. Les échantillons ainsi polis sont nettoyés à l'acétone et séchés à l'air calme.

## 2. 2. Effet du polissage mécanique sur la microstructure [33,34]

Après polissage final, la surface du métal se trouve brillante et moins rugueuse. Cependant, il se forme une couche hétérogène, aux grains écrouis et lissés, conséquence des contraintes mécanique et des impuretés dans le substrat; sa composition chimique est caractérisée par un enrichissement en composés oxydés et/ou sulfurés. Cette couche est d'une épaisseur très faible (de l'ordre de 0,1  $\mu\text{m}$ ) et ne donner guère de couleurs d'interférence sous l'oculaire du microscope optique. Elle peut être retirée soit par attaque chimique, soit par polissage électrolytique.

## 2. 3. Effet du polissage mécanique sur le dépôt du biofilm

La colonisation d'un biofilm est favorisée sur toute surface présentant une rugosité ce qui détermine la formation de couches limites importantes et le développement d'agrégats de microorganismes. Les aciers fortement alliés sont facilement recouverts par les chaînes de polysaccharides caractéristiques de la bactérie [15]. Chez la famille de bactéries *Pseudomonas*, le biofilm est formé préférentiellement sur des surfaces propres et son adhérence se trouve alors améliorée après polissage au papier abrasif de grade 1000.

## IV. 3. CHOIX ET MISE AU POINT DES ÉLECTROLYTES

### IV. 3. 1. Solution chimique de chlorure ferrique

La solution de chlorure ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $3\text{Cl}^-$ ) aérée et chauffée à 37°C a un pH de l'ordre de 5,5 équivalent aux pH du corps humain sachant que l'acier 316L est le matériau essentiel pour la réalisation d'implants. Sa préparation est faite par peser de  $\text{FeCl}_3$  solide (98% pur) dans le but d'obtenir une molarité valant  $10^{-8}\text{M}$  qui implique un pH d'environ 5,6.

Pour poursuivre l'étude du comportement à la corrosion de l'acier 316L en milieu très acide (pH 2), il fut nécessaire de préparer la solution  $\text{FeCl}_3$  0,1M qui servira de milieu électrolytique pour l'essai électrochimique mené à l'échantillon 316L traité à 925°C pendant 50 heures.

### IV. 3. 2. Solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa*

Les tests en milieu de monoculture de *Pseudomonas aeruginosa*, également acide et aérée constituent la deuxième partie des essais électrochimiques. Ces bactéries peuvent contaminer les surfaces d'eaux ouvertes ou alors le corps humain dans le cas d'infection en raison de son caractère pathogène opportuniste.

La préparation d'une solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa* nécessite une préculture ajoutée à un bouillant (milieu) nutritif. Le milieu nutritif organique est à base de glucose (glucose : 5gr ; extrait de levure : 2gr)<sup>2</sup> . La verrerie et les solution utilisées ont été stérilisées à 120°C durant 20 minutes dans un autoclave *CertoClav Sterilisor GmbH 4050* fonctionnant sous une pression de vapeur de 1 bar. Pour que les bactéries puissent se multiplier et développer un biofilm, il a été indispensable d'incuber l'échantillon d'acier 316L brut immergé dans la solution biotique à 37°C. L'incubation est faite dans une étuve *MEMMERT UE 400* durant 15 heures pour l'obtention d'un pH final égale à 5,58.

Afin d'évaluer la tenue à la biocorrosion de l'acier 316L dans un milieu acidifié par un type bactérien différent, on a utilisé une seconde solution de bactéries lactiques de type *Streptococcus thermophilus* comme électrolyte de l'essai électrochimique. Le lactose est le principal nutriment des bactéries lactiques qu'elles fermentent en acide lactique. Ceci implique une solution biologique acide dont le pH initial peut atteindre 3,6 ; il est donc indispensable de l'ajusté à 5,6 par ajout de 10 grammes de NaOH. La solution bactérienne à base de lactose ainsi obtenue permet d'avoir des résultats comparatifs avec la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}$  M et la solution *Pseudomonas aeruginosa*.

## IV. 4. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

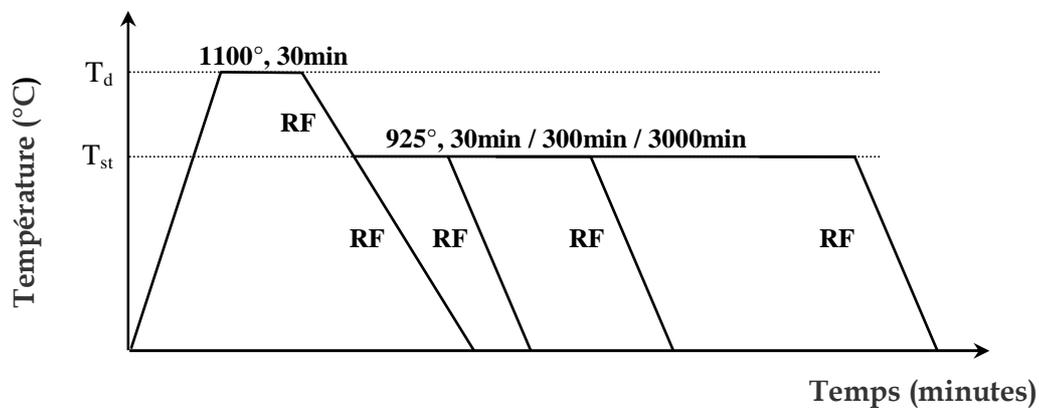
### IV. 4. 1. Traitements thermiques

Les électrodes de travail d'acier 316L subissent deux cycles thermiques ; un recuit de dissolution à 1100°C pendant 30 minutes et un recuit de stabilisation à 925°C pendant 30 min, 5 heures et 50 heures. Pour constater l'effet du recuit de stabilisation, un échantillon témoin subit uniquement le recuit de dissolution. La figure IV. 3. résume les traitements thermiques effectués ; le choix du palier à 1100°C ( $T_d$ ) assure une parfaite mise en solution de toutes les phases préexistantes et inclusions repérées sur la figures IV. 2. Lorsque tout le carbone passe en solution solide, l'échantillon entre dans le cycle thermique suivant ; à

---

2. Composition massique par rapport à 1litre d'eau distillée. Le glucose est la source de carbone et d'énergie essentielle pour l'espèce *Pseudomonas aeruginosa* tandis que l'extrait de levure très riche en vitamines, constitue un excellent milieu de croissance.

savoir le recuit de stabilisation à la température ( $T_{st}$ ) égale à  $925^{\circ}\text{C}$ . Cette température est choisie dans la zone critique de formation des carbures MC.



**Figure IV. 3** : Schéma de procédé des traitements thermiques ;  
RF – Refroidissement dans le four

La baisse de température ( $T_d - T_{st}$ ) a lieu dans le four à une vitesse lente en raison de  $7^{\circ}$  par minute. A la fin de chaque cycle thermique, le refroidissement des échantillons a lieu également dans le four pour maintenir des conditions de refroidissement très lent, proches de l'équilibre thermodynamique. L'enfournement des échantillons d'acier 316L brut découpés est réalisé dans un four *NÜVE MF 120* à atmosphère oxydante (air). Pour limiter les effets de l'oxydation superficielle des échantillons à hautes températures, on immerge chaque échantillon dans un creuset rempli de sable fin.

#### IV. 4. 2. Détermination de la taille des grains

##### IV. 4. 2. a. Méthode manuelle par intersection linéaire [8]

La méthode du segment linéaire intercepté repose sur le principe de comptage sur une photographie d'un champ représentatif. La grille de mesure est constituée de 4 portions de droites de longueur totale égale à 150mm. Le grossissement de la microstructure est choisi de sorte que le nombre de grain dans la grille soit supérieur à 50.

Dans le cas où l'on dénombre les intersections, si la ligne de mesure se termine à l'intérieur d'un grain, le segment correspondant est compté comme 1 ; on compte  $\frac{1}{2}$  lorsque l'extrémité de la ligne touche exactement un joint de grains et  $\frac{3}{2}$  lorsqu'une ligne coupe un point triple. Ainsi, on détermine le nombre de grains par segment :  $\bar{N}$ .

En répétant trois fois les mesures du nombre d'intersection sur des champs différents et en utilisant un grossissement 100, il est possible de déduire la valeur moyenne du nombre d'intersection  $\bar{N}_L$  par l'équation (4.1) si L est la longueur de la ligne de mesure :

$$\bar{N}_L = \bar{N} / L \quad (4.1)$$

La longueur moyenne du segment intercepté, exprimé en mm est :

$$\bar{L} = \frac{1}{\bar{N}_L} \quad (4.2)$$

A partir de l'indice conventionnel AFNOR de grosseur de grain G calculé par (4.3) :

$$G = 10,2876 - 6,6438 \parallel \bar{L} \parallel \quad (4.3)$$

On calcule le nombre de grains par unité d'aire correspondant :

$$m = 8 \times 2^G \quad (4.4)$$

Le diamètre moyen de grain ( $d_m$ ) sera donc déterminé par :

$$d_m = \frac{1}{\sqrt{m}} \quad (4.5)$$

#### IV. 4. 2. b. Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image

Le logiciel de traitement d'image utilisé est *Aphelion v 3.0* qui met à la disposition de l'utilisateur un ensemble extrêmement complet d'outils de traitement d'images 2D et 3D, incluant des centaines d'opérateurs d'imagerie, les algorithmes de morphologie mathématique les plus récents du Centre de Morphologie Mathématique. Un interpréteur de commandes permet de développer des applications d'imagerie traitant une ou plusieurs images acquises par une caméra ou disponibles depuis le réseau.

Pour calculer la taille moyenne de grain, nous avons introduit quatre photographies contrastées de la microstructure (montrant uniquement les joints de grains).

#### IV. 4. 3. Essai mécanique de microdureté

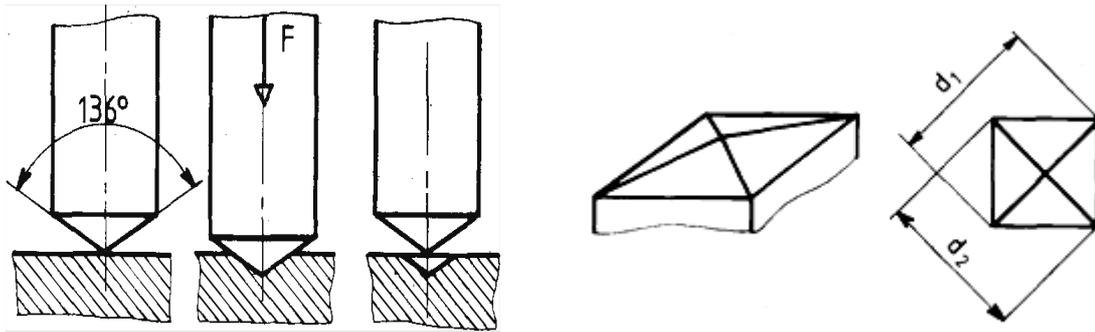
A l'inverse des essais de dureté usuels, les essais de microdureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants. L'essai décrit sur la figure IV. 4, utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant. Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte [8, 33].

Les mesures de la microdureté moyenne Vickers ont été effectuées sur la surface des échantillons traités, polis mécaniquement et attaqués. On applique une charge normale comprise entre 49 N et 981 N pour les d'aciers durant 10 à 15 secondes. La microdureté

Vickers HV est liée à la diagonale moyenne ( $d$ ) de l’empreinte mesurée en  $\mu\text{m}$  et à la charge pondérale appliquée ( $F$ ) en grammes ; elle se calcule par la relation (4.6) suivante :

$$\text{HV} = \frac{1854,4 \times F}{d^2} \quad (4.6)$$

$$\text{Avec : } d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (4.7)$$



**Figure IV. 4 :** Exécution et mesures de l’essai de microdureté Vickers [8]

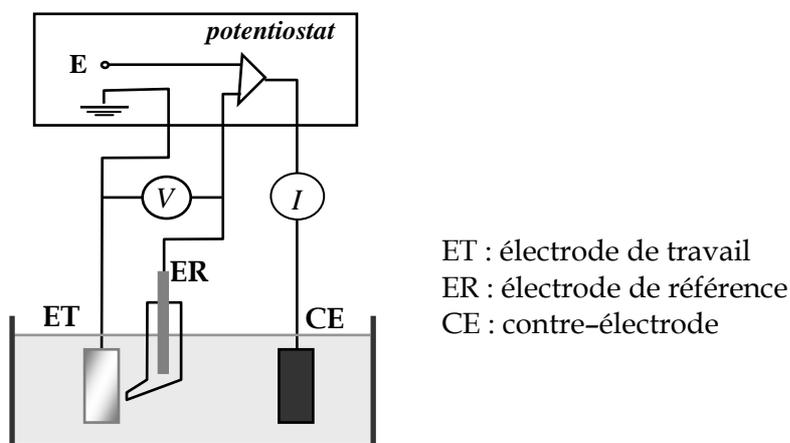
Pour des essais successifs, on choisira une distance entre les empreintes supérieure ou égale 2,5 fois le diamètre moyen [8].

L’appareil utilisé est un microduromètre *SIMADZU HMV-M* muni d’un microendenteur de type Vickers et équipé d’un microscope aux grossissements 100 et 400. On utilise une charge pondérale de 25gr sur l’acier 316L brut et une charge de 100gr sur les échantillons traités ; la durée de l’exécution de la charge est de 15 secondes. Les valeurs de dureté obtenues sont la résultante de la moyenne de sept essais réalisés par échantillon.

#### IV. 4. 4. Essais électrochimiques de corrosion

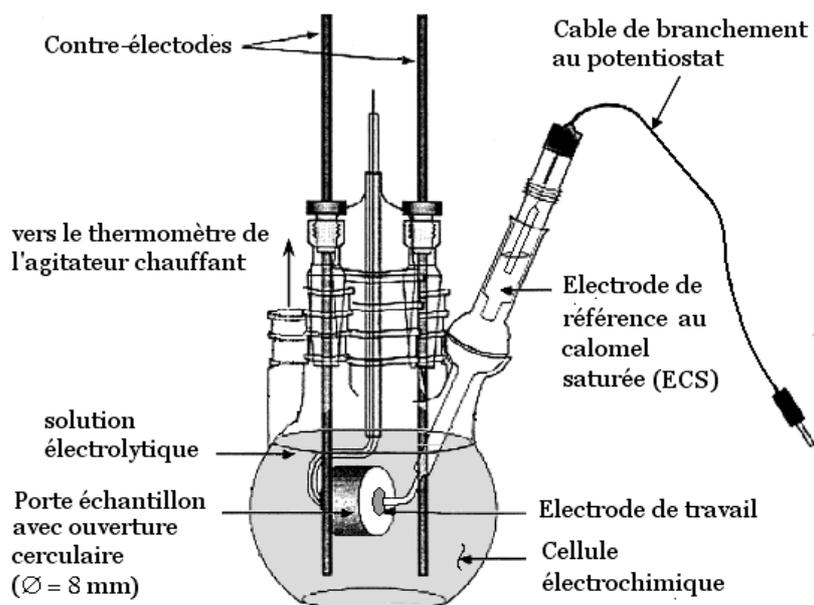
Les techniques électrochimiques ont pris, depuis quelques décennies, une position dominante car (i) elles sont basées sur des quantités électriques (courant, potentiel) et une manipulation aisée et (ii) ces quantités sont directement porteuses d’information liées à la corrosion. Les mesures électrochimiques donnent une information moyennée dans l’espace, provenant de la surface de l’électrode [22, 17]. Le dispositif à trois électrodes (figure IV. 5) employé dans notre étude utilise un potentiostat *EKG Princeton 263* qui permet le balayage et l’amplification de la tension depuis la zone de comportement cathodique jusqu’à la zone de comportement anodique de l’acier 316L dans l’intervalle [1100mV/ECS,+3000mV/ECS].

Le but de ce choix est de se situer entre les limites de réduction et d'oxydation de la solution corrosive.



**Figure IV. 5 :** Schéma du dispositif pour le tracé d'une courbe  $i = f(E)$  en mode potentiostatique [18]

Le montage de la cellule électrochimique utilisée dans notre étude est illustré sur la figure IV. 6. L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturée (ECS) utilisée à cause de son emploi simple au laboratoire et munie d'un capillaire de Haber-Luggin. Cette électrode correspond au système  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  ; son potentiel dépend de la température et vaut  $+245\text{mV}/\text{ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ .



**Figure IV. 6 :** Montage de la cellule électrochimique.

Un agitateur chauffant *IKA RET basic* permet de maintenir le milieu agité (250 tours par minute) et règle la température au voisinage de 37°C pendant l'essai qui dure environ 3 heures. Le branchement de deux contre-électrodes en graphite (matériau conducteur d'électricité et chimiquement inerte) sert à mesurer le courant parcouru par l'électrode polarisée.

Les essais électrochimiques en solution chimique de chlorure ferrique consistent à polariser cinq électrodes de microstructures différentes, ayant subi chacun un cycle thermique bien défini (figure IV. 3). Les conditions opératoires sont maintenues ; la solution électrolytique est aérée, agitée et acide (pH 5,6).

La polarisation en milieu biologique utilise une solution de culture de *Pseudomonas aeruginosa* de pH initial équivalent à la solution FeCl<sub>3</sub>, soit 5,58. L'acier 316L brut est incubé dans le milieu bactérien non agité à l'intérieur d'une étuve biologique portée à 37°C durant 15 heures. Par conséquent, un dépôt biologique peut avoir lieu à la surface de l'électrode de travail. L'essai de polarisation est opéré sans agitation car la culture et le développement du biofilm furent en milieu stagnant. Toute circulation de l'électrolyte peut entraîner un arrachement des agrégats cellulaires et un amincissement du biofilm [15].

D'autres essais de polarisation sont réalisés par la suite, dans les mêmes conditions opératoires, pour une meilleure compréhension des conséquences de l'activité bactérienne : (i) essai dans une solution de culture de *Pseudomonas aeruginosa* sur électrode dépourvue de biofilm, (ii) essai dans la solution de *Streptococcus thermophilus* sans biofilm sur l'électrode, (iii) essai témoin dans le milieu nutritif stérile et (iv) essai dans l'eau distillée qui a servi à la préparation du bouillant nutritif.

## IV. 5. METHODES D'ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

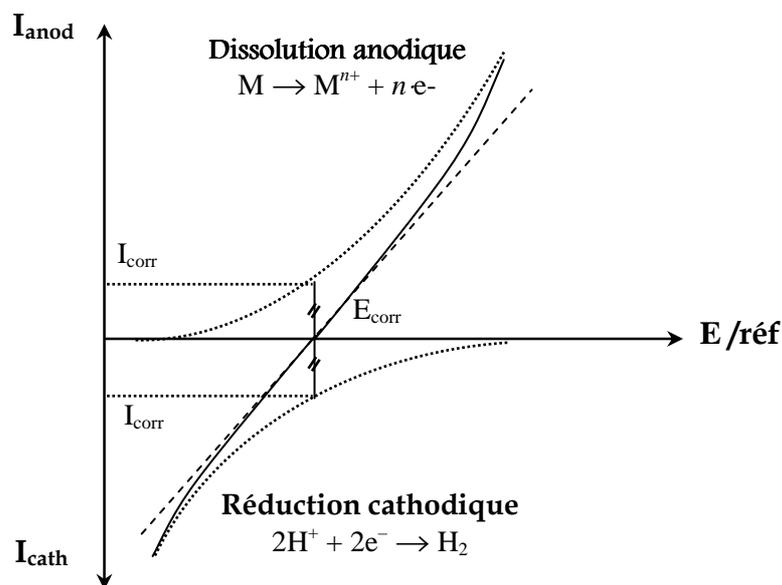
### IV. 1. Polarisation d'électrode [22]

Le courant de corrosion est déterminé par la polarisation linéaire de l'électrode d'acier 316L. Cette technique repose sur le fait de déséquilibrer l'échantillon en favorisant soit le comportement anodique, soit le comportement cathodique. Donc, on applique un potentiel autre que le potentiel naturel d'abandon<sup>3</sup> et le métal est ainsi parcouru par un courant global non nul. La valeur de l'écart  $\Delta E$  entre les potentiels imposé rapporté au potentiel d'abandon est appelée « polarisation ».

---

3. Egalement désigné par *potentiel de circuit ouvert, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos* ou encore *libre*, le potentiel de corrosion est la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable.

La figure IV. 7 représente cette méthode dans le cas simple où la réaction anodique est la dissolution du métal M à l'état  $n$ -valent, la réaction cathodique est la réduction des protons  $H^+$  en hydrogène moléculaire.



**Figure IV. 7.** Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et Représentation graphique de la corrosion électrochimique [17].

## IV. 2. Exploitation de la courbe courant – tension [22, 17]

La courbe  $I = f(E)$  donne la séquence des phénomènes résultant d'une combinaison des processus anodique et cathodique à l'interface métal/solution. Elle est la seule accessible à l'expérience. L'impossibilité de calculer  $i_{\text{corr}}$  à l'aide de la seule valeur de  $E_{\text{corr}}$  qui est un potentiel mixte, conduit à exploiter la forme de la courbe courant–tension à l'échelle semi-logarithmique (courbe  $\log|i| - E$ ) par deux méthodes : la 1<sup>ère</sup> méthode est *une méthode d'extrapolation*, la 2<sup>ème</sup> est *une méthode locale* seulement au point  $E_{\text{corr}}$ .

### IV. 2. 1. Extrapolation des droites de Tafel

En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. La figure IV. 8. A illustre l'extrapolation des branches anodique ( $b_a$ ) et cathodique ( $b_c$ ). Lorsque la composante anodique est affectée par un processus d'inhibition à l'intérieur de la

région pré-tafelienne, ou par chute ohmique à surtension élevée, seule la branche cathodique extrapolée à  $E_{\text{corr}}$  donne  $I_{\text{corr}}$  (figure IV. 8. B). Le courant de corrosion  $I_{\text{corr}}$  est donc obtenu par l'intersection des droites de Tafel et de la verticale tracée en  $E_{\text{corr}}$  comme l'illustre la figure IV. 9.

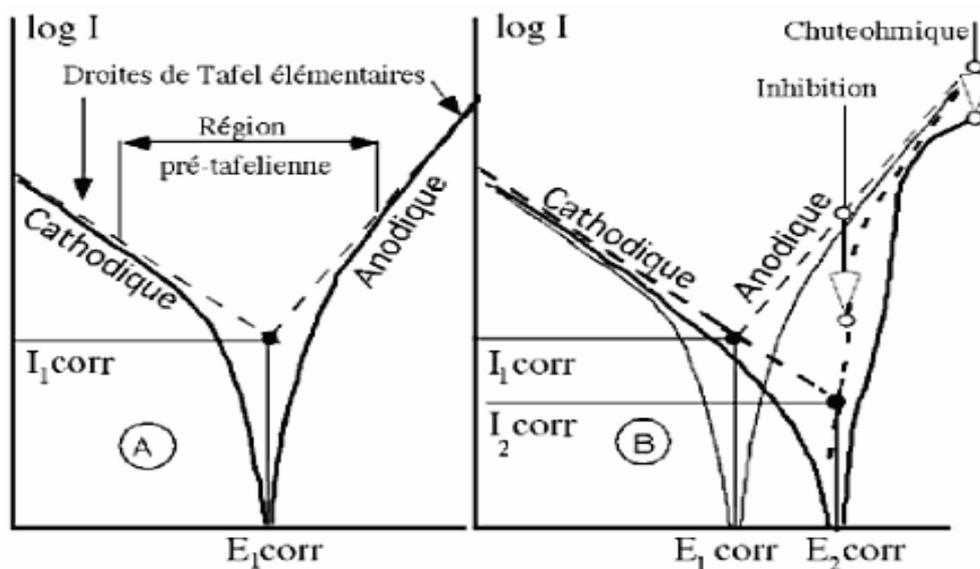


Figure IV. 8 : Extrapolation des droites de Tafel [22].

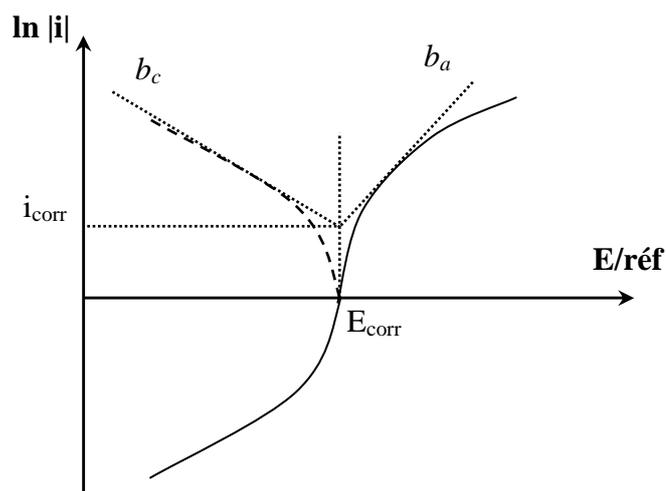


Figure IV. 9 : Courbe schématique de polarisation à l'échelle logarithmique d'après [17].

### IV. 2. 2. Polarisation linéaire

Cette technique permet de déterminer de la valeur du courant de corrosion à partir de la *résistance de polarisation*  $R_p$ , pente de la courbe  $I = f(E)$  au voisinage du point  $I = 0$  :

$$R_p = \left( \frac{dE}{dI} \right)_{I=0} \quad (4.8)$$

La connaissance des coefficients  $b_a$  et  $b_c$  permet d'établir la relation (4.9) ou (4.11), dite de *Stern et Geary*:

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p (B_a + B_c)} \quad (4.9)$$

Les constantes  $B_a$  et  $B_c$  [ $V^{-1}$ ] sont reliées aux pentes de Tafel ;  $b_a$  et  $b_c$  [V/unité de log décimal (i)] tels que :  $B = \frac{\ln 10}{b} = \frac{2,30}{b}$  (4.10)

De sorte que (4.9) s'écrit aussi :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3 \cdot R_p \left( \frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)} \quad (4.11)$$

## Chapitre V

---

# EXPLOITATION DES RÉSULTATS

---

Les expériences réalisées dans la présente étude constituent une continuation de travaux antérieurs sur le comportement électrochimique de l'acier 316L en milieu acide et agressif (chlorure ferrique). De la sorte, le mémoire de magistère de Mme ROUIBAH [35] dans le cadre de sa mémoire de magistère sur le thème « Corrélation entre les comportement électrochimique et mécanique d'un acier inoxydable austénitique et sa microstructure initiale » étudie la tenue à la corrosion de l'acier 316L en milieu très acide ( $\text{FeCl}_3$  de pH initial égal à 2) par contrôle de la microstructure, d'où on a tiré les paramètres électrochimiques du tableau V.1.

**Tableau V.1 :** Résultats des essais électrochimiques en solution  $\text{FeCl}_3$  0,1M à 38°C [35].

Etat de l'échantillon	$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation	
		$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ estimée (mA/cm <sup>2</sup> )
Brut	-100	8,685	16,867	9,552
(1100°,30'+925°,0')	-400	4,715	20,628	5,242
(1100°,30'+925°,30')	-350	3,237	20,625	4,035
(1100°,30'+925°,300')	-250	2,812	28,125	3,224

## V. 1. PRÉSENTATION ET INTERPRETATIONS DES RÉSULTATS

Dans le but de faciliter la distinction entre les électrodes de travail, les notations présentées dans le tableau V. 2 récapitulent les recuits effectués pour chaque échantillon.

**Tableau V. 2 :** Notation des échantillons selon le traitement thermique appliqué.

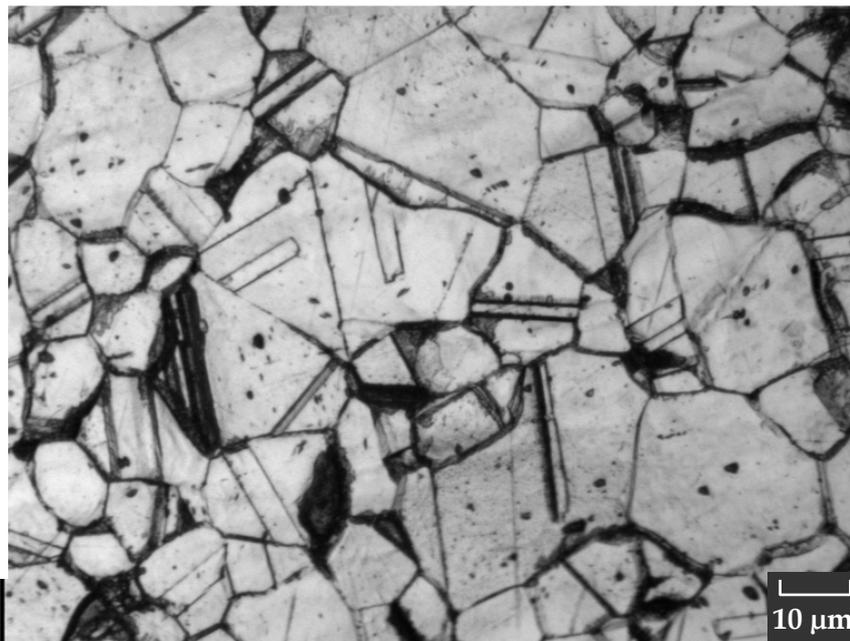
Echantillon et traitements thermiques	Notation
Acier 316L ayant subi uniquement le traitement de dissolution à 1100°C pendant 30 minutes	316L (1100°,30' + 925°,0')
Acier 316L ayant subi le traitement de dissolution puis stabilisé à 925°C pendant 30 minutes	316L (1100°,30' + 925°,30')
Acier 316L ayant subi le traitement de dissolution puis stabilisé à 925°C pendant 5 heures	316L (1100°,30' + 925°,300')
Acier 316L ayant subi le traitement de dissolution puis stabilisé à 925°C pendant 50 heures	316L (1100°,30' + 925°,3000')

### V. 1. 1. Etat microstructural des échantillons

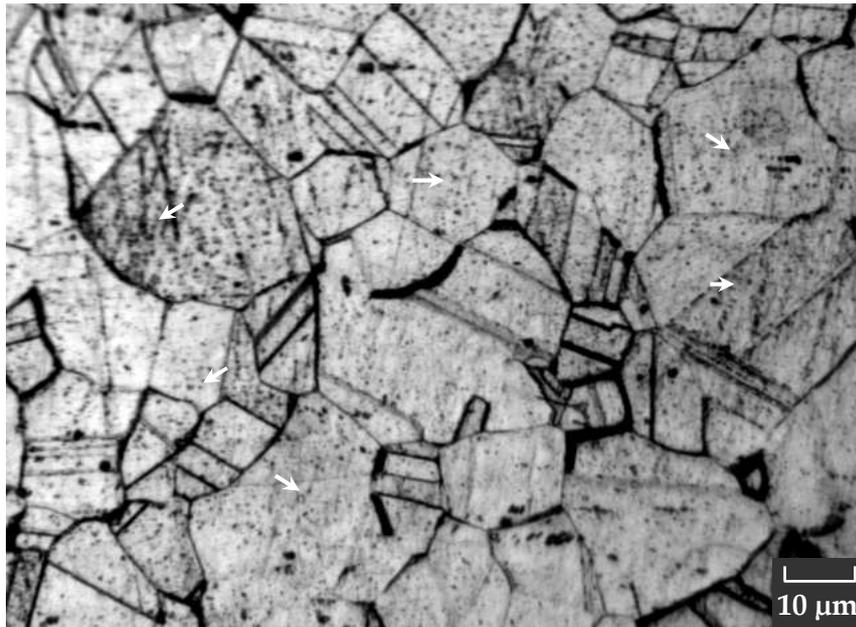
Afin d'analyser l'évolution de la microstructure après traitement thermique, les échantillons d'acier 316L ont été observés au microscope optique d'après la procédure décrite au paragraphe VI. 1. 2. Ceci nous a permis d'en tirer une estimation de la taille moyenne des grains par les deux méthodes décrites en VI. 4. 3.

#### V. 1. 1. a. Examen de la microstructure

L'ensemble des figures V. 1 – V. 4 montre l'évolution de la microstructure après chaque cycle thermique. La taille de grain et la microdureté moyenne Vickers respectivement aux échantillons 316L ( $1100^{\circ}, 30' + 925^{\circ}, 0'$ ), ( $1100^{\circ}, 30' + 925^{\circ}, 30'$ ) et ( $1100^{\circ}, 30' + 925^{\circ}, 300'$ ) furent calculés dans [35].



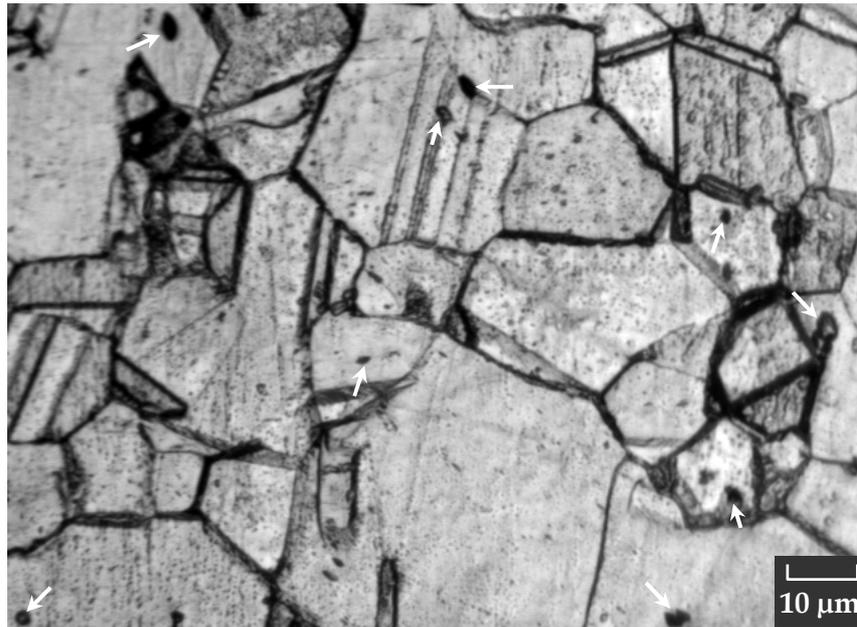
**Figure V. 1 :** Microstructure de l'acier 316L ( $1100^{\circ}, 30' + 925^{\circ}, 0'$ ) prise au microscope optique après attaque chimique au Nital.



**Figure V. 2 :** Microstructure de l'acier 316L ( $1100^{\circ},30'$  +  $925^{\circ},30'$ ) prise au microscope optique après attaque chimique au Nital.



**Figure V. 3 :** Microstructure de l'acier 316L ( $1100^{\circ},30'$  +  $925^{\circ},300'$ ) prise au microscope optique après attaque chimique au Nital.



**Figure V. 4 :** Microstructure de l'acier 316L (1100°,30' + 925°,3000') prise au microscope optique après attaque chimique au Nital.

A partir des microstructures ci dessus, une augmentation visible de la taille de grains austénitiques accompagnée d'une réduction du nombre de grains peuvent être mises en évidence des échantillons traités par rapport à l'acier 316L brut. Des précipités se sont formés suite aux maintiens à 925°C de durées relativement longues (supérieures à 30 minutes). Au-delà de 300 minutes de maintiens de stabilisation, la croissance des grains par mouvement des joints qui les délimitent se trouvent retardée ; le phénomène d'ancrage des joints de grain peut être relié à la présence de phases dures tels que les précipités de carbures qui perturbent manifestement la cinétique de mouvement des joints de grains.

Des précipités fins et nombreux s'étendent sur toute la surface de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,30') tandis que des précipités grossiers et rares sont formés dans les grains de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,3000'). Or, on en déduit que la taille des précipités augmente avec la longueur du palier de stabilisation à 925°C alors que leur densité à la surface diminue. La diffusion atomique sous activation thermique demeure le mécanisme de base responsable de ces modifications microstructurales.

### V. 1. 1. b. Taille de grains

L'application des deux méthodes décrites aux paragraphes IV. 4. 3 a et IV. 4. 3 b sur les photographies nous a permis d'obtenir les résultats des tableaux V. 3 et V. 4 relativement à la grosseur de grain. Les grains austénitiques de l'acier 316L brut subissent un grossissement remarquable lors du maintien de mise en solution à la température 1100°C. En effet, à cette température correspond une grande cinétique de diffusion des joints de grains due à un apport suffisant en énergie d'origine thermique.

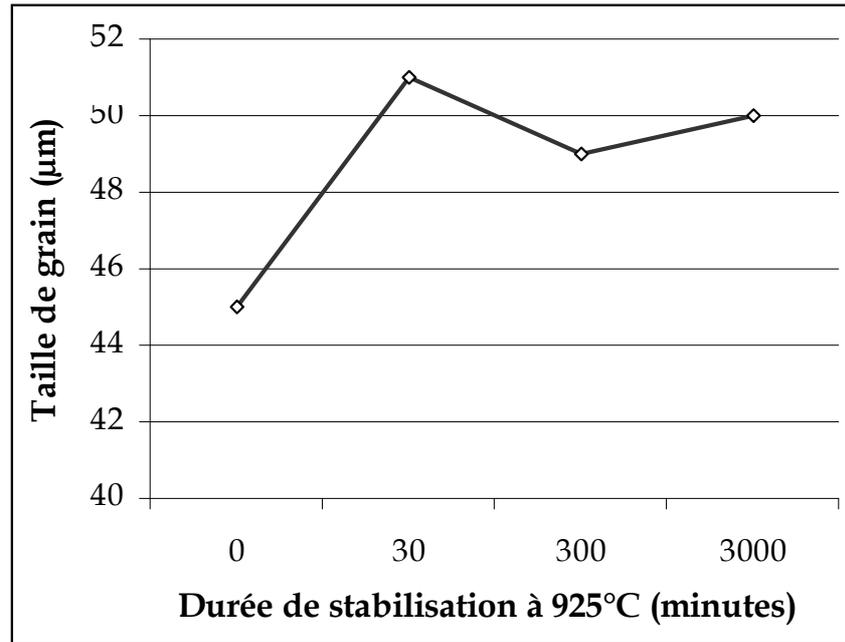
**Tableau V. 3 :** Résultats du calcul de la taille de grain par méthode manuelle

Echantillon	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )
316L brut	13
316L (1100°,30' + 925°,0')	45
316L (1100°,30' + 925°,30')	51
316L (1100°,30' + 925°,300')	49
316L (1100°,30' + 925°,3000')	50

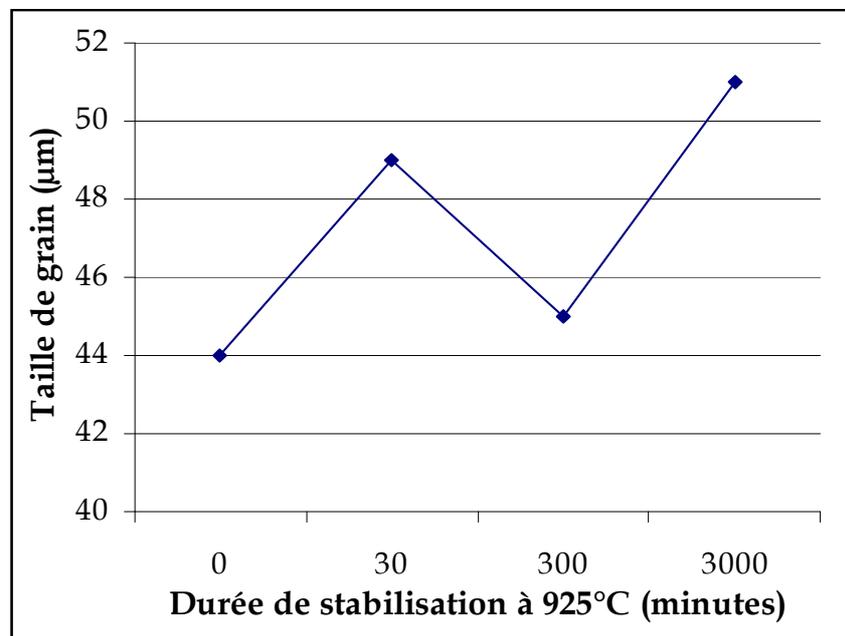
**Tableau V. 4 :** Résultats du calcul de la taille de grain par méthode numérique

Echantillon	Taille de grain ( $\mu\text{m}$ )
316L brut	10
316L (1100°,30' + 925°,0')	44
316L (1100°,30' + 925°,30')	49
316L (1100°,30' + 925°,300')	45
316L (1100°,30' + 925°,3000')	51

La figure V. 5 et figure V. 6 représentent les données obtenues par les deux méthodes manuelle et numérique sous formes de courbes : taille de grain – durée de stabilisation à 925°C. La loi de l'évolution de la taille de grain n'est pas monotone et l'acier 316L ne continue pas à s'adoucir généralement parvenu pour les traitements thermiques de longues durées. Pour mieux interpréter ce phénomène, il est nécessaire d'étudier par la suite la microdureté moyenne après chaque traitement thermique et de corréler les résultats obtenus.



**Figure V. 5 :** Variations de la grosseur de grain déterminée par méthode d'interception linéaire en fonction de la durée du recuit de stabilisation appliqué à l'acier AISI 316L.



**Figure V. 6 :** Variations de la grosseur de grain déterminée par méthode numérique (Aphelion v3.0) en fonction de la durée du recuit de stabilisation appliqué à l'acier AISI 316L.

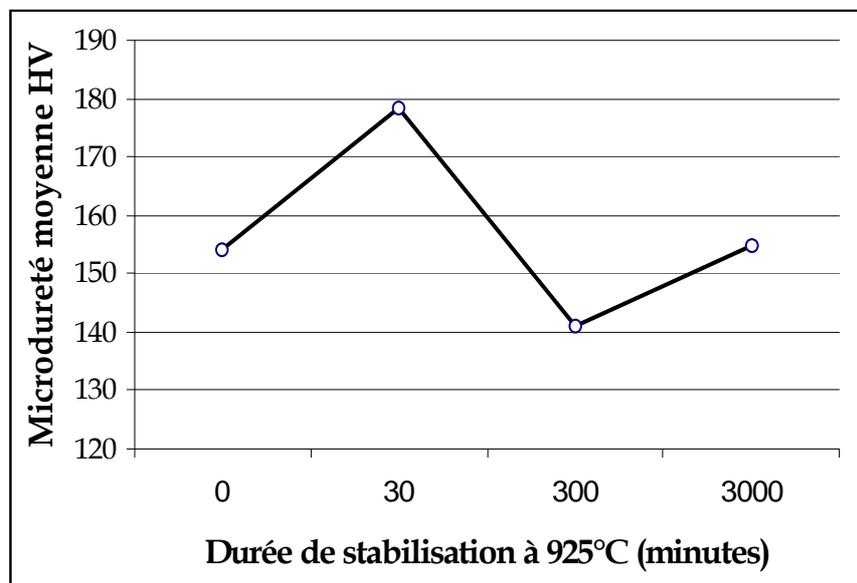
### V. 1. 1. c. Microdureté

La microdureté moyenne réalisée sur chaque microstructure peut révéler des informations importantes concernant les sites de précipitation, éventuellement des carbures formés à 925°C. Ces derniers étant très durs par rapport à la matrice austénitique à cause de la forte énergie de liaison entre le carbone et un des éléments réputés carburigènes.

Pour donner des résultats appréciables, la microdureté est déterminée par la moyenne de vingt trois mesures réparties sur la surface de l'échantillon. Les résultats sont récapitulés dans le tableau V. 5 puis représentés sur la figure V. 7.

**Tableau V. 5 :** Résultats du calcul de la microdureté moyenne Vickers.

Echantillon	Microdureté
316L brut	HV <sub>0,025</sub> 200
316L (1100°,30' + 925°,0')	HV <sub>0,1</sub> 154
316L (1100°,30' + 925°,30')	HV <sub>0,1</sub> 178
316L (1100°,30' + 925°,300')	HV <sub>0,1</sub> 141
316L (1100°,30' + 925°,3000')	HV <sub>0,1</sub> 154



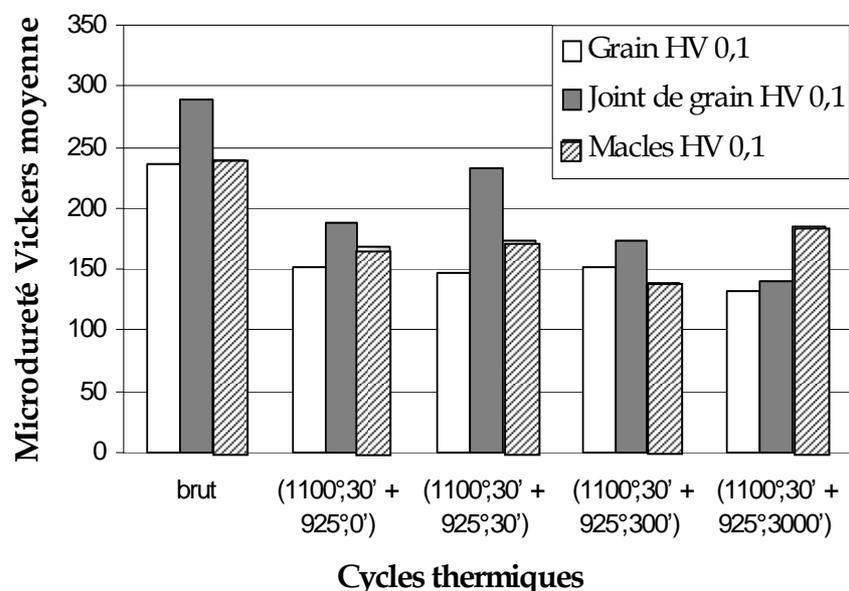
**Figure V. 7 :** Effet de la durée du recuit à 925°C sur la microdureté Vickers moyenne de l'acier 316L.

En effet, les valeurs moyennes des diagonales des empreintes réalisées sur les échantillons traités sont comprises entre 25 et 35 $\mu$ m pour la charge 100gr. Aussi, la taille moyenne de grain de l'acier 316L brut est de l'ordre de 20 $\mu$ m, ce qui fait une empreinte de taille supérieure à la taille du grain. Il devient nécessaire d'appliquer une charge plus faible égale à 25gr pour aboutir à une empreinte plus petite et, par la suite, mieux exploitable.

L'exécution de la microdureté dans différentes régions de la microstructure des cinq échantillons : au joint de grain, sur une macle et à l'intérieur du grain, donne les valeurs du tableau comparatif V. 6 et permet de tracer l'histogramme de la figure V. 8.

**Tableau V. 6 :** Résultats du calcul de la microdureté moyenne par élément de microstructure en fonction des traitements thermiques effectués sur l'acier 316L

Echantillon	316L brut HV 0,025	316L (1100°,30' + 925°,0'), HV 0,1	316L (1100°,30' + 925°,30'), HV 0,1	316L (1100°,30' + 925°,300'), HV 0,1	316L (1100°,30' + 925°,3000'), HV 0,1
Grain	236	151	147	151	131
Joint de grain	289	187	232	174	139
Macles	239	168	172	139	184

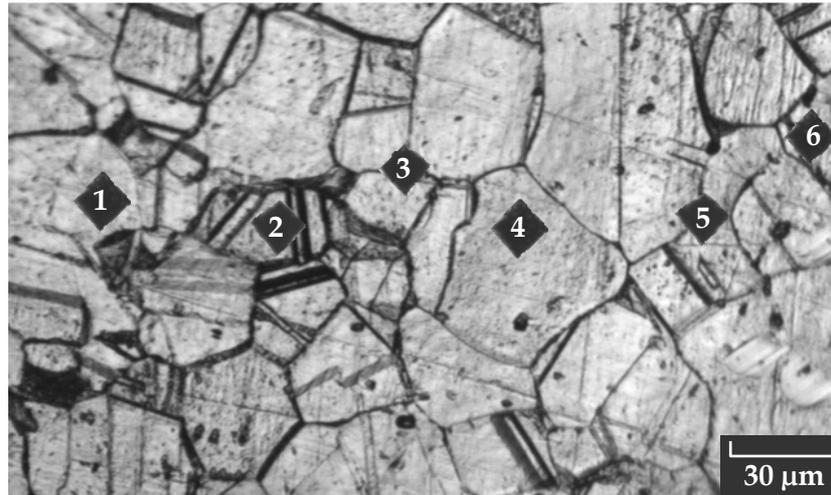


**Figure V. 8 :** Evaluation de la microdureté localisée moyenne en fonction de l'élément microstructural et du cycle thermique mené à l'acier 316L.

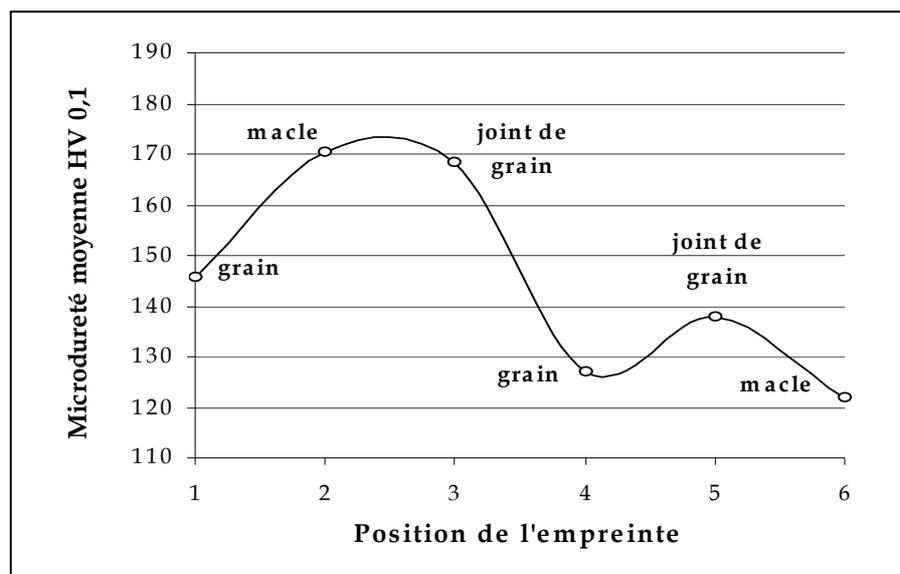
Les résultats ci-dessus témoignent une baisse sensible de la microdureté moyenne après recuit de dissolution de l'acier 316L brut. Les grains continuent à s'adoucir en entrant dans le second cycle thermique, à savoir la stabilisation à 925°C. Les 30 premières minutes de stabilisation semblent suffisantes pour induire une précipitation intergranulaire de carbures fins et très durs (repérés par des flèches sur la figure V. 2) ; ceci s'accompagne d'une augmentation de la taille de grains (figure V. 5 et V. 6) probablement à cause de leurs tailles trop faibles pour affronter le déplacement des joints.

Au delà de 3000 minutes de maintien à 925°C, les grains ainsi que les joints de grain s'adoucissent par diffusion rapide des éléments en solution solide. L'augmentation de la taille de grain entre 300 et 3000 minutes favorise l'hypothèse d'un effet moins marqué des précipités qui se sont coalescés dans les grains et repérés par des flèches sur la figure V. 4. Cependant, la microdureté moyenne aux macles augmente rapidement à cause d'une probable diffusion des précipités intragranulaire vers ces macles.

Pour l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,3000') la réalisation d'une filiation d'empreintes semble très utile d'une part, pour suivre l'évolution de la microdureté sur le relief de la surface (figure V. 9) et d'autre part, pour détecter l'effet du traitement thermique sur la formation des précipités après un long maintien à 925°C. En effet, la figure V. 10 représente l'évolution de la microdureté moyenne locale selon l'élément de la microstructure. On en déduit que les grains constituent le constituant le plus doux dans l'acier 316L stabilisé pendant 50 heures du fait que la croissance des précipités (figure V. 4) est responsable d'un appauvrissement en éléments d'alliage (essentiellement en carbone) du grain par diffusion thermique. Cependant, les carbures germinés et concentrés aux joints de grains provoquent le durcissement de ces derniers vu qu'ils croissent tout en restant dans le volume confinés du joint de grains. La structure amorphe des joints de grains ainsi que la précipitation qui y a eu lieu en feront la zone de la microstructure la plus durcie. Aussi, les macles durcissent et peuvent par conséquent être un lieu de formation de carbures.



**Figure V. 9 :** Empreintes en filiation de l'indenteur du microduromètre Vickers exécutée sur l'acier 316L ( $1100^{\circ}, 30'$  +  $925^{\circ}, 3000'$ ) ;  
1 et 4– dans le grain ; 2 et 6– dans une macle ; 3 et 5– à uu joint de grain.

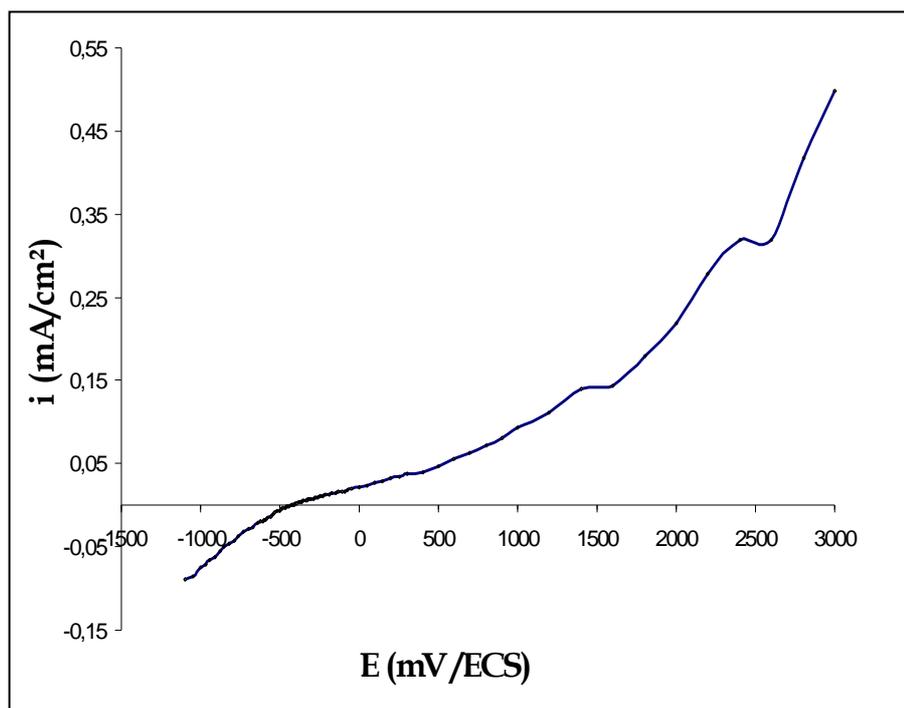


**Figure V. 10 :** Variations de la microdureté Vickers moyenne en fonction de l'élément de microstructure de l'acier 316L ( $1100^{\circ}, 30'$  +  $925^{\circ}, 3000'$ ).

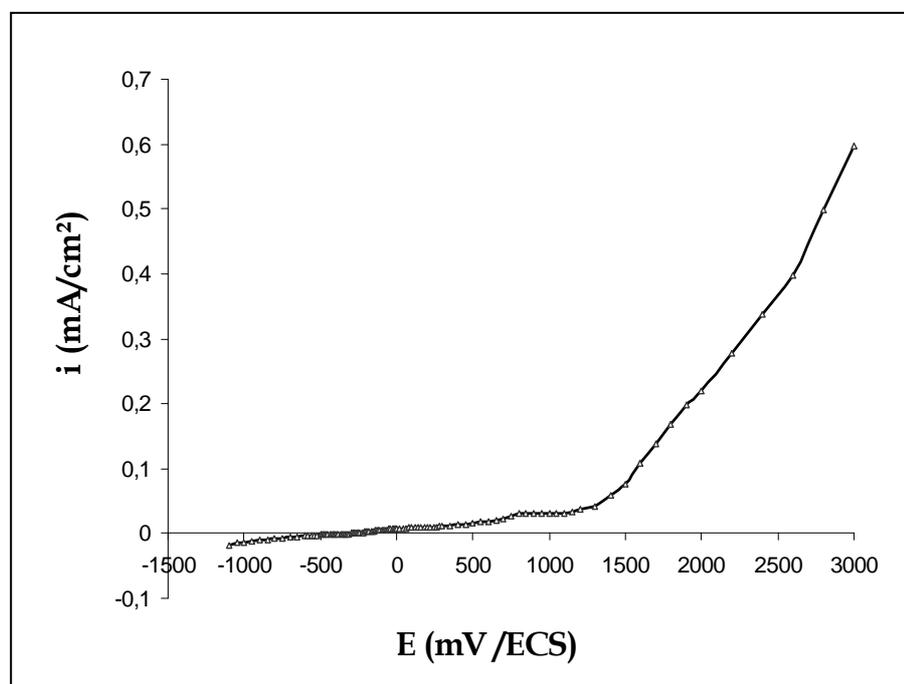
### V. 1. 2. Données des essais électrochimiques

#### V. 1. 2. a. Essais dans la solution de chlorure ferrique de pH 5,6

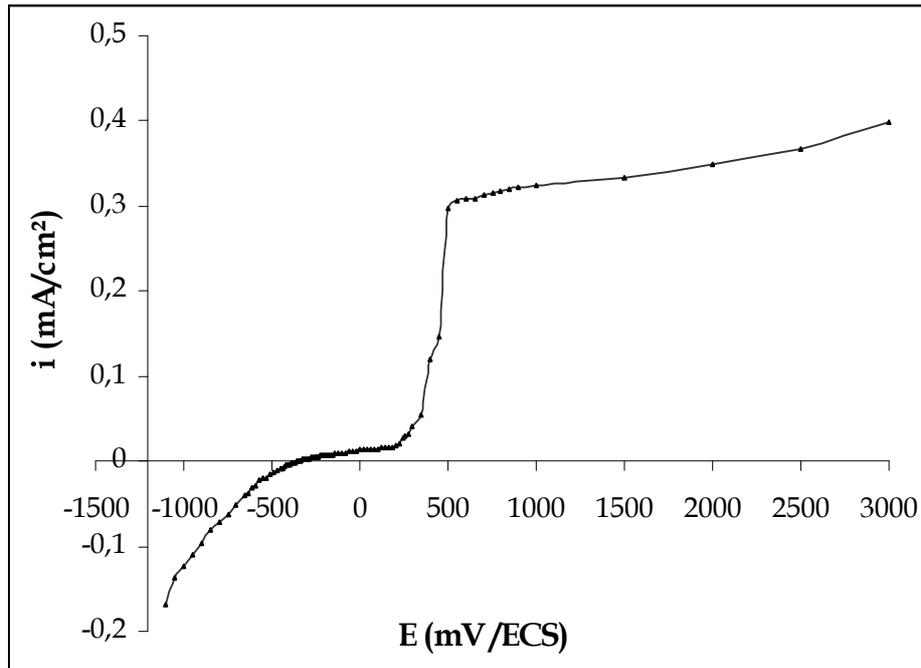
Les figure V. 11 jusqu'à V. 15 illustrent les courbes densité de courant–potentiel (i–E) mesurées par essais de polarisation en mode potentiostatique ; l'électrolyte étant la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}$  M agitée à raison de 250 tours par minute et portée à une température voisinant  $37^{\circ}\text{C}$ .



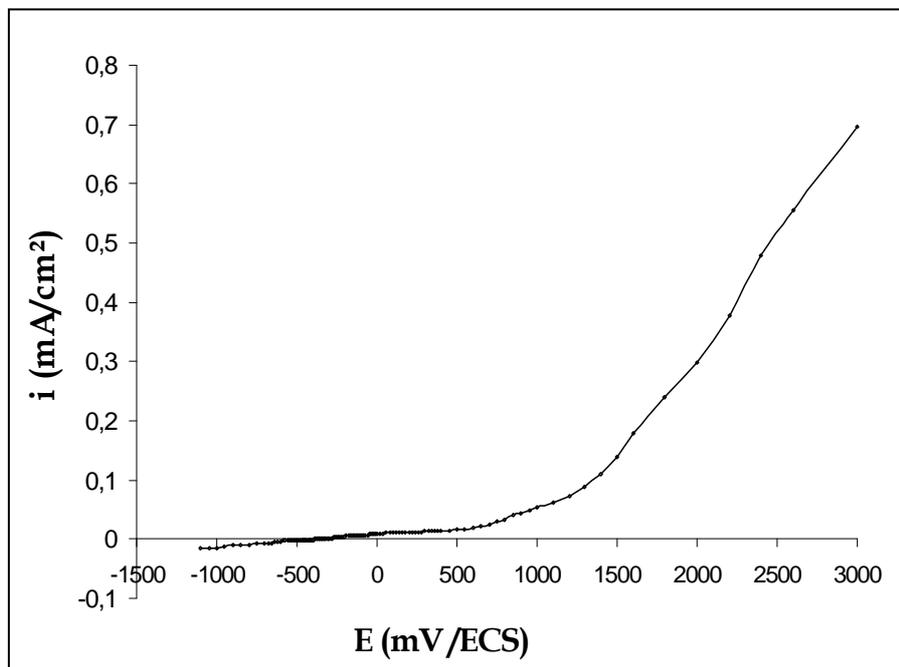
**Figure V. 11 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L brut dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}\text{M}$  (pH 5,6) aérée et agitée, à  $37^\circ\text{C}$



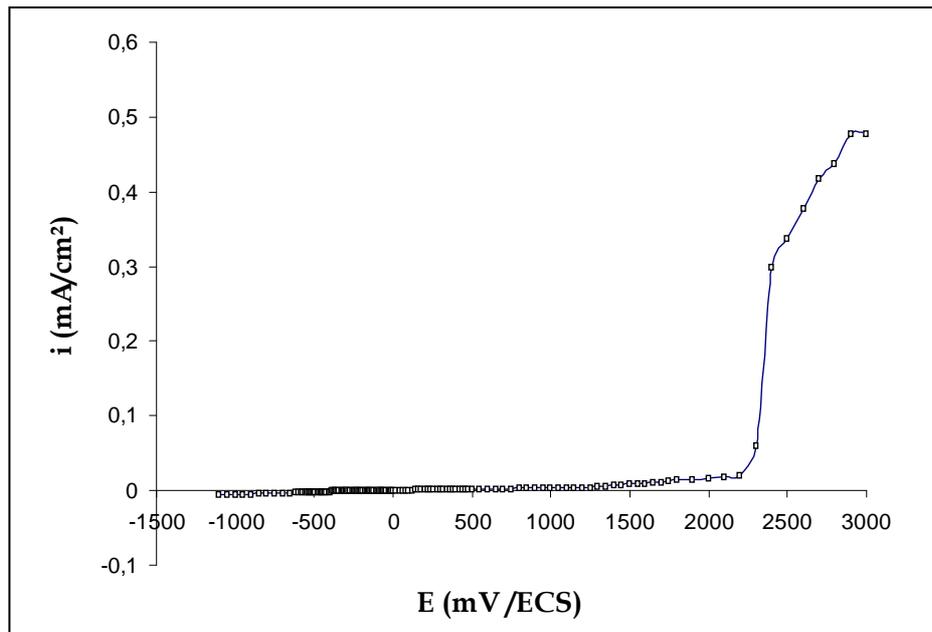
**Figure V. 12 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,0') dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}\text{M}$  (pH 5,6) aérée et agitée, à  $37^\circ\text{C}$



**Figure V. 13 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,30') dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}$ M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C

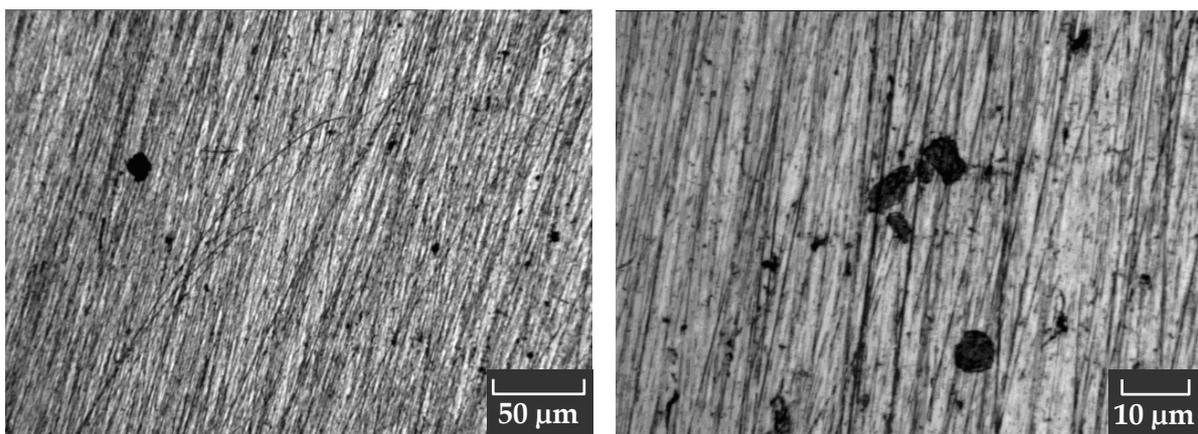


**Figure V. 14 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,300') dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}$ M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C

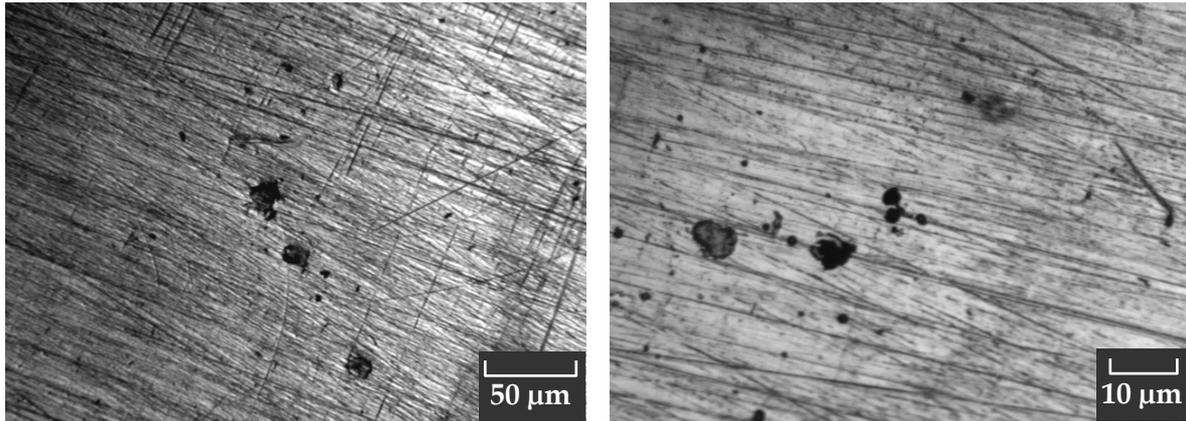


**Figure V. 15 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,3000') dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}\text{M}$  (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C

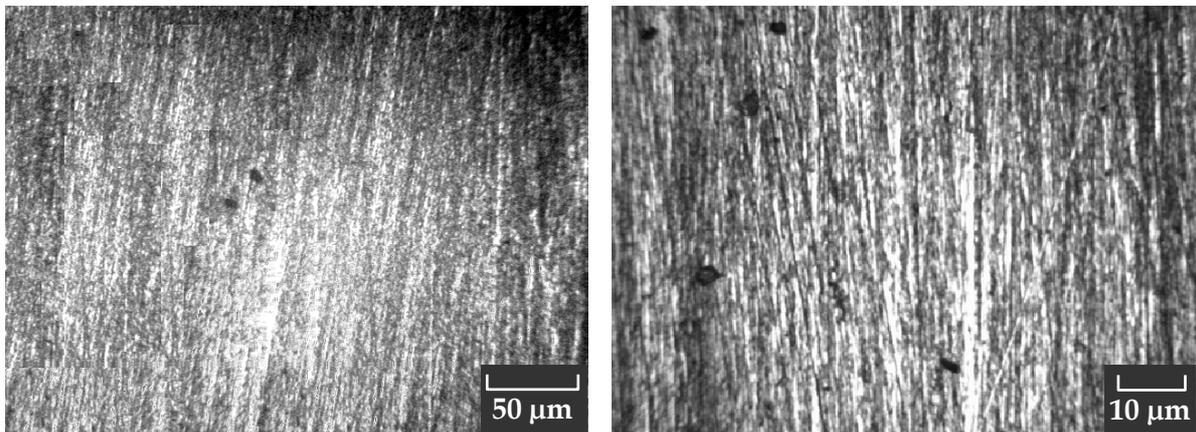
L'examen de la surface après les essais électrochimiques révèle la formation de cavités rares identifiées à des piqûres de corrosion comme l'indique les figures représentatives V.16 – V.18. Ces piqûres stables, formées à la fin du palier de passivation, sont semées uniformément à la surface avec, toutefois, présence de regroupements ou « îlots » de piqûres.



**Figure V. 16 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L brut après polarisation dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}\text{M}$  (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C



**Figure V. 17 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de 'échantillon d'acier 316L (1100°, 30' + 925°, 30') après polarisation dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}\text{M}$  (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C



**Figure V. 18 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de 'échantillon d'acier 316L (1100°, 30' + 925°, 3000') après polarisation dans la solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}\text{M}$  (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C

L'étude de la morphologie de piqûres de l'acier 316L après polarisation à l'ambiante dans des solutions très acides de  $\text{FeCl}_2$  de molarité 0,1 M à 0,4 M d'après [36] révèle que l'agitation de l'électrolyte implique une distribution uniforme de piqûres de taille homogène. La surface est régulièrement dégagée des produits de dissolution du fer ; elle est d'autant plus exposée aux ions agressifs que la vitesse d'agitation du milieu est élevée.

La distribution et la morphologie des piqûres semblent être influencées par le traitement thermique effectué ; des piqûres plus petites et moins nombreuses sont observées en prolongeant le recuit à 925°C. Les îlots de piqûres disparaissent au-delà de 300 minutes de stabilisation.

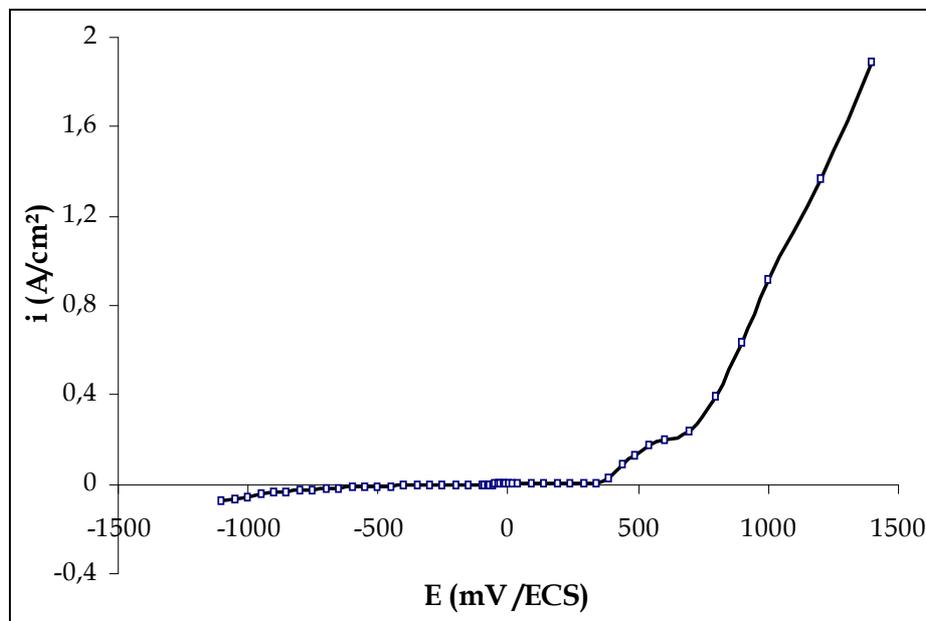
L'enregistrement de l'évolution du pH après chaque essai a permis de dresser le tableau V. 6. La diminution du pH prouve une acidification du milieu après polarisation.

**Tableau V. 6 :** Valeurs de pH après essai électrochimique en solution  $\text{FeCl}_3$   $10^{-8}\text{M}$ .

Echantillon	pH initial	pH final
316L brut	5,6	5,1
316L (1100°,30' + 925°,0')	5,6	4,6
316L (1100°,30' + 925°,30')	5,6	4,8
316L (1100°,30' + 925°,300')	5,6	4,5
316L (1100°,30' + 925°,3000')	5,6	5,0

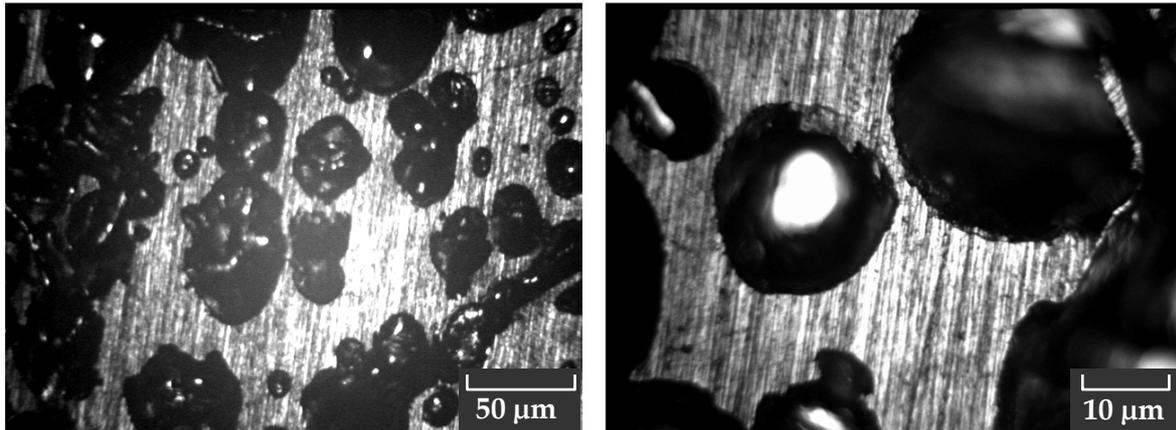
### V. 1. 2. b. Essais dans la solution de chlorure ferrique de pH 2

Afin d'évaluer le comportement à la corrosion de l'acier 316L traité à 925°C dans une solution chlorure ferrique 0,1 M très acide (pH 2) à 38°C [35], il est convenu d'effectuer l'essai de polarisation potentiostatique en continuant le recuit de stabilisation de l'acier 316L jusqu'à 50 heures. La courbe  $i - E$  (figure V. 19) illustre une évolution très lente de la densité de courant avec présence marquante d'un pseudo paliers de passivation jusqu'au potentiel de fin de passivation (environ +390 mV /ECS).



**Figure V. 19 :** Courbe  $i-E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30' + 925°,3000') dans la solution  $\text{FeCl}_3$  0,1M (pH 2) aérée et agitée, à 38°C

L'augmentation très rapide de la densité de courant au-delà du potentiel de transpassivation implique un état de surface instable avec croissance de piqûres grossières de tailles de l'ordre de 100 $\mu$ m. Les photographies de la figure V. 20 montrent la surface attaquée de l'acier 316L traité à 925°C durant 50 heures, après polarisation dans la solution de chlorure ferrique 0,1M.



**Figure V. 20 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L (1100°, 30' + 925°, 3000') après polarisation dans la solution FeCl<sub>3</sub> 0,1M (pH 2) aérée et agitée, à 38°C

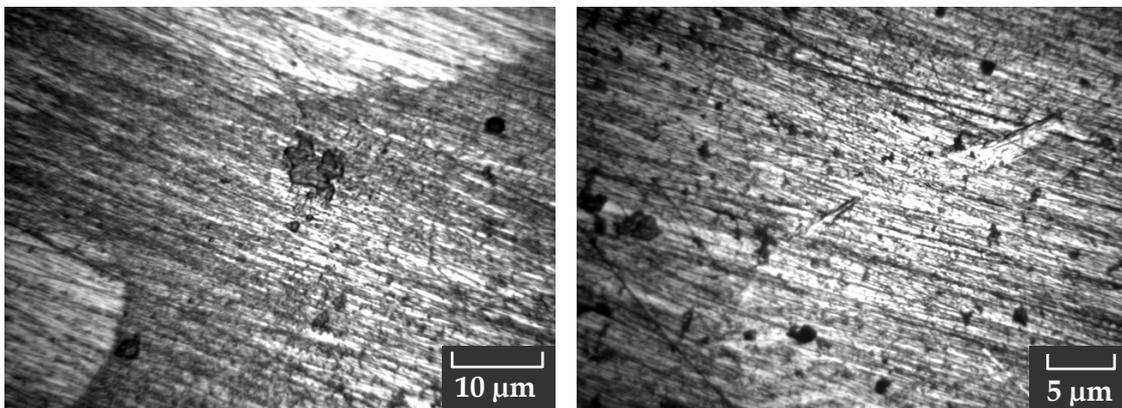
Les piqûres observées sur la figure V. 20 sont peu nombreuses et de taille assez importante (quelques dizaines de microns). Une forme de cavités régulière peut être constatée du fait que, en agitant l'électrolyte, la surface est régulièrement dégagée des produits de dissolution du fer. Cette surface exhibée est d'autant plus exposée aux ions Cl<sup>-</sup> agressifs que la vitesse d'agitation du milieu est élevée [36].

Le pH final de la solution après l'essai a sensiblement chuté de 2 jusqu'à 1,65 ce qui prouve une fois de plus le caractère agressif de la solution chlorure ferrique.

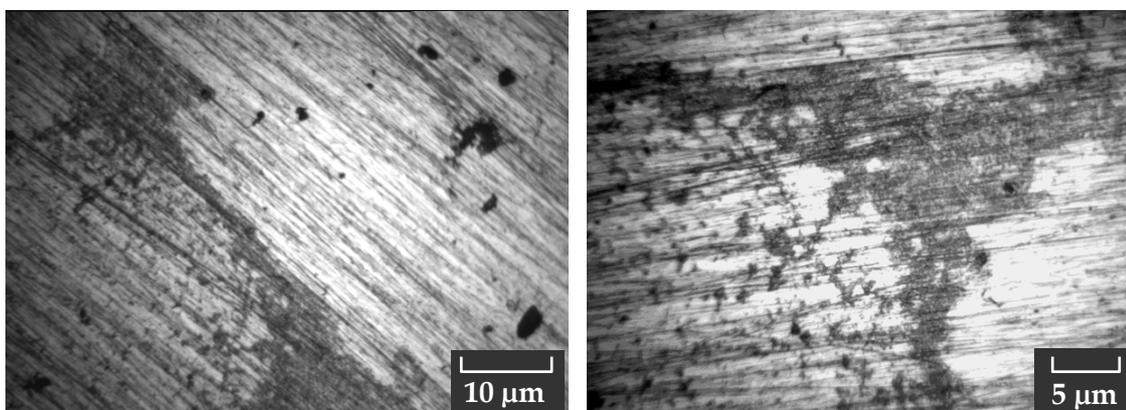
### V. 1. 2. c. Essais dans un milieu bactérien

#### i. Observation de l'état de surface avant l'essai

L'incubation de l'échantillon d'acier 316L brut dans la solution de *Pseudomonas aeruginosa* permet à ces bactéries de coloniser l'interface 316L brut/solution. Le dépôt solide produit forme un biofilm (figures V.21 et V. 22) qui devient plus étanche en continuant l'incubation dans l'étuve. Les autres échantillons d'acier 316L brut polarisés sans séjour préalable dans le milieu bactérien, ont un état de surface poli. Le lavage à l'alcool avant l'essai permet de stériliser la surface de l'électrode de travail et le porte-échantillon, avant de les immerger dans la solution biotique, et d'éliminer par la suite tout risque de contamination du milieu de l'essai par d'autres bactéries.



**Figure V. 21 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L brut incubé pendant 15 heures dans un milieu de *Pseudomonas aeruginosa*.



**Figure V. 22 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L brut incubé pendant 4 jours dans un milieu de *Pseudomonas aeruginosa*.

## ii. Courbes de polarisation

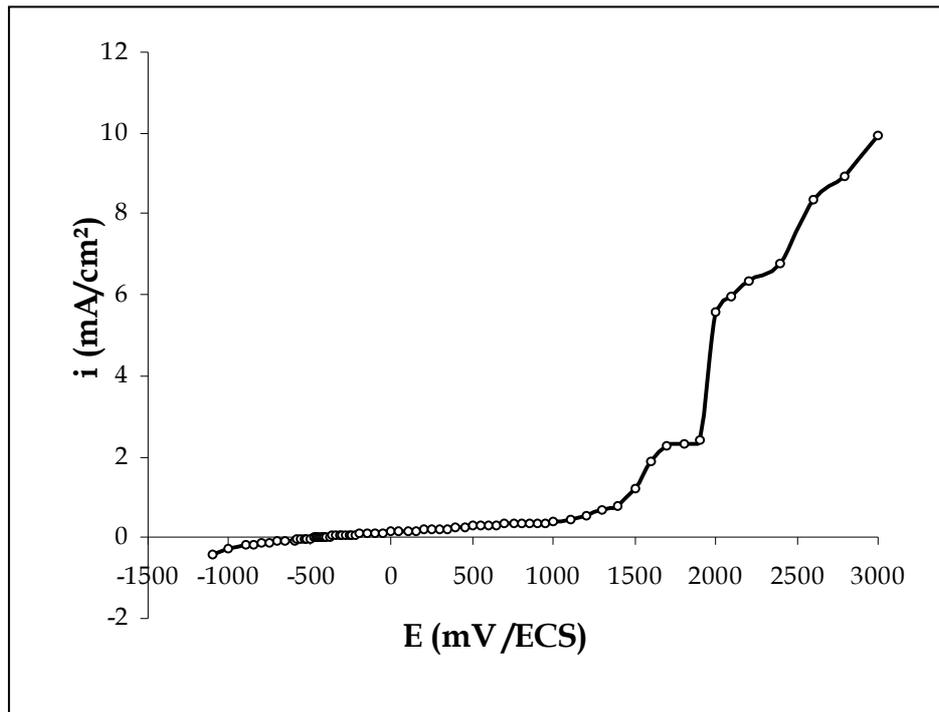
Les essais de polarisation potentiostatique dans des solutions bactériennes faiblement acides comprennent *Pseudomonas aeruginosa* (pH 5,58) avec et sans biofilm ainsi que des milieux témoins ; les résultats sont complétés par des essais en milieu à base de lactosérum <sup>1</sup> (également acide de pH 3,54) dont le pH est ajusté à 5,64 avec ajout de 10mg de NaOH sous forme de pastilles. Tous les milieux sont portés à une température voisinant 37°C qui est la température idéale pour la croissance bactérienne. Pour simplifier la présentation des résultats de ce paragraphe, le tableau V.8 résume les essais réalisés dans les différents milieux biologiques.

En se servant des notations du tableau V.8, les figures V.23 – V.27 illustrent les courbes i – E mesurées, les conditions des essais sont maintenues ; les milieux étant aérés et non agités et chauffés sur une plaque chauffante à 37°C.

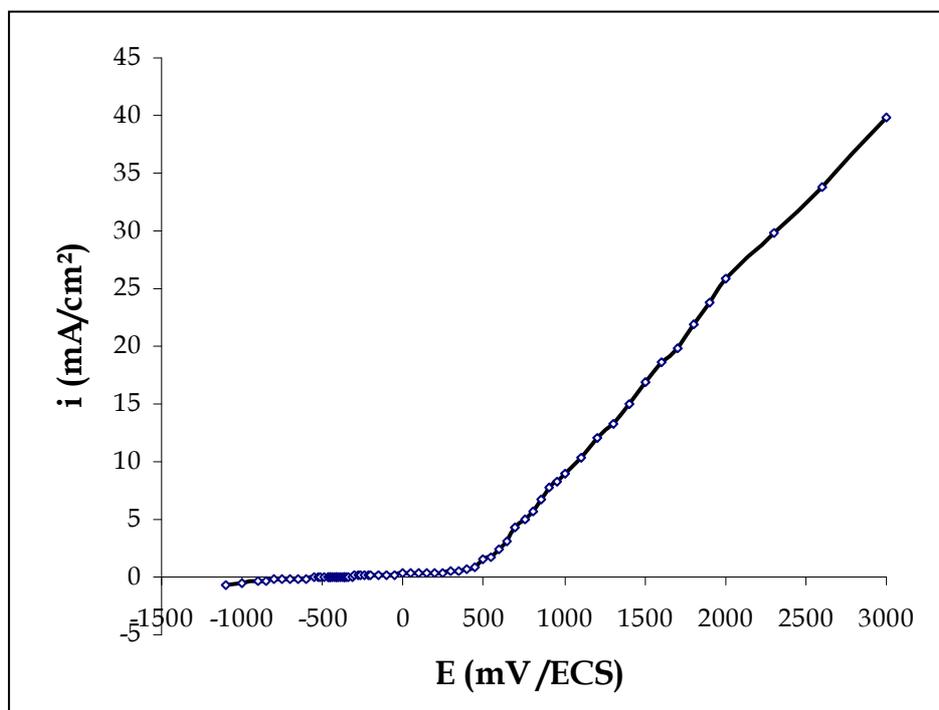
**Tableau V. 8 :** Notations des échantillons selon le traitement thermique appliqué.

Echantillon et milieu de l'essai	Notation
Acier 316L brut incubé dans une solution biotique de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (pH 5,58) à base de glucose cultivée pendant 15 heures et polarisé avec dépôt de biofilm.	316L [ <i>Ps.a</i> + 15h]
Acier 316L brut polarisé sans incubation dans la solution bactérienne <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (pH 5,58) et en absence du dépôt de biofilm	316L [ <i>Ps.a</i> + 0h]
Acier 316L brut polarisé dans une solution biotique de <i>Streptococcus thermophilus</i> (pH 5.64) à base de lactose sans incubation	316L [ <i>Str.th</i> + 0 h]
Acier 316L brut polarisé dans le milieu nutritif stérile (pH 7,05) sans incubation	316L [ <i>milieu stérile</i> ]
Acier 316L brut polarisé dans l'eau distillé (pH 8,04)	316L [ <i>eau distillée</i> ]

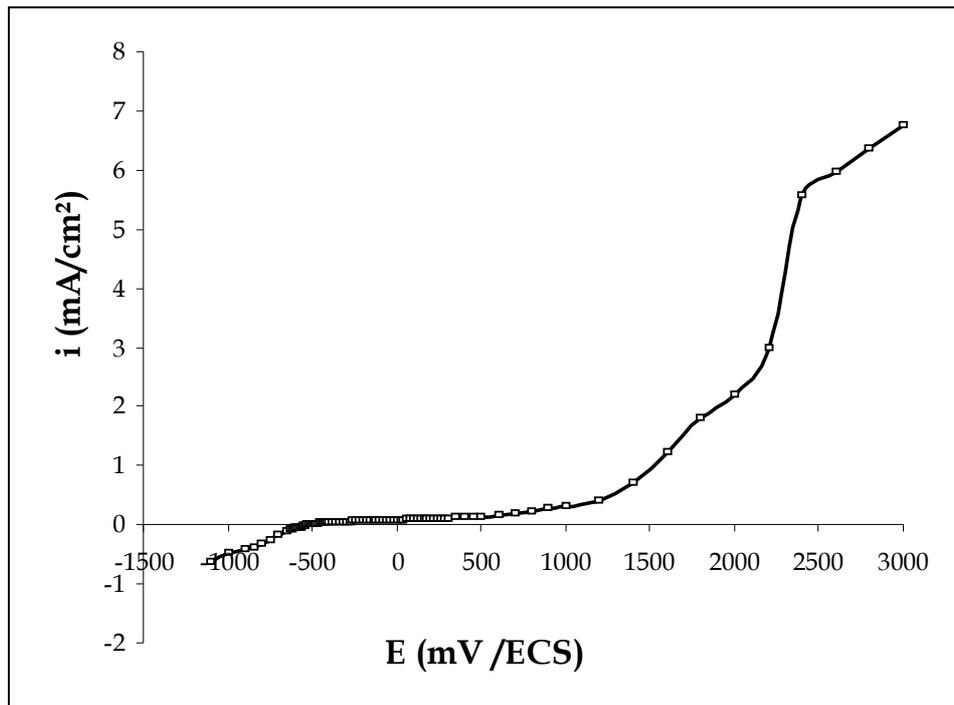
1. Le lactosérum est le produit de transformation du lactose (sucre) par des bactéries lactiques. La solution lactique utilisée dans l'essai de polarisation contient des bactéries de type *Streptococcus thermophilus*.



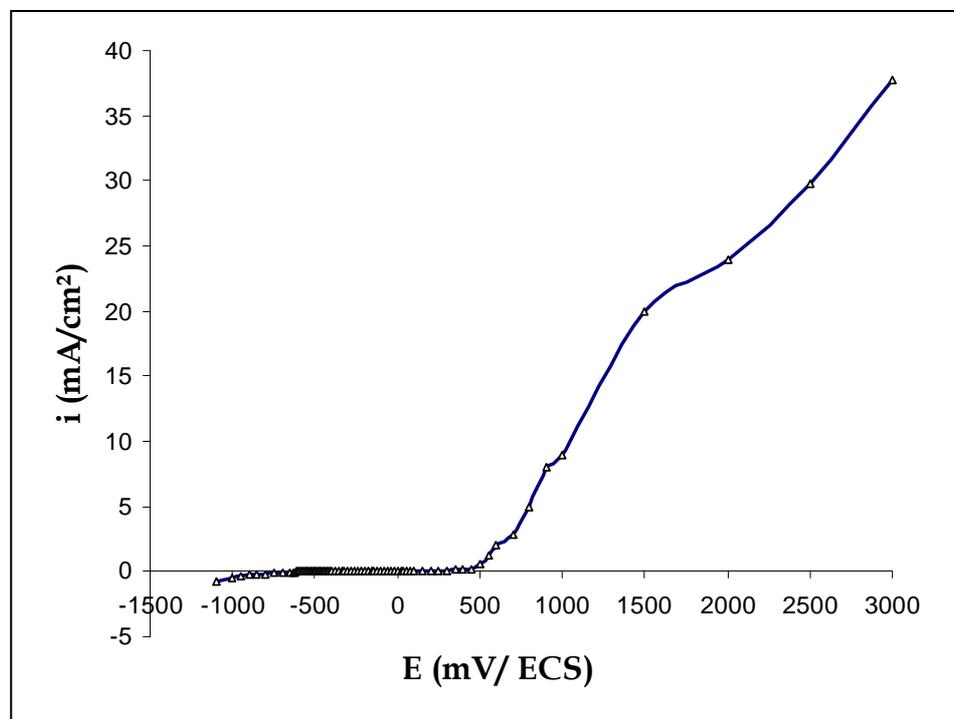
**Figure V. 23 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [eau distillée] dans l'eau distillée (pH 8,02) aérée et stagnante, à 37°C.



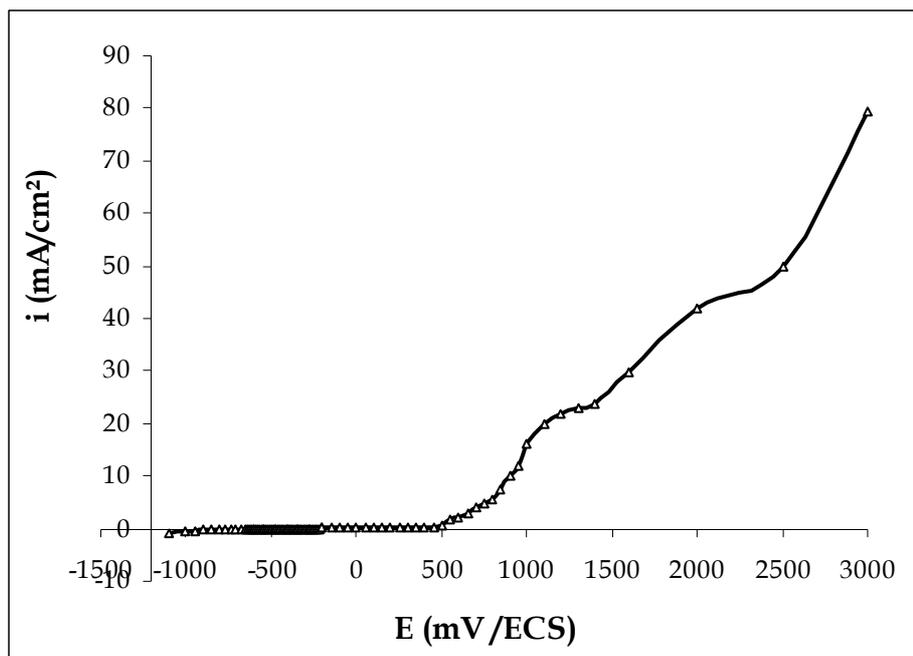
**Figure V. 24 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [milieu stérile] dans le bouillant nutritif (pH 7,05) aérée et stagnante, à 37°C.



**Figure V. 25 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [*Ps.a* + 0h] dans la solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa* (pH 5,58) aérée et stagnante, à 37°C.



**Figure V. 26 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [*Ps.a* + 15h] dans la solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa* (pH 5,58) aérée et stagnante, à 37°C.



**Figure V. 27 :** Courbe  $i$ - $E$  de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L [*Str.th* + 0 h] dans la solution bactérienne de *Streptococcus thermophilus* (pH 5,64) aérée et stagnante, à 37°C.

Le suivi du pH de la solution après chaque essai (tableau V. 9) montre de nouveau une acidification des électrolytes.

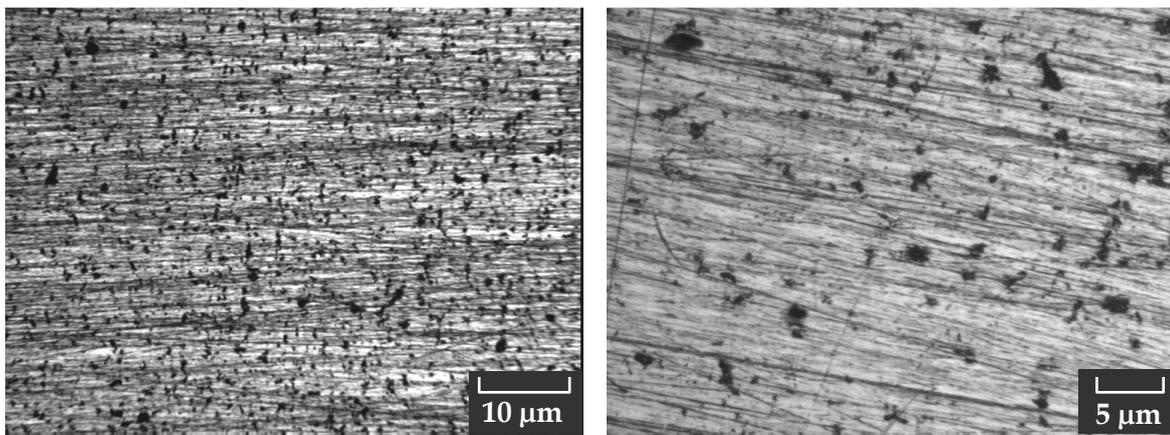
**Tableau V. 9 :** Valeurs des pH après essais électrochimiques effectués sur aciers 316L dans la solution biologique de *Pseudomonas aeruginosa*

Milieu	pH initial	pH final
316L [ <i>Ps.a</i> + 15h]	5,58	5,02
316L [ <i>Ps.a</i> + 0h]	5,58	5,35
316L [ <i>Str.th</i> + 0 h]	5,64	5,68
316L [milieu stérile]	7,05	6,62
316L [eau distillée]	8,03	6,75

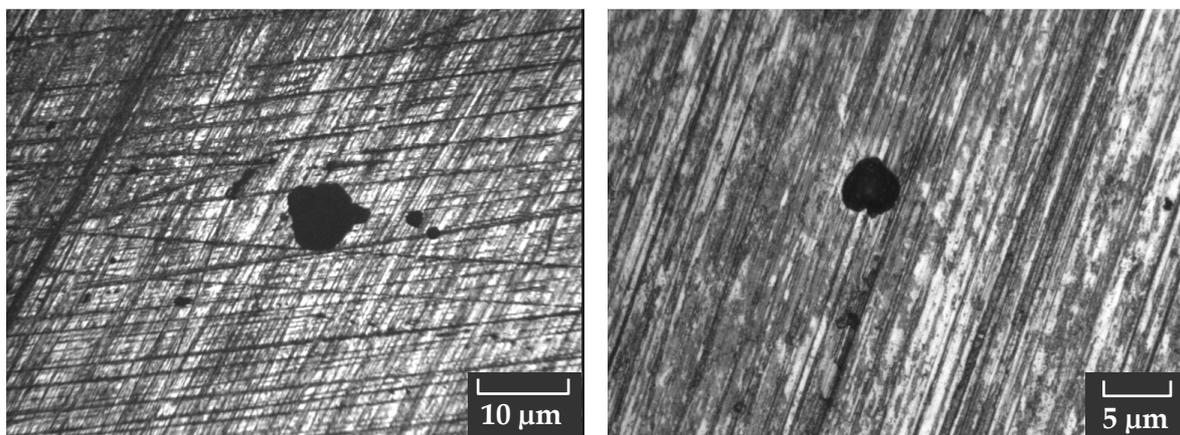
La polarisation de l'acier 316L dans l'eau distillée de pH alcalin est caractérisée par la présence de palier de passivation jusqu'à des potentiels très positifs (+ 1000 mV/ECS). Le comportement transpassif est marqué par une allure en escalier. L'état de surface après essai présente une infinité de piqûres de corrosion de tailles ne dépassant pas quelques micromètres.

### iii. Interfaces après l'essai électrochimique

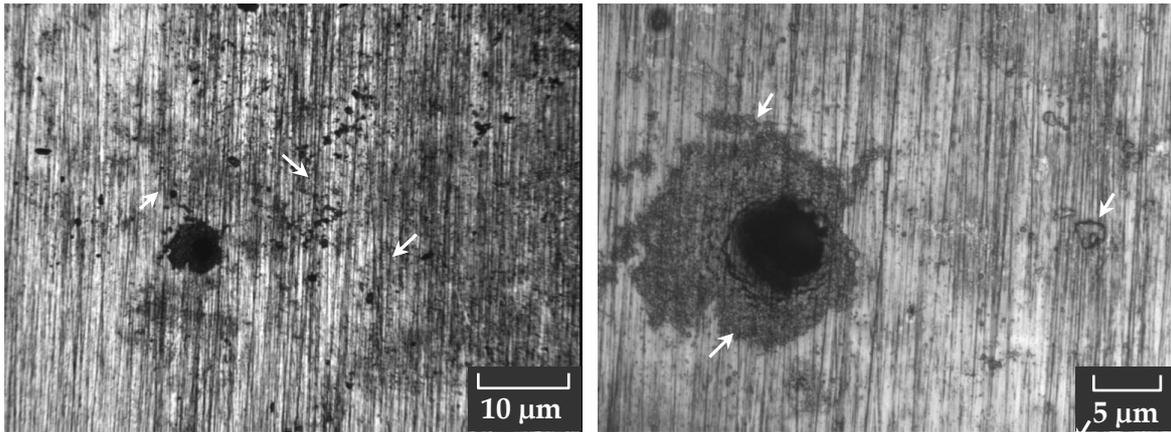
Les photographies V.28 – V.32 illustrent l'état de surface des électrodes après les essais dans les milieux de culture de *Pseudomonas aeruginosa* ainsi que les essais témoins. Des agrégats cellulaires sont visibles sur les photographies prises en milieu de culture de *Pseudomonas* (repérés par des flèches sur les figures). Les piqûres formées en solution à base de lactosérum ont une taille remarquable et une forme assez régulière bien que le milieu ne soit pas agité ; elles abritent de ce fait les produits de corrosion ainsi que les débris cellulaires. Le reste de la surface n'étant pas détérioré et aucun dépôt d'agrégats cellulaires de *Streptococcus thermophilus* n'est visible au microscope optique.



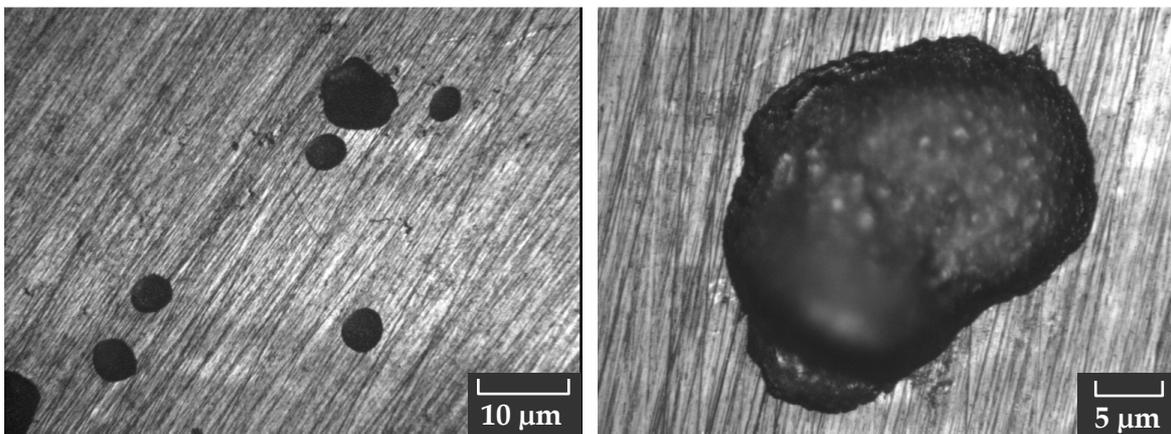
**Figure V. 28 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [eau distillée] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C.



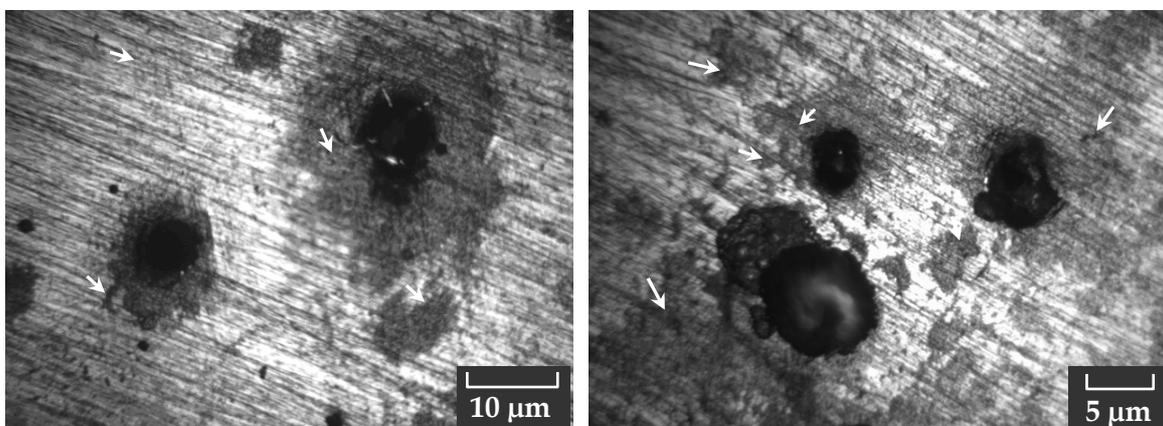
**Figure V. 29 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [milieu stérile] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C.



**Figure V. 30 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [*Ps.a*+ 0h] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C.



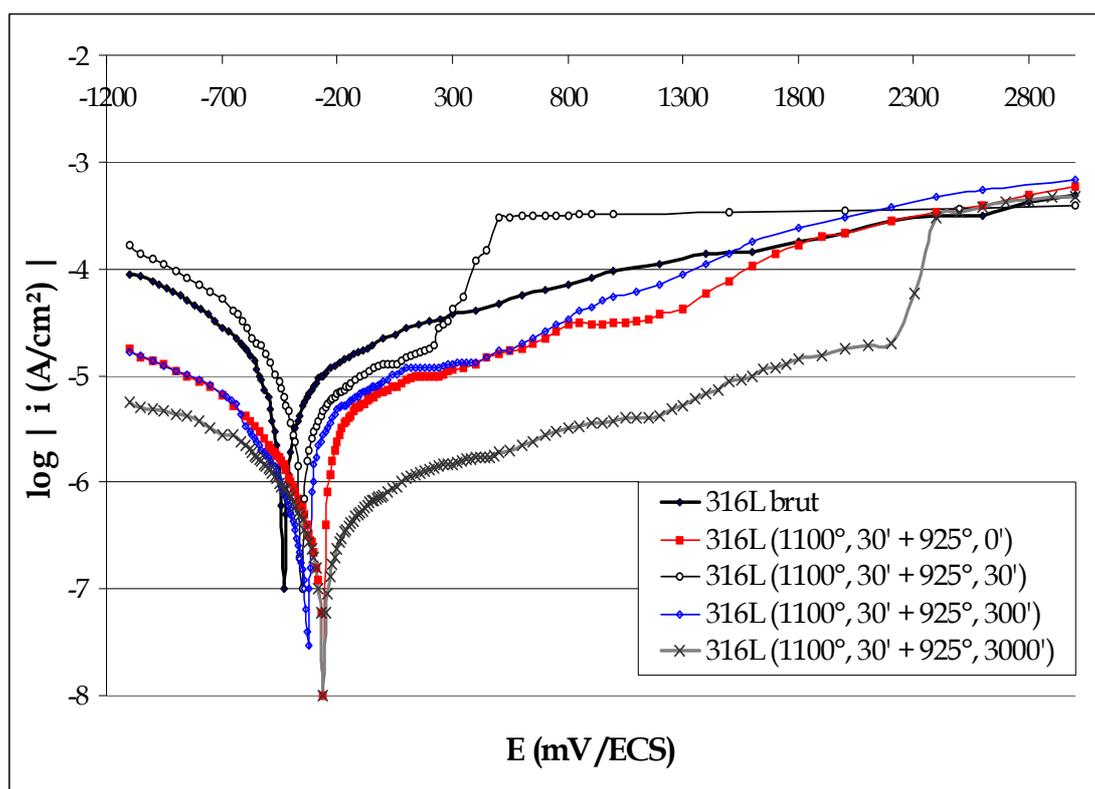
**Figure V. 31 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [*St.th*+ 0h] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C.



**Figure V. 32 :** Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon 316L [*Ps.a*+ 15h] après essai de polarisation, milieu aéré et stagnant à 37°C.

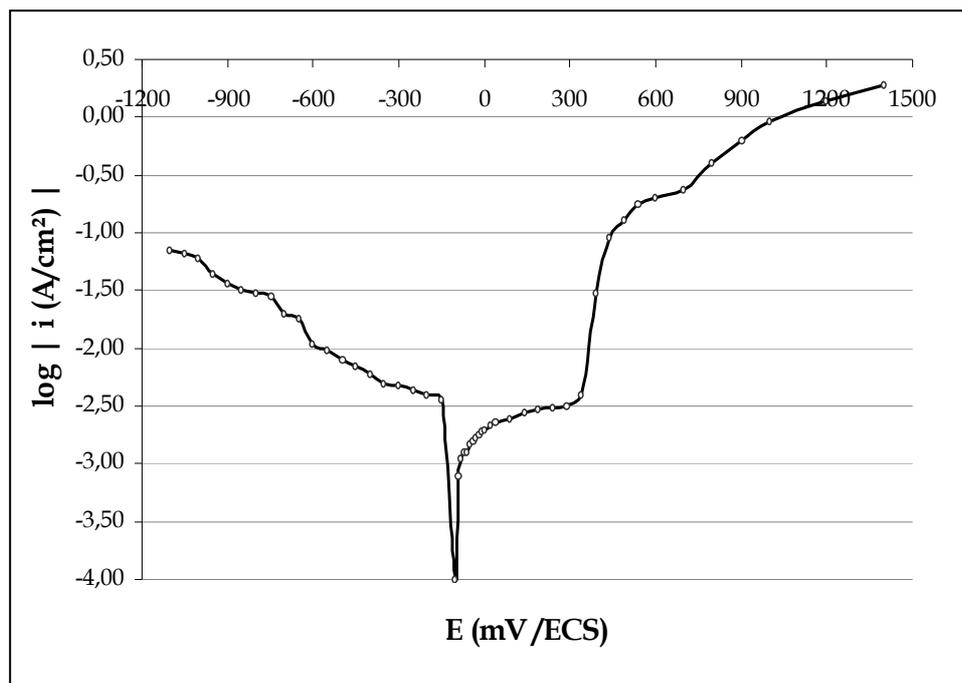
## V. 2. ANALYSE DES DONNÉES ÉLECTROCHIMIQUES

Afin de mieux exploiter les données électrochimiques, il est indispensable de passer aux tracés de courbes  $\log|i| - E$ . La figure V. 33 et la figure V. 34 suivantes comprennent les courbes de polarisation des cinq échantillons traités dans la solution  $\text{FeCl}_3$  de pH 5,6 et la polarisation de l'échantillon 316L ( $1100^\circ, 30' + 925^\circ, 3000'$ ) dans la solution  $\text{FeCl}_3$  de pH 2.



**Figure V. 33 :** Superposition des courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 316L polarisés dans la solution  $\text{FeCl}_2$   $10^{-8}\text{M}$  aérée et agitée, à  $37^\circ\text{C}$

On constate des courbes en solution  $\text{FeCl}_3$  faiblement acide ayant une allure similaire dans la région du comportement cathodique, une présence de plusieurs pseudo-paliers de passivation sur une longue étendue de potentiel (jusqu'à  $+2000$  mV/ECS) ainsi qu'une augmentation amortie de la densité de courant anodique dans la zone transpassive. Le point de corrosion est facilement repéré par un pic caractéristique. Toutefois, l'échantillon traité à  $925^\circ$  pendant 30 minutes présente une allure exceptionnelle (essai refait) avec un potentiel de fin de passivation le plus bas.



**Figure V. 34 :** Courbe de polarisation potentiostatique en coordonnées semi logarithmiques de l'échantillon 316L (1100°,30'+925°,3000') polarisé dans la solution FeCl<sub>2</sub> 0,1M aérée et agitée, à 38°C

Dans la solution FeCl<sub>3</sub> très acide, l'acier 316L traité à 925°C durant 50 heures présente un comportement cathodique particulier. Aussi, on constate une apparition inattendu d'un palier de passivation (entre +140 mV et +320 mV /ECS) pour un pH très acide. Les méthodes expliquées au paragraphe IV.2 sont appliquées aux courbes V.33 et V.34 et permettent d'obtenir les grandeurs électrochimiques des tableaux V. 10 et V. 11.

**Tableau V. 10 :** Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316L dans FeCl<sub>3</sub> 10<sup>-8</sup>M.

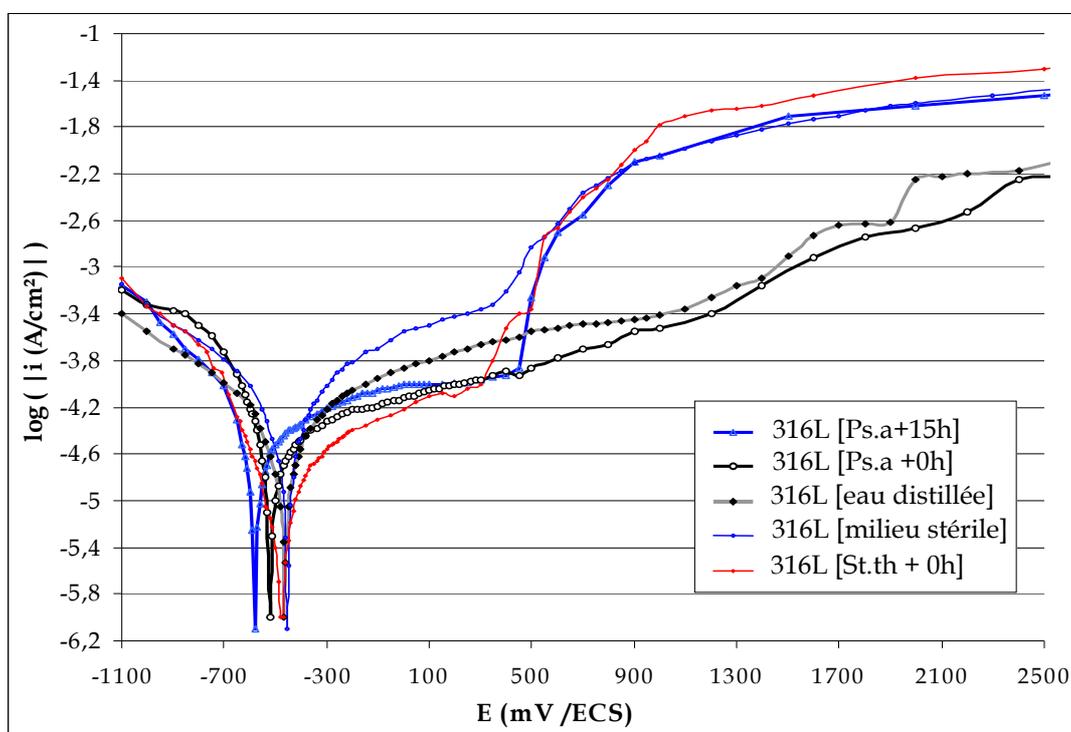
Etat de l'échantillon	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		V <sub>corr</sub> (µm/an)
		I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> estimée (mA/cm <sup>2</sup> )	
Brut	-428,85	5,73 .10 <sup>-6</sup>	1,50 .10 <sup>4</sup>	1,76 .10 <sup>-6</sup>	20,03
(1100°,30' +925°,0')	-365,47	3,92 .10 <sup>-7</sup>	8,24 .10 <sup>5</sup>	3,11 .10 <sup>-7</sup>	3,61
(1100°,30' +925°,30')	-331,24	2,87 .10 <sup>-7</sup>	1,34 .10 <sup>5</sup>	1,94 .10 <sup>-7</sup>	2,25
(1100°,30'+925°,300')	-331,98	3,38 .10 <sup>-7</sup>	8,36 .10 <sup>4</sup>	3,12 .10 <sup>-7</sup>	3,60
(1100°,30'+925°,3000')	-258,07	4,59 .10 <sup>-7</sup>	2,01 .10 <sup>5</sup>	1,29 .10 <sup>-7</sup>	1,50

**Tableau V. 11** : Résultats des essais potentiostatiques de l'échantillons 316L (1100°,30'+925°,3000') dans la solution FeCl<sub>3</sub> 0,1M, à 38°C.

$E_{\text{corr}}$ (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation	
	$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ω.cm <sup>2</sup> )	$I_{\text{corr}}$ estimée (mA/cm <sup>2</sup> )
-142,56	1,585	110,64	0,235

Le calcul des paramètres électrochimiques des essais réalisés dans la solution de chlorure ferrique à deux acidités différentes (pH 2 et pH 5,6) révèle une augmentation du potentiel de corrosion appelé « anoblissement » des échantillons d'acier 316L traités à 925°C. La diminution de la densité de courant de corrosion des échantillons traités implique une meilleure résistance à la corrosion généralisée. L'anoblissement et la diminution de la densité de courant de corrosion permettent de conclure l'amélioration de la tenue à la corrosion de l'acier 316L en solution FeCl<sub>3</sub> après prolongement du recuit de stabilisation au-delà de 5 heures.

Les données des essais électrochimiques réalisés en milieux bactériens sont représentées sur la figure V. 35 en coordonnées semi logarithmiques.



**Figure V. 35** : Superposition des courbes potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 316L brut polarisés dans la solution biotiques, aérées et stagnantes, à 37°C

Le calcul des grandeurs électrochimiques est résumé dans le tableau V. 12.

**Tableau V. 12** : Résultats des essais électrochimiques en solutions biologiques.

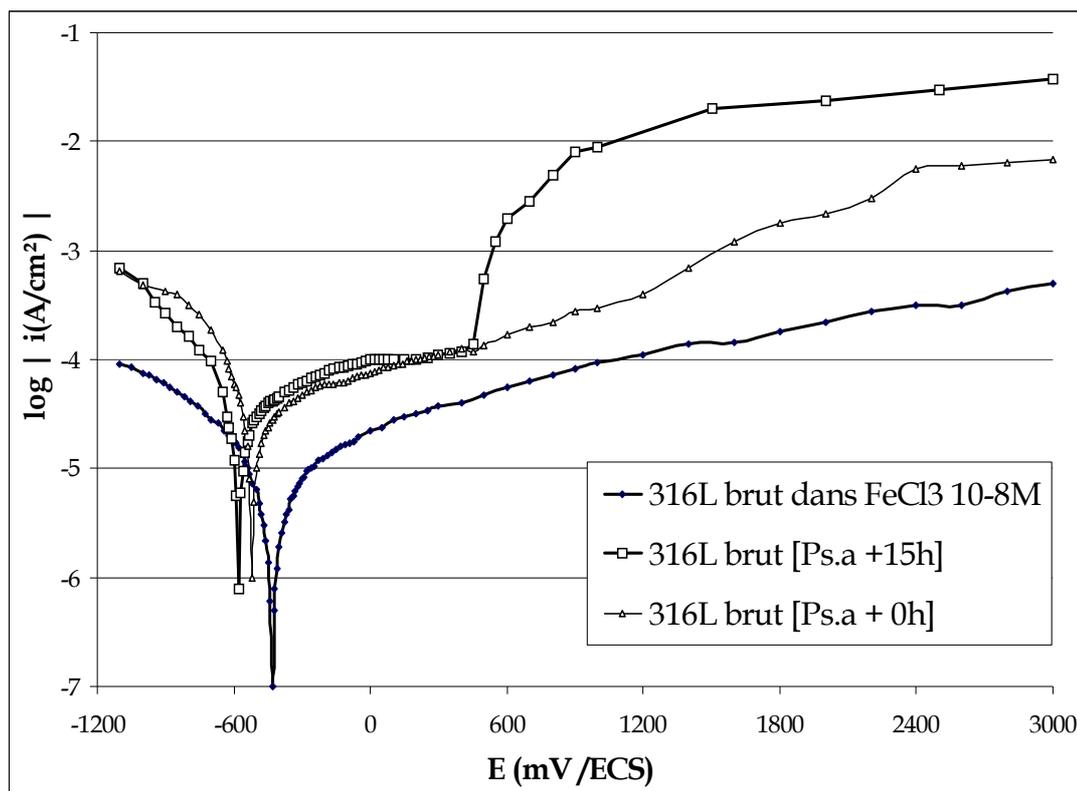
Echantillon	E <sub>corr</sub> (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		V <sub>corr</sub> (mm/an)
		I <sub>corr</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> estimée (mA/cm <sup>2</sup> )	
316L [eau distillée]	-463,39	7,90 .10 <sup>-5</sup>	1747,91	1,49 .10 <sup>-7</sup>	0,173
316L [milieu stérile]	-453,75	9,03 .10 <sup>-5</sup>	1439,98	1,80 .10 <sup>-5</sup>	0,209
316L [ <i>Ps.a</i> + 0h]	-517,98	5,51.10 <sup>-5</sup>	1547,27	1,68 .10 <sup>-5</sup>	0,195
316L [ <i>St.th</i> + 0h]	- 476,47	1,75.10 <sup>-5</sup>	5913,55	4,40 .10 <sup>-6</sup>	0,203
316L [ <i>Ps.a</i> + 15h]	-578,32	4,58 .10 <sup>-5</sup>	2699,50	9,63 .10 <sup>-6</sup>	0,112

L'effet d'un dépôt organique à la surface de l'électrode de travail peut être constaté sur la figure V. 26 : l'échantillon d'acier 316L recouvert d'un biofilm solide et adhérent de *Pseudomonas aeruginosa* a le potentiel de corrosion le plus bas à cause de l'adhérence cellulaire à l'interface 316L brut-solution bactérienne qui forment des substances polymériques extracellulaires. Ceci provoque la formation de zones d'aération différentielle qui accélère le processus de biodétérioration. Ce phénomène a été constaté à l'interface 316L brut/milieu stérile ; le dépôt organique est cette fois ci d'origine abiotique car la solution nutritive utilisée a été stérilisée à 120°C pendant 20 minutes. Ceci s'explique par le fait que la solution stérile est riche en glucose (10 gramme par litre) dont une partie se trouve collée à la surface de l'électrode de travail pendant l'essai électrochimique. Le dépôt de glucose forme une couche épaisse peu adhérente (se lave facilement). Tous les échantillons 316L brut polarisés dans des solutions où une croissance bactérienne a eu lieu (avec ou sans film biologique) ont vu leur potentiel de corrosion baissé par rapport au point de corrosion dans l'eau distillée.

D'autre part, le comportement passif du métal est proche dans les trois solutions bactérienne, a savoir *Pseudomonas aeruginosa* (avec et sans biofilm) et *Streptococcus thermophilus*. En transpassivation, les trois courbes potentiostatiques des échantillons 316L [milieu stérile], 316L [*Ps.a* + 15h] et 316L [*St.th*+ 0h] se rejoignent au-dessus de +500mV/ECS parce que les interfaces électrode/solution se trouvent dans le même état et sont toutes recouvertes d'un dépôt organique. Dans ce contexte, les courbes potentiostatiques des

échantillons 316L [eau distillée] et 316L [Ps.a+ 0h] s'approchent vers les potentiel très positifs (supérieurs à +900mV/ECS).

Pour comparer et discuter le comportement électrochimique de l'acier 316L brut dans deux milieux faiblement acides de nature différente, à savoir une solution de chlorure ferrique avec une solution biologique ; on trace la superposition des courbes  $\log | i | - E$  dans la solution minérale de chlorure ferrique et dans la solution bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* (avec ou sans dépôt de biofilm) (figure V. 36).



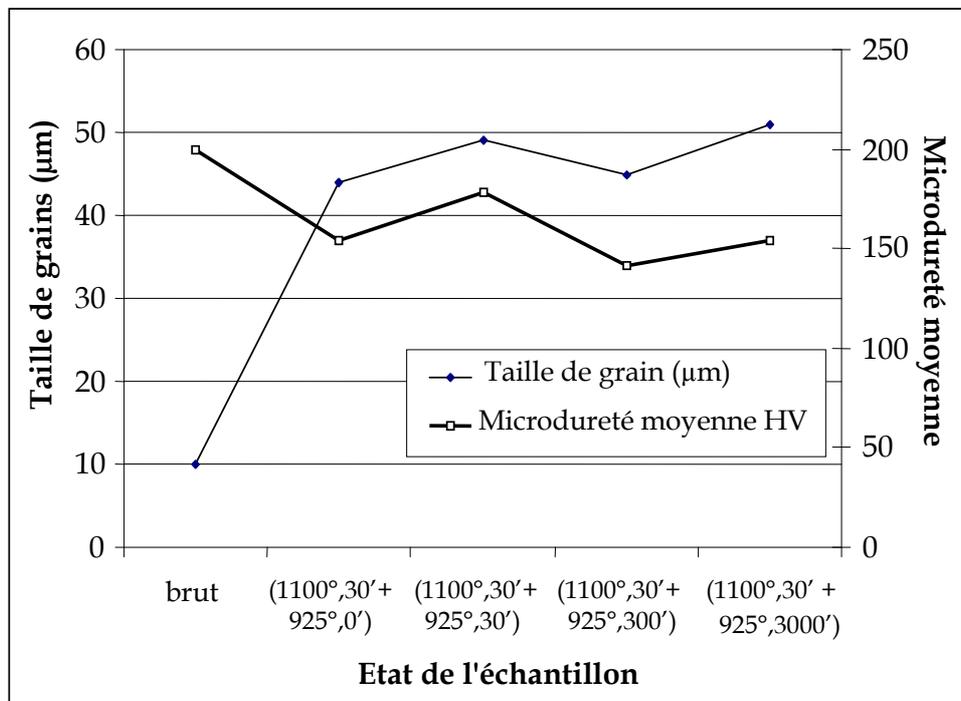
**Figure V. 36 :** Superposition des courbes potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 316L brut polarisés dans une solution minérale ( $FeCl_3 10^{-8}M$ ) et dans une solution bactérienne de pH équivalent (5,6), à 37°C

L'influence des bactéries sur la biodétérioration de l'acier 316L est confirmée. Le potentiel de corrosion de l'acier 316L dans  $FeCl_3 10^{-8} M$  est plus noble relativement aux solutions de culture de *Pseudomonas aeruginosa*. L'échantillon recouvert de biofilm a le potentiel le plus bas. Quant à la vitesse de corrosion, une augmentation de 10 fois près survient dans la solution de *Pseudomonas aeruginosa* ce qui explique, une fois de plus l'accélération du processus de corrosion en milieu biologique.

### V. 3. CORRÉLATIONS ENTRE LES PARAMÈTRES

#### V. 3. 1. Corrélation Microdureté moyenne – Taille de grain

La figure V. 37 illustre les variations de la microdureté et de la taille de grains pour chaque cycle thermique effectué à l'acier 316L.

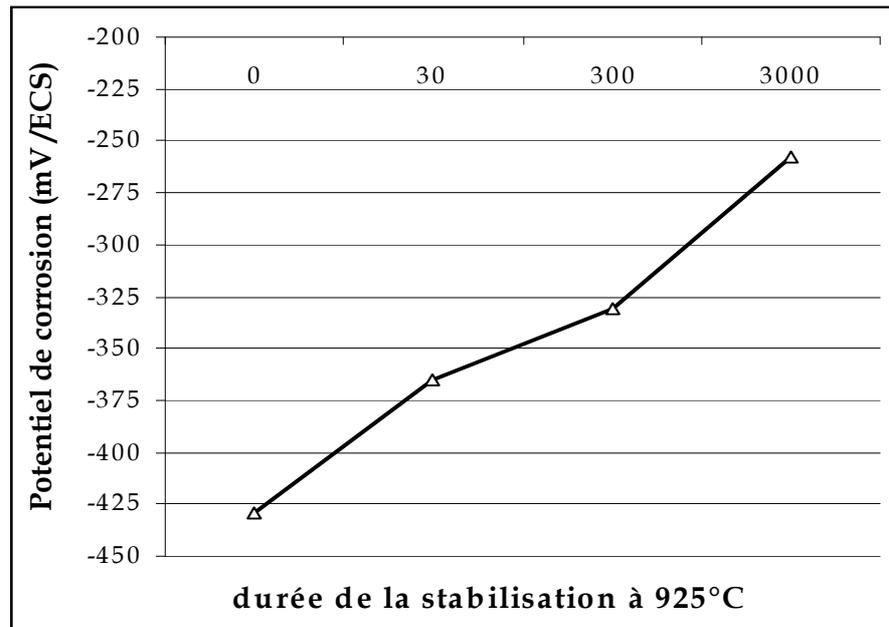


**Figure V. 37 :** Corrélation taille de grain – microdureté moyenne HV de l'acier AISI 316L en fonction de l'état de l'échantillon traité thermiquement.

Après le premier cycle thermique qui comprend le recuit à 1100°C, la taille de grains et la microdureté moyenne Vickers évoluent de la même manière ; un grossissement de grain est accompagné d'un durcissement de l'échantillon tandis qu'une diminution de la taille de grains est accompagnée d'un adoucissement de l'échantillon traité. Toutefois, les variations de la taille de grains ne dépassent pas 8µm ce qui permet de conclure à une stabilisation relative de la taille de grain.

#### V. 3. 2. Relation Potentiel de corrosion – Durée de stabilisation à 925°C en milieu chloruré faiblement acide à 37°C

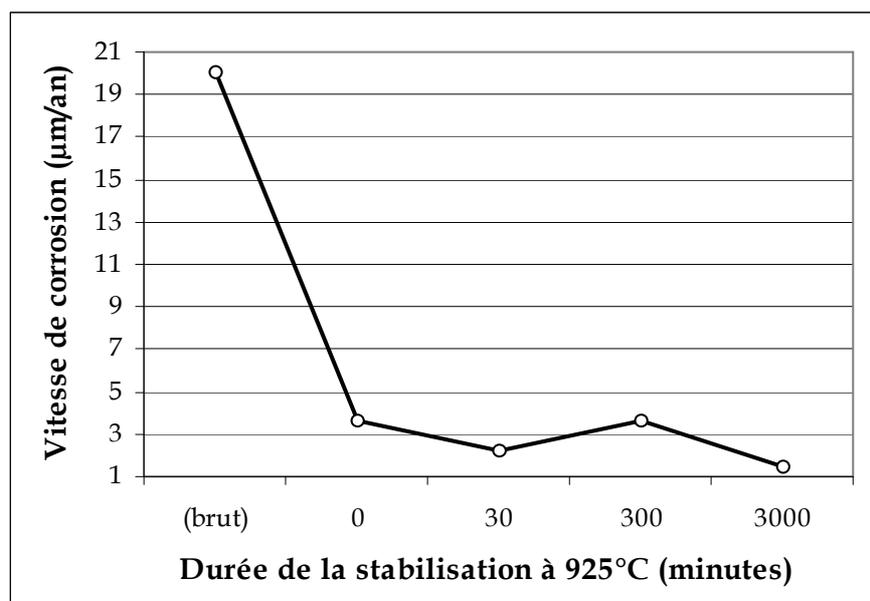
La figure V. 38 montre l'augmentation du potentiel de corrosion de l'acier AISI 316L polarisé dans la solution de chlorure ferrique  $10^{-8}$  M (pH 5,6) à 37°C, en fonction du temps de recuit de stabilisation effectué.



**Figure V. 38 :** Evolution du potentiel de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution  $FeCl_3$   $10^{-8}$  M à 37°C, en fonction du temps de recuit à 925°C.

### V. 3. 3. Relation Vitesse de corrosion - Durée de stabilisation à 925°C en milieu chloruré faiblement acide à 37°C

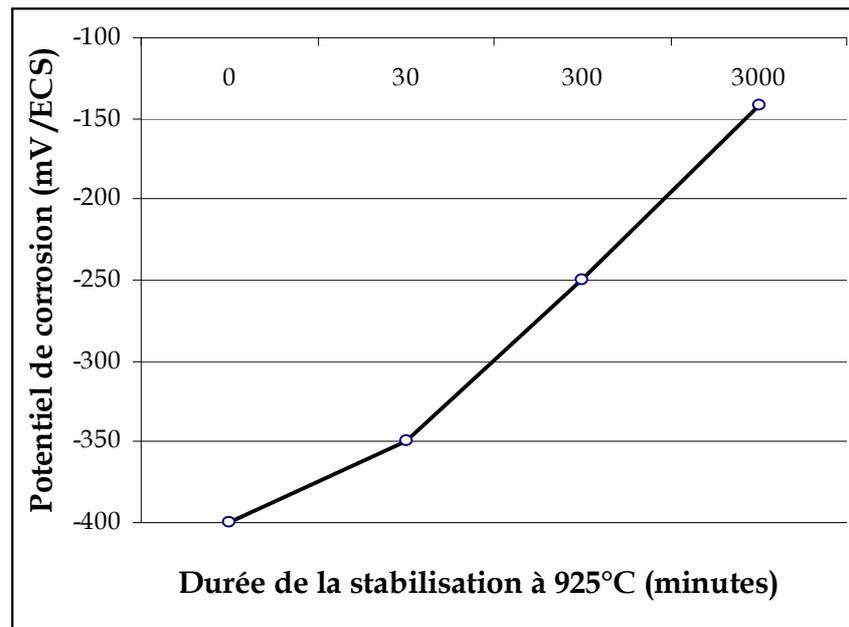
La figure V. 39 montre la tenue à la corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution de chlorure ferrique  $10^{-8}$  M, en fonction du temps de recuit à 925°C.



**Figure V. 39 :** Evolution de variation de la vitesse de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution  $FeCl_3$   $10^{-8}$  M à 37°C, en fonction du temps de recuit à 925°C.

### V. 3. 4. Relation Potentiel de corrosion – Durée de stabilisation à 925°C en milieu chloruré fortement acide à 38°C

La figure V. 40 montre l'anoblissement du potentiel de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution de chlorure ferrique 0,1M (pH 2) à 38°C, en fonction du temps de recuit de stabilisation. L'augmentation du potentiel au-delà de 30 minutes de recuit suit une loi croissante prouvant l'efficacité de continuer le recuit stabilisation jusqu'à 50 heures.



**Figure V. 40 :** Evolution de variation du potentiel de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution  $\text{FeCl}_3$  0,1M à 38°C, en fonction du temps de recuit à 925°C.

## V. 4. DISCUSSION ET PERSPECTIVES

La présente étude tente de valoriser l'influence de certains paramètres intrinsèques (microstructure) et extrinsèques (nature du milieu, concentration en chlorures, pH) sur la tenue à la corrosion de l'acier AISI 316L (selon la norme américaine). La discussion sur les résultats, obtenus sur la continuité des travaux antérieurs sur le même matériau, sera subdivisée en trois volets afin de mieux englober toutes les données métallurgiques et électrochimiques ainsi que leurs éventuelles interrelations :

- Influence du recuit de stabilisation à 925°C
- Influence du pH et de la concentration en ions chlorures
- Influence de la présence de bactéries acidifiantes.

#### V. 4. 1. Influence du recuit de stabilisation à 925°C

L'étude microstructurale de l'acier AISI 316L repose sur la réalisation d'un traitement thermique de stabilisation à 925°C pour des durées allant de 0 à 50 heures. Ce recuit est précédé dans tout les cas par un traitement de dissolution à 1100°C qui assure la mise en solution du carbone dans la solution solide et l'élimination des inclusions, et par un refroidissement dans le four jusqu'à la température de stabilisation.

Le recuit à 925°C suivi d'un refroidissement très lent dans le four jusqu'à l'ambiante permet la formation des carbures de type MC tels que les carbures de titane, de niobium et de vanadium. Par conséquent, l'acier inoxydable 316L subit un adoucissement de sorte que plus le recuit à 925°C continue plus la microdureté moyenne intragranulaire et aux joints de grains diminuent. En effet, les caractéristiques mécaniques d'un métal sont d'autant plus élevées que ses grains sont fins [37] et tout grossissement de grain adoucit le métal sans le fragiliser, ce qui est le cas des aciers inoxydables austénitiques. Cependant, ce phénomène n'a pas lieu sur toute la microstructure où on repère une structure hétérogène présentant une famille de grains ayant grossi et une autre famille de grains restant plus petits. Ceci s'explique par la présence de précipités qui bloquent le mouvement de certains joints de grains.

Les précipités formés dans la matrice austénitique de l'acier 316L, durant le cycle thermique à 925°C, sont des carbures dont le type peut être déterminé par voie thermodynamique. On considèrera, par la suite, que la formation des carbures dans l'intervalle de température correspondant (réactions 5.1 – 5.5) se fera selon les équilibres thermodynamiques suivants, sous la pression de 1 bar :

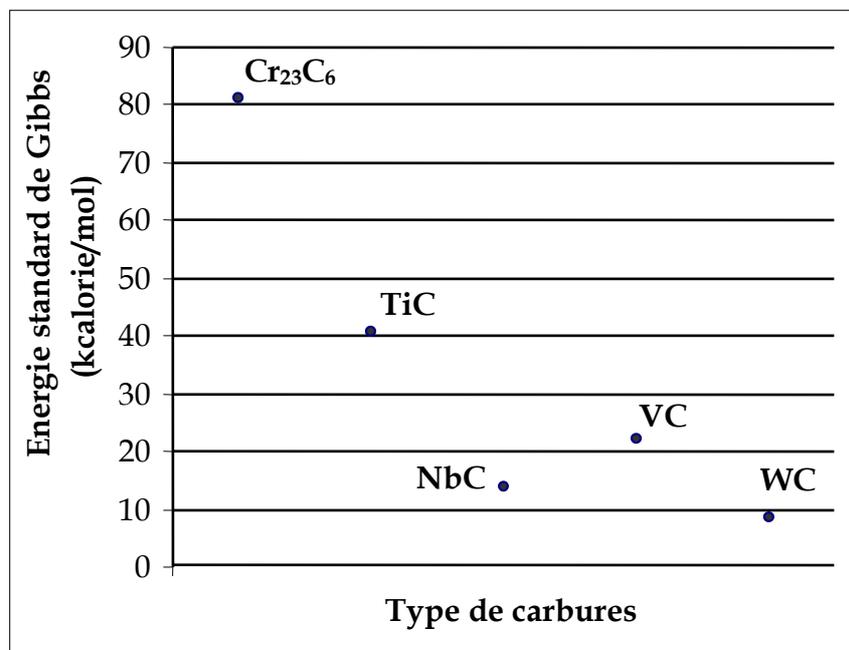


La précipitation d'un type de carbures à 1198°K (925°C) en détriment d'un autre est conditionnée par sa stabilité thermodynamique, c'est-à-dire par une faible valeur de l'énergie de formation par mise en liaison chimique du carbone dissous dans la solution solide austénitique et un élément carburigène. L'affinité entre le carbone et l'élément formateur du carbure détermine le pouvoir carburigène de cet élément.

Le calcul de l'enthalpie libre de formation de chaque type de carbures est possible à partir de l'expression de son énergie standard de Gibbs (Tableau V. 13). Les résultats sont représentés sous forme de courbe comparative sur la figure V. 41.

**Tableau V. 13** : Energies standard de Gibbs des carbures possibles dans l'acier 316L à 925°C [39].

Type de carbures	$\Delta G^{\circ}_T$ (calories/mol)	$\Delta G^{\circ}_{1198^{\circ}\text{K}}$ (calories/mol)
$\text{Cr}_{23}\text{C}_6$	$56538 + 20,62 T$	81240,76
TiC	$43750 - 2,41 T$	40862,82
NbC	$34336 - 16,92 T$	14065,84
VC	$24000 - 1,5 T$	22203,00
WC	$9000 - 0,4 T$	8520,80



**Figure V. 41** : Energies standard de Gibbs des carbures éventuels dans l'acier inoxydable 316L traité à 925°C.

La grande énergie de formation des carbures  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  à 925°C rend leur précipitation défavorable d'où on spécule que les carbures de type MC (M=Ti, Nb, V ou W) sont plus susceptibles de précipiter à 925°C en détriment des carbures  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  riche en chrome (68%). Les carbures NbC et VC présentent les plus faibles énergies ce qui favorisent leur formation en grande quantité relativement aux carbures de titane.

La relation (5. 6) [10] permet d'apprécier la variation du produit de solubilité <sup>1</sup> du titane (réaction (5.2)) entre 1373°K (1100°C) et 1198°K (925°C) :

$$\ln [\text{Ti}] \cdot [\text{C}] = 8,86 - \frac{24236}{T} ; T \geq 1155^\circ\text{K} (882^\circ\text{C}) \quad (5. 6)$$

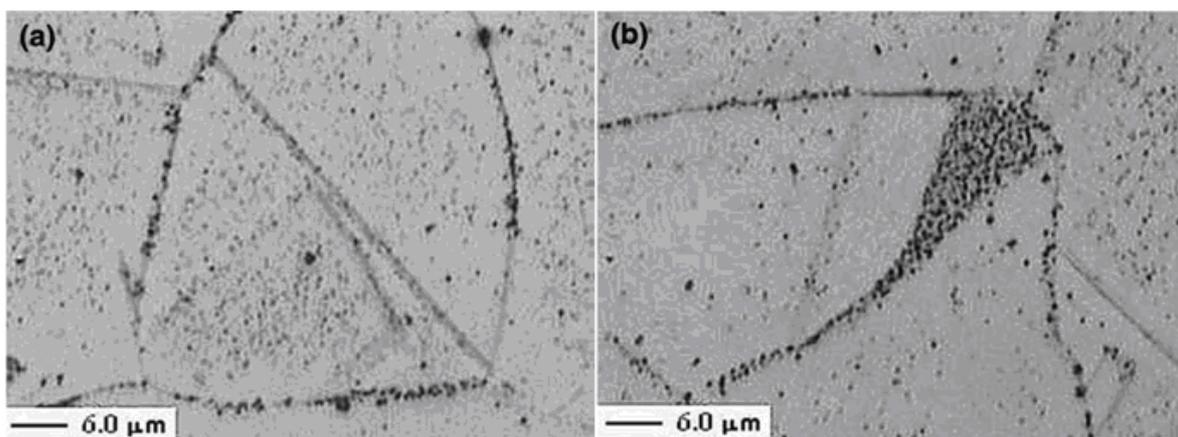
Le produit de solubilité  $[\text{Ti}] \cdot [\text{C}]$  décroît de  $1,512 \cdot 10^{-4}$  à 1100°C jusqu'à  $1,153 \cdot 10^{-5}$  à 925°C ce qui explique le passage du titane en carbures TiC.

La précipitation de carbures de type MC a lieu préférentiellement aux joints de grains qui constituent l'élément de la microstructure le plus affecté par le durcissement structural étudié au paragraphe V. 2. En raison de sa grande énergie d'interface (tableau V. 14), le joint de grain constitue le lieu privilégié de précipitation.

**Tableau V. 14** : Valeurs typiques d'énergie d'interface de quelques éléments de la microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI 304 [35].

	Joints de grains	Joints de macles incohérents	Joints de macles cohérents	Défauts d'empilement
Energie (mJ/m <sup>2</sup> )	835	209	7 – 19	15

Les figures V. 42 a et V. 42 b illustrent la précipitation et la croissance par coalescence des carbures TiC dans un acier 321 stabilisé au titane (0,035%C ; 17,16%Cr, 9,08%Ni ; 0,38%Ti en teneur massique).



**Figure V. 42** : Microstructure de l'acier 321 stabilisé à 950°C puis traité à 600°C pendant 24 heures (a) et 100 heures (b) [10].

1. C'est la quantité de titane que multiplie la quantité de carbone dans la solution solide à l'équilibre

La variation des paramètres microstructuraux de l'acier 316L (paragraphe V. 3. 1) est en relation avec la précipitation différentielle des carbures MC. Or, les carbures MC fins, unique phase précipitée à 925°C, germinent durant les premières 30 minutes de maintien à 925°C en produisant un durcissement global du matériau à cause de leur distribution uniforme dans les grains [10]. Un recuit à 925°C prolongé jusqu'à 5 heures induit un adoucissement de l'acier 316L due à une éventuelle croissance des précipités MC d'une façon similaire à la microstructure V. 42 b. Ceci peut s'expliquer par un appauvrissement en éléments d'alliages provoqués par diffusion activée à 925°C au-delà d'une demi heure de maintien. L'origine de la diminution de la grosseur de grain entre 30 minutes et 5 heures réside dans l'ancrage des joints qui sont alors le siège de regroupement de carbures stables de type MC. En continuant le traitement jusqu'à 50 heures, l'acier 316L subit un léger durcissement structural en raison d'un possible regroupement des carbures MC (NbC, VC et TiC) au niveau de certains joints de grains. Ce mouvement de réarrangement des carbures coalescés pourrait leur conférer plus de stabilité après un long maintien à 925°C.

L'influence des macles sur les transformations de phases lors du traitement de stabilisation à 925°C peut être le sujet d'une étude complémentaire sur l'évolution de la structure de macles et leur influence sur des cinétiques des transformations structurales à haute température.

#### **V. 4. 2. Influence du pH et de la concentration en ions chlorures**

En milieu chloruré faiblement acide, une élévation de la durée du traitement de stabilisation à 925°C implique une amélioration de la tenue à la corrosion de l'acier 316L. Les carbures de type MC réputés bénéfiques vis-à-vis de la résistance à la corrosion intergranulaire, à l'inverse des carbures de chrome, provoquent une homogénéité chimique de l'acier 316L qui implique un comportement électrochimique similaire du grain et celui du joint qui le délimite.

Les essais électrochimiques dans la solution FeCl<sub>3</sub> de pH initial 5,6 viennent confirmer les résultats microstructuraux : un anoblissement du potentiel de corrosion est survenu pour tous les échantillons traités, une réduction de la vitesse de corrosion de plus de 6 fois après 5 heures de maintien à 925°C et de 13 fois après 50 heures. Les courbes  $\log |i| - E$  sont marquées par la présence de pseudo-paliers de passivation qui prouve, une fois de plus le grand pouvoir de passivation de l'acier 316L dans les milieux agressifs et

aérés. En effet, les oxydes superficielles forment une bicouche (couche interne d'oxydes anhydres et couche externe d'oxydes hydratées ou hydroxydes) stable sur un intervalle de potentiel qui s'élargit en augmentant la durée du maintien à 925°C. Le métal demeure protégé par ce film d'oxydes jusqu'à sa rupture, aux potentiels très positifs.

En considérant l'acier 316L comme implant, il est susceptible d'être exposé à un milieu biotique (organisme vivant) qui s'acidifie et son pH peut baisser jusqu'à 4 à l'occasion d'une fracture ou d'une infection [38]. C'est pour cela qu'on a choisi de travailler dans un milieu qui a une acidité de 5,6 que l'on peut obtenir à partir d'une solution  $\text{FeCl}_3$  de molarité  $10^{-8}$  M. Il faut préciser que les études antérieures [35] ont été entamées avec ce même milieu mais qui était beaucoup plus concentré. L'objectif est donc de voir l'effet de l'acidité de ce milieu sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 316L. L'étude de la résistance à la corrosion de l'acier 316L sous des conditions d'infection simulées montre l'influence des éléments d'alliage sur son comportement à la corrosion en utilisant une solution chlorurée neutre puis acide. Le fer est facilement oxydé en  $\text{Fe}^{3+}$  en solution aérée puis hydraté en  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dans une gamme de pH allant de l'acide à l'alcalin. En dépit de leurs rayons ioniques très voisins, les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  diffèrent complètement dans leur comportement électrochimique dans la solution à cause de leur affinité électronique. Les ions  $\text{Cr}^{3+}$  sont plus stables et plus inertes; ils forment des oxydes superficiels passivant tandis que le fer génère des produits menant à un processus de corrosion active. Le nickel est thermodynamiquement moins corrosif et les cations  $\text{Ni}^{2+}$  restent stables en milieu acide.

Une teneur massique de 2,48% en molybdène possède un rôle déterminant dans la persistance du film passif; le molybdène se localise aux défauts locaux de la surface et bloque la dissolution au niveau de ces sites [17]. La co-existence de deux états chimiques différents ( $\text{Mo}^{4+}$  et  $\text{Mo}^{6+}$ ) renforce la stabilité du film dans les milieux chlorurés. La cristallisation du film passif augmente par enrichissement en  $\text{Cr}^{3+}$  dans les couches internes du film d'oxydes. Ce phénomène implique un effet de vieillissement de la couche passive très bénéfique à la résistance à la corrosion. On propose de valider l'amélioration de la résistance de polarisation par prolongement de la durée du temps de passivation pendant les essais électrochimiques de polarisation.

En milieu fortement acide, l'acier 316L traité à 925°C présente toujours des caractéristiques électrochimiques supérieures par rapport à celles de l'état brut. La forme d'attaque correspondante est la corrosion généralisée; cette dernière est favorisée par la présence de carbures MC. Un maintien à 925°C poussé améliore davantage la résistance à

la corrosion, la possibilité de présence de palier de passivation à des pH très acide est une propriété remarquable de l'acier 316L maintenu pendant 50 heures à la température 925°C ce qui valorise, une fois de plus ce traitement de stabilisation chez l'acier inoxydable 316L.

#### V. 4. 3. Influence de la présence de bactéries acidifiantes

Le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 316L milieu de culture de bactéries aérobies acidifiantes a été caractérisé par une augmentation du potentiel de corrosion. Ce phénomène est fortement lié à la formation d'un biofilm à leur surface. En effet, une fois immergée dans un milieu de croissance de *Pseudomonas aeruginosa*, la surface de l'échantillon d'acier 316L brut est colonisée en 15 heures par des bactéries en développant un voile biologique appelé biofilm, constitué de substances organiques et de polysaccharides. Plusieurs études [27, 28, 30] ont montré que le biofilm comporte des espèces réactives qui agissent principalement sur la réduction cathodique de l'oxygène par des réactions à caractère enzymatiques.

D'après [31], le gradient de concentration en oxygène dans le biofilm formé en milieux aérés (en aérobiose) résulte de sa diffusion dans le biofilm et sa consommation par les réactions métaboliques. Chez les microorganismes aérobies, l'oxygène représente l'accepteur final d'électron à la surface du métal selon la réaction (5. 7) :



La réduction abiotique de l'oxygène en milieu biologique peut avoir lieu en une seule étape selon la réaction (5.7) ou alors en deux étapes (réactions (5.8) et (5.9)) avec la formation intermédiaire du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) :



Les mécanismes de réduction de l'oxygène à la surface de l'acier inoxydable 316L sont fortement modifiés par le développement du biofilm. Le processus à deux électrodes (réaction (5.7)) survient aux régions de la surface peu colonisée par les microorganismes tandis que le processus à quatre électrodes (réactions (5.8) et (5.9)) a lieu à l'interface 316L brut/biofilm mature. Par conséquent, l'acier 316L brut cours un risque d'attaques corrosives plus important relativement à l'acier sans biofilm. Ceci se traduit par un potentiel plus noble du métal polarisé sans être préalablement incubé dans une solution bactérienne.

Une bactérie acidifiante fermente les sucres (glucose, lactose) en formant une quantité d'acide organique et un composé intermédiaire qui est le peroxyde d'hydrogène.

---

# CONCLUSION GÉNÉRALE

---

Des traitements thermiques de stabilisation à la température de 925°C, précédés par un traitement de dissolution à 1100°C, ont été menés sur les différents échantillons d'acier inoxydable austénitique AISI 316L prélevés à partir d'une plaque laminé et recuite.

L'étude métallographique montre que la taille des grains obtenue sur des échantillons traités à 925°C pendant 50 heures est légèrement différente par rapport à celle obtenue par des traitement ne dépassant par 5 heures [35]. La microdureté moyenne mesurée révèle un léger durcissement de notre acier ; le mécanisme proposé consiste en une évolution des précipités au cours des traitements à 925°C. Jusqu'à 30 minutes de recuit, les grains d'austénite grossissent de façon importante (jusqu'à 4 fois la taille des grains de l'acier brut). Au-delà de 30 minutes, la précipitation des carbures stables (définies par la thermodynamique) prend lieu et se déroule essentiellement aux joints de grains qui est le siège énergétiquement favorable. La compétition entre l'évolution de la taille de grains et la précipitation des carbures se traduit par l'obtention d'une structure à grains réguliers (de gros grains d'une part, et d'autre part des grains plus petits), dénotant l'effet d'ancrage par les carbures. Pour des traitements de longues durées, les précipités semblent avoir tendance à s'agglomérer, voire coalescer et maintiennent aussi un ancrage des grains, laissant la taille des grains inchangée.

L'étude électrochimique a été effectuée, dans un premier temps à une concentration moins importante, soit  $10^{-8}$ M de  $\text{FeCl}_3$  qui correspond à un pH de l'ordre de 5,5 (sensiblement équivalent au pH du corps humain). Les résultats montrent une réduction significative de la vitesse de corrosion, allant jusqu'à plus de 5 fois. Cette évolution est à mettre sur le compte de l'effet de la microstructure. Les carbures (NbC, VC, TiC, WC) jouent bien leur rôle de phases stabilisantes au niveau électrochimique sans altérer les caractéristiques mécaniques de l'acier 316L. Un travail complémentaire permettra d'identification quantitative de ces carbures.

Dans un troisième temps, des milieux biotiques ont été utilisés à des fins exploratoires. Leur point commun est l'acidité qui résulte d'un métabolisme bactérien strictement respiratoire ; les milieux de culture bactérienne contiennent des monocultures de *Pseudomonas aeruginosa* et de *Streptococcus thermophilus*, auxquels est exposé l'acier 316L à l'état brut. Les essais potentiostatiques dans ces milieux ont mis en évidence une altération du comportement électrochimique de l'acier signe de la forte acidification bactérienne à l'interface matériau/milieu. Cette activité bactérienne semble davantage toucher la stabilité du film spontané de l'oxyde de chrome. Malgré la présence du biofilm, le courant global est plus élevé qu'en absence du milieu de développement de bactéries acidifiantes.

Il reste à étudier l'effet d'un traitement thermique de stabilisation sur la résistance à la biodétérioration de l'acier 316L dans les milieux naturels à fin d'étendre la conclusion de bonne résistance à la corrosion obtenue en milieu de chlorure ferrique.

L'influence des macles sur les transformations de phases lors du traitement de stabilisation à 925°C n'a pas fait l'objet de notre attention dans la présente étude. Toutefois, le suivi de l'évolution de la structure de macles pourrait être utile pour une meilleure compréhension des cinétiques des transformations structurales à haute température, au sein de l'acier AISI 316L.

---

# ANNEXE

---

# Lexique de bactériologie

---

**Abiotique**, *adj* : Milieu ou la vie n'existe pas ou dans lequel la vie est impossible.

**Aérobic**, *adj* : Qualifie un microorganisme qui ne peut vivre qu'en présence d'oxygène ou dont le développement est possible en présence d'oxygène.

**Aérobiose**, *n.f* : Mode de vie des microorganismes qui utilisent l'oxygène de l'air pour oxyder les substances dont la dégradation fournit l'énergie qui leur est nécessaire.

**Anaérobic**, *n.f* : Qualifie un microorganisme qui ne peut vivre qu'en l'absence d'oxygène ou dont le développement est possible en l'absence d'oxygène.

**Bactérie**, *n.f* : Microorganisme constitué d'un noyau dépourvu d'enveloppe, d'un seul chromosome composé d'ADN libre dans le cytoplasme, d'une membrane plasmique doublée d'une paroi rigide, et qui se reproduit par simple division.

**Bactérie sulfatoréductrice**, *n.f* : Une espèce de bactérie anaérobic capable de causer une corrosion rapide des matériaux ferreux dans des solutions neutres en absence d'oxygène dissous.

**Biocide**, *n.m* : Substance chimique à vaste spectre d'action détruisant les êtres vivants, plus particulièrement les micro-organismes..

**Biomasse**, *n.f* : Ensemble des organismes vivants, animaux ou végétaux, subsistant en équilibre dans un milieu donné. Masse de matière organique produite par un organisme ou une population donnée par unité de surface ou de volume.

**Biotique**, *adj* : Qui se rapporte à des organismes vivants et réunit les facteurs qui permettent leur vie.

**Carbone organique dissous (COD)** : l'eau du robinet renfermant moins de 3 mg/l de COD. Partie du carbone organique de l'eau qui ne peut être éliminée par un procédé de filtration spécifique.

**Catalase** *n.f* : Enzyme ferriporphyrinique catalysant la libération d'oxygène moléculaire à partir de l'eau oxygénée. C'est une enzyme appartenant au groupe des oxydoréductases décomposant l'eau oxygénée en oxygène moléculaire (gazeux). Détruire par chauffage.

**Catalyse enzymatique**, *n.f* : Accélération de la vitesse d'une réaction chimique par l'action d'enzymes, ou biocatalyseurs, qui restent inaltérées.

**Demande chimique en oxygène (DCO)** : Concentration en masse d'oxygène équivalente à la quantité d'un oxydant défini consommée par les matières dissoutes ou en suspension lorsque l'on traite un échantillon d'eau avec l'oxydant dans des conditions définies.

**Dismutation**, *n.f* : Réaction chimique à l'issue de laquelle deux atomes identiques, situés initialement au même degré d'oxydation, se retrouvent l'un à un degré d'oxydation supérieur, l'autre à un degré inférieur.

**Enzyme**, *n.f* : Macromolécule de nature protéique élaborée par la cellule vivante, caractérisée par son activité catalytique gouvernant des réactions biochimiques spécifiques au sein de l'organisme.

**Glutaraldéhyde**, *n.m* : Dialdéhyde de formule chimique :  $\text{COH}(\text{CH}_2)_3\text{COH}$ . Le dialdéhyde glutarique ou glutaraldéhyde utilisé initialement en tannerie a été introduit comme agent fixateur en histologie (Sabatani, 1963). Employé notamment en microscopie électronique, seul ou après une fixation par l'acide osmique, ou en combinaison avec le formaldéhyde.

**Glycoprotéines**, *n.f pl* : Protéines complexes, très largement répandues résultant de la fixation sur la fonction amide d'une asparagine, alcool d'une thréonine, d'une serine (ou d'une hydroxylysine pour le collagène) d'une copule glucidique. Hydrogénase

**Hétérotrophe**, *adj* : Organisme qui dépend des substances organiques pour son alimentation et sa croissance. Il s'agit d'un organisme incapable de produire ses propres molécules organiques et doit donc les puiser chez les êtres autotrophe. Métabolite

**Hydrogénase**, *n.f* : Enzyme contenu dans certaines algues et bactéries, qui favorise la production d'hydrogène lors de la photosynthèse.

**Lyse**, *n.f* : Destruction d'éléments organiques (tissus, microbes, cellules...) sous l'action d'agents physiques chimiques, enzymatiques. Exemple. : lyse bactérienne

**Métabolisme cellulaire**, *n.m* : Ensemble des processus complexes et incessants de transformation de matière et d'énergie par la cellule ou l'organisme au cours des phénomènes d'édification ou de dégradation biologiques (anabolisme et catabolisme). Ces réactions métaboliques se situent surtout à l'intérieur des cellules des tissus; il y a d'abord destruction des substances (catabolisme) et construction d'autres substances (anabolisme).

**Métabolite**, *n.m* : Produit intermédiaire formé au cours du métabolisme cellulaire.

**Oxydase**, *n.f* : Enzyme activant l'oxygène moléculaire et catalysant sa fixation sur un substrat.

**Polysaccharides**, *n.m pl* : Un groupe général de polymères de l'hydrate de carbone qui incluent cellulose, amidons, et polymères de sucres telle que glucose, galactose, mannose, etc. tout de qui est formé dans les plantes ou les produits de la plante.

Parmi les sous-groupes les phycolloïds trouvés dans algues, gencives solubles dans l'eau produits par certaines espèces d'arbres tropicaux, et les mucilages.

**Protéines**, *n.f pl* : Classe de composés de carbone-hydrogène-oxygène et azote, qui sont indispensables à la vie des cellules et se trouvent dans la plupart des aliments. Se transforment en tissus organiques.

**Protozoaires**, *n.m pl* : Organismes unicellulaires appartenant au règne animal.

**Saprophyte**, *adj* : Se dit d'un micro-organisme qui vit dans la nature sur des débris végétaux dont il assure la dégradation. En microbiologie, ce terme est opposé à parasite. Un germe saprophyte est un germe dépourvu de pouvoir pathogène.



**RÉFÉRENCES**  
**BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] CORNET. A, LAKA. F, METALLURGIE MECANIQUE : Du microscopique au macroscopique, Editions Ellipses (2006)
- [2] VEREINIGUNG. E, EISENHÜTTENLEUTE V. D, Les Aciers Inoxydables, Technique et Documentation Lavoisier (1990)
- [3] CUNAT. P. J, Techniques de L'Ingénieur, Aciers inoxydables : critères de choix et structure, M4540.pdf (2001)
- [4] COLOMBIÉ. M et col, Matériaux Industriels–Matériaux Métalliques, Collection INDUSTRIE ET TECHNOLOGIE, DUNOD (2000).
- [5] PADILHA A. F, RIOS. P. R, Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels, ISIJ International, Vol. 42 (2002), No. 4, pp. 325–337
- [6] KRIAË .A, HAMDÍ. N, SIDHOM. H, Assessment of Intergranular Corrosion of Heat Treated Austenitic Stainless Steel (AISI 316L Grade) by Electron Microscopy and Electrochemical Tests, PROTECTION OF METALS, Vol. 44 (2008), No. 5, pp. 506–513.
- [7] De NOVION. C-H, LESUEUR. D, Techniques de L'Ingénieur, L'état métallique : Propriétés atomiques, M35.pdf (2000)
- [8] BARRALIS J, MAEDER G, Précis de Métallurgie–AFNOR/NATHAN (2005)
- [9] PHYLIBERT. J, VIGNES. A, BRECHET. Y, COMBRADE. P, Métallurgie : Du Minerais Au Matériau, Edition MASSON (1998)
- [10] MOURA. V, ALINE YAE KINA , SERGIO SOUTO MAIOR TAVARES, LIMA L. D, FERNANDO B. MAINIER, Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the AISI 321 stainless steel, J Mater Science (2008) 43, pp.536–540
- [11] KLIMENKO. M, RIETH .M, MOSLANG. A, Formation And Growth of Complex Precipitates In 316L Austenitic Steel During Long-term Annealing Experiments, J Mater Science (2008) 43, pp. 2541–2549
- [12] TERADA. M, ESCRIBA. D.M, COSTA. I, MATERNA-MORRIS. E, PADILHA. A.F, Investigation on the intergranular corrosion resistance of the AISI 316L(N) stainless steel after long time creep testing at 600 °C, Materials Characterization No 59 (2008), pp. 663–668
- [13] JANOVEC. J ET AL, PHASES IN AUSTENITIC STAINLESS STEELS, MATERIALI IN TEHNOLOGIJE 37 (2003)
- [14] LEROUX. C, en collaboration avec la Commission Industries Mécaniques de l'Association Technique de Traitement Thermique, DUNOD (2004)
- [15] SCHMIDT. R, Traité des Matériaux V.7 : Comportement des matériaux en milieux biologiques, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1999).
- [16] BERANGER. G, MAZILLE. H, Corrosion et Anticorrosion : pratiques industrielles, Hermes Science Publications (2002)

- [17] BERANGER. G, MAZILLE. H, Corrosion des métaux et alliages, Hermes Science Publications (2002).
- [18] LANDOLT, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, EPFL Press (2007).
- [19] CROLET J. L, BERANGER G, Techniques de L'Ingénieur, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, M150.pdf (2000)
- [20] CROLET J. L, Techniques de L'Ingénieur, Métaux et alliages passivables, M153.pdf (2000)
- [21] LEMAÎTRE. L, PÉNÈBRE. N, FESTY. D, Biodétérioration des Matériaux, EDP Science (1998)
- [22] BENARD. J, RICHARD. C, PÉNÈBRE. N, WERY. M, Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (2004).
- [23] SEDRIKS S.E, WILEY. A, The Corrosion Monograph Series: Corrosion of Stainless Steels, Interscience Publication (1979)
- [24] BIL'CHUGOV YU. I, MAKAROVA N. L, NAZAROV A. A, On Limit of Molybdenum Content of Pitting-Corrosion-Resistant Austenitic Steels, Zashchita Metallov, Vol. 37, No. 6 (2001), pp. 659–664.
- [25] BEDDOES. J, BUCCI. K, The influence of surface condition on localized corrosion of 316L stainless steel orthopaedic implants, Journal Of Materials Science : Materials In Medicine 10 (1999), pp. 389-394
- [26] MARCHALL. R, Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer, Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 54 (1999), No. 5, pp. 649–659
- [27] HARAS. D, Biofilms et altérations des matériaux : de l'analyse du phénomène aux stratégies de prévention, Matériaux & Techniques 93, EDP Sciences (2005), pp. 27–41
- [28] LANDOULSI. J, PULVIN. S, RICHARD. C, FÉRON. D, Intérêt d'une approche enzymatique en corrosion microbienne des aciers inoxydables en eaux naturelles, Matériaux & Techniques 93, EDP Sciences (2005) , pp. 59–67
- [29] MARCONNET C, DAGBERT. C, Roy, FÉRON. D, Comportement d'aciers inoxydables en eaux naturelles, Matériaux & Techniques No.93, EDP Sciences (2005), pp. 83-90
- [30] LANDOULSI. J et al, Enzymatic Approach in Microbial-Influenced Corrosion: A Review Based on Stainless Steels in Natural Waters, Environmental Science & Technologie No.42 (2008), pp. 2233–2242
- [31] LANDOULSI. J et al, Mécanismes enzymatique en milieu faiblement chlorurés:Influence de la glucose oxydase sur le comportement électrochimique de l'acier 316L, Matériaux & Techniques No. 94, EDP Sciences (2006), pp. 477-483
- [32] EUZÉBY J.P, Abrégé de Bactériologie Générale et Médicale, <http://www.bacteriologie.net/general/Pseudomonas.html>
- [33] POKORNY. J, POKORNY. A, Techniques de L'Ingénieur, Métallographie, M30.pdf (2000)

- [34] HOCHENG. H., KAO P.S, CHEN. Y.F, Electropolishing of 316L Stainless Steel for Anticorrosion Passivation, Journal of Materials Engineering and Performance 414, Volume No. 10 Vol.4, (August 2001)
- [35] ROUIBAH. L, Mémoire de magister, Corrélation entre les comportements électrochimique et mécanique d'un acier inoxydable austénitique et sa microstructure initiale, ENSP Département Métallurgie (2009)
- [36] ROUIBAH. L, Mémoire de Fin d'Etudes, Etude électrochimique et morphologique de la piqûration de l'acier inoxydable austénitique 316L, ENSP Département Métallurgie (2006)
- [37] SASSOULAS .H, Techniques de L'Ingénieur, Traitements thermiques des aciers inoxydables Guide de choix, M1160.pdf (2000)
- [38] ALEJANDRO D.L, DURAN. A, CERE S.M, Electrochemical characterization of AISI 316L stainless steel in contact with simulated body fluid under infection conditions, J Mater Science : Mater Med (2008)19, pp.2137–2144
- [39] RAZNJEVIC. K, Tables et Diagrammes Thermodynamiques, Eyrolles (1970).

