

Département de Métallurgie

Mémoire de Fin d'Etudes

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

Etude électrochimique et morphologique de la piqûration de l'acier inoxydable austénitique 316L

Thème proposé et dirigé par :
Mr F. HELLAL

Etudié par :
Melle Lidya ROUBAH

Dédicaces

A ma Mère et à mon Père.

A mes Sœurs

Nassima, Nawel et Yasmine la Favorite.

A tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Je remercie Monsieur F.HELLAL de sa disponibilité, sa générosité professionnelle et ses précieux conseils.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, de près ou de loin, en particulier Madame HELLAL.

Je remercie également les membres du jury d'avoir accepté de juger mon travail.

Mes remerciements vont aussi à tous les enseignants du département de Métallurgie de l'ENP.

ملخص

يستعمل عادة الفولاذ المقاوم للأكسدة في البيئات العدوانية. قمنا بدراسة سلوكه في وسط جد حامض تبعا لعدد معين من التغيرات: درجة الحرارة، pH، واضطراب الوسط. تم ابراز الطبيعة التآكلية لاساط الدراسة بواسطة تجارب التغطيس (جهد الترك). غياب النقرات يبين ان التآكل الذي حدث ذا طابع متجانس. ادت تجارب الاستقطاب التي اجريت الى نقرات مستقرة، على السطح، دائرية الشكل و حجمها يصل بضع مئات الميكرومتر. هذه النقرات موزعة بطريقة متجانسة على جملة السطح.

التنقىير يشتد اذا كان تركيز ايونات المحيط و/او درجة حرارته مرتفعة و جهد النقرات منخفض. تتعدد النقرات و يصغر حجمها (بضع عشرات الميكرومتر) كلما كان المحيط مضطربا.

كلمات دليية: AISI 316L, تاكل, سلبية, نقرة, استقطاب, تغطيس, شكل حجم.

Résumé

L'acier inoxydable austénitique 316L est souvent employé dans un environnement agressif. Son comportement en milieu fortement acide a été étudié en fonction d'un certain nombre de paramètres, à savoir la température, le pH et l'agitation du milieu. La nature corrosive des milieux d'étude a été mise en évidence par des essais d'immersion (potentiel libre). L'absence de piqûres montre que la corrosion qui se produit est plutôt de caractère uniforme. Des essais de polarisation ont été effectués et ont abouti à des piqûres stables de forme relativement circulaire et de l'ordre de quelques centaines de micromètres. Ces piqûres sont réparties de manière homogène sur toute la surface.

La piqûration est accentuée quand la concentration ionique et/ou la température du milieu est élevée et le potentiel de piqûre est bas. Les piqûres sont d'autant plus nombreuses et petites (quelques dizaines de micromètres) que le milieu est agité.

Mots clés : AISI 316L, corrosion, passivation, piqûre, polarisation, immersion, morphologie.

Abstract

The 316L austenitic stainless steel is often employed in aggressive environment. His behaviour in greatly acidic environment has been studied according to a certain number of parameters, that is to say the temperature, the pH and the velocity of the middle. The corrosive nature of environments of studies has been put in an abvious position by immersion tests (free potential). The absence of pits watch that the occurs corrosion is rather of uniform character. Tests of polarization have been done and led to stable pits of relatively circular shape and the order of a few hundreds micrometers. These pits are distributed in a homogeneous maner on the whole surface.

The pitting is accentuated when the ionic concentration and/or the temperature of the environment is raised and the pitting potential is low. The pits are of as much more numerous and small (about ten of micrometers) that the environment is troubled.

Key words: AISI 316L, corrosion, passivation, pit, polarization, immersion, morphology.

SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE	3
CHAPITRE I : ACIERS INOXYDABLES	5
I.1. HISTORIQUE	5
I.4. GENERALITES SUR LES ACIERS AUSTENITIQUES	5
I.5. PROPRIETES DES ACIERS INOXYDABLES	6
I.5.1. Propriétés volumiques	6
I.5.2. Propriétés de surface	8
I.5.2.1. Théorie de la passivité	8
I.5.2.2. Formation de la couche passive	8
I.6. DOMAINES D'UTILISATION DES ACIERS INOXYDABLES	9
CHAPITRE II : CORROSIONS LOCALISEES	13
II.1. PASSIVITE DES ALLIAGES FER-CHROME	13
II.1.1. Les métaux passifs	13
II.1.2. Le film passif	14
II.1.3. La dépassivation anodique	15
II.1.3.1. Comportement transpassif des métaux	15
II.1.3.2. Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif)	16
a) Dépassivation par pénétration d'anions	16
b) Dépassivation due aux défauts du film	17
c) Dépassivation par adsorption d'anions	17
II.2. CORROSION LOCALISEE PAR PIQUES	17
II.2.1. Conditions de piqûration	18
II.2.2. Morphologies des piqûres	19
II.2.3. Mécanisme de piqûration	19
II.2.4. Facteurs influençant la valeur du potentiel de piqûre	22
II.2.4.1. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure	22
II.2.4.2. Influence des inclusions	22
II.2.4.3. Influence de la composition de l'électrolyte	24
II.2.4.4. Influence de la température	24
II.3. GERMINATION ET CROISSANCE DES PIQUES	25
II.3.1. Période métastable	25
II.3.2. Période stable	26

II.4. CONCLUSION	26
PARTIE EXPERIMENTALE	27
CHAPITRE III : MATERIAU ET METHODES	29
III.1. CARACTERISATION CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE	30
III.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS	31
III.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES	32
III.3.1. Essais d'immersion	32
III.3.2. Essais de polarisation	33
III.4. ANALYSE ELECTROCHIMIQUE	33
III.4.1. Extrapolation des droites de Tafel	33
III.4.2. Mesure de la résistance de polarisation	34
CHAPITRE IV : EXPLOITATION DES RESULTATS	37
IV.1. PRESENTATION DES RESULTATS	37
IV.1.1. Essais d'immersion	37
IV.1.2. Essais potentiodynamiques	43
IV.2. ANALYSE DES RESULTATS	49
IV.2.1. Potentiels d'abandon	50
a) Effet de la température	52
b) Effet de la concentration	54
IV.2.2. Analyse électrochimique	55
IV.2.2.1. Caractérisation électrochimique	56
IV.2.2.2. Facteurs influençant les potentiels de corrosion et de piqûration	58
IV.2.3. Analyse morphologique	59
IV.2.3.1. Densités et tailles des piqûres	59
IV.2.3.2. Facteurs influençant la morphologie des piqûres	61
a) Effet de l'agitation	61
b) Effet de la température	62
c) Effet de la concentration	63
IV.3. DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES	64
CONCLUSION	66
ANNEXE	67
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	71

INTRODUCTION

Les aciers inoxydables jouent un très grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie, métrologie, mécanique, hydraulique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine et chirurgie (implantologie). Facilité de mise en œuvre, disponibilité, coût faible, etc. autant de qualités qui font d'eux la meilleure parade au phénomène rampant de la corrosion.

C'est au chrome qu'ils doivent leurs principales propriétés. L'oxyde de ce métal forme une véritable peau protectrice. Mais comme nous le verrons plus loin, en présence de certains paramètres, cette peau ne met pas pour autant les aciers inoxydables à l'abri du « danger ». La formation des piqûres en milieu chloruré est parfois constatée et constitue leur point faible, leur première cause de détérioration. Ce phénomène, à la fois important et complexe, est responsable de nombreux échecs dans la pratique.

L'acier mis à notre disposition est l'acier inoxydable austénitique AISI 316L (NF Z3CND17-12-02), matériau sur lequel mise de plus en plus la chirurgie moderne. Nous verrons son comportement à l'état libre dans une solution dont l'acidité est proche de celle de son milieu de travail. Nous avons choisi deux concentrations en chlorure sous forme ferreuse, à savoir 0,5M et 1M. Ces valeurs sont intéressantes quand on sait que le plasma sanguin contient des ions chlore à 0,1M [1], et que l'eau de mer en est concentrée à 1M [2]. Nos essais se feront à deux températures, à savoir 25 et 50°C et dans des milieux agités et stagnants, ce choix est aussi lié aux domaines d'utilisation de notre acier. Pour revenir au domaine de l'implantologie, il faut savoir que la température du sang dans le corps humain varie entre 36 et 37,5°C et que sa vitesse d'écoulement dans les artères atteint 40 cm/s [3] (l'équivalent d'environ 100 trs/min dans la présente étude).

Cette étude, électrochimique et morphologique, a pour but de cerner la piqûration (ses causes et ses effets), pour arriver à la contrôler. Elle comprend deux parties :

- la partie bibliographique qui traite des aciers inoxydables en général et du 316L en particulier, ainsi que des processus électrochimiques de formation des piqûres.
- la partie expérimentale qui vient mettre en pratique ce que la première partie nous aura enseigné, là les techniques électrochimiques combinées avec des évaluations statistiques des résultats expérimentaux permettent de mieux comprendre les mécanismes de ces processus.

Dans notre étude nous ne considérerons pas la profondeur des piqûres mais leur forme et leur taille en surface (c'est-à-dire leur taille d'ouverture). Il faut savoir que tel un « iceberg », ce qui apparaît en surface en dit peu sur ce qui se cache en dessous.

L'étude morphologique est faite à partir des examens visuels sur des images prises à l'aide d'un microscope optique muni du logiciel « Aphelion ». Ce logiciel permet de saisir les images et d'en tirer les informations nécessaires à notre étude, à savoir la forme et la taille des piqûres. Nous ferons, pour un cas, une analyse d'image plus poussée grâce à ce logiciel. Cette option permet de remettre les résultats en perspective.

Partie Bibliographique

Chapitre I

ACIERS INOXYDABLES

Chapitre I : ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables sont des alliages ferreux contenant au minimum 10,5% de chrome [4]. Celui-ci forme un film d'oxyde protecteur auto-régénérant, qui est à l'origine de leur caractère d'« inoxydabilité » ou de résistance à la corrosion.

Bien que tous les aciers inoxydables dépendent de la présence du chrome, d'autres éléments d'alliages sont souvent ajoutés pour améliorer leurs propriétés.

I.1. HISTORIQUE

L'histoire des aciers inoxydables est intimement liée à celle du chrome et des travaux menés par le chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui, en 1797 fut le premier à isoler cet élément. Les premières observations des propriétés « inoxydables » du fer allié au chrome furent faites par Berthier qui, en 1821, montra que l'alliage fer-chrome était d'autant plus résistant à certains milieux acides que sa teneur en chrome était élevée.

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield (Angleterre) en 1913. Un mérite analogue revient aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques.

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philipp Monnartz. Les recherches ultérieures ont notamment porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard.

Si la période comprise entre 1904 et 1920 a été riche en travaux de laboratoire, il a fallu attendre presque un demi siècle pour atteindre un stade véritablement industriel [5].

I.4. GENERALITES SUR LES ACIERS AUSTENITIQUES

Ce sont des alliages fer-chrome-nickel (molybdène) de structure cristallographique de type cubique à faces centrées (CFC). Ils sont amagnétiques et présentent, après hypertrempe, à la température ambiante une structure austénitique métastable. Ils contiennent au moins 16% de chrome et 6% de nickel (la nuance de base AISI 304 est parfois désignée par 18-8).

Des éléments d'addition peuvent être ajoutés tels que le molybdène, titane ou cuivre afin de modifier ou d'améliorer leurs propriétés, les rendant adéquats à plusieurs applications critiques à des températures élevées en plus de la résistance à la corrosion. De nombreux alliages

répondant à ces utilisations ont été développés à partir de l'influence isolée ou combinée des éléments d'alliage sur les propriétés de l'acier. Voici succinctement le rôle des principaux éléments d'alliage :

Le **chrome**, élément essentiel à tous les aciers inoxydables qui favorise leurs résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et à l'oxydation à haute température. Il améliore aussi leur résistance mécanique. Cet élément est très réactif du point de vue chimique et il est en particulier très oxydable.

Le **nickel**, élément gammagène qui stabilise l'austénite à toutes les températures, favorisant ainsi leur mise en œuvre par déformation plastique. Il assure aux aciers inoxydables leur caractère amagnétique indispensable à un élément prothétique. Cet élément permet de réduire l'aptitude de l'austénite à la transformation martensitique lors d'un écrouissage, par exemple.

Le **manganèse**, bien qu'il soit gammagène tient un rôle alphagène au-delà de 7% renforçant ainsi leur résistance à la fissuration à chaud lors de solidifications rapides.

Le **carbone**, fortement gammagène favorisant la stabilisation de l'austénite lors de la déformation à froid. En présence d'un élément carburigène comme le chrome, il peut former des carbures. La cas typique est la précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$ dans les austénites 18-8 qui diminuent la résistance à la corrosion intergranulaire.

L'**azote**, élément gammagène aussi qui, en présence de faibles teneurs en carbone, augmente la limite d'élasticité sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire.

Le **silicium**, élément alphagène qui diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

Le **soufre**, à des teneurs avoisinant 0,2%, améliore considérablement l'usinabilité au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres.

Le **molybdène**, souvent ajouté à des teneurs comprises entre 2 et 5%, améliore la résistance à la corrosion dans différents milieux corrosifs sauf dans les milieux nitriques bouillants [4,5,6,7,8].

I.5. PROPRIETES DES ACIERS INOXYDABLES

Il faut faire la différence entre les propriétés volumiques qui englobent les propriétés mécaniques et celles de surface qui régissent le type d'interactions entre l'acier et l'environnement.

I.5.1. Propriétés volumiques

La grande famille des aciers inoxydables a les propriétés générales suivantes :

- grande ductilité ;

- grandes dureté et rigidité ;
- grande résistance à la corrosion ;
- grande dureté cryogénique ;
- bonne soudabilité ;
- faible réponse magnétique (sauf pour la nuance austénitique).

Ces propriétés sont montrées dans les tableaux I.1 et I.2, pour ce qui est des nuances 316 et 316L.

Tableau I.1: Principales propriétés physiques des aciers inoxydables 316 et 316L [1].

Propriétés	Valeurs
Densité	7,9
Résistivité électrique	74 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$
Conductibilité thermique	14,6 $\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Tableau I.2: Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316 et 316L [1].

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

N'oublions pas que les aciers inoxydables comportent des corps étrangers, donc des impuretés, nocives et inévitables. Ce sont des inclusions, des éléments de structure constitués par des combinaisons plus ou moins complexes entre un ou plusieurs métalloïdes. Le plus souvent, l'oxygène et le soufre, mais également l'azote, le phosphore, etc. Elles sont généralement colorées, visibles sans attaque sur une coupe micrographique, sous forme d'éléments isolés ou en association. Leurs dimensions dépassent rarement une fraction de millimètre, et leur densité de répartition est plus ou moins irrégulière.

Cependant, une propreté inclusionnaire remarquable peut être obtenue par les techniques de refusion sous vide, à des fins biomédicales [8,9].

I.5.2. Propriétés de surface

I.5.2.1. Théorie de la passivité

La passivation est un changement dans le comportement électrochimique du métal correspondant à un ennoblement, soit un comportement particulier à la corrosion. Cependant, la passivité n'est pas une propriété intrinsèque à un métal. L'oxydation favorise la passivation, mais les ions halogènes détruisent l'état passif : la réaction d'activité la plus caractéristique est celle des ions chlore sur le fer. L'état passif est caractérisé par l'existence d'une couche microscopique, peut être monoatomique, d'oxygène en surface.

D'après la théorie dite des « **configurations électroniques** », ce sont principalement les métaux de transition qui peuvent devenir passifs. L'état passif correspond donc aux sous-couches 3d incomplètes, et l'état actif aux mêmes sous-couches complètes.

Dans notre étude, il s'agit d'un alliage formé par le fer avec le chrome. Ce dernier élément est normalement passif, d'après la théorie précédente. Le chrome confère la passivité au fer en partageant suffisamment d'électrons avec lui.

Un chrome avec 5 lacunes dans la sous-couche 3d, peut passiver 5 atomes de fer : ce qui correspond à 15,7% de chrome pour 84,3% de fer. Ce résultat est appuyé par la pratique car les aciers au chrome sont inoxydables à partir de 12% [10], ou même de 10,5% [4].

I.5.2.2. Formation de la couche passive

Parmi les modèles phénoménologiques qui ont été définis pour expliquer la formation de la couche passive, le modèle dit de "**déprotonation de l'eau**" semble être le plus probable. La force motrice assurant la croissance et la stabilité de la couche passive est due à l'existence d'une différence de potentiel entre le métal et l'environnement, provoquant ainsi l'apparition d'un champ électrique élevé à l'interface. La couche se développerait à partir d'un film initial de molécules d'eau et aurait un caractère amorphe plus ou moins marqué. Des cations provenant du substrat métallique diffuseraient à travers ce film sous l'influence de la différence de potentiel, et ce d'autant plus que leur affinité pour l'oxygène est importante. La neutralité électrique serait assurée par l'éjection de protons vers l'extérieur, permettant de passer d'une structure d'eau adsorbée vers celle d'un oxyde, avec tous les intermédiaires possibles (figure I.1). Les couches internes du film seraient présentes sous forme d'oxydes ou d'hydroxydes métalliques et les couches externes sous forme d'une structure d'eau liée et/ou d'hydroxydes, conduisant ainsi à une structure d'oxyde hydraté peu organisé.

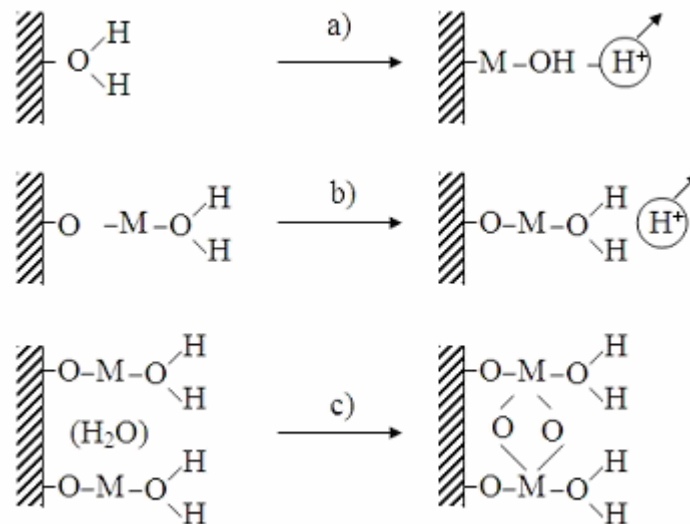


Fig. I.1 : Formation de la couche passive suivant le mécanisme de "déprotonation de l'eau".

a) dissolution d'un cation et déprotonation, b) répétition du processus et c) consolidation du film par "pontage" entre sites voisins [1].

Ce modèle entraîne donc une variation de composition au sein même de l'oxyde, de l'extérieur de la surface vers le cœur du matériau [1].

I.6. DOMAINES D'UTILISATION DES ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables sont choisis pour leur excellente résistance à la corrosion, mais aussi pour leurs caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité) dans un très large domaine de températures allant des températures cryogéniques jusqu'à celles dépassant 1000°C.

Leur grande facilité de mise en œuvre et d'assemblage ne sont pas de moindre importance, et grâce à l'emboutissage profond, en particulier, des nuances austénitiques, des formes extrêmement complexes peuvent être réalisées.

Cependant, deux importants domaines d'utilisation des aciers inoxydables se distinguent : l'alimentaire, et le médical. En effet, ces aciers n'altèrent pas les propriétés organoleptiques des aliments et sont faciles à nettoyer, à désinfecter et à stériliser. L'acier austénitique 316L est spécialement utilisé en chirurgie endovasculaire : mis à part le Nitinol (alliage composé de 50% de nickel et de 50% de titane), il constitue le principal alliage métallique offrant aux stents (dispositif métallique permanent servant à rétablir le passage du flux sanguin dans une artère) le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et structurales. La bonne maîtrise du savoir faire industriel concernant la fabrication de cet acier, rend son coût plus faible et donc son utilisation plus courante (environ 70% des stents implantés sont acier 316L) [1,5].

Bien entendu, les critères de choix d'un acier inoxydable restent tributaires des applications auxquelles il est destiné (tableau I.3).

Tableau I.3: Choix d'un acier inoxydable, en fonction des principaux critères techniques, pour les principales applications [5].

Application	Famille de nuances	Résistance à la corrosion	Caractéristiques mécaniques	Formage, emboutissage, cintrage	Soudage
Équipements pour la restauration collective, les hôpitaux, l'industrie alimentaire, l'industrie laitière, etc.	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(Mo)	***	*	*	**
Ustensiles ménagers, éviers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni	***	*	***	*
Échappement automobile	Ferritiques : Fe-Cr-(Ti/Nb)	**	**	***	*
Cuves d'appareils électroménagers	Austénitiques : Fe-Cr-Ni Ferritiques : Fe-Cr-(Ti)	**	*	***	**
Structures pour matériels de transport	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-(N) Ferritiques : Fe-Cr	**	***	**	**
Couteaux, instruments chirurgicaux, etc.	Martensitique: Fe-Cr-(Ni-Mo)	**	***		
Équipements pour les industries chimiques et papetières	Austénitiques : Fe-Cr-Ni-Mo Austénito-ferritiques : Fe-Cr-Ni-Mo	***	**	*	***
Exigences :					
*** : très élevées ; ** : élevées ; * : moyennes.					

En Algérie, l'acier inoxydable promet une large utilisation, en raison de ses propriétés de sécurité et de durabilité dans la gestion de l'eau potable. Le partenariat économique réalisé entre un promoteur national, l'entreprise MEAH (Matériels et Equipements Agricoles et

Hydrauliques) et un producteur canadien d'équipements de forages hydrauliques, K.Readell dont les jalons furent posés en 2003, prévoyait la production par l'opérateur étranger de tout un éventail d'équipement en acier inoxydable, spécialement conçus et usinés pour être introduits dans le secteur de l'hydraulique en Algérie et leur installation et distribution dans le pays par le promoteur national.

L'acier inoxydable aura prouvé sa parfaite adaptation aux caractéristiques du sous-sol de cinq wilayas échantillons, à savoir Béjaïa, Jijel, Chlef, Relizane et Ouargla. Outre leurs qualités de résistance à la corrosion, les équipements en acier inoxydable testés notamment dans des activités de forage ont répondu aux exigences les plus diverses en terme de résistance mécanique aux températures et aux pressions les plus extrêmes. Depuis le début de l'année 2006, l'acier inoxydable est distribué dans 28 wilayas.

L'introduction de l'acier inoxydable dans l'équipement des ouvrages hydrauliques est une option d'avenir pour palier réellement et définitivement les contraintes fonctionnelles et les préjudices économiques générés par l'usage traditionnel de la tôle noire. L'acier inoxydable semble être une solution économique qui fait son chemin en Algérie [11].

Chapitre II

CORROSIONS LOCALISEES

Chapitre II : CORROSIONS LOCALISEES

Les corrosions localisées correspondent à un couplage galvanique entre deux zones hétérogènes. Elles nécessitent la présence d'une petite anode et d'une grande cathode pour générer des vitesses de pénétration locales très importantes. La corrosion localisée se présente principalement sous trois formes : corrosion caverneuse, corrosion sous tension et corrosion par piqûres.

La résistance à la corrosion des aciers inoxydables est essentiellement due à la présence d'éléments d'alliages en solution solide, spécialement le chrome, le nickel et le molybdène. Ces aciers ont un domaine de passivité extrêmement large s'étendant à température ambiante depuis des pH inférieurs à 2 à 3 jusqu'aux milieux alcalins concentrés. L'acidité et la présence de chlorures sont alors les deux paramètres fondamentaux, car ils déterminent le type de corrosion éventuelle, c'est-à-dire la nature du risque de corrosion. Le pouvoir oxydant et la température restent néanmoins deux paramètres très importants car ils déterminent quant à eux la gravité du risque encouru, et la réalisation ou la non réalisation de ce risque [12,13].

II.1. PASSIVITE DES ALLIAGES FER-CHROME

II.1.1. Les métaux passifs

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde dite « film passif » lequel film sépare le métal de l'électrolyte et dont l'épaisseur atteint typiquement 2 à 3 nm. A contrario, les métaux actifs ont un contact direct avec la solution. Lors de la dissolution d'un métal passif (dissolution passive), les cations formés à l'interface métal-film passent à travers le film passif à l'interface film-électrolyte, où ils se dissolvent dans la solution sous forme hydratée.



La dissolution passive qui correspond à un certain potentiel est plus lente que la dissolution active. Elle dépend, entre autres, des propriétés du film.

Une polarisation anodique augmente la vitesse de dissolution active jusqu'au maximum du courant. Au delà, la densité de courant, tout comme la vitesse de corrosion, retombe et ne varie presque plus avec le potentiel. Au dessus d'un certain potentiel, le courant augmente à nouveau (figure II.1). La courbe de polarisation d'un métal passivant comporte donc trois domaines de potentiel :

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

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

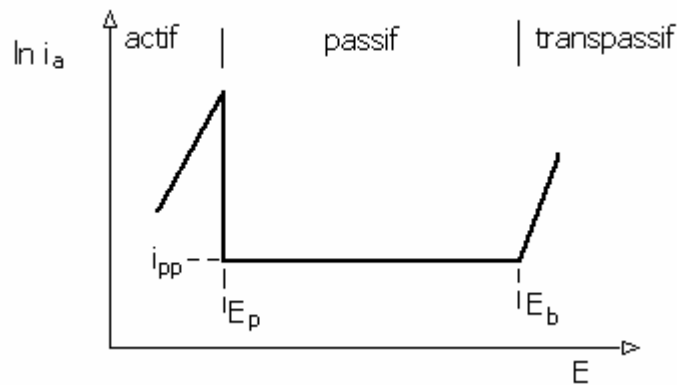


Fig. II.1 : Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant avec le potentiel [14].

Au **potentiel de passivation** E_p (figure II.1), la courbe de polarisation atteint un maximum (pic actif) où se fait le passage du métal de l'état actif à l'état passif. Dans le domaine passif, la **densité de courant passif** i_{pp} (densité de courant de passivité), caractérise la vitesse de dissolution du métal passivé. Le **potentiel de transpassivation** E_b indique la fin du palier du courant qui correspond au domaine passif. Au delà, la densité de courant partiel anodique augmente en raison de la dissolution transpassive. Cette dernière donne naissance à des piqûres et le potentiel de transpassivation est appelé **potentiel de piqûre**.

Dans la pratique on cherche à développer des alliages qui, dans un milieu donné, ont une densité de courant de passivation et une densité de courant passif faibles, un potentiel de passivation assez bas et un potentiel de transpassivation (piqûration) aussi positif que possible [14].

II.1.2. Le film passif

La diffraction aux électrons a montré que les films passifs, formés sur les alliages fer-chrome (lesquels films contiennent généralement plus de chrome que l'alliage) sont amorphes. Leur croissance ne dépend donc pas de l'orientation des grains du substrat. En conséquence, de tels films sont plus homogènes que des films cristallins. Ils devraient donc mieux protéger le métal.

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

Puisque la passivité des métaux et alliages est une donnée thermodynamique et non cinétique qui dépend de la nature du film passif, Pourbaix a proposé un diagramme simplifié tel que celui de la figure II.2. Pour la plupart des métaux, ce diagramme permet de déterminer les conditions de corrosion, passivation et immunité et ainsi d'identifier les régions active, passive, et transpassive [14,15].

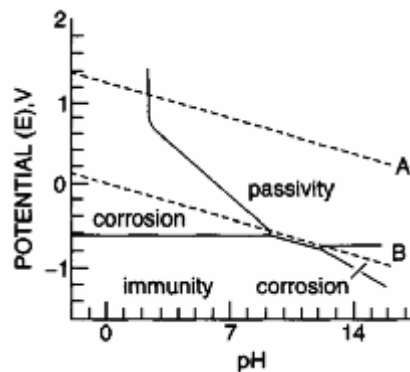


Fig. II.2: Diagramme potentiel-pH (diagramme de Pourbaix) du fer dans l'eau [15].

Ligne A : $4\text{OH}^- = \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$; ligne B : $\text{H}_2 = 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$.

II.1.3. La dépassivation anodique

II.1.3.1. Comportement transpassif des métaux

Au potentiel de transpassivation, les propriétés du film passif changent et la vitesse de dissolution augmente. Ce comportement, appelé **dépassivation anodique**, résulte d'une oxydation du film passif ou d'interactions spécifiques avec certains anions. Dans le cas du potentiel de piqûration, le métal se dissout par piqûres en présence de certains anions agressifs tels que les chlorures. Dans un tel cas, les métaux perdent leur passivité au-dessus du potentiel de piqûre. Ce phénomène local est à l'origine de la corrosion par piqûres. Il conduit à la formation de cavités dans le métal, d'un diamètre atteignant généralement quelques dizaines de micromètres et d'une profondeur liée aux conditions d'essai. En dehors des piqûres la surface reste intacte.

La dépassivation locale provoquant la piqûration n'est pas liée à une oxydation du film, mais implique des interactions spécifiques entre certains anions de l'électrolyte et le film passif. Généralement, ce dernier est d'autant moins stable que la concentration en anions agressifs est élevée.

II.1.3.2. Mécanismes de dépassivation (rupture du film passif)

Le mécanisme de dépassivation anodique induite par des anions agressifs, responsable de l'amorçage de piqûres, reste malheureusement mal cerné. Généralement, plusieurs causes peuvent être à l'origine d'une perte locale de passivité d'un métal exposé à un milieu agressif. Voici trois mécanismes théoriques représentés schématiquement dans la figure II.3 et pouvant expliquer ce comportement :

- pénétration d'anions dans le film passif,
- dépassivation due aux défauts du film,
- dissolution du film stimulée par l'adsorption d'anions.

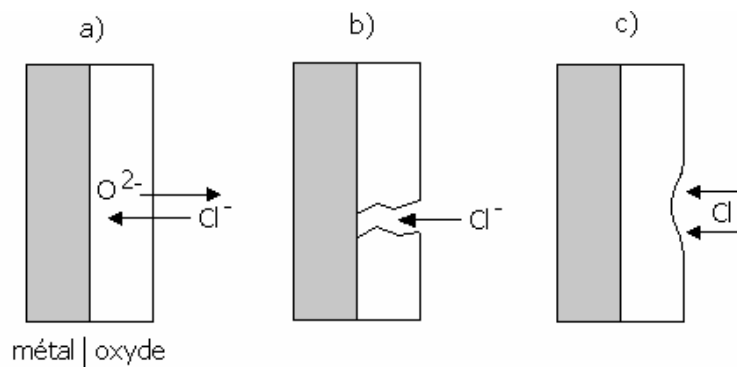


Fig. II.3 : Mécanisme de dépassivation induite par des anions. a) pénétration d'anions. b) défauts du film. c) adsorption d'anions [14].

a) Dépassivation par pénétration d'anions

Sous l'effet du champ électrique, les anions agressifs pénètrent dans le film passif en échangeant des positions du réseau cristallin avec les ions O^{2-} . D'une part, suite à cet échange, certaines propriétés du film sont modifiées : augmentation de sa conductivité et favorisation de sa dissolution, par exemple. D'autre part, les anions agressifs pénétrant plus facilement en certains lieux comme les défauts de structure (dislocations, micropores, etc.), profèrent à l'attaque son caractère local.

Cette explication est soutenue par deux arguments : premièrement, l'analyse de surface révèle la présence de chlorures dans les films formés sur des alliages fer-chrome en milieu chlorures. Et deuxièmement, suite à l'application d'un potentiel de piqûre constant, la dépassivation n'a lieu qu'après un certain temps (durée d'amorçage des piqûres) correspondant à la migration des anions agressifs dans le film de la surface extérieure vers l'interface film-métal (figure II.3a)).

b) Dépassivation due aux défauts du film

Certains auteurs attribuent la dépassivation anodique aux défauts préexistants dans le film, tels que les pores, formés lors de sa croissance. Ces défauts forment comme un couloir menant l'électrolyte directement à l'interface film-métal, ce qui entraîne une dissolution locale et rapide du métal (figure II.3b)). Ceci est justifié par le fait que les piqûres s'amorcent plus difficilement sur les métaux de grande pureté ayant un film passif qui contient très peu d'inclusions.

La vitesse de repassivation aux défauts, plutôt que le phénomène de dépassivation propre, détermine la stabilité du système. La présence d'anions agressifs supprimerait alors la reformation du film aux endroits où la surface métallique entre en contact avec l'électrolyte.

c) Dépassivation par adsorption d'anions

Cette théorie stipule que la dépassivation anodique résulte d'une dissolution accélérée du film passif suite à l'adsorption d'anions agressifs (figure II.3c)). Il y a là un phénomène dit « **autocatalytique** » : l'adsorption d'anions en un lieu accélère la dissolution et amincit donc le film, ainsi le champ électrique qui y règne augmente et accélère à son tour la dissolution. Vu la faible épaisseur du film passif, ce modèle diffère peu du premier qui considère l'échange de position entre les ions O^{2-} et Cl^- , sauf qu'ici l'échange se fait entre les ions OH^- et Cl^- [14].

II.2. CORROSION LOCALISEE PAR PIQURES

La piqûration, tel que ce nom l'indique, est une forme d'attaque corrosive localisée produisant des piqûres, qui au-delà d'une certaine taille, peuvent causer la perforation des équipements et donc être destructives.

Ce type de corrosion correspond à la constitution d'un couple galvanique qui résulte d'une stabilisation spontanée à partir d'une réaction en chaîne bouclée :

corrosion → produits de réaction → corrosivité → corrosion.

L'amorçage local de cette réaction en chaîne intervient toujours à partir de germes de dissolution ponctuels, aléatoires et totalement étrangers au processus ultérieur de stabilisation et de croissance des piqûres.

Pour l'acier inoxydable, la croissance des piqûres n'est pas maîtrisable. A une échelle microscopique locale, toute dissolution soudaine entraîne un pulse d'HCl (figure II.4b)). Si ce dernier disparaît aussitôt par dilution, la dissolution est éphémère et s'arrête. Le germe se repasse (figure II.4a)). Au contraire, si ce pulse est suffisamment fort ou dure suffisamment longtemps, il induit alors une dissolution supplémentaire de Cr^{3+} , dont l'hydrolyse renforce en

retour le pulse. En résumé, tout ce qui peut freiner la dispersion du pulse d'HCl favorise en effet l'amorçage [13,16].

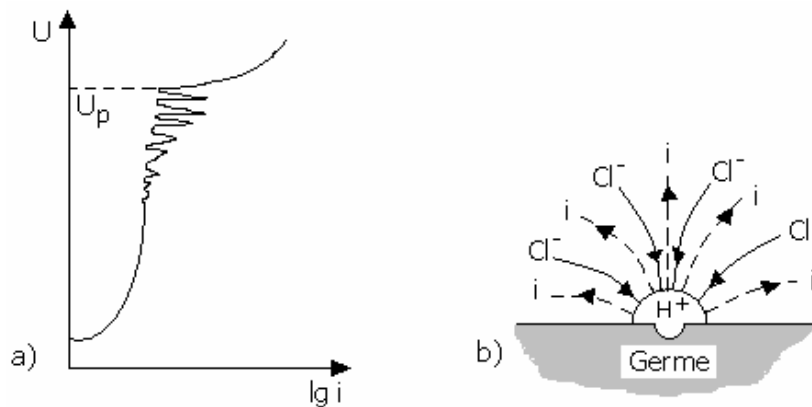


Fig. II.4 : Schéma d'un germe de piqûre [13].

- a) Manifestation des piqûres repassivées pour $U < U_p$
 b) Mécanisme d'acidification et d'enrichissement local en chlorure

II.2.1. Conditions de piqûration

La corrosion par piqûres nécessite la présence **d'anions agressifs** (Cl^- , B^- , I^-) et d'un **oxydant**. Le potentiel réversible de ce dernier doit toujours être supérieur au potentiel de corrosion, soit $E_{corr} < E_{rév, oxyd}$. Mais en milieu aéré, l'oxydant n'est autre que l'oxygène dissous dont le potentiel réversible dépend du pH de l'électrolyte ($E_{rév, O_2} = 1,23 - 0,059 \text{ pH}$).

Donc en milieu aéré, un métal est sujet à la piqûration si la condition (*) est remplie.

$$E_b < 1,23 - 0,059 \text{ pH} \dots\dots\dots (*)$$

Ce type de corrosion est un phénomène particulier aux aciers inoxydables dans un milieu neutre ou faiblement acide en présence de chlorures.

La corrosion s'installe en un point (*zone anodique*), progresse en profondeur et devient rapide à l'intérieur de la cavité. De petites piqûres apparaissent alors à la surface tandis que la partie inattaquée (encore passive) reste intacte. En général, ces piqûres ont des dimensions très réduites allant de quelques micromètres à quelques millimètres et sont recouvertes de produits de corrosion ce qui les rend difficilement décelables. Bien souvent, les trous de diamètres très variés renseignent peu sur leurs véritables dimensions. Suivant les conditions de corrosion, les piqûres peuvent prendre de quelques jours à plusieurs mois voire quelques années avant de se manifester [14,17].

II.2.2. Morphologies des piqûres

Le nombre et la forme des piqûres varient suivant les conditions expérimentales et elles peuvent atteindre quelques micromètres à quelques millimètres. Mais ce qui apparaît de l'extérieur ne représente pas systématiquement toute l'ampleur de la corrosion. Parfois seules les coupes peuvent révéler leurs véritables dimensions (figure II.5). On trouve des piqûres profondes montrant une orientation cristalline ou occluses sous la surface. Et souvent, lors des essais potentiostatiques, elles sont hémisphériques brillantes [14].

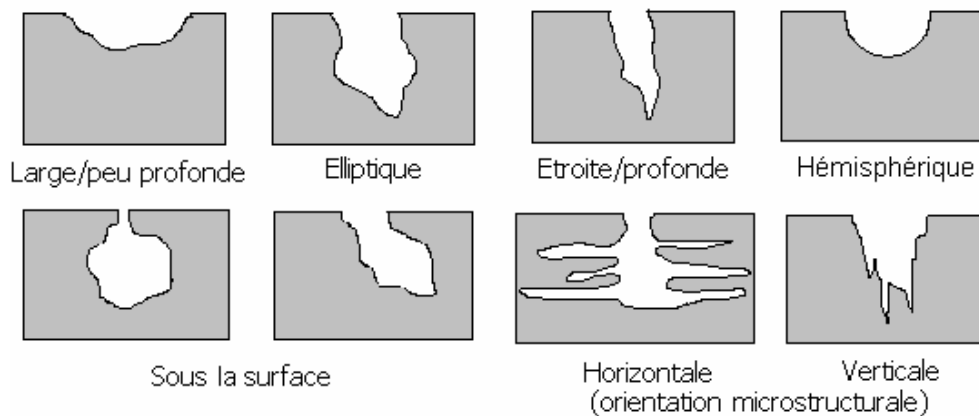


Fig. II.5 : Coupes transversales montrant les morphologies des piqûres [14,16].

II.2.3. Mécanisme de piqûration

Lors de la corrosion, il y a formation de pile de corrosion entre la surface extérieure (passive et cathodique) et l'intérieur de la piqûre (actif et anodique). Le rapport surfacique (S_a/S_c) entre l'anode et la cathode étant très petit, la corrosion devient très rapide à l'intérieur de la piqûre. Ainsi les cavités formées s'approfondissent très vite.

On distingue deux principales étapes dans la corrosion par piqûres :

- 1- l'amorce
- 2- la propagation

Toute corrosion par électrolyte nécessite la formation d'une anode. Une pile se forme à cause des différences métallurgiques entre la surface du métal et le milieu et parfois dans le métal lui-même. Une fois les piqûres implantées, elles s'approfondissent suivant le procédé **autocatalytique** schématisé dans la figure II.6.

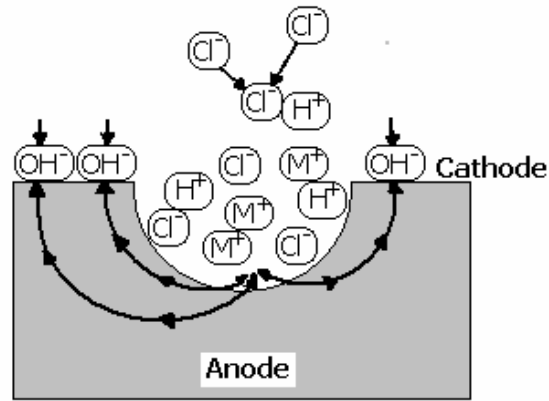


Fig. II.6 : Corrosion par piqûres, procédé autocatalytique [17].

La propagation des piqûres implique la dissolution du métal et le maintien d'un degré d'acidité élevé au fond de la piqûre par hydrolyse des ions du métal dissous. Cette large définition de la propagation est acceptée, bien que tous ses aspects n'aient pas encore été complètement compris.

Le processus de propagation de la piqûre est illustré dans la figure II.7 pour la piqûration d'un acier inoxydable dans une solution de chlorure de sodium neutre et aérée. La réaction de dissolution anodique du métal au fond de la piqûre, $M \rightarrow M^+ + e^-$, est équilibrée par la réaction cathodique à la surface adjacente, $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$. La réduction de l'oxygène se poursuit tandis qu'à l'intérieur de la piqûre, les ions positifs produits par la dissolution rapide du métal et qui sont en excès sont neutralisés par les ions chlore. La concentration élevée en M^+ à l'intérieur de la piqûre résulte de la migration des ions chlore Cl^- pour maintenir la neutralité. L'oxydation s'accélère suite à l'hydrolyse des ions chlore en hydroxyde et en un acide libre. L'intérieur de la piqûre étant concentré, la dissolution de l'oxygène n'y est pas permise.

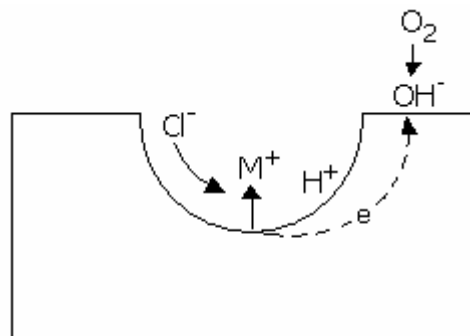
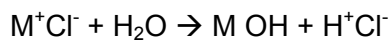


Fig. II.7 : Schéma illustratif du mécanisme de croissance d'une piqûre [16].

La corrosion par piqûres étant avant tout une corrosion aqueuse, il devient nécessaire de consulter le diagramme de Pourbaix de l'acier en question, ou du moins du fer dans l'eau de la figure II.8. Le diagramme montre que les produits de corrosion du fer sont solubles en milieux acides et alcalins, mais très peu solubles en milieu neutre.

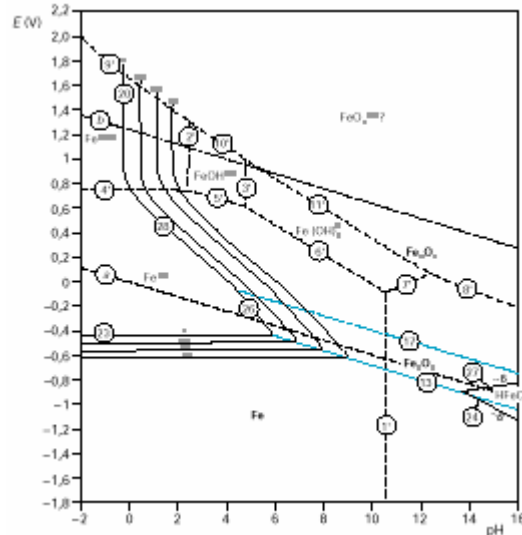
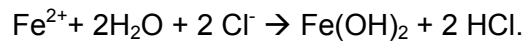


Fig. II.8 : Diagramme potentiel-pH des produits de corrosion du fer montrant les domaines respectifs de solubilité et insolubilité [13].

Lors de la dissolution du fer, les ions positifs (Fe^{2+}) produits par la corrosion attirent les ions négatifs (Cl^-) au voisinage de la piqûre.



Cette réaction diminue le pH au voisinage de la piqûre ce qui maintient la forte acidité à l'intérieur favorisant ainsi sa nature autocatalytique (figure II.9) [13,14,16].

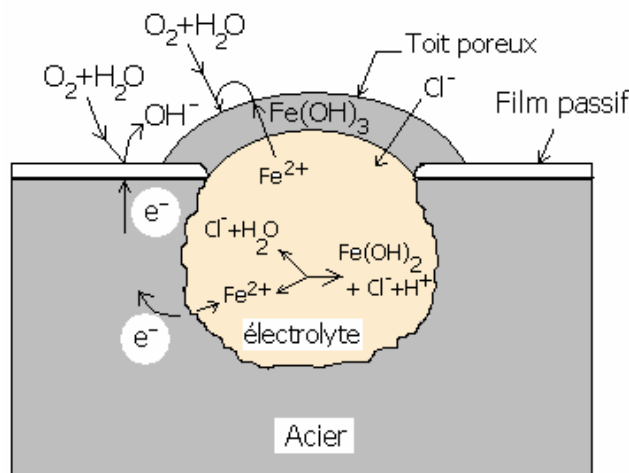


Fig. II.9 ; Représentation schématique de la piqûre de fer [17].

II.2.4. Facteurs influençant la valeur du potentiel de piqûre

Le potentiel de piqûre est une propriété du système métal-environnement dont la valeur dépend aussi bien des processus d'amorçage que de la cinétique de croissance et de repassivation. Ce potentiel permet de caractériser la résistance à la corrosion par piqûres d'un métal et dépend d'un certain nombre de facteurs:

- les éléments d'alliage et la microstructure du métal,
- la présence des inclusions,
- la composition chimique de l'électrolyte (concentration d'anions agressifs et non agressifs),
- la température.

II.2.4.1. Influence des éléments d'alliage et de la microstructure

La composition de l'alliage tout comme sa microstructure peuvent avoir une forte influence sur la résistance de l'alliage à la corrosion par piqûres. Certains éléments tels que le molybdène, l'azote et le tungstène améliorent la résistance à la corrosion des aciers inoxydables, tandis que le cuivre et le soufre la réduisent. Le potentiel de piqûration augmente considérablement avec la teneur de l'alliage en Cr (environ ≥ 20 % massique). Tandis que le Mo est effectif dès 2 à 6 % (massique), ce qui représente une faible teneur, mais seulement en présence de Cr.

Différentes explications ont été données pour justifier l'importante influence du Mo sur le comportement à la piqûration des aciers inoxydables, ce qui est bien confirmé dans la pratique en ingénierie. Il est suggéré que le Mo est adsorbé à la surface en inhibant la dissolution active du métal, et finalement, en favorisant la repassivation. D'autres modèles suggèrent que le Mo, comme les autres éléments, améliore la tendance cationique du film passif, empêchant la migration des anions agressifs, tels que les chlorures, à la surface du métal, ou réduit le flux des lacunes de cations dans le film passif.

Bien que le mécanisme exact ne soit pas encore clair, la plupart des recherches effectuées jusqu'ici suggère que les piqûres sont influencées aux stades de la croissance plutôt qu'à l'initiation. Des résultats récents employant des techniques microélectrochimiques ont confirmé que dans les aciers inoxydables austénitiques, le Mo améliore la repassivation mais n'a aucune influence sur l'initiation des piqûres.

II.2.4.2. Influence des inclusions

La corrosion localisée des métaux passifs commence presque toujours aux hétérogénéités locales qui forment des discontinuités du film passif, telles que les inclusions (les sulfures) et les

phases secondaires précipitées en plus des joints de grains, des dislocations ou des défauts mécaniques. Dans les surfaces des aciers inoxydables austénitiques, l'initiation des piqûres se produit presque exclusivement aux sites des inclusions MnS, que l'on trouve aussi bien dans les alliages commerciaux que dans ceux de très haute pureté. Ces inclusions non métalliques peuvent être anodiques, cathodiques ou neutres par rapport au métal de base (figure II.10). Les inclusions abaissent le potentiel de piqûre, comme le montre la figure II.13. MnS représentant une petite anode par rapport à l'acier, se dissout rapidement en donnant des piqûres où l'acidité se concentre (figure 11b)).

La taille, la forme et la distribution des inclusions déterminent dans une large mesure si l'initiation des piqûres est suivie soit d'une repassivation (piqûres métastables) ou de la croissance des piqûres stables (figure II.11a)) [9,14,15].

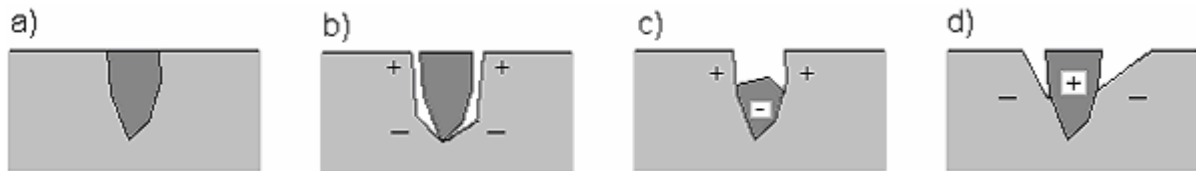


Fig. II.10 : Influence des inclusions sur l'amorçage des piqûres. a) surface non attaquée présentant une inclusion. b) pile à oxygène dans l'espace vide séparant une inclusion inerte et le métal. c) dissolution anodique de l'inclusion. d) formation d'une pile entre une inclusion cathodique et le métal [14].

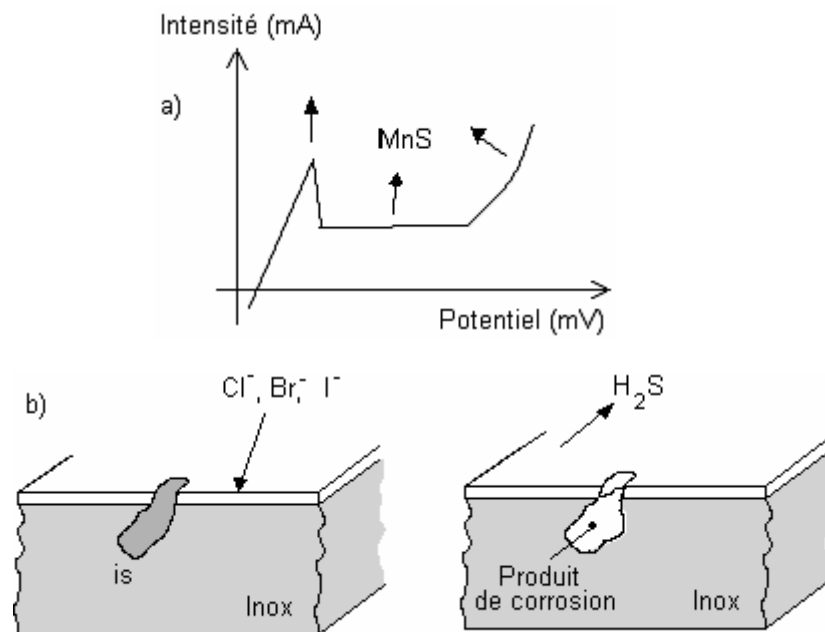


Fig. II.11 : a) Influence locale (flèches) des inclusions (MnS) sur la courbes intensité-potential en électrolyte acide. Courbe valable pour un métal passivable (ici acier). b) Corrosion par piqûres amorcées par une inclusion de sulfure (is). Acidification de la microcaverne [9].

II.2.4.3. Influence de la composition de l'électrolyte

Bien qu'une concentration élevée en anions agressifs diminue le potentiel de piqûre, en présence d'anions non agressifs (OH^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) celui-ci dépend de la composition globale (anions agressifs et non agressifs) de la solution. La figure II.12 montre que plus la concentration en Cl^- dans la solution augmente, plus les piqûres sont fréquentes [15].

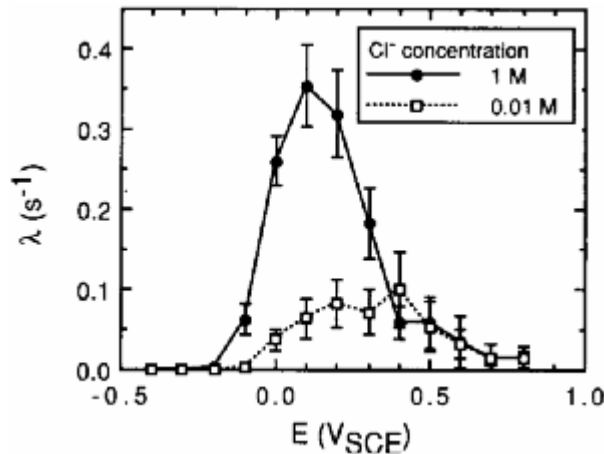


Fig. II.12 : Fréquence des piqûres métastables de l'acier inoxydable 304 dans une solution neutre contenant du NaCl aux concentrations indiquées [18].

II.2.4.4. Influence de la température

Souvent, l'élévation de la température augmente la tendance à la piqûration des métaux et alliages. Aux basses températures, des potentiels de piqûre élevés sont observés. Dans le cas des aciers inoxydables, une importante baisse des potentiels de piqûre, dans un intervalle de températures compris entre 0° et 70°C, d'environ 0,5 V peut être observée, comme indiqué dans la figure II.13.

Cette importante dépendance de la température a conduit à employer des techniques expérimentales qui permettent de classer les aciers inoxydables selon leur susceptibilité de se piqûrer. Il existe une température de piqûration critique (TPC) en-dessous de laquelle un acier immergé dans une solution chlorurée agressive, souvent de FeCl_3 , ne serait pas sujet aux piqûres quels que soient le potentiel et le temps d'immersion. En outre, la TPC utilisée pour caractériser la résistance des alliages à la piqûration est souvent reliée à la composition de l'acier inoxydable, spécialement aux chrome, molybdène et azote [15].

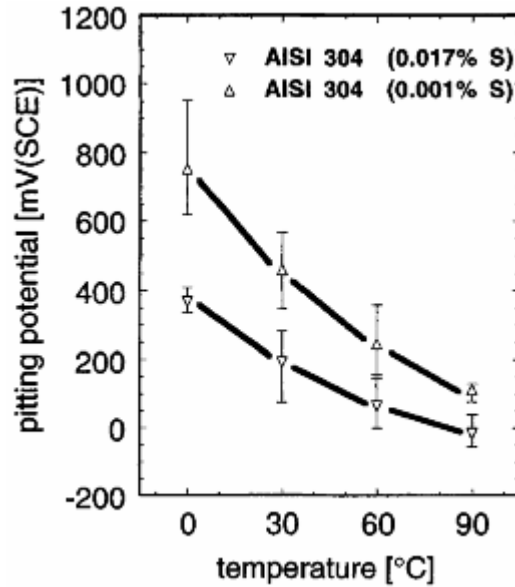


Fig. II.13 : Effet de la température sur le potentiel de piqûre E_p de l'acier inoxydable austénitique 304 dans 0,1M NaCl avec différentes teneurs en soufre [15].

II.3. GERMINATION ET CROISSANCE DES PIQÛRES

La période de germination est courte et très rapide. De nombreuses études ont démontré que la croissance des piqûres de corrosion sur un acier inoxydable exposé à une solution de chlorure se produit selon deux étapes consécutives : une croissance **métastable** dans la première période, suivie d'une croissance **stable**. A la première période se forment de petites piqûres qui croissent à une vitesse correspondant à une chute de courant ; après la transition à l'état stable le courant diminue moins rapidement.

II.3.1. Période métastable

La croissance métastable peut se terminer à tout moment, auquel cas la surface de la piqûre est repassivée et le courant chute brusquement. Une fois la transition à la stabilité terminée, la croissance de la piqûre est imprécise.

Beaucoup de piqûres qui croissent de manière métastable n'atteignent pas la stabilité, mais les chances d'atteindre cette stabilité sont augmentées tant que le potentiel est élevé. Ce phénomène est dû au fait que les piqûres des aciers inoxydables croissent sous contrôle de la diffusion.

Au début de la phase métastable, la barrière de diffusion est fournie par un toit poreux au dessus de l'ouverture de la piqûre. Ce toit est essentiel à la survie de la piqûre métastable. De petites ruptures dans ce toit survenant durant la croissance améliorent la diffusion et la

croissance des piqûres ; elles apparaissent comme de petits sauts dans le courant transitoire ascendant.

Les piqûres métastables meurent lors que le toit poreux s'effondre avant que la période stable ne soit atteinte; de tels cas sont causés par une dilution de l'électrolyte et une repassivation.

II.3.2. Période stable

Dans l'état stable, la barrière de diffusion est déterminée par la profondeur de la piqûre elle-même, et cette condition permet à l'électrolyte à l'intérieur de la piqûre de maintenir la concentration du sel du métal saturé nécessaire à la dissolution du métal.

Les piqûres métastables formées aux potentiels élevés ont une plus grande chance d'atteindre la stabilité : ce phénomène augmente le potentiel de piqûration. Ces piqûres naissent à partir de sites définis à la surface du métal.

Ces concepts ne définissent pas le stade de germination, si celui-ci existe. Bien que les piqûres croissent sous contrôle de diffusion, le gradient de diffusion prend du temps à s'établir, et une réaction d'amorce est nécessaire. Des études ont montré l'existence de courants alternatifs transitoires durant la polarisation des aciers inoxydables dans une solution chlorurée : ceux-ci ont la forme d'une brusque augmentation de courant. Ces transitions presque invariablement précèdent la croissance de la piqûre métastable, et sont donc attribuées aux phénomène de germination [19,20].

II.4. CONCLUSION

L'initiation de la piqûre se produit préférentiellement à l'interface inclusion-métal sous l'influence d'ions agressifs tels les chlorures Cl^- . Cette piqûre peut se développer en présence d'une concentration suffisante en agent oxydant (O_2 dissous) ou se repassiver.

La croissance des piqûres dépend dans une large mesure d'un certain nombre de paramètres : la température, la concentration en anions agressifs et les inclusions diminuent le potentiel de piqûre, et par conséquent la résistance à la corrosion de l'acier.

La protection contre ce type de corrosion consisterait à agir soit sur la composition de l'acier sachant que les éléments d'addition chrome et molybdène ont une influence très favorable sur la résistance à la piqûration en entraînant une élévation du potentiel de piqûres, soit sur la couche passive en renforçant sa résistance par passivation à l'acide nitrique. Cette seconde solution paraît plus réalisable car elle intervient après l'élaboration de l'acier. Mais, en dépit de tout, l'acier inoxydable reste le matériau qui répond le mieux aux attentes de l'industrie et de l'économie-mondiales.

Partie Expérimentale

Chapitre III

MATERIAU ET METHODES

Chapitre III : MATERIAU ET METHODES

Il s'agit d'étudier le comportement de l'acier inoxydable 316L, en milieu neutre aéré contenant des chlorures. Les essais sont effectués à l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP- El Harrach, Alger). Ils sont faits dans différentes conditions, à savoir à deux concentrations 0,5M et 1M FeCl_2 à deux températures 25 et 50°C et en milieu agité ou stagnant. Au final, les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés à l'air tiède puis observés à l'aide d'un microscope optique relié à un ordinateur muni du logiciel Aphelion qui permet de saisir les images vues au microscope en temps réel.

Le but est de se rapprocher le plus des conditions d'emploi de l'acier en question à l'aide du dispositif expérimental de la figure III.1. Suite à ces essais, seront déterminés pour chaque cas :

- le potentiel de corrosion,
- la vitesse de corrosion,
- le potentiel de piqûre,
- la forme et la taille des piqûres.



Fig. III.1 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques et par immersion.

III.1. CARACTERISATION CHIMIQUE ET MICROSTRUCTURALE

Le matériau étudié a une structure et une composition chimique connues. C'est l'acier inoxydable austénitique AISI 316L (Z3 CND 17-12-02 selon la norme AFNOR) sous forme de tôle de 1 mm d'épaisseur. Sa composition chimique déterminée à l'ESTA (Ecole Supérieure des Techniciens en Aviation) de Dar El Beida (Alger) est montrée dans le tableau III.1 [21].

Tableau III.1 : Teneur en éléments d'alliage du 316L en pourcentage massique.

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

La microstructure de l'acier de la figure III.2 a été observée, au microscope électronique à balayage (MEB) en électrons rétrodiffusés, au Laboratoire d'Etude de Texture et Applications aux Matériaux (LETAM – Metz, France). Les grains équiaxes ont une taille moyenne de 8,14 μ m (mesurée par le logiciel « Digital Micrograph »). L'image démontre la présence de macles, en grand nombre, caractéristiques des structures CFC.

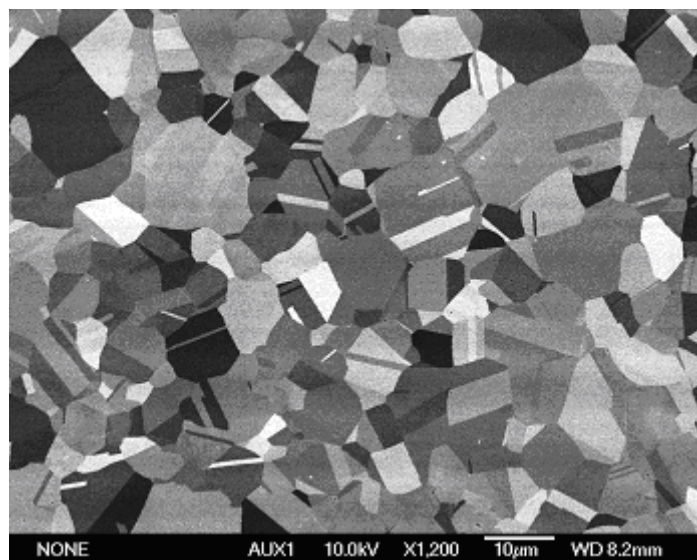


Fig. III.2 : Image de la microstructure du 316L, prise au MEB [21].

La figure III.3 montre la microstructure de cet acier observée au microscope optique. La préparation métallographique de la surface s'est effectuée comme suit : polissage au papiers émeri (P180, P400, P600 et P1000) et polissage de finition à l'alumine de 1 μ m puis attaque

chimique dans une solution de HNO_3 (30ml), HCl (40ml) et eau distillée (40ml) pendant 3 min environ.

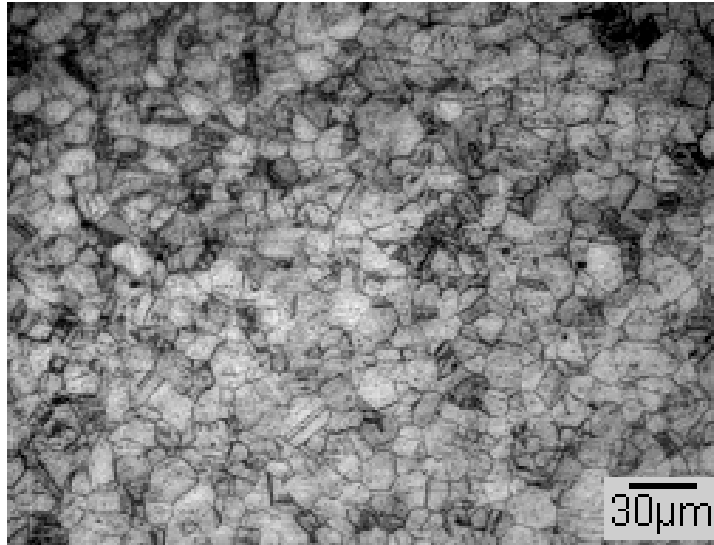


Fig. III.3 : Image de la microstructure du 316L, prise au microscope optique.

La composition chimique et la microstructure de l'acier démontrent bien que notre acier est l'inoxydable austénitique désigné au départ.

III.2. PREPARATION DES ECHANTILLONS

Les échantillons sont découpés à partir de plaques minces de 1 cm de largeur et 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une tronçonneuse (guillotine). Les échantillons sont sous forme de parallélépipèdes de dimension 1,1 x 1 cm² environ, enrobés dans une résine à froid et amenés à un poli miroir par polissages successifs aux papiers abrasifs P180, P400, P600, P1000 imprégnés de poudre de carbure de silicium (SiC). Cette opération est effectuée sur une polisseuse mécanique tournant à une vitesse d'environ 150 trs/min. Pour chaque, papier l'abrasion dure environ 1 à 2 min.

L'abrasion est terminée par un polissage de finition réalisé sur un tissu en feutre imprégné de poudre d'alumine (Al_2O_3) de 1 et 0,3 μm en suspension dans de l'eau distillée pendant environ 2 à 3 min. En fin de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis nettoyés à l'acétone et séchés.

Ce traitement complet conduit à une diminution de la rugosité de la surface et engendre son enrichissement en oxydes de fer et de chrome. Cependant, l'action mécanique de frottement par les abrasifs provoque non seulement des phénomènes d'oxydation superficielle, mais aussi des perturbations de la structure cristalline. Il en résulte un état de surface hétérogène, physiquement et chimiquement mal défini, dont les propriétés sont différentes de

celles de la masse du métal. En bref, les traitements de polissage mécanique par abrasion produisent des surfaces extrêmement lisses, mais écrouies.

Pour les essais par immersion, en vue de déterminer la nature du milieu corrosif, les échantillons de dimension $1 \times 2 \text{ cm}^2$ environ, sont simplement nettoyés à l'acétone et séchés à l'air tiède.

III.3. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Deux types d'essais sont utiles à notre étude :

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

III.3.1. Essais d'immersion

Cette première série de tests, réalisée d'après le dispositif schématisé dans la figure III.4, a pour but de déterminer les pertes de poids des échantillons grâce à une balance électronique (de précision 0,1 mg) ainsi que l'évolution en fonction du temps du potentiel du système acier/électrolyte dans les différentes conditions citées ci-dessus.

Afin de déterminer la nature du milieu corrosif, chaque échantillon est directement immergé dans la solution maintenue à température constante et dont l'agitation est assurée par un barreau magnétique de forme cylindrique. Le spécimen est relié à l'électrode de référence, dans notre cas, à l'Electrode au Calomel Saturé ($E_{ECS}=241\text{mV/ENH}$ [14]), à travers un millivoltmètre/pH-mètre du type TACUSSEL-PHN 81, lui-même relié à un enregistreur sur papier qui relève les valeurs du potentiel de dissolution en fonction du temps. La vitesse de défilement du papier est de 0,2mm/s.

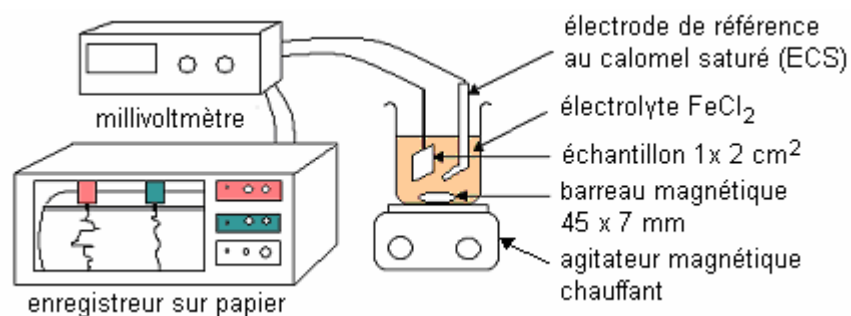


Fig. III.4 : Schéma illustratif du dispositif expérimental utilisé pour les essais d'immersion.

III.3.2. Essais de polarisation

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

La figure III.5 montre le dispositif utilisé pour ces essais. L'échantillon en acier constitue **l'électrode de travail**. Celle-ci est connectée à travers le potentiostat, de type EGG-Princeton 263, à l'**électrode de référence**. Ces deux électrodes sont plongées dans une cellule contenant l'électrolyte. La troisième électrode connectée aux deux autres est la **contre électrode** ou **électrode auxiliaire**. Celle-ci faite en graphite sert à mesurer le courant débité par l'électrode de travail. Le potentiostat est relié à un enregistreur sur papier qui permet d'enregistrer ce courant et/ou le potentiel appliqué l'électrode de travail en fonction du temps. Les valeurs du potentiel imposé par le potentiostat (en mode balayage « run ») varient entre -1000 et $+1000$ mV à raison de $0,5$ mV/s.

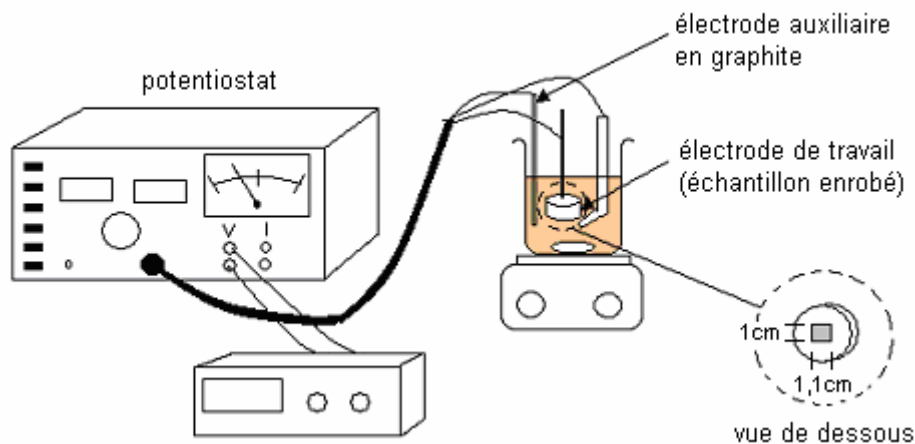


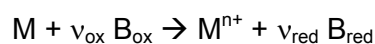
Fig. III.5 : Schéma illustratif du dispositif expérimental utilisé pour les essais potentiodynamiques.

III.4. ANALYSE ELECTROCHIMIQUE

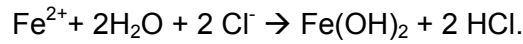
Pour déterminer le potentiel de corrosion (E_{cor}) et la densité de courant de corrosion (i_{cor}) et ainsi la vitesse de corrosion (v_{cor}), la représentation logarithmique de la densité de courant devient nécessaire. Cette représentation permet de mettre en évidence la relation entre le logarithme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

III.4.1. Extrapolation des droites de Tafel

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



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



La vitesse de corrosion peut être déterminée par l'équation de Butler-Volmer [14]:

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

β_a et β_c sont les coefficients de Tafel.

Si la polarisation E dépasse, en valeur absolue, 50 à 100 mV, un des deux termes logarithmiques devient négligeable et le courant mesuré correspond au courant partiel anodique ou cathodique. L'extrapolation de la droite de Tafel vers le potentiel de corrosion fournit la valeur de i_{cor} (figure III.6).

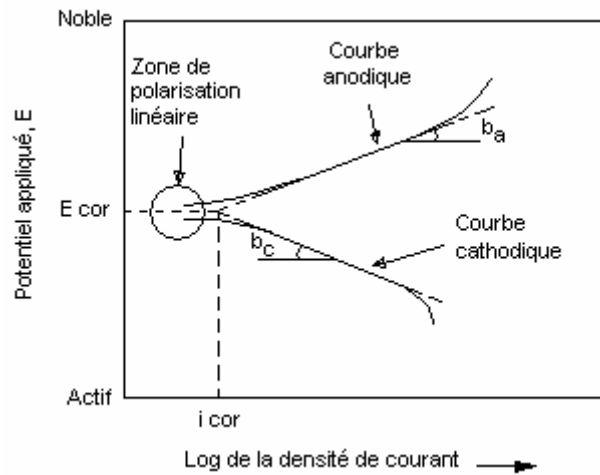


Fig. III.6 : Mesure de i_{cor} par la méthode d'extrapolation de Tafel [16].

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

$$v_{\text{cor}} = \frac{i_{\text{cor}}}{nF}.$$

III.4.2. Mesure de la résistance de polarisation

c'est une autre technique de détermination de la vitesse de corrosion. Une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation R_p d'une électrode. Sur la figure III.7, R_p représente la

penste : $R_p = \left. \frac{dE}{di} \right|_E, (\Omega \text{ m}^2)$

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

Et aussi ; $R_{p\text{ cor}} = \frac{1}{i_{\text{cor}}} \frac{\beta_{a,M} \beta_{c,B}}{\beta_{a,M} + \beta_{c,B}}$ [14].....(E1)

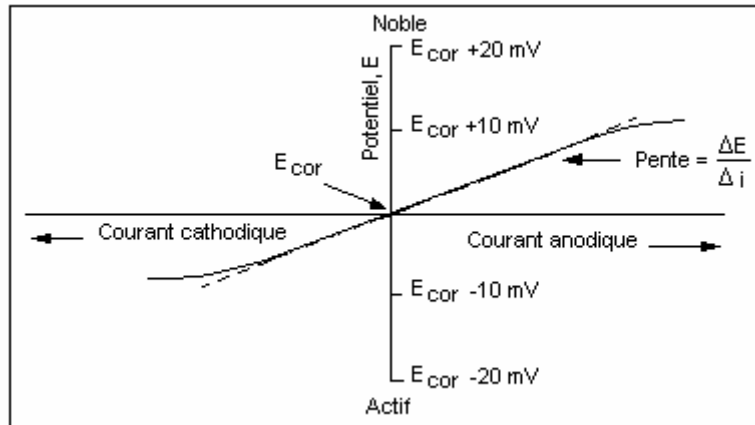


Fig. III.7 : Mesure de la vitesse de corrosion par la résistance de polarisation [16].

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

Chapitre IV

EXPLOITATION DES RESULTATS

Chapitre IV : EXPLOITATION DES RESULTATS

IV.1. PRESENTATION DES RESULTATS

IV.1.1. Essais d'immersion

La figure IV.1 montre l'état de surface d'une éprouvette avant essai, vu au microscope à deux grossissements. Ces deux images permettront, par la suite, l'évaluation de la détérioration de l'état de surface.

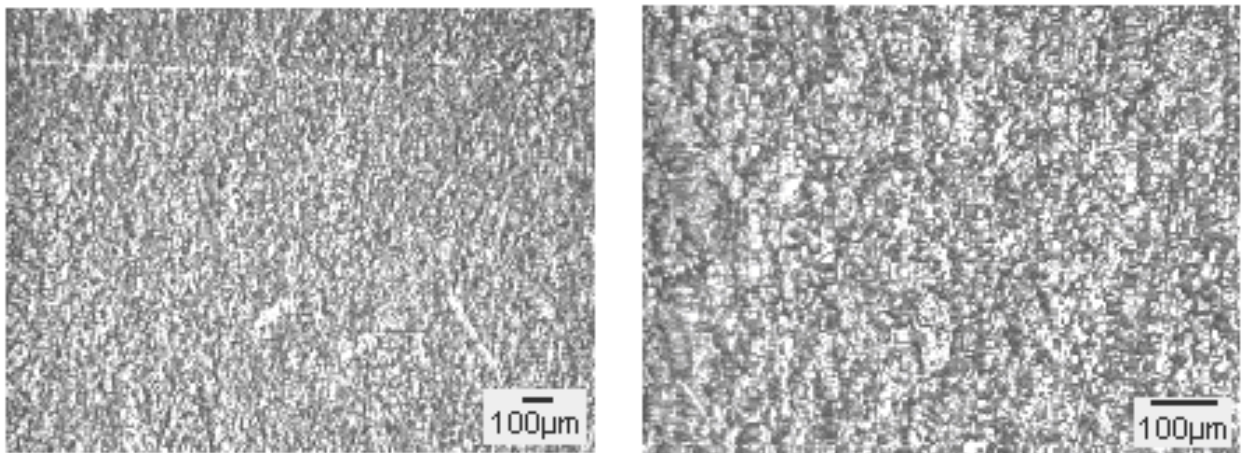


Fig.IV.1 : Etat de surface initial d'un échantillon, vu au microscope, à deux grossissements.

Les essais sans agitation ne donnant pas de résultats exploitables, nous avons choisi de passer directement aux essais dans des milieux agités à 250 trs/min. Les figures IV.2 à IV.6 montrent les courbes des évolutions des potentiels d'abandon de l'acier dans différents milieux ainsi que les états de surfaces finaux des échantillons correspondants

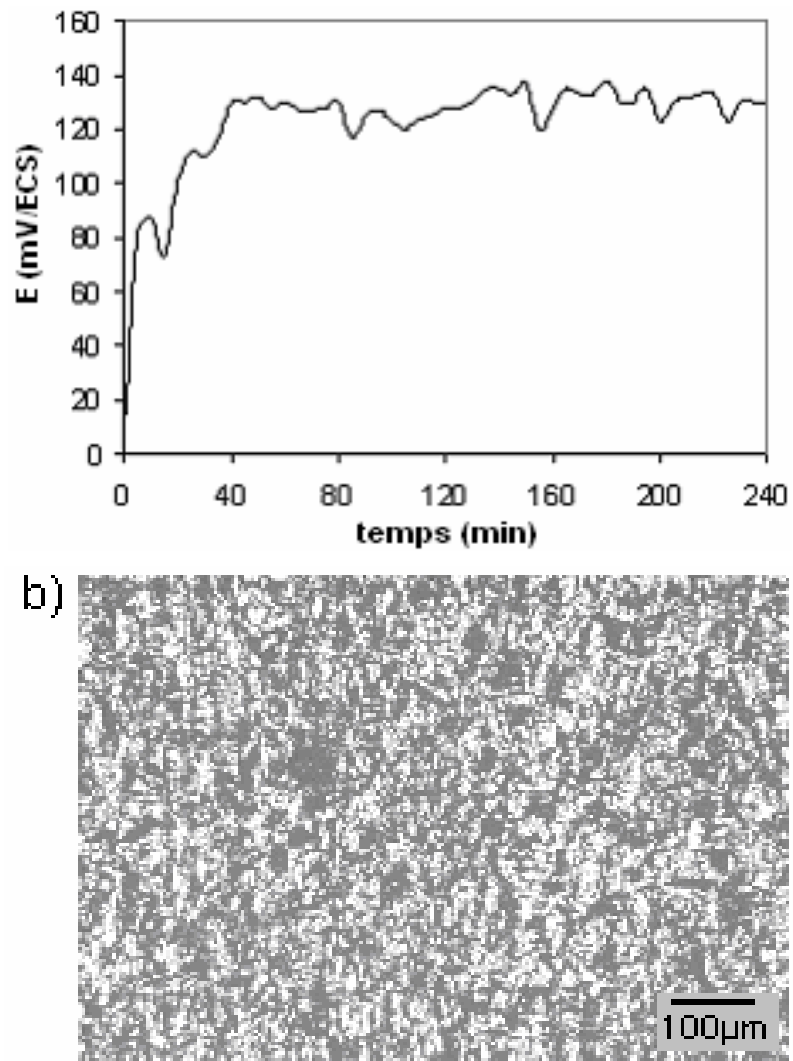


Fig. IV.2 : Mise en évidence de la nature corrosive de la solution 1M FeCl_2 à 50°C après 4h d'immersion.

a) courbe d'abandon. b) micrographie.

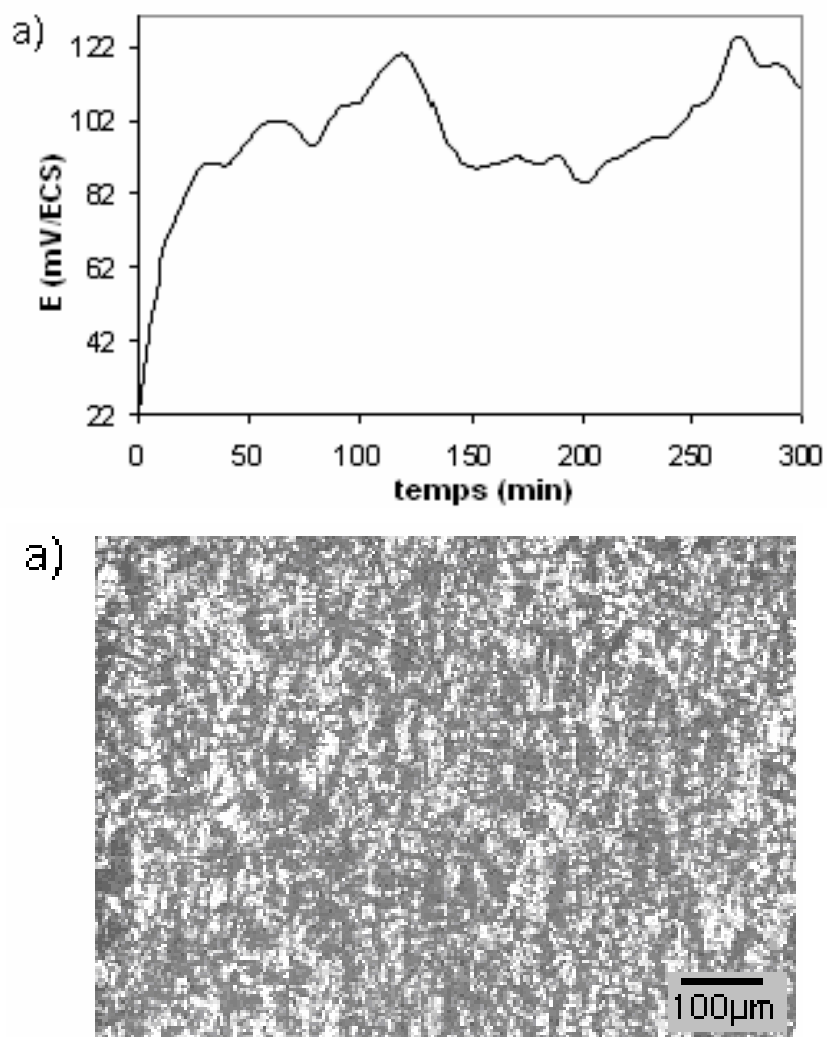


Fig. IV.3 : Mise en évidence de la nature corrosive de la solution 0,5 M FeCl_2 à 50°C après 5h d'immersion. a) courbe d'abandon. b) micrographie.

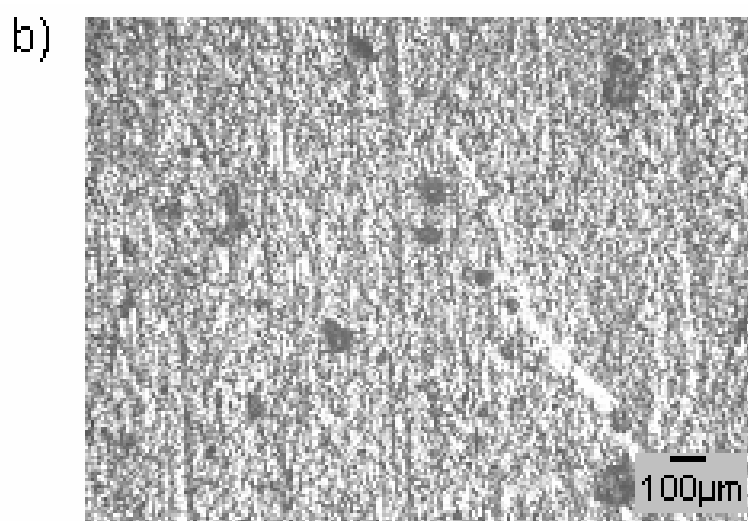
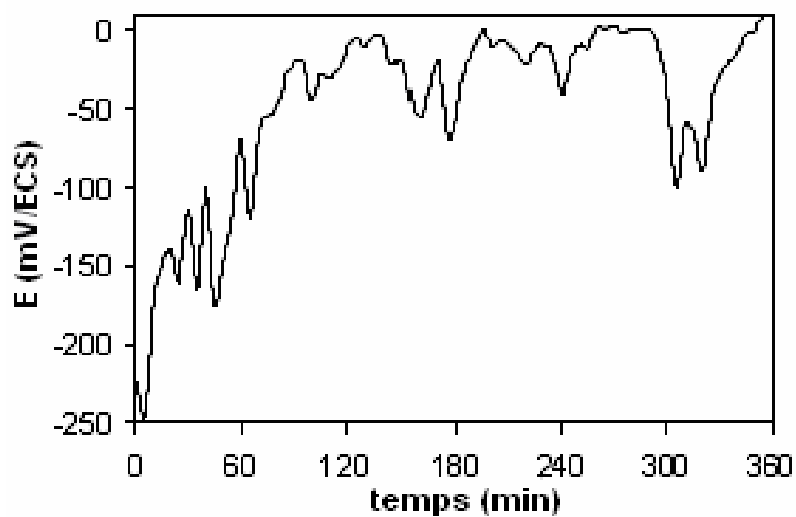


Fig. IV.4 : Mise en évidence de la nature corrosive de la solution 0,5 M FeCl₂ à 25°C après 6h d'immersion. a) courbe d'abandon. b) micrographie.

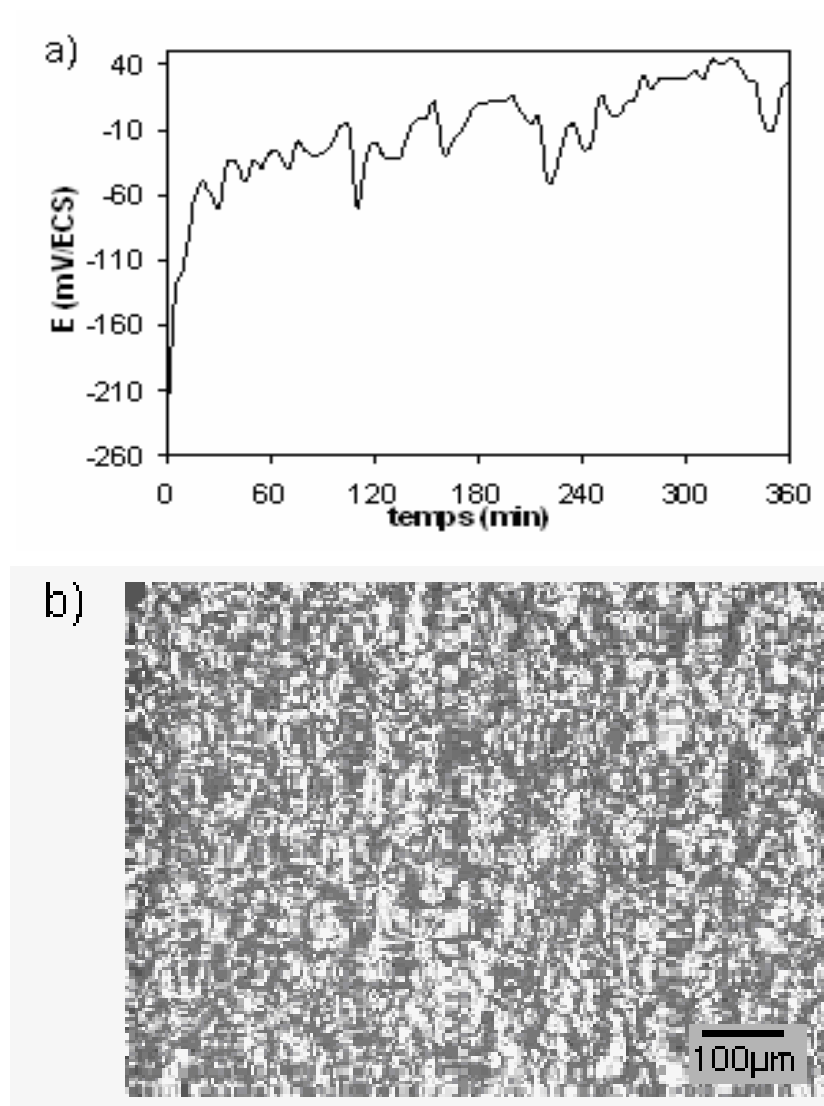


Fig. IV.5 : Mise en évidence de la nature corrosive de la solution 1M FeCl_2 à 25°C après 6h d'immersion.

a) courbe d'abandon. b) micrographie.

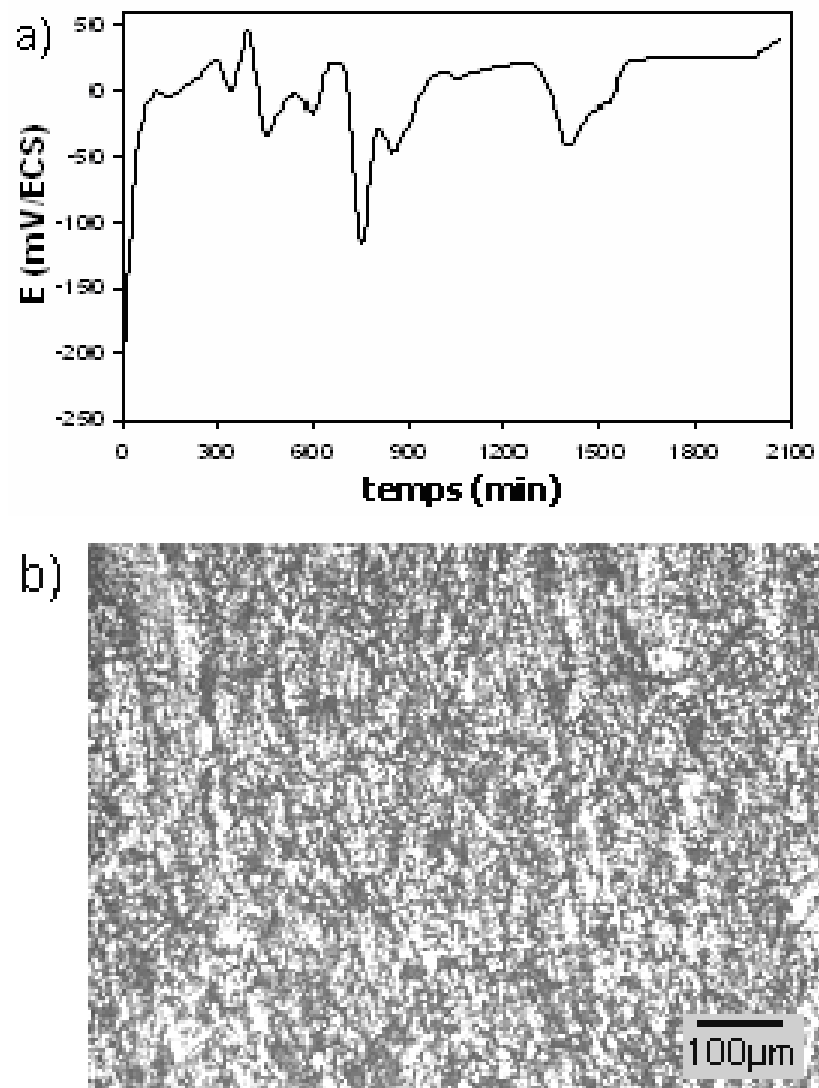


Fig. IV.6 : Mise en évidence de la nature corrosive de la solution 0,5 M FeCl_2 à 25°C après 48h d'immersion. a) courbe d'abandon. b) micrographie.

Les examens visuels des échantillons révèlent qu'il n'y a presque pas de changement de l'état de surface et ceci quelque soient les conditions d'essais. Ces essais ne semblent pas donner de bons résultats quant au nombre, à la forme et à la taille des piqûres, mais en disent long sur la nature des divers milieux corrosifs. Il en ressort que la dissolution est plus rapide à haute température et pour les fortes concentrations en chlorures. Le potentiel libre augmente nettement sans se stabiliser, avec la température et la concentration en anions agressifs.

IV.1.2. Essais potentiodynamiques

Les résultats obtenus suite aux essais électrochimiques en mode potentiodynamique sont mis sous forme de courbes densité de courant-potentiel (figures IV.7 à IV.12).

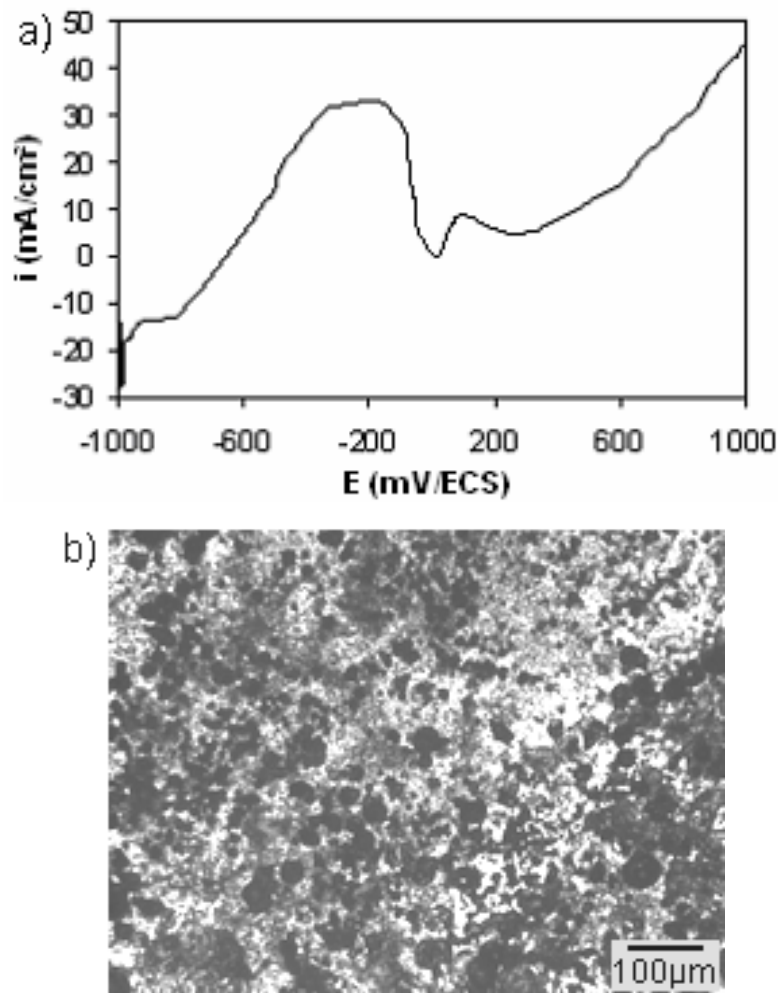


Fig. IV.7 : a) Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 0,5M FeCl₂ stagnant et à 25°C.
b) Micrographie.

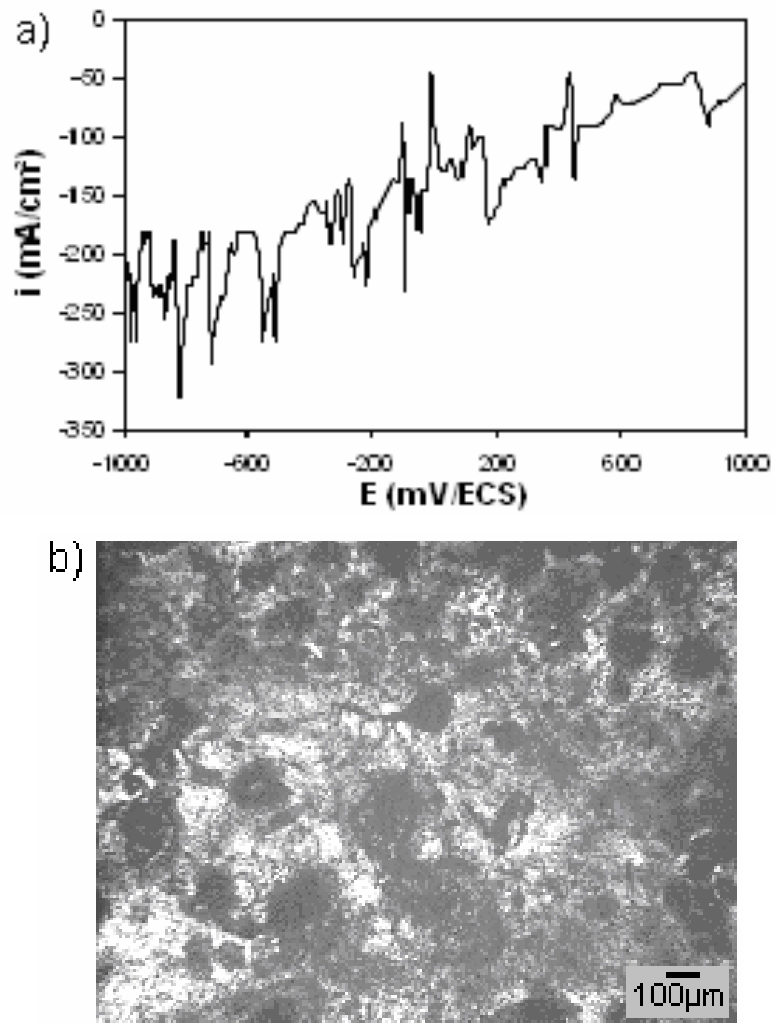


Fig. IV.8 : a) Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 1M FeCl_2 stagnant et à 25°C.

b) Micrographie.

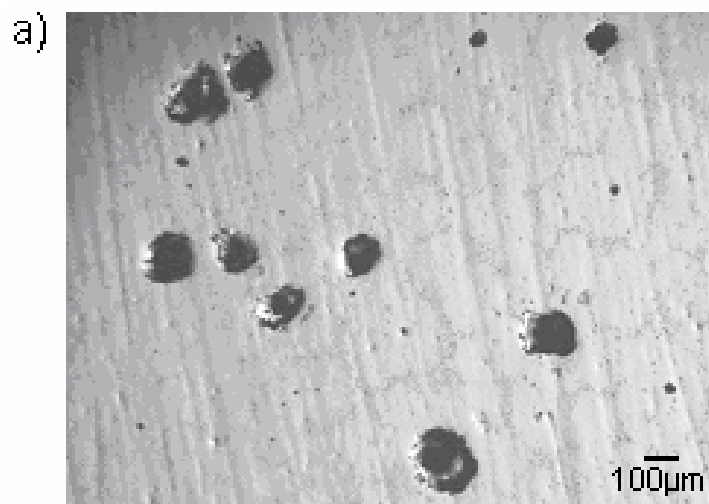
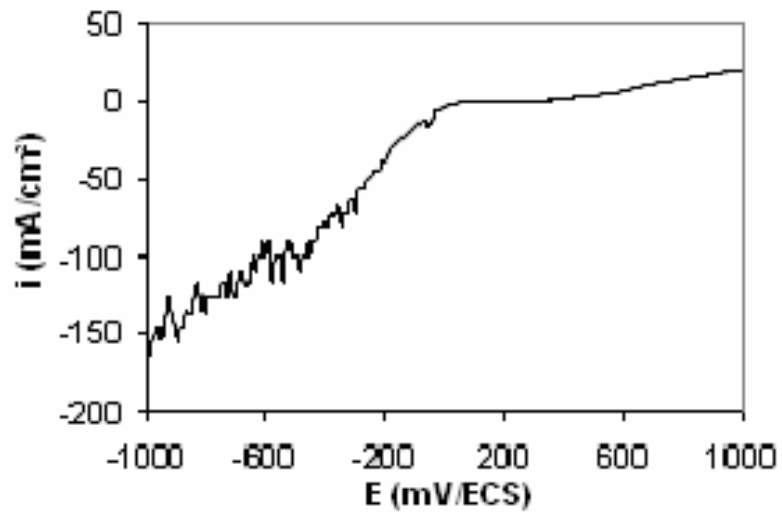


Fig. IV.9 : a) Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 0,5M FeCl₂ agité et à 25°C.

b) Micrographie.

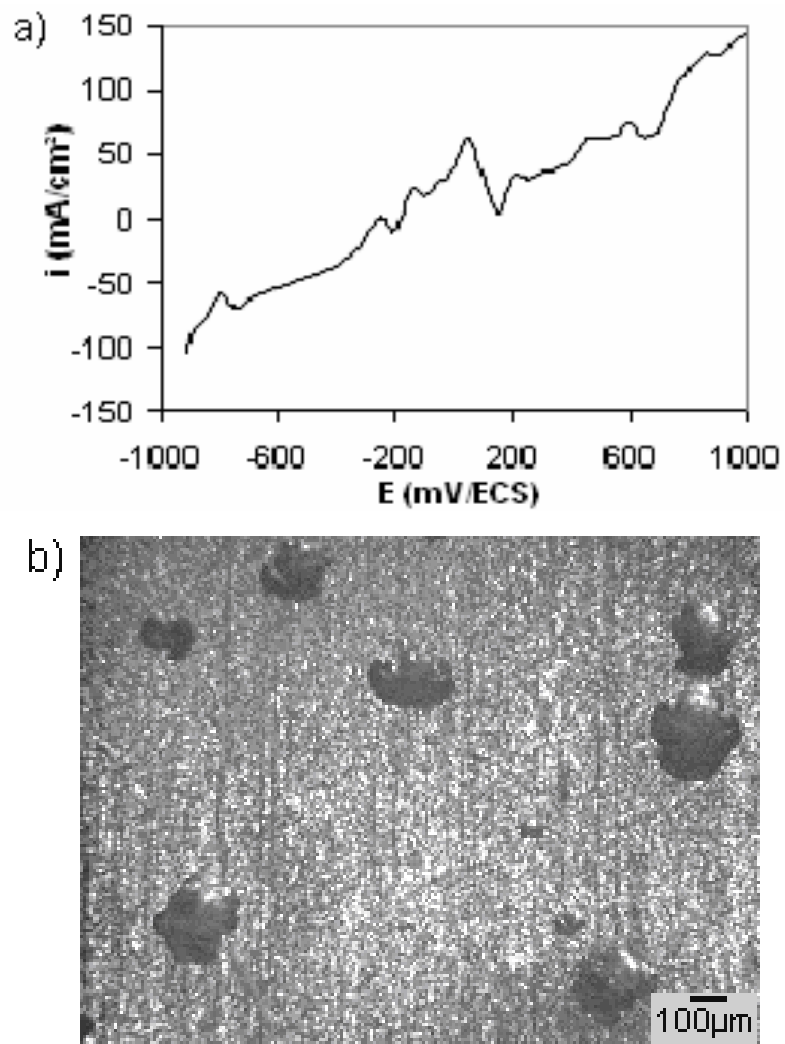


Fig. IV.10 : a) Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 1M FeCl_2 agité et à 25°C.

b) Micrographie.

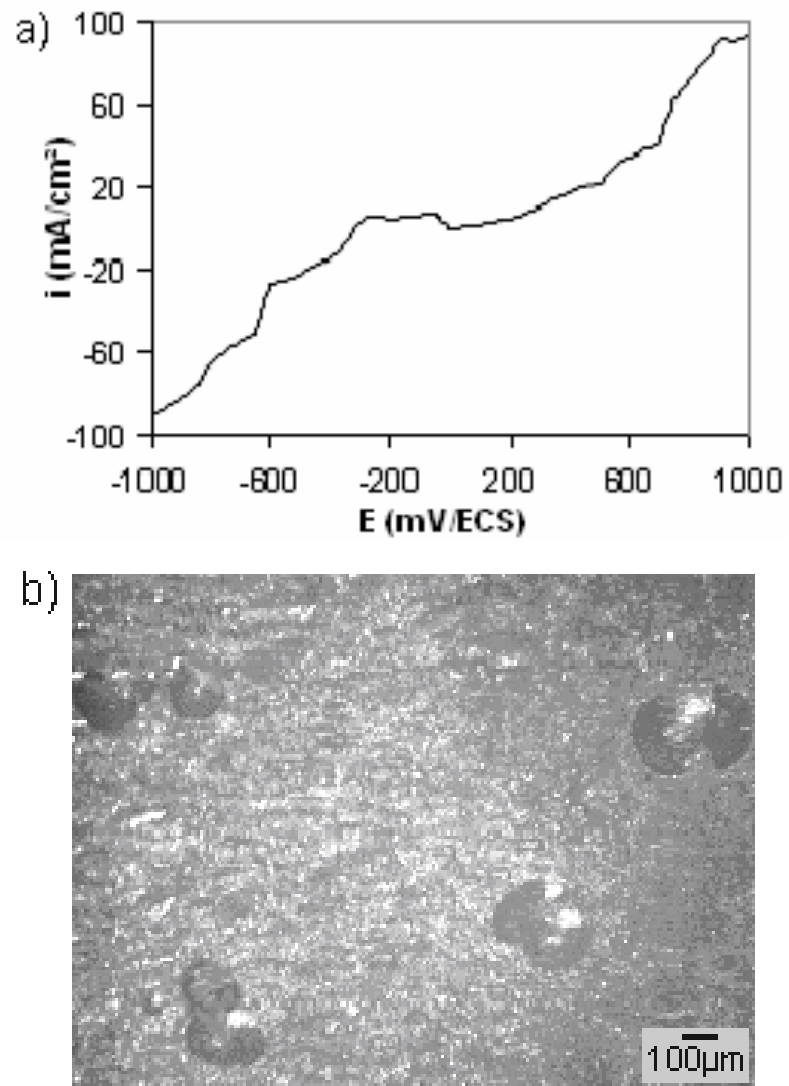


Fig. IV.11 : a) Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 0,5M FeCl₂ agité et à 50°C.

b) Micrographie.

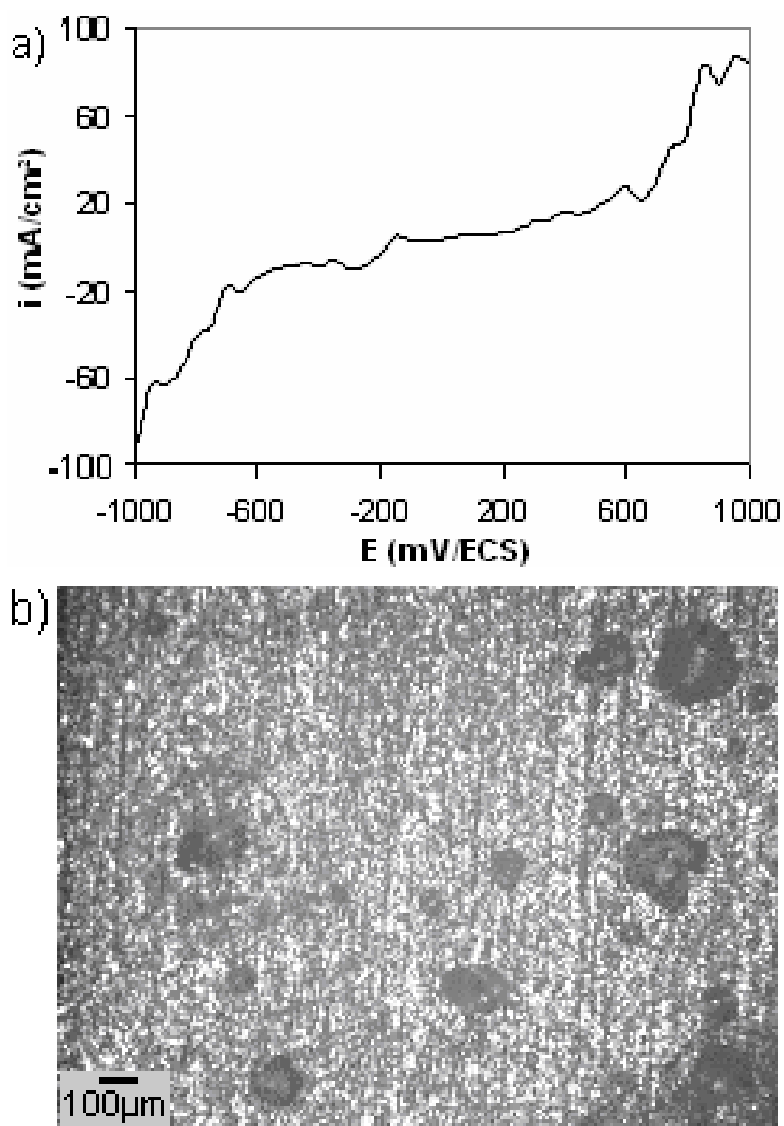


Fig. IV.12 : a) Courbe de polarisation globale de l'acier dans un milieu à 1M FeCl_2 agité et à 50°C.

b) Micrographie.

1 er cas : 25°C, sans agitation.

Il apparaît qu'à température ambiante et en absence d'agitation, les surfaces sont entièrement recouvertes de produits de corrosion, bien que les piqûres restent visibles à l'œil nu et réparties de manière homogène sur toute la surface. Il y a même des copeaux ferreux qui restent suspendus et soudés à la surface dans le cas de 1M de FeCl_2 . Après observation au microscope, et en comparant les deux cas de concentrations, nous constatons que plus la concentration en Cl^- dans le milieu augmente (ie. pH diminue), plus les piqûres semblent plus nombreuses et plus grandes (de plus gros diamètre). L'absence du palier de passivation sur les courbes potentiodynamiques est à noter (figures IV.7 et IV.8).

2 ème cas : 25°C, avec agitation.

Dans les mêmes conditions précédentes mais en présence d'agitation, les piqûres sont nettement visibles à l'œil nu et paraissent assez profondes tandis que le reste des surfaces conserve un aspect brillant. Elles sont de forme circulaire et sont distribuées de manière assez homogène dans l'ensemble. Le nombre et la taille des piqûres sont inversement proportionnels aux concentrations en ions Cl^- . Les courbes densité de courant-potentiel des figures IV.9 et IV.10 révèlent un palier de passivation dont l'étendue est aussi inversement proportionnelle à la concentration des ions agressifs.

3 ème cas : 50°C, avec agitation.

Dans un milieu agité et à haute température, les piqûres sont toujours visibles à l'œil, profondes et réparties de manière homogène. Cette fois-ci les surfaces non attaquées sont mates. Il est constaté que lorsque la concentration en ions Cl^- est plus élevée, les piqûres sont plus nombreuses et paraissent plus profondes. Mais les images prises au microscope révèlent qu'elles sont de diamètre moindre. Les courbes de polarisation (figure IV.11 et IV.12) montrent un palier de passivation plus important pour une teneur en chlorures relativement faible.

En outre, le pH de la solution (mesuré à l'aide d'un pH-mètre) avant essai et celui mesuré après varient très peu. Il passe de 3,24 à 3,33 en moyenne, comme il est indiqué dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Variations du pH lors des essais électrochimiques.

	T(°C)	FeCl ₂ (M)	pH initial	pH final
Milieu non agité	25	0.5	*	*
		1	*	*
Milieu agité	25	0.5	3,31	3,45
		1	3,18	3,35
	50	0.5	3,30	3,32
		1	3,19	3,21
* : non mesuré.				

IV.2. ANALYSE DES RESULTATS

Les mesures des potentiels d'abandon renseignent sur le caractère plus ou moins noble de l'acier. Après immersion, les surfaces n'évoluent pas de manière suffisamment significative. Quant aux courbes des potentiels libres, nous constatons que pour certains cas,

les potentiels augmentent lentement puis se stabilisent et pour d'autres ces potentiels augmentent sans se stabiliser de manière franche.

IV.2.1. Potentiels d'abandon

Les mesures des potentiels libres rendent compte de l'évolution en fonction du temps (de 4 à 48 heures) du potentiel d'équilibre du métal dans la solution en l'absence de polarisation. Les mesures des pertes de masses permettent de déterminer les vitesses de corrosion moyennes.

Il est à noter que dans un certain nombre d'essais, le potentiel subit, temporairement, une chute relative (pouvant atteindre 200 mV). Cette perturbation est le signe d'une évolution locale de l'interface et donc des mécanismes probables de corrosion (figure IV.13).

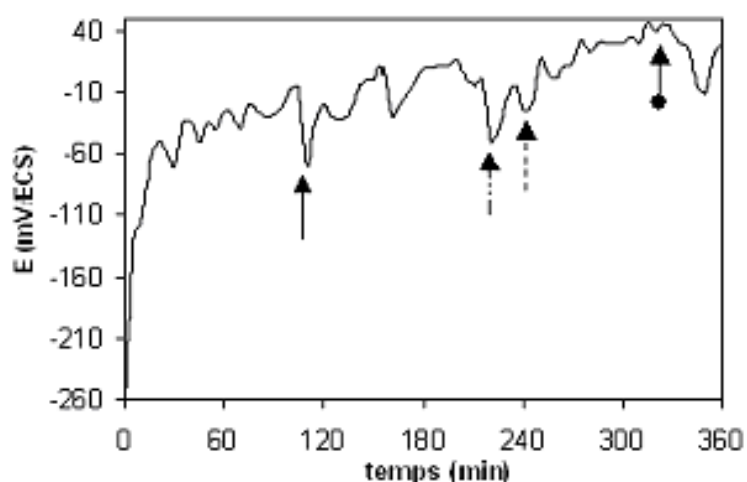


Fig. IV.13: Perturbations locales de l'évolution du potentiel à l'abandon du 316L en milieu agité à 1M FeCl_2 à 25°C pendant 6h.

- ▶ chute du signal de 40 mV pendant environ 5 min,
- - -▶ chute de 50 mV pendant environ 10 min,
- - - -▶ chute de 45 mV pendant environ 5 min,
- ▶ augmentation du signal de 85 mV pendant environ 15 min, puis rechute à 30 mV à la fin de l'essai.

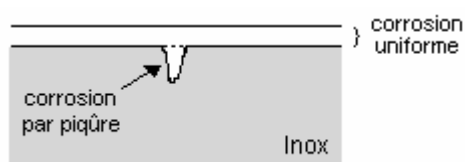
Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2. Les conclusions sont faites à partir des fréquences et amplitudes des fluctuations du signal enregistré sur papier.

Tableau IV.2: Résultats des essais de potentiels libres.

Conditions d'essais	caractérisation électrochimique			Observations	Conclusions
	E_{stab} (mV/ECS)	$\frac{\Delta m}{m}$ (%)	V_{cor} (mm/an)		
0,5M FeCl ₂ , 48 h à 25°C	+23	0,168 ± 0,011	0,232	Signal global stable, présentant des fluctuations.	Le milieu est faiblement réducteur.
0,5M FeCl ₂ , 6 h à 25°C	-10	0,104 ± 0,007	1,857	Signal global stable, présentant d'importantes et de nombreuses fluctuations	Le milieu est faiblement réducteur.
0,5M FeCl ₂ , 5 h à 25°C (surface polie)	-15	*	*	Signal global stable, présentant d'importantes et de nombreuses fluctuations	Le pouvoir réducteur est semblable au cas précédent.
1M FeCl ₂ , 6 h à 25°C	+30	0,125 ± 0,012	1,238	Le signal augmente sans se stabiliser de manière franche. Il présente aussi des fluctuations.	Le milieu est plus réducteur que sont précédent.
0,5M FeCl ₂ , 5 h à 50°C	+117	0,130 ± 0,013	4,458	Le signal est globalement stable.	Le milieu est fortement réducteur.
1M FeCl ₂ , 4 h à 50°C	+133	0,198 ± 0,013	8,359	Le signal se stabilise de manière franche et ne présente pas de fluctuations.	Le milieu est très fortement réducteur.

* : non mesuré.

Vu les micrographies issues de ces essais et les pertes de poids mesurées, il y a manifestement formation de micropiles aléatoires traduites par une corrosion uniforme prédominante (figure IV.14). Et le fait que le volume total des piqûres produites reste inférieur à celui de la matière perdue par corrosion uniforme, vient conforter cette constatation.

**Fig. IV.14 :** Schématisation de la corrosion uniforme et de la corrosion par piqûre.

La superposition des courbes d'abandon du système acier/0,5M FeCl₂ à différentes durées (figure IV.15), démontre l'effet possible de la surtension de résistance RI. Car les allures obtenues sont identiques et décalées de la valeur de RI qui vaut environ 20mV.

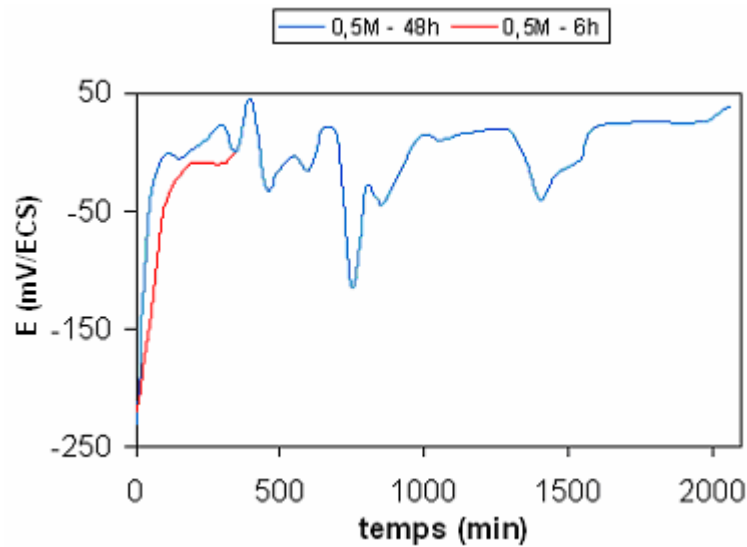


Fig. IV.15 : Effet de la surtension de résistance.

Nous avons regroupé les courbes obtenues pour mieux voir l'effet de la température et de la concentration en FeCl₂ sur l'évolution globale du signal.

a) Effet de la température

L'élévation de la température favorise la corrosion de l'acier en milieu fortement acide (figures IV.16 et IV.17). Ce résultat était prévisible car les réactions de dissolution sont thermiquement activées. A chaud, la diffusion des agents corrosifs (en particulier le chlore) dans l'épaisseur du métal se fait plus facilement.

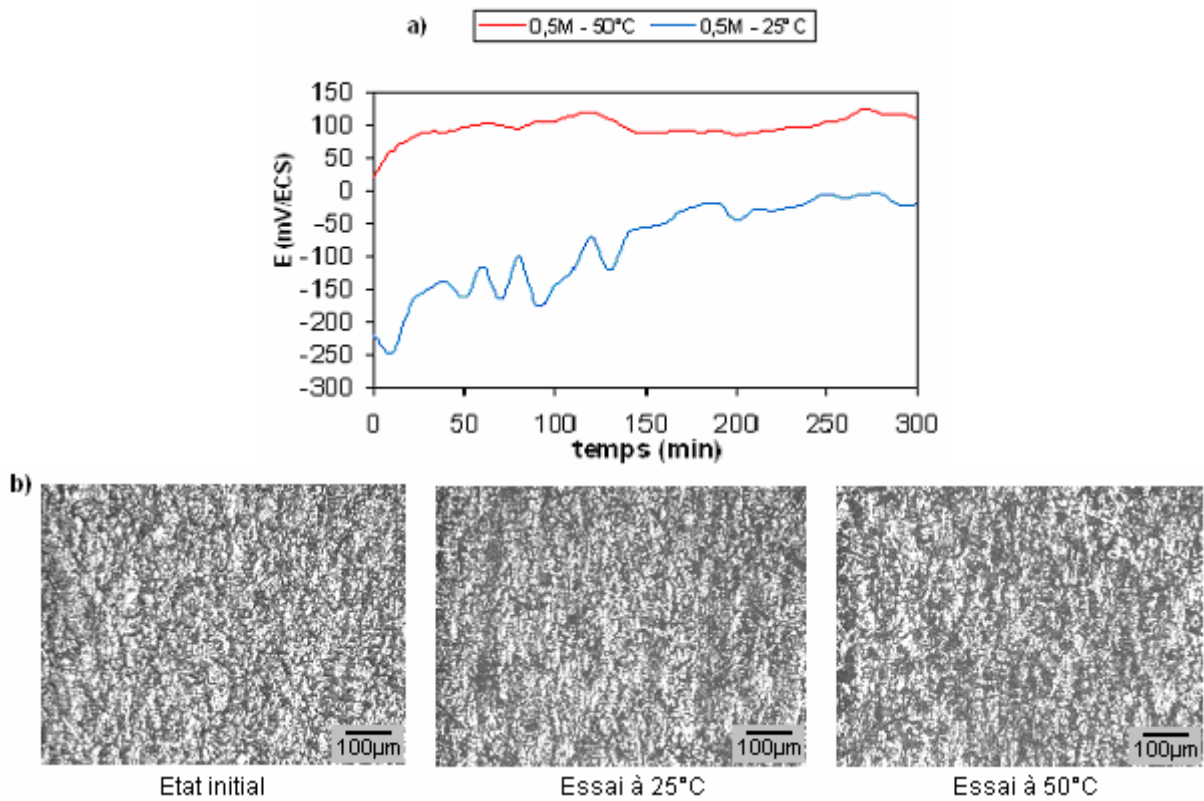


Fig. IV.16 : Effet de la température sur le potentiel de dissolution du 316L dans 0,5M FeCl_2 . a) courbes d'abandon. b) micrographies.

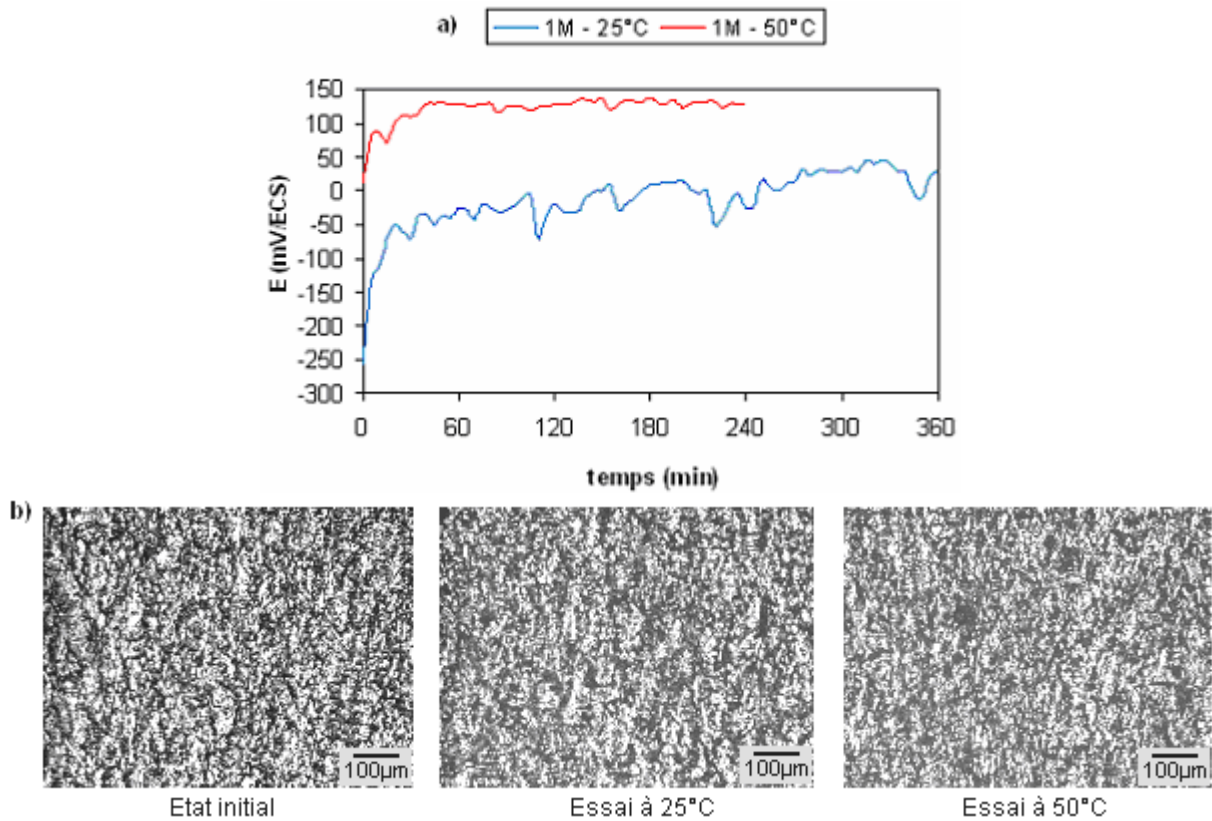


Fig. IV.17 : Effet de la température sur le potentiel de dissolution du 316L dans 1M FeCl_2 . a) courbes d'abandon. b) micrographies.

b) Effet de la concentration

Tout comme pour la température, l'élévation de la concentration en anions agressifs favorise la dissolution de l'acier (figures IV.18 et IV.19).

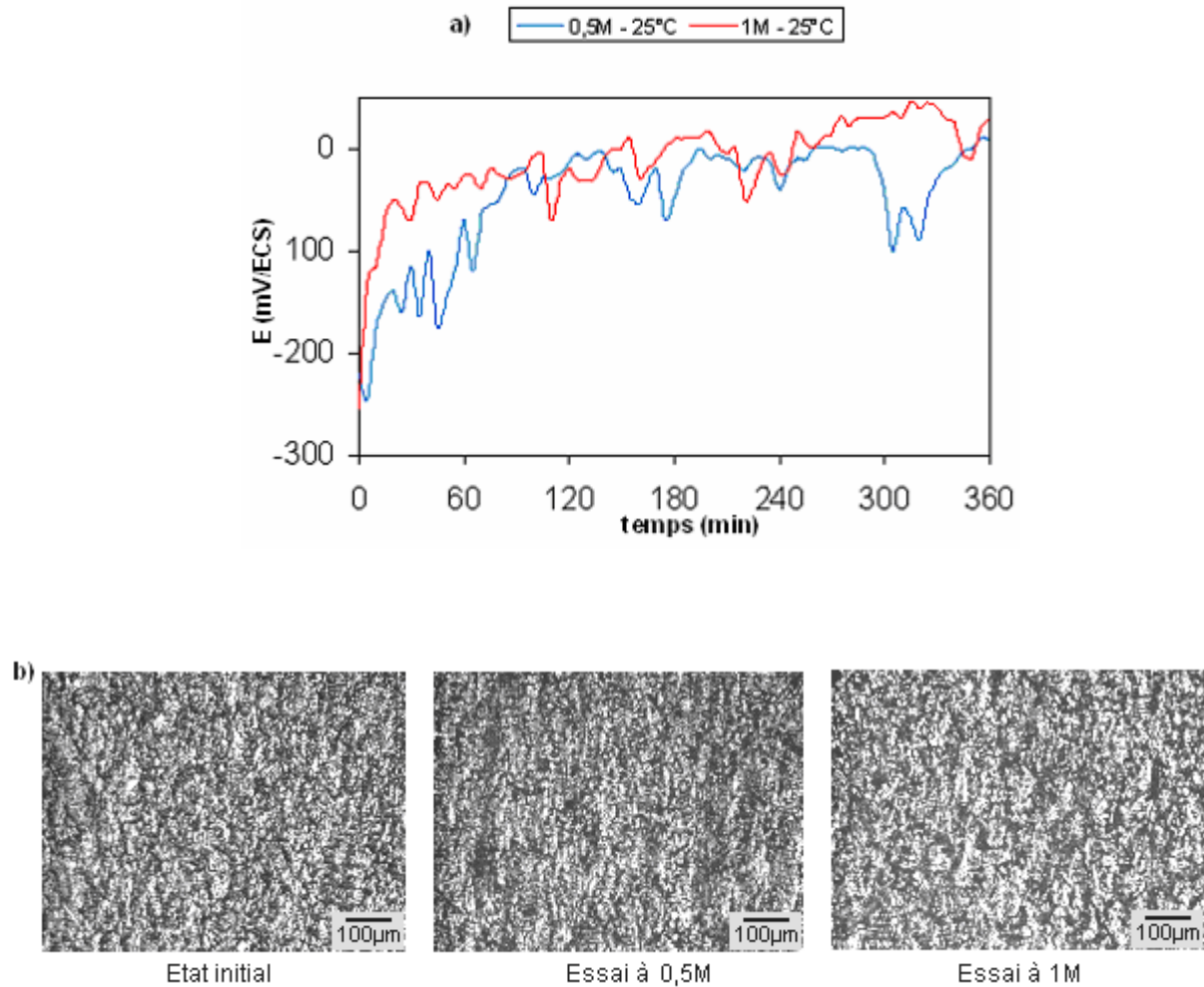


Fig. IV.18: Effet de la concentration sur le potentiel de dissolution du 316L à 25°C.

a) courbes d'abandon. b) micrographies.

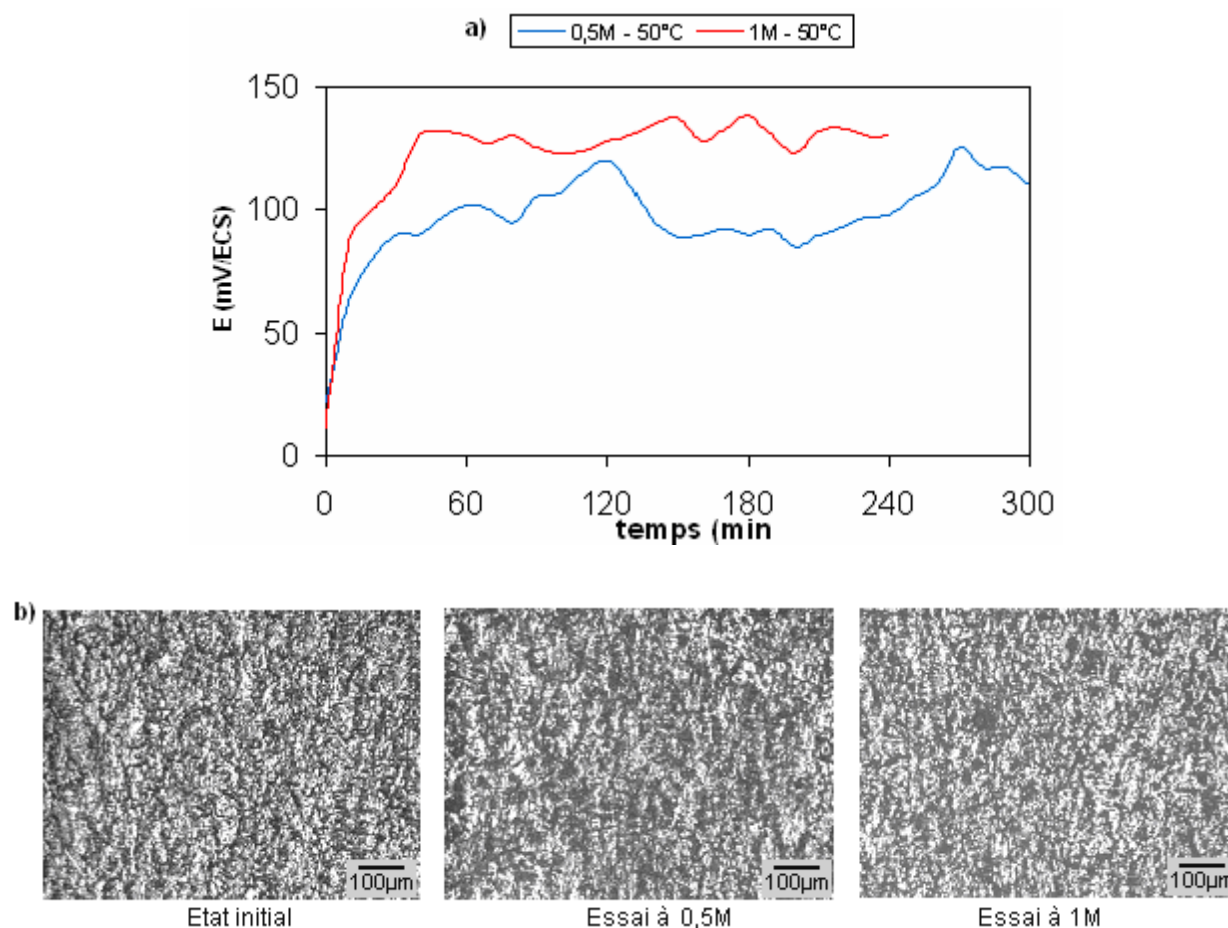


Fig. IV.19: Effet de la concentration sur le potentiel de dissolution du 316L à 50°C.
a) courbes d'abandon. b) micrographies.

Les fluctuations du potentiel d'abandon de l'acier (passif) dans les différents milieux correspondent aux dépassements locaux de la surface passive. Nous constatons que plus la concentration en chlorures est élevée, plus le potentiel à l'abandon est élevé, ceci témoigne du fort pouvoir oxydant du milieu. A température élevée, le signal présente moins de fluctuations, ce qui signifie que le milieu devient fortement réducteur.

IV.2.2. Analyse électrochimique

La figure IV.20 montre que l'élévation de la concentration en ions chlore dans la solution diminue l'étendue du domaine passif et décale celui-ci vers la gauche en diminuant le potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration. Cette même variation de la concentration augmente considérablement la densité de courant de passivation à 25°C, mais le maintient pratiquement constant à 50°C.

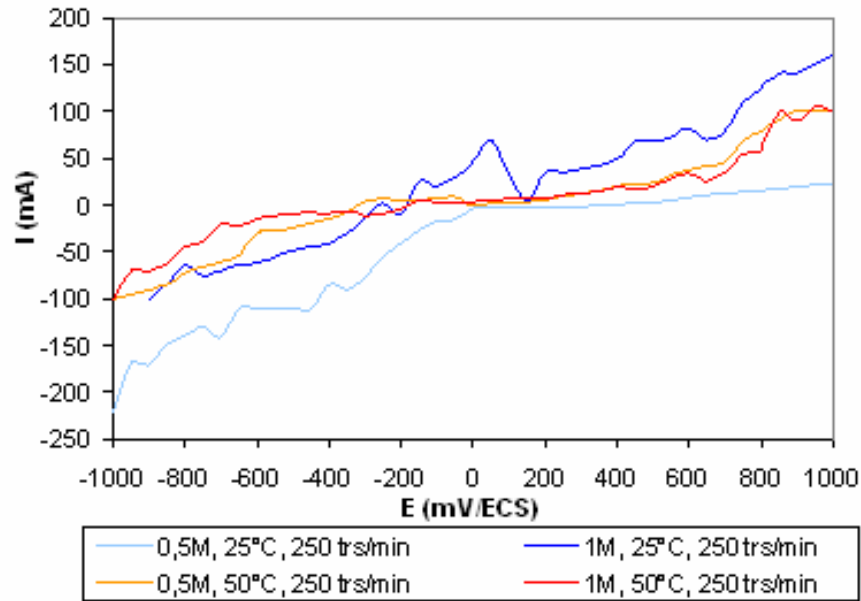


Fig. IV.20 : Superposition des courbes de polarisation en milieu agité.

IV.2.2.1. Caractérisation électrochimique

Les vitesses de corrosion peuvent être calculées par les deux méthodes citées au chapitre III. Nous présentons, ci-dessous, un exemple d'application de ces méthodes (figures IV.21 et IV.22). Le cas pris est celui du système 316L / 0,5M FeCl_2 en milieu non agité.

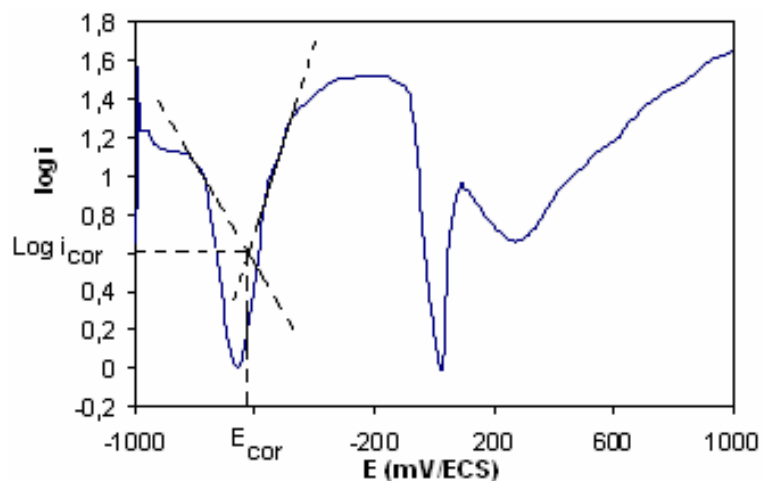


Fig. IV.21 : Mesure de i_{cor} par la méthode d'extrapolation.

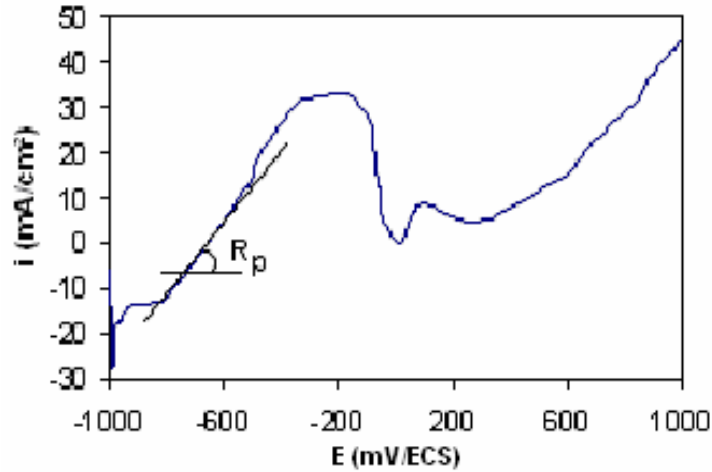


Fig. IV.22 : Mesure de i_{cor} par la méthode de la résistance de polarisation.

Pour cette seconde méthode nous utiliserons la formule (E1) simplifiée comme suit :

$$i_{cor} = \frac{1}{r_{cor}} \frac{\beta_{a,M} \beta_{c,B}}{\beta_{a,M} + \beta_{c,B}} = \left[\frac{b_a b_c}{2,3(b_a + b_c)} \right] \frac{\Delta i}{\Delta E} = C \left(\frac{\Delta i}{\Delta E} \right).$$

C a pour valeur 65,22 mV en considérant pour tous les cas que $b_a = |b_c| = 300$ V/décade.

Par ces deux méthodes, nous obtenons les résultats du tableau IV.3.

Tableau IV.3: Résultats des essais électrochimiques.

		E_{piq} (mV/ECS)	E_{cor} (mV/ECS)	Méthode d'extrapolation		résistance de polarisation		
				i_{cor} (mA/cm ²)	$V_{cor} \cdot 10^3$ (mm/an)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)	i_{cor} (mA/cm ²)	$V_{cor} \cdot 10^3$ (mm/an)
Sans agitation	0,5M 25°C	270	-655 ± 5	4,467	0,270	11,330	5,756	0,347
	1M 25°C	200	-735 ± 35	/	/	9,433	6,913	0,416
Avec agitation	0,5M 25°C	350	-730 ± 70	3,981	0,239	14	4,658	0,280
	1M 25°C	250	-870 ± 20	/	/	12	5,435	0,327
	0,5M 50°C	200	-875 ± 25	5,012	0,301	11,670	5,588	0,336
	1M 50°C	150	-910 ± 10	/	/	11	5,929	0,356

Les vitesses de corrosion obtenues par la méthode d'extrapolation de Tafel sont légèrement inférieures à celles obtenues par la méthode de résistance de polarisation. Ces vitesses, de quelques micromètres par an, sont très faibles par rapport à celles de l'acier à l'abandon.

IV.2.2.2. Facteurs influençant les potentiels de corrosion et de piqûration

A 25°C et en milieu stagnant, le potentiel de corrosion augmente et le potentiel de piqûre diminue. L'agitation favorise la corrosion et élargit le domaine de passivation.

Globalement, lorsque le milieu est plus concentré en anions agressifs (soit pH faible) les potentiels de corrosion et de piqûration baissent sensiblement ; le palier de passivation de la courbe de polarisation est donc décalé vers la gauche, soit vers les valeurs faibles du potentiel. L'acidité du milieu favorise la corrosion par piqûre (figure IV.23a)). Les mêmes résultats sont obtenus en milieu agité et chauffé à 50°C (figure IV.23b)).

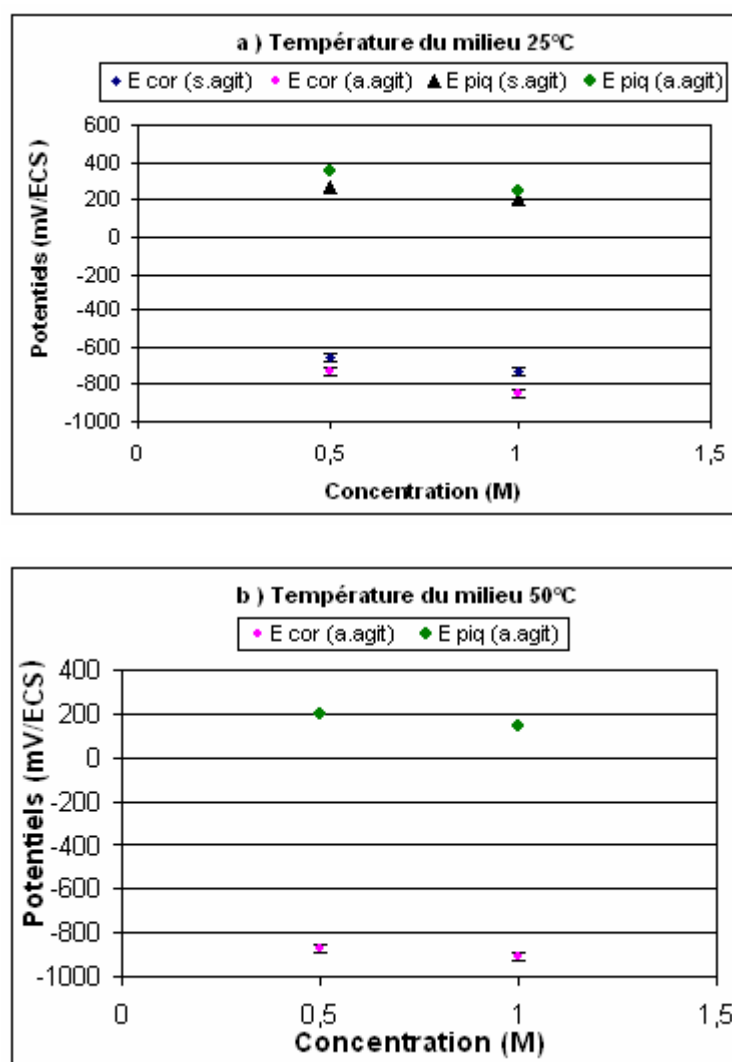


Fig. IV.23 : Variations du potentiel de corrosion et du potentiel de piqûre en milieu agité (a.agit) et non agité (s.agit) en fonction de la concentration en FeCl₂. a) à 25°C. b) à 50°C.

IV.2.3. Analyse morphologique

Cette partie du chapitre est consacrée à l'étude de la forme, taille et densité des piqûres. Comment évoluent-elle dans les différentes conditions d'essais

IV.2.3.1. Densités et tailles des piqûres

A partir des image des figures IV.7 à IV.12, nous avons déterminé les densités (d_p) et tailles (t_p) des piqûres. Les calculs ont été faits à partir de six images prises dans chaque cas, mais pour 1M et 25° sans agitation, les images prises ne sont pas exploitables (figure IV.24). Néanmoins, on constate que les piqûres sont plus nombreuses et plus profondes et quant à leurs dimensions, nous ne pouvons pas tirer de conclusion.

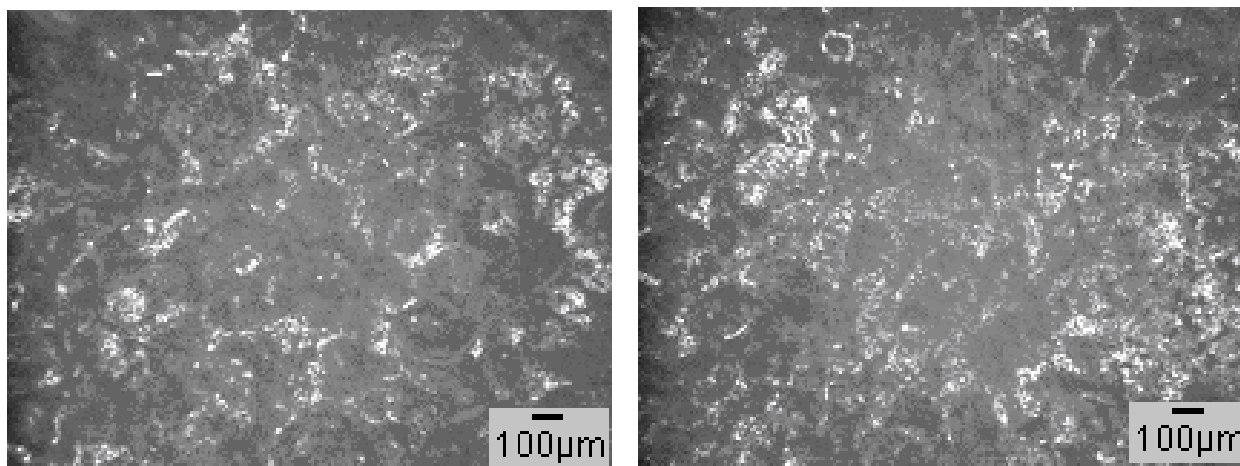


Fig. IV.24: Micrographies de l'échantillon d'essai électrochimique dans 1M FeCl_2 à 25°C et en absence d'agitation.

Ici aussi les résultats des calculs des densités et des tailles des piqûres sont regroupés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4 : Valeurs des densités et tailles des piqûres.

	T(°C)	FeCl ₂ (M)	d _p (cm ⁻²)	$\overline{d_p}$ (cm ⁻²)	t _p (µm)	$\overline{t_p}$ (µm)
Sans agitation	25	0.5	5702	6372	45	47
			7546		52	
			5869		45	
Avec agitation	25	0.5	456	369	146	177
			429		193	
			402		194	
			325		160	
			225		147	
			375		222	
			1		295	
	241	161				
	268	193				
	335	222				
	225	233				
	475	228				
	50	0.5	215	210	255	256
			268		242	
			241		250	
175			270			
150			268			
200			252			
1			590		591	
563	212					
644	216					
350	191					
650	222					
750	221					

La figure IV.25 montre la variation du potentiel de piqûre en fonction de la morphologie des piqûres. Les piqûres sont d'autant plus nombreuses (figure IV.25a)) et grandes (figure IV.25b)) que le potentiel de piqûre est bas.

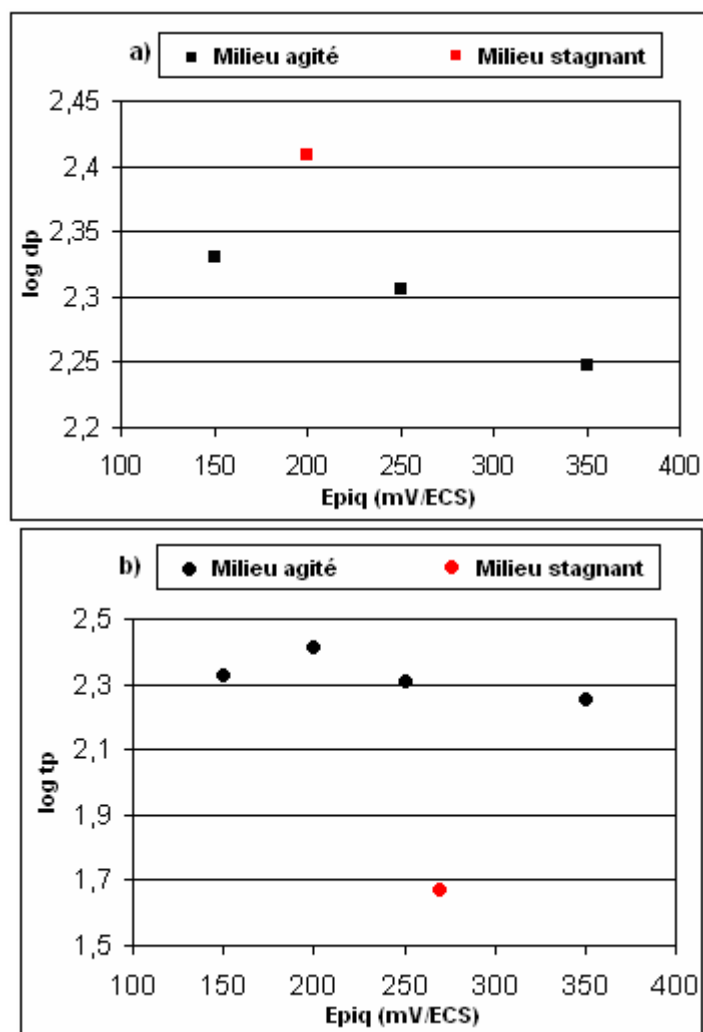


Fig. IV.25 : Variation du potentiel de piqûre en fonction de : a) la densité moyenne des piqûres, b) la taille moyenne des piqûres.

IV.2.3.2. Facteurs influençant la morphologie des piqûres

Le but est de déterminer les effets de la température, de la concentration et de la nature et du milieu de l'essai sur la taille et la densité des piqûres.

a) Effet de l'agitation

Nous essayons d'établir une relation directe entre l'état d'agitation du milieu corrosif et le nombre de piqûres produites ainsi qu'avec leurs dimensions (figure IV.26).

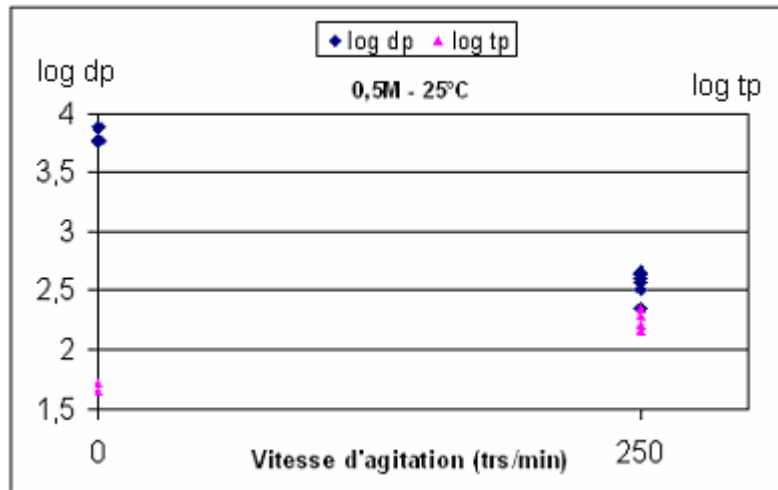


Fig. IV.26: Effet de l'agitation sur les densités et tailles des piqûres.

Dès le départ, les essais en milieu non agité prédisait des piqûres plus nombreuses. Désormais nous savons que, de plus, elles sont de petites dimensions. En effet l'agitation facilite la pénétration des ions agressifs dans le métal et débarrasse la surface des produits de corrosion et la « creuse » davantage. De plus elle facilite la réaction de réduction en homogénéisant l'aération du milieu.

b) Effet de la température

Il est clair que la température du milieu influe de manière considérable sur le phénomène de piqûration des aciers inoxydables. La figure IV.27 met en évidence cette influence à différentes concentrations en chlorures.

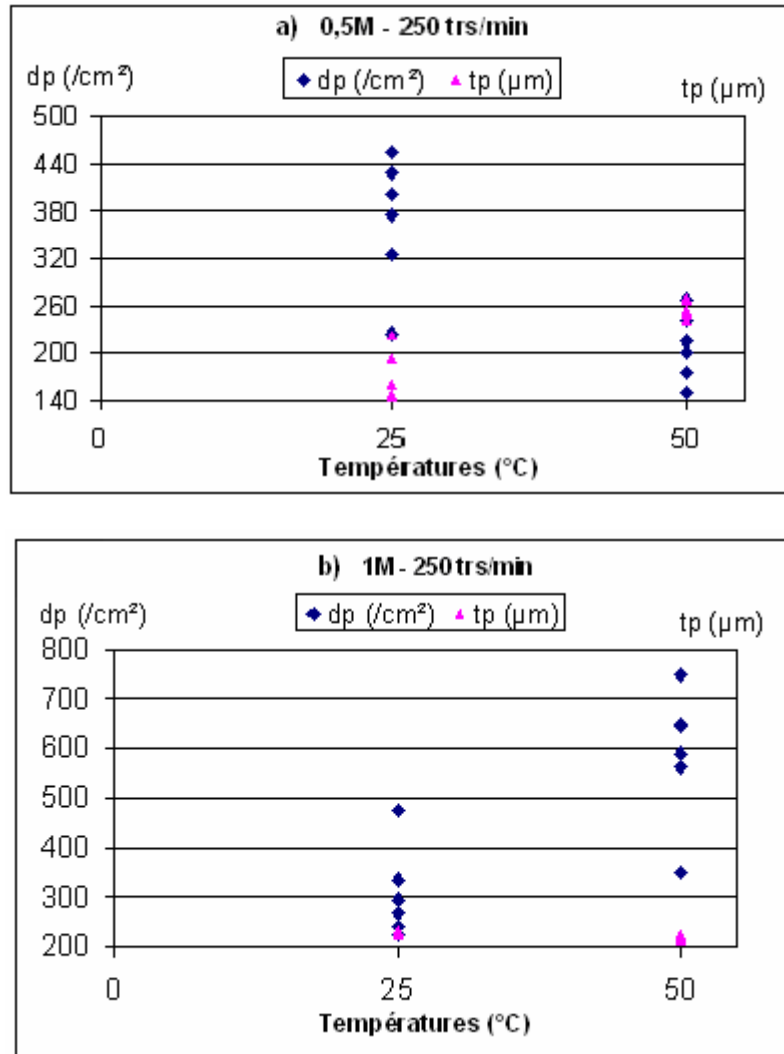


Fig. IV.27: Effet de la température sur la densité et la taille des piqûres. a) dans 0,5M FeCl₂. b) dans 1M FeCl₂.

c) Effet de la concentration

Si la température du milieu et sa concentration en chlorures influencent peu la taille des piqûres, en revanche, elles semblent avoir une incidence sur leur densité (figure IV.28) : les piqûres sont d'autant plus nombreuses que la température du milieu et sa concentration en chlorures sont élevées.

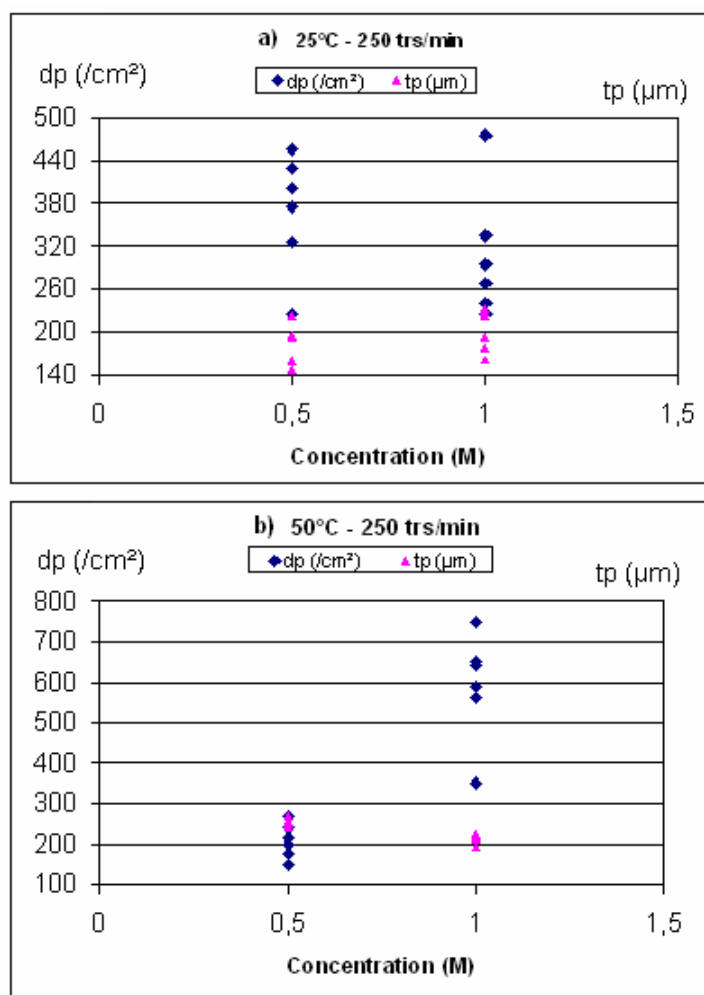


Fig. IV.28: Effet de la concentration en FeCl₂ sur la densité et la taille des piqûres. a) à 25°C. b) à 50°C.

IV.3. DISCUSSIONS ET PERSPECTIVES

Dans un premier temps, l'accent a été mis sur le comportement de l'acier inoxydable 316L à l'état libre dans un milieu corrosif. De manière générale, cet acier a un comportement passif. Ces essais d'immersion ont montré la nature fortement réductrice du milieu agressif à température élevée (50°C) contenant une concentration élevée en ions chlore (1M).

Les températures élevées et les fortes concentrations en anions agressifs favorisent la dissolution du métal. Ceci est clairement visible dans le tableau IV.2 qui montre les vitesses de dissolution moyennes dans différentes conditions de température et d'acidité. Cependant, les pertes de poids associées à ces conditions correspondent à une corrosion uniforme prédominante.

Notons que parfois, les potentiels à l'abandon augmentent avec le temps sans vraiment se stabiliser. Des temps d'immersion plus longs auraient probablement donné des potentiels de stabilisation plus élevés.

Dans un second temps, les courbes de polarisation globale en milieu agité présentent des paliers de passivation plus ou moins francs, tandis qu'en milieu stagnant ce phénomène est absent. Ici nous parlons clairement de corrosion par piqûre (sans doute accompagnée de corrosion uniforme), car à l'issue des essais électrochimiques nous constatons sur les surfaces des échantillons des cavités identifiées à des piqûres. Parfois celles-ci sont très nombreuses et de petite taille (quelques dizaines de microns), jusqu'à ne pas pouvoir les distinguer les unes des autres (cas des milieux stagnants), et parfois les piqûres sont peu nombreuses et de taille assez importante (quelques centaines de microns). En effet, en agitant l'électrolyte, la surface est régulièrement dégagée des produits de dissolution du fer. Cette surface, mise à nu, est d'autant plus exposée aux ions agressifs que la vitesse d'agitation du milieu est élevée.

En bref, dans la majorité des essais, les piqûres sont nettement visibles à l'œil nu, de taille homogène et réparties de manière uniforme sur l'ensemble de la surface. Nous constatons, en particulier à 25°C, que le reste de la surface non attaquée est resté intacte. Ces résultats semblent rejoindre ceux de la littérature [14].

Bien que le pH de la solution de départ n'ait pas évolué après piqûration (il passe de 3,24 à 3,33 en moyenne), ceci n'indique pas son évolution au fond des piqûres. Le mécanisme autocatalytique de croissance des piqûres prévoit des valeurs de pH très basses à l'intérieur de celles-ci.

L'apparition de piqûres importantes était une chose prévisible car la température critique de piqûration de l'acier 316L (contenant 2 à 3% de Mo) dans 10% FeCl₃ est comprise entre 20 et 30°C [16].

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

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

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

CONCLUSION

L'influence de différentes variables (température, concentration en chlorures, agitation) sur la piqûration de l'acier inoxydable austénitique 316L a été étudiée électrochimiquement et morphologiquement. Les résultats des essais effectués ont montré que la température agit fortement sur la croissance des piqûres. Les conclusions suivantes peuvent être tirées de cette présente étude :

- L'acier étudié a une bonne tenue à la corrosion. Il est donc recommandé dans diverses utilisations en milieux acides et aérés.
- L'acier, à l'abandon, se dissout d'autant plus que le milieu est stagnant.
- Plus le milieu est agité, plus les piqûres sont grandes (et probablement plus profondes).
- La passivation est d'autant plus facile que le pH est élevé.
- Compte tenu de leurs tailles, les piqûres obtenues à l'issue des essais électrochimiques peuvent constituer des sites de fissuration de la pièce fabriquée en cet acier.
- Le potentiel de piqûre diminue quand la concentration en chlorure augmente.

Cette étude nous a permis de cerner la piqûration de l'acier 316L en fonction d'un certain nombre de paramètres. Les résultats obtenus peuvent servir à d'autres études concernant les aciers inoxydables en général et l'acier 316L en particulier surtout lors qu'on sait que ce dernier est majoritairement destiné à subir des essais de fatigue dans son milieu naturel (dans le corps humain, par exemple).

ANNEXE

Exemple d'analyse et de traitement d'images

Nous montrons dans ce qui suit, un exemple de traitement et d'analyse d'une image contenant des piqûres issues de l'essai électrochimique en milieu agité contenant 0,5M de FeCl_2 et à 25°C.

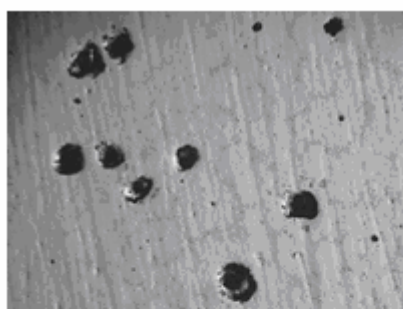


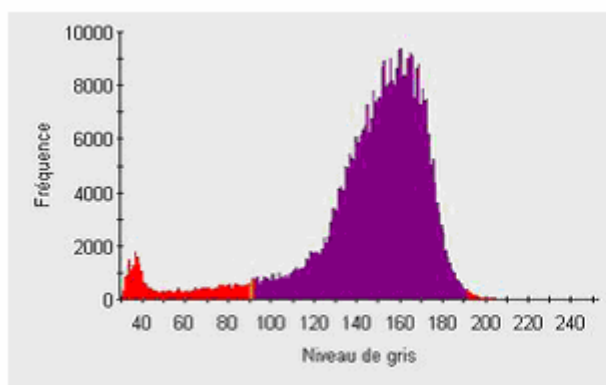
image brute

Cette image représente l'état initial de cette séquence. C'est ce que nous voyons directement au microscope optique.



image 0

Cette image est obtenue à partir de l'image brute par l'opérateur « InfimumClose » qui sert à éliminer les zones sombres de très petites tailles devant la taille des entités en question (dans notre cas les entités sont les piqûres). En bref, cet opérateur sert à nettoyer l'image brute qui contient des artefacts.



C'est l'histogramme de l'image 0. Il montre les classes de niveau de gris. Il est obtenu par l'opérateur "Histogram".

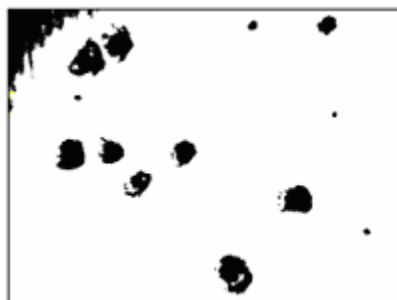


image 1

Cette image est obtenue à partir de l'image 0 par seuillage effectué d'après la gamme de niveaux de gris sélectionnée dans l'histogramme. Ce seuillage est effectué grâce à l'opérateur " Threshold ".



image 2

Cette image est obtenue au moyen de l'opérateur " BitNot ". C'est l'étape d'inversion des couleurs binaires "1,0" de l'image 1.

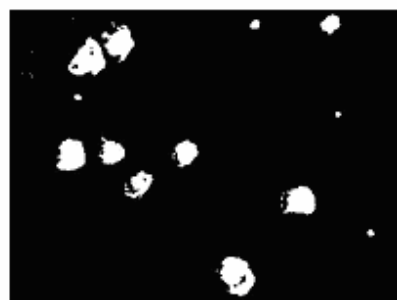


image 3

L'opérateur " BorderKill " appliqué à l'image 2 donne cette image. Il s'agit d'éliminer les objets qui touchent les bords de l'image et qui pourraient être considérés comme des entités par le logiciel.

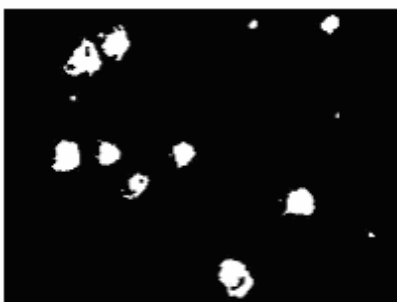


image 4

Cette image est obtenue en effectuant deux opérations successives sur l'image 3. "ImgClose" sert à éliminer les parties plus foncées que le fond de l'image à l'aide d'un élément structural de petite dimension; il est à noter qu'un élément de grande taille risque d'altérer les contours des entités.

Le deuxième opérateur est "ImgErode". L'érosion, comme la dilatation morphologique, est un composant fondamental avec lequel plusieurs opérations sont établies.



image 5

Cette image est obtenue à partir de l'image 4 par l'opérateur "ImgHoleFill". Il permet d'obstruer les trous qui peuvent trouver à l'intérieur des entités.

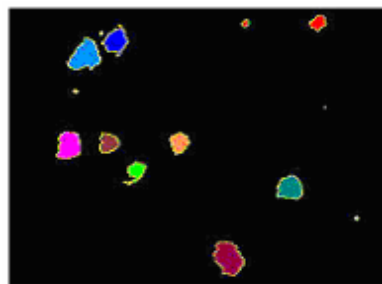


image 6

L'opérateur "ClustersToLabels" est une étape intermédiaire entre l'encerclement et étiquetage des entités de l'image 6 et celles de l'image 7. En bref, cet opérateur permet d'encercler puis d'étiqueter les objets avant de les regrouper en régions (repérées par des couleurs).

Les opérations de calculs désirées sont appliquées à cette dernière image contenant des régions.

Les résultats des calculs effectués peuvent être envoyés vers Excel, pour de plus amples informations morphologiques, telles que la densité des piqûres, leur répartition, etc. le tableau suivant regroupe les valeurs des paramètres obtenues pour le cas choisi.

Tableau: Tableau regroupant les résultats (valeurs en pixel) des calculs faits à l'aide du logiciel Aphelion.

Indice	Surface	Circularité	Elongation	Périmètre
1	2918	0,7575319	0,3538279	276
2	2692	0,6485751	0,266064	286
3	2097	0,7962831	0,2250762	220
4	1933	0,8244326	0,0421234	208
5	1719	0,5732671	0,190313	244
6	1162	0,8020049	0,0610871	164
7	1135	0,8053808	0,1734642	172
8	907	0,4679858	0,2700631	198
9	657	0,7709428	0,2743635	132
10	130	0,8796353	0,3140495	56
11	37	0,8875423	0,2432254	30
12	30	0,7949077	0,5007556	30
13	24	0,9225714	0,2649764	22
14	11	0,5658987	0,7909377	20
15	8	0,9125353	0,387119	14
16	6	0,5596799	0,9355143	14

L'organigramme suivant résume la séquence d'opérations détaillée plus haut.

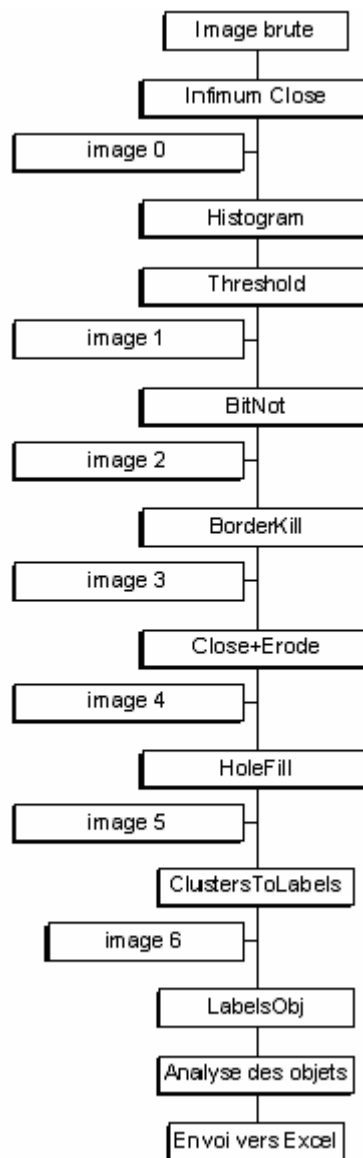


Fig. Organigramme de traitement et d'analyse d'image.

Cette méthode d'analyse et de traitement d'images est une bonne perspective pour les études morphologiques à venir. Elle permet une grande précision et un important gain de temps. Il faut toutefois savoir que la pertinence de l'utilisation d'image repose sur la qualité de l'image initiale.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] M.HAIDOPOULOS, Étude expérimentale d'optimisation de procédés de modifications de surface de l'acier inoxydable 316 pour application aux dispositifs endovasculaires, Thèse de doctorat en génie de la métallurgie, Université Laval : Faculté des sciences et génie, 2005.
- [2] CD-ROM Encarta Encyclopédie, 2005.
- [3] G.J.TORTORA et N.P.ANAGNOSTAKOS, Principes d'anatomie et de physiologie, Ed. CEC collégial et universitaire (5^{ème} édition), 1988.
- [4] Technical handbook of stainless steels, Atlas speciality metals, 2003.
- [5] P-J.CUNAT, Aciers inoxydables : Critères de choix et structure, Techniques de l'ingénieur, M 4540, 2003.
- [6] P-J.CUNAT, Aciers inoxydables : Propriétés. Résistance à la corrosion, Techniques de l'ingénieur, M 4541, 2003.
- [7] J.BARRALIS et G.MAEDER, Précis de métallurgie : Elaboration, structures-propriétés et normalisation, Ed.Nathan (5^{ème} édition), 1990.
- [8] R.ELOY, Mécanismes et conséquences de la corrosion de l'acier 316L constitutif d'ensembles vis-plaques : Conséquences particulières du bi ou plurimétallisme local, Société NUMEDIC- BIOMATECH S.A., 1998.
- [9] A.POKORNY et J.POKORNY, Inclusions non métalliques dans l'acier, Techniques de l'ingénieur, M220, 2003.
- [10] P-J. Le THOMAS, Le rayon de la science Vol 19 :La métallurgie, Editions du seuil, 1963.
- [11] C.ATBA, Rubrique Région centre, Journal Le soir d'Algérie, 24 mai 2006.
- [12] J-L.CROLET, Métaux et alliages passivables :Règles de choix et emplois types, Techniques de l'ingénieur, M153, 2003.
- [13] J-L.CROLET et G.BÉRANGER, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, Techniques de l'ingénieur, M 150, 2003.
- [14] D.LANDOLT, Traité des matériaux vol 12: corrosion et chimie de surfaces des métaux, Ed. Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
- [15] R.W.REVIE, Uhlig's corrosion handbook, Ed. John Wiley & sons (2^{ème} édition), 2000.
- [16] J. SEDRIKS, Corrosion of stainless steels, Ed. John Wiley & sons, 1979.
- [17] J-J.LAMOUREUX, Précis de corrosion, Ed. Beauchemin, 1994.

- [18] P.C.PISTORIUS et G.T.BURSTEIN, Aspects of the effects of electrolyte composition on the occurrence of metastable pitting on stainless steel, Corrosion science Vol 36, P.530, 1994.
- [19] G.T.BURSTEIN, P.C. PISTORIUS et S.P. MATTIN, The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel, Corrosion science Vol 35, P57, 1993.
- [20] Y.GONZALEZ-GARCIA, G.T.BURSTEIN, S. GONZALEZ et R.M. SOUTO, Imaging metastable pits on austenitic stainless steel in situ at the open-circuit corrosion potential, Electrochemistry communications 6, P.637, 2004.
- [21] N.DJELLIT, Caractérisation mécanique d'un dépôt de titane sur inox, DEA. Mécanique-Matériaux-Structures-Prodédés, Metz, Juillet 2003.
- [22] M. COSTER et J-L. CHERMANT, Précis d'analyse d'images, Ed. Presses du CNRS ,1989.