

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

**E**COLE **N**ATIONALE **P**OLYTECHNIQUE  
DEPARTEMENT DE **M**ETALLURGIE



**PROJET DE FIN D'ETUDES**  
**En vue de l'obtention du**

**Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie**

*Caractérisation électrochimique et  
métallurgique des matériaux de  
parois de réservoirs*

***Proposé et dirigé par :***

Mr. A DAIMELLAH

***Etudié par :***

AKSAS Kaci

*Promotion juin 2012.*

## الملخص:

في هذه الدراسة، قمنا بمعاينة الخصائص المعدنية والكيماوية لنوعين من الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي 304L و 316L تستخدم لتخزين المواد الكيميائية. وقد أجريت هذه الدراسة بواسطة جهاز قياس الاستقطاب. انطلاقاً من هذه المعطيات بإمكاننا الاختيار بين هذين الفولاذيين لبناء خزانات المقاومة للتآكل. **كلمات البحث:** 304 L، 316 L، الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي، الاستقطاب الكمي والتآكل بين الخلايا الحبيبية، تآكل تأليب، وحامض الهيدروكلوريك.

## Résumé

Dans le cadre de cette étude, nous avons étudié le comportement métallurgique et chimique de deux aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L utilisés dans le stockage des produits agressifs. Cette étude est réalisée par une mesure de la microstructure, la microdureté et de la polarisation potentiostatique.

A partir des mesures de ces paramètres on peut faire le choix entre les deux aciers pour construire un réservoir qui résiste à la corrosion.

**Mots clés :** 316L, 304L, aciers inoxydable austénitique, polarisation potentiostatique, corrosion intergranulaire, corrosion par piqûre, Acide chlorhydrique.

## Abstract

In this work we studied the chemical and metallurgical behavior of two austenitic stainless steels, namely 304L and 316L which are used in the storage of aggressive products. We studied the microstructure, the microhardness and the resistance against corrosion of these two steels.

From the results of these investigations we can choose the adequate steel to make a tank resisting corrosion.

**Key words:** 316L, 304L, austenitic stainless steel, intergranular corrosion, pitting, chlorhydric aci

## *Remerciements*

*Je tiens à remercier DIEU tout puissant de m'avoir guidé et de m'avoir permis de réaliser ce modeste travail*

*Je souhaite exprimer ma reconnaissance et mes remerciements aux personnes qui m'ont soutenu et aidé à la réalisation de ce travail*

*Mes grands remerciements vont à monsieur. A DAIMELLAH, qui a été l'encadreur de ce mémoire.*

*Mes remerciements s'adressent à monsieur M. LARIBI, à monsieur F.HELLAL et à monsieur M. CHITROUB, pour leur participation au jury de ce mémoire comme examinateurs.*

## *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*Aux deux êtres les plus précieux et plus chères au monde*

*Mon **PERE** et ma **MERE** que dieu les protège*

*A mes chères **FRERES***

*A mes chères **SŒURS***

*A toute ma famille*

*A mes chères **AMIS***

*A tous ceux que j'aime*

## *Liste des illustrations*

<b>Figure I. 1:</b> Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome.....	5
<b>Figure I. 2 :</b> Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams .....	6
<b>Figure I. 3 :</b> Diagramme Fe-Ni.....	7
<b>Figure I. 4 :</b> Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des croissantes en nickel (Influence du nickel sur l'extension de la boucle $\gamma$ ).....	8
<b>Figure II.1 :</b> Courbe des densités de courant partiel et global d'un acier inoxydable en milieu acide sulfurique .....	18
<b>Figure II.2 :</b> Influence de la teneur en chrome sur les courbes anodiques des aciers inoxydables .....	19
<b>Figure II. 3 :</b> Réactions partielles dans une piqûre de corrosion .....	20
<b>Figure II.4:</b> La morphologie de la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl .....	20
<b>Figure II.5 :</b> Corrosion par effet de crevasse.....	22
<b>Figure II.6 :</b> Courbes de sensibilisation de la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques. Influence de la teneur en carbone .....	23
<b>Figure II.7:</b> Déchromisation intergranulaire d'un acier inoxydable austénitique par précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ .....	23
<b>Figure II.8 :</b> Influence du silicium sur la corrosion d'aciers inoxydables austénitiques en conditions transpassives .....	24
<b>Figure III.1 :</b> Montage utilisé pour l'attaque électrolytique .....	32
<b>Figure III.2:</b> Microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type BX51 .....	33
<b>Figure III.3 :</b> Microduromètre SHIMATZU HMV-M3.....	33

<b>Figure III.4</b> : Montage de la cellule électrochimique .....	35
<b>Figure III.5</b> : Courbe $\log  I  = f(E)$ et droites de Tafel .....	37
<b>Figure III.6</b> : Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et représentation graphique de la corrosion électrochimique .....	38
<b>Figure IV.1</b> : Microstructure de l'acier inoxydable 316L a état brut après l'attaque électrolytique (G 100) .....	40
<b>Figure IV.2</b> : Microstructure de l'acier inoxydable 304L a état brut après l'attaque électrolytique (G 100) .....	40
<b>Figure IV.3</b> : Evaluation de la microdureté localisée moyenne en fonction de l'élément microstructural .....	42
<b>Figures IV.4</b> : Empreintes en filiation du microduromètre Vickers exécutée sur l'acier 316L (G200)1 et 4 dans le grain ; 2 et 5 dans une macle ; 3 et 6 dans le joint de grain .....	43
<b>Figures IV.5</b> : Empreintes en filiation du microduromètre Vickers exécutée sur l'acier 304L (G 200), 1 et 4 dans le grain ; 2 et 5 dans une macle ; 3 et 6 dans le joint de grain.....	43
<b>Figure IV.6</b> : Variations de la microdureté Vickers moyenne en fonction de l'élément microstructure .....	44
<b>Figure IV.7</b> : Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution HCl 1M aérée et agitée .....	45
<b>Figure IV.8</b> : Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution HCl 0,05M aérée et agitée .....	46
<b>Figure IV.9</b> : Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution NaOH 1M aérée et agitée .....	47
<b>Figure IV.10</b> : Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution NaOH 3M aérée et agitée .....	48
<b>Figure IV. 11</b> : L'état de surface des échantillons 304L et 316L avant polarisation .....	48

<b>Figure IV. 12</b> : L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution HCL 1M .....	49
<b>Figure IV. 13</b> : L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution HCL 1M .....	49
<b>Figure IV.14</b> : L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution NaOH 3 M .....	50
<b>Figure IV.15</b> : L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution NaOH 1M .....	50
<b>Figure IV. 16</b> : Courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution HCl 1M .....	52
<b>Figure IV. 17</b> : Courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution HCl 0,05M .....	53
<b>Figure IV. 18</b> : Courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution NaOH 1 M.....	54
<b>Figure IV. 19</b> : Courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution NaOH 3 M .....	55

## ***Liste des Tableaux***

<b>Tableau I.1 :</b> Exemples de nuances d'aciers austénitiques .....	9
<b>Tableau I.2 :</b> Propriétés mécaniques caractéristiques des principales nuances d'aciers inoxydables austénitiques à l'état hypertrempe .....	11
<b>Tableau I.3 :</b> La composition chimique de 316L .....	12
<b>Tableau I.4 :</b> Principales propriétés physiques des aciers inoxydables 316L .....	13
<b>Tableau I.5 :</b> Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316L .....	13
<b>Tableau I.6 :</b> Compositions chimiques de l'acier inoxydable 304L .....	14
<b>Tableau I.7 :</b> Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 304L .....	14
<b>Tableau III.1 :</b> Composition chimique de l'acier AISI 316L, en % massique .....	30
<b>Tableau III.2 :</b> Composition chimique de l'acier AISI 304L, en % massique .....	30
<b>Tableau III.3 :</b> Composition du milieu utilisé .....	31
<b>Tableau IV.1 :</b> Résultats de la microdureté moyenne Vickers. ....	41
<b>Tableau IV.2 :</b> Résultats de la microdureté moyenne par élément de microstructure. ....	41
<b>Tableau IV.3 :</b> Taux de corrosion dans les différentes solutions .....	51
<b>Tableau IV.4 :</b> Résultats des essais potentiostatiques dans HCL 1M .....	52
<b>Tableau IV.5 :</b> Résultats des essais potentiostatiques dans HCL 0,05M .....	53
<b>Tableau IV.6 :</b> Résultats des essais potentiostatiques dans NaOH 1M .....	54
<b>Tableau IV.7 :</b> Résultats des essais potentiostatiques dans NaOH 3M .....	55

# ***Table des matières***

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
---------------------------	----------

## **Chapitre I : les aciers inoxydables austénitiques**

<b><i>I.1 Généralités sur les aciers inoxydables .....</i></b>	<b>3</b>
I.1.2 Composition et structure .....	3
<b><i>I.2 Les aciers inoxydables austénitiques .....</i></b>	<b>4</b>
I.2.1 Diagrammes de phases .....	5
I.2.1.1 Système fer-chrome.....	5
I.2.1.2 Système fer-nickel.....	6
I.2.1.3 Système fer-chrome-nickel.....	7
I.2.2 Nuances d'aciers austénitiques.....	8
I.2.3 Propriétés d'usage et de mise en œuvre des aciers inoxydables austénitiques.....	9
I.2.3.1 Traitements thermiques .....	9
I.2.3.2 Propriétés physiques.....	10
I.2.3.3 Propriétés mécaniques.....	10
I.2.3.4 Mise en forme par déformation plastique.....	11
I.2.3.5 Exemple des aciers inoxydables austénitiques.....	11
I.2.4 Domaines d'utilisation des aciers inoxydables austénitiques.....	14

## **Chapitre II : corrosion humide ou électrochimique**

<b><i>II.1 Définition .....</i></b>	<b>16</b>
<b><i>II.2 Nature électrochimique de la corrosion .....</i></b>	<b>16</b>
II.2.1 Passivité .....	17
<b><i>II.3 Comportement à la corrosion.....</i></b>	<b>19</b>
II.3.1 Mécanismes de la corrosion électrochimique .....	19
II.3.1.1 Corrosion par piqûres .....	19
II.3.1.2 Corrosion caverneuse .....	21
II.3.1.3 Corrosion intergranulaire .....	22

II.3.1.4	Corrosion sous contrainte.....	25
II.3.1.5	Corrosion bacterienne.....	25
II.3.2	Influence de divers milieux.....	25
II.3.2.1	Milieux acides .....	25
II.3.2.2	Milieux basiques .....	26
II.3.3	Corrosion des aciers inoxydables austénitiques 316L et 304L.....	27
II.3.3.1	Formes de corrosion de l'acier inoxydable austénitique 316L et 304L .....	27
II.3.3.2	L'effet du revêtement de surface sur l'acier inoxydable 316L et 304L.....	28

### **Chapitre III : Matériaux et procédures expérimentales**

<b>III.1</b>	<b>Matériaux utilisés .....</b>	<b>30</b>
<b>III.2</b>	<b>Milieux corrosifs utilisés.....</b>	<b>31</b>
III.2.1	Préparation de solution NaOH.....	31
III.2.2	Préparation de solution HCl.....	31
<b>III.3</b>	<b>Procédures expérimentales .....</b>	<b>31</b>
III.3.1	Caractérisation métallurgique .....	31
III.3.1.1	Caractérisation structurale .....	32
III.3.1.2	Caractérisation mécanique.....	33
III.3.2	Essais électrochimiques .....	34
III.3.2.1	Principe des mesures électrochimiques .....	34
III.3.2.2	Les précautions à prendre .....	35

### **chapitre IV: résultats et discussion**

<b>IV.1</b>	<b>Caractérisation métallurgique .....</b>	<b>40</b>
IV.1.1	Caractérisation structurale.....	40
IV.1.2	Caractérisation mécanique .....	41
<b>IV.2</b>	<b>Etude électrochimique de la corrosion des matériaux .....</b>	<b>44</b>
IV.2.1	Choix des paramètres expérimentaux .....	44
IV.2.2	Courbe de polarisation .....	45
IV.2.2.1	Essais dans la solution d'acide chlorhydrique .....	45

IV.2.2.2	Essais dans la solution NaOH.....	47
IV.2.3	Analyse des données électrochimiques.....	51
IV.2.3.1	Dans la solution HCl 1M .....	52
IV.2.3.2	Dans la solution HCl 0,05M .....	53
IV.2.3.3	Dans la solution NaOH 1M .....	54
IV.2.3.4	Dans la solution NaOH 3M .....	55
<b>Conclusion générale .....</b>		<b>59</b>
<b>Références Bibliographiques .....</b>		<b>61</b>

# *Introduction*

# INTRODUCTION

Dans les entreprises de la plupart des activités industrielles, il existe, en nombre plus ou moins important, des équipements fixes servant à stocker des produits gazeux, liquides plus ou moins dangereux. Pour arriver à stocker des produits qui sont agressifs il faut prendre en considération plusieurs facteurs. La forme du réservoir et le type de matériau utilisé pour le construire. La plupart des réservoirs des produits agressifs sont en aciers inoxydables austénitiques qui montrent des propriétés remarquables contre les effets intérieurs et extérieurs qui provoquent les parois de réservoir.

Les aciers inoxydables austénitiques possèdent une bonne résistance à la corrosion, ils montrent une résistance élevée à la corrosion généralisée et à la corrosion localisée par piqûration ainsi que de bonnes propriétés mécaniques.

Notre travail consiste en une étude comparative de la résistance à la corrosion électrochimique dans deux milieux agressifs, l'acide HCl et la base NaOH, de deux matériaux passifs : un acier inoxydable 304L et un acier inoxydable 316L.

L'objectif principal de ce mémoire est donc de mettre en évidence, d'un point de vue comparatif, le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable 304L et de l'acier inoxydable 316L dans les milieux HCl 1M, HCl 0,05M, NaOH 3M et NaOH 1M.

Cette étude comprend quatre chapitres :

- Dans le premier, nous présentons une étude générale sur les aciers inoxydables
- Le deuxième chapitre est relatif à l'étude générale sur la corrosion (définition, cinétique électrochimique, relation courant-potentiel, loi de Nernst, les types de corrosion, les facteurs influençant la corrosion et les moyens de protection des matériaux).
- Le troisième chapitre est réservé aux caractéristiques de nos matériaux et les procédures expérimentales utilisées: caractérisation métallurgique, essais électrochimiques.
- Nous exposerons dans le quatrième chapitre les différents résultats obtenus et les interprétations que nous pouvons proposer.

Nous concluons notre travail en présentant les résultats les plus marquants.

# ***Chapitre I***

***Les aciers inoxydables***

***Austénitiques***

---

## Chapitre I : les aciers inoxydables austénitiques

### *1.1 Généralités sur les aciers inoxydables*

Il a fallu trois millénaires après la découverte du fer pour apprendre à le rendre inaltérable ; les premières nuances d'aciers inoxydables remontent seulement au début du 20<sup>ème</sup> siècle. Ces aciers sont rendus résistants à la corrosion par la création naturelle d'une couche dite de passivation. Ces aciers inoxydables, pour des raisons précisées ultérieurement, sont définis comme des aciers titrant plus de 10,5 % de chrome, moins de 1,2 % de carbone et contenant éventuellement d'autres éléments d'alliages comme Ni, Mo, Ti, Cu, W, Al et pour certains Mn, Si, C et N. Ces éléments d'alliage sont ajoutés en quantités variables pour modifier en les améliorant certaines propriétés des aciers inoxydables [1 ,2].

#### **1.1.2 Composition et structure**

Le chrome constitue jusqu'à nos jours le métal d'addition le plus important pour les aciers inoxydables. Au-delà de 12%, il confère à l'acier une bonne résistance à la corrosion. De plus, il existe un certain nombre d'autres éléments d'alliage ayant une certaine importance. Ils influencent plus ou moins la structure de l'acier selon leur nature et quantité. Cette structure possède deux formes différentes. Le fer cubique centré à la température ambiante 20°C ou « fer alpha gène » qui se transforme en fer cubique a faces centré « fer gamma gène » au dessus de 906°C. Les éléments d'alliages se répartissent en deux catégories : ceux qui favorisent le maintien du fer alpha et ceux qui stabilisent le fer gamma. Les types d'influences que peuvent avoir quelques éléments d'alliages :

- **Chrome** : c'est un élément stabilisateur de fer alpha, il est la cause de la passivation de l'acier et constitue, au delà de 12%, l'élément d'alliage essentiel des aciers inoxydables.
- **Molybdène** : c'est un élément formateur de fer alpha, il améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieux réducteurs. Il améliore en particulier la résistance à la corrosion par piqûres. Il augmente la résistance mécanique à chaud.
- **Carbone** : il favorise le fer gamma. C'est l'élément essentiel non métallique de tous les aciers. Il élargit fortement le domaine austénitique.

- **Nickel** : c'est un élément stabilisateur du fer gamma. Il élargit en effet le domaine d'existence de l'austénite en fonction de sa teneur jusqu'aux températures inférieures à 20°C.
- **L'azote** : élément gammagène 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 [3].

Les aciers inoxydables se divisent selon leur structure correspondante en aciers ferritiques, martensitiques, austénitiques et austéno-ferritiques. Dans mon travail je m'intéresse aux aciers inoxydables austénitiques [3].

## ***1.2 Les aciers inoxydables austénitiques***

Les aciers inoxydables austénitiques sont des alliages ferreux paramagnétiques contenant entre 0,02 et 0,10 % de carbone, 17 à 20 % de chrome, 7 à 25 % de nickel et 2 à 5 % de molybdène. C'est la famille la plus importante des aciers inoxydables. Ils présentent deux caractéristiques principales :

- Ils contiennent suffisamment de chrome pour leur conférer un caractère inoxydable (durabilité et résistance à la corrosion).
- Ils contiennent suffisamment d'éléments gammagènes (Ni, Mn, C, N, ...) par rapport aux éléments alphagènes (Cr, Si, Mo, Nb), pour stabiliser une structure austénitique (cubique à faces centrées) à température ambiante [4,5].

La résistance aux différents types de corrosion est meilleure que pour les autres aciers inoxydables (martensitiques, ferritiques). Elle est améliorée par la présence de teneurs croissantes en molybdène. La sensibilité à la corrosion intergranulaire dans les zones affectées est supprimée par l'abaissement de la concentration de carbone au dessous de 0,03%, ou par l'addition de teneurs appropriées de titane ou de niobium [6].

## I.2.1 Diagrammes de phases

### I.2.1.1 Système fer-chrome

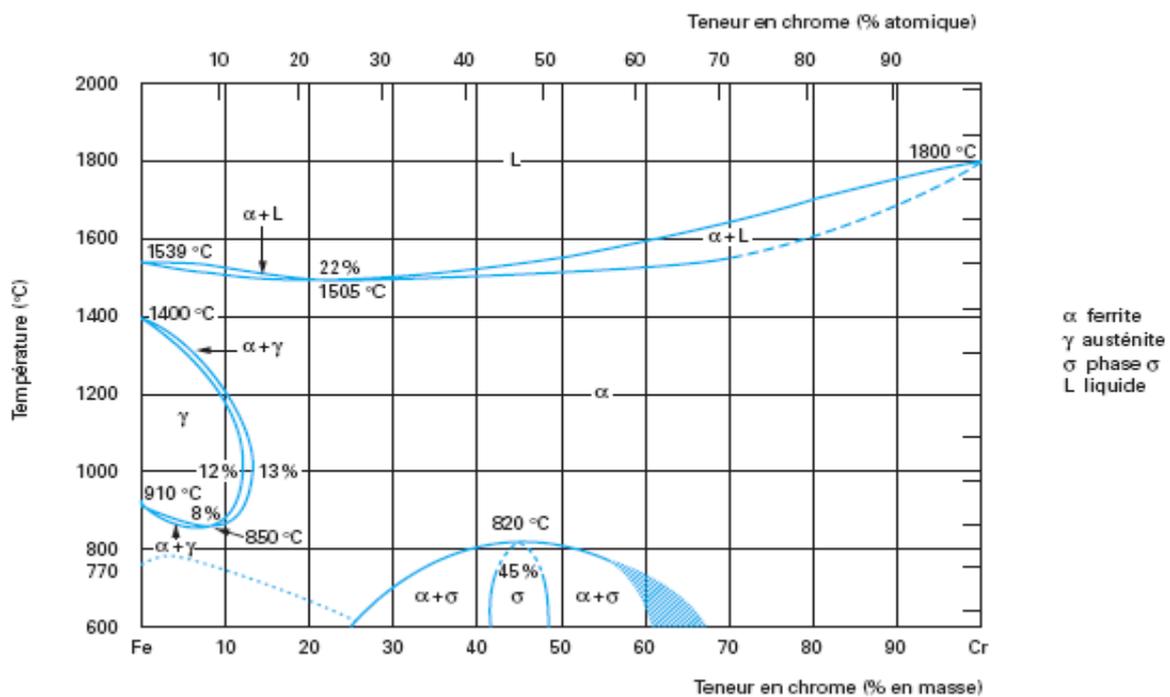
Sur l'axe des ordonnées du diagramme Fe-Cr (**figure I.1**), on retrouve, bien entendu, les températures de transformation du fer :

- 910 °C pour la transformation Fe  $\alpha \rightarrow$  Fe  $\gamma$
- 1 390 °C pour la transformation Fe  $\gamma \rightarrow$  Fe  $\delta$

On notera que le domaine d'existence de l'austénite, ou boucle  $\gamma$ , est d'autant plus faible que la teneur en chrome est élevée. Par conséquent, le chrome favorise l'existence du fer  $\alpha$  cubique centré ; il est dit alphasgène. Cela est dû à un phénomène classique d'isomorphisme, le chrome ayant une structure cubique centrée comme le fer  $\alpha$ .

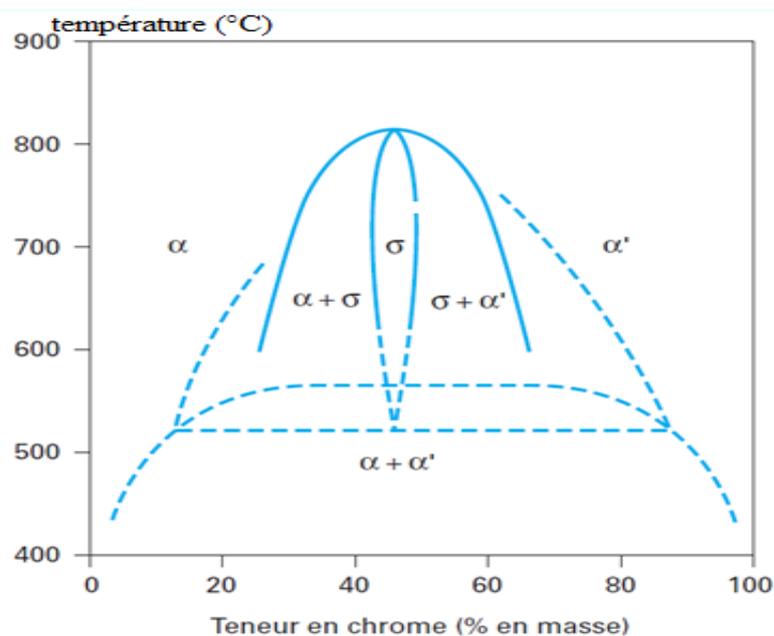
En l'absence de carbone, au-delà de 11 % de Cr environ, la phase  $\gamma$  disparaît complètement. Par contre, si l'on ajoute du carbone, cette boucle  $\gamma$  augmente.

L'azote joue d'ailleurs le même rôle. Les éléments carbone et azote favorisent donc la phase austénitique ; ce sont des éléments gammagènes. On notera donc que selon les teneurs respectives en chrome et en carbone, on peut ou non passer à l'intérieur de la boucle  $\gamma$  [2].



**Figure I. 1:** Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome [7].

Dans la partie basse du diagramme fer-chrome, entre 600 et 880 °C (**figure I.2**), apparaît une nouvelle phase appelée *phase  $\sigma$*  de composition comprise entre 45 et 50 % de chrome. Ce composé de structure quadratique complexe est extrêmement fragile. En dessous de 520 °C se produit une démixtion, c'est-à-dire une décomposition de la phase  $\alpha$  cubique centrée en deux phases  $\alpha$  et  $\alpha'$  de même structure, cubique centrée, mais de teneurs en chrome très différentes. Dans le domaine de composition qui nous intéresse, c'est-à-dire à moins de 25 % de Cr, cette réaction se produit par apparition de précipités fins de phase  $\alpha'$  dans la solution solide  $\alpha$ . Cela produit naturellement un effet de durcissement structural qui, s'il est très poussé, entraîne une fragilisation importante.



**Figure I. 2 :** Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C, d'après Williams [7].

### I.2.1.2 Système fer-nickel

À l'inverse du précédent, le diagramme fer-nickel (**figure I.3**) montre que le domaine d'existence de la phase  $\gamma$  augmente avec la teneur en nickel. Le nickel est donc un nouvel élément gammagène. Etant cubique à faces centrées, il favorise la phase austénitique pour des raisons d'isomorphisme [2].

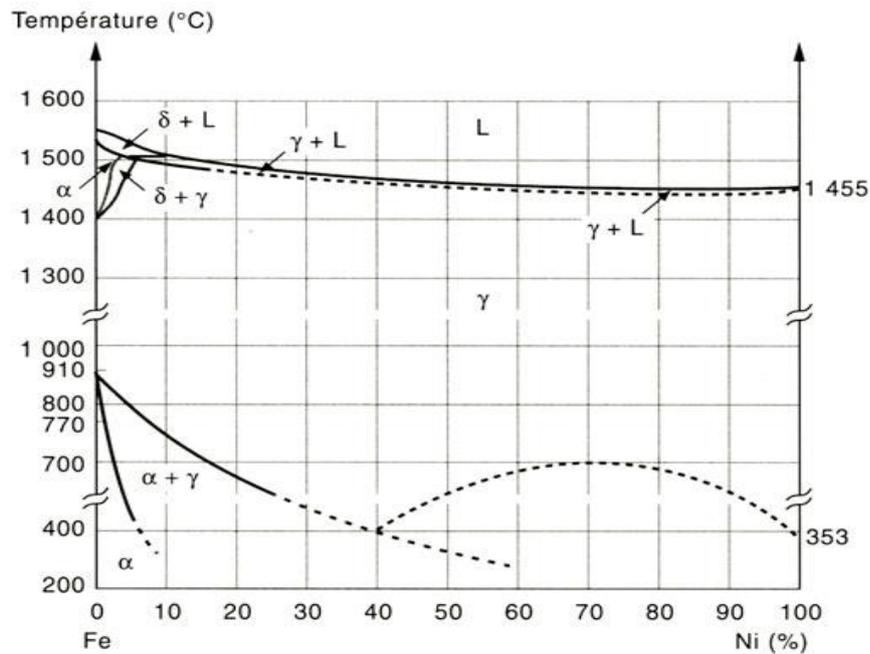
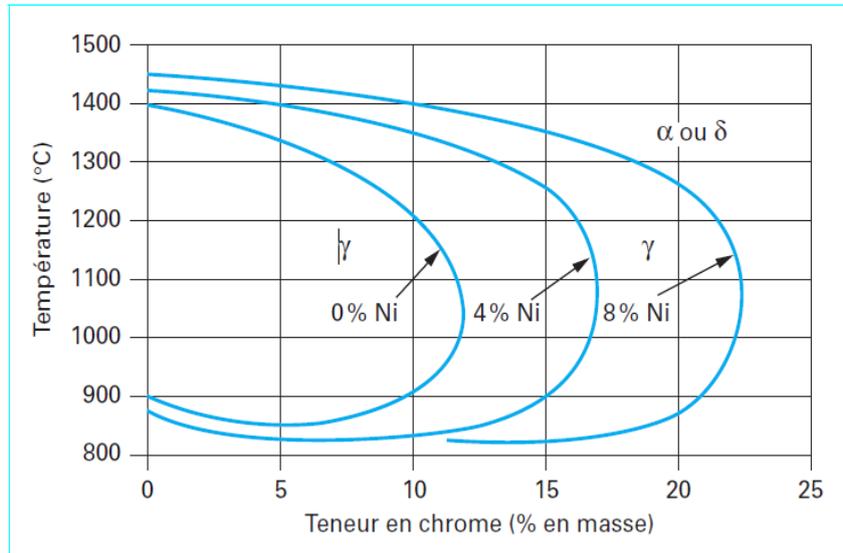


Figure I. 3 : Diagramme Fe-Ni [2].

### I.2.1.3 Système fer-chrome-nickel

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La **figure I.4** qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre le déplacement de la boucle  $\gamma$  vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel.

L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone. Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30 [7].



**Figure I. 4 :** Coupes du diagramme ternaire fer-chrome-nickel pour des teneurs croissantes en nickel (Influence du nickel sur l'extension de la boucle  $\gamma$ ) [7].

### I.2.2 Nuances d'aciers austénitiques

Le plus gros tonnage de ces aciers sert à fabriquer des produits dits plats. Quatre qualités principales sont exigées :

- 1- ne pas former de martensite à basse température même sous contrainte ;
- 2- avoir une bonne tenue mécanique ;
- 3- ne pas former de phase fragilisante dans les conditions d'utilisation ;
- 4- ne pas être sensible à la corrosion localisée.

Le choix de composition est orienté suivant la priorité donnée à l'un des objectifs.

Tous ces aciers ont une teneur en chrome suffisante pour les rendre inoxydables. Leur optimisation consiste à équilibrer l'effet alphagène du chrome par le nickel.

Ces aciers sont utilisés dans les industries chimiques, alimentaires, pharmaceutiques, automobiles et papetières. Les nuances les plus connues sont représentées dans le **tableau I.1**.

**Tableau I.1:** Exemples de nuances d'aciers austénitiques [1].

Nuance	AISI
X12CrNi18-8	302
X8CrNiS18-9	303
X2CrNi18-9	304L
X8CrNi25-21	310
X1NiCrMo25-20-5	904L
X2CrNiMoN18-14-3	317LNM
X2CrNiMo17-12-2	316L
X6CrNiTi18-10	321
X 6CrNiNb18-10	347
X12CrMnNi18-7-5	201
X 12CrMnNi18-9-5	202

### I.2.3 Propriétés d'usage et de mise en œuvre des aciers inoxydables austénitiques

#### I.2.3.1 Traitements thermiques

Nous avons indiqué que ces nuances austénitiques étaient obtenues par refroidissement depuis le domaine  $\gamma$ , c'est-à-dire l'intérieur de la boucle  $\gamma$ . Ce traitement est appelé hypertrempe (trempe depuis une température relativement élevée).

La température d'hypertrempe, entre 950 et 1 150 °C, doit être suffisante pour bien dissoudre les carbures ou composés intermétalliques qui ont pu se former. Elle doit être limitée pour éviter un grossissement souvent préjudiciable, du grain  $\gamma$ . Cela explique que les nuances au molybdène soient traitées plus haut pour dissoudre les composés définis dus au molybdène ; les nuances stabilisées ne nécessitent pas la remise en solution des carbures, ici de titane et de niobium.

Les durées de maintien doivent être suffisantes pour assurer une bonne homogénéité de température, compte tenu de la faible conductivité thermique de l'austénite. En pratique, elles se situent entre 0,7 et 2,5 minutes par millimètre d'épaisseur [2].

### I.2.3.2 Propriétés physiques

Les propriétés physiques des aciers inoxydables dépendent fortement de leurs structures

- ✓ La phase austénitique est amagnétique, alors que les phases  $\alpha$  et martensitique sont ferromagnétiques. Il est donc possible de mesurer par voie magnétique la teneur en ferrite des austénoferritiques, la ferrite éventuelle des austénitiques ou la martensite formée par écrouissage dans l'austénite.
- ✓ Les coefficients de dilatation des aciers ferritiques et martensitiques sont proches de ceux des aciers doux ; au contraire, les aciers austénitiques sont très sensiblement supérieurs. Cela peut entraîner des phénomènes de dilatation thermique gênants sur des structures mixtes constituées d'austénitiques et de ferritiques.
- ✓ Les conductivités thermiques des inoxydables sont très légèrement plus faibles que celles des aciers au carbone. Ce phénomène est d'autant plus sensible pour les austénitiques ou austénoferritiques [7].

### I.2.3.3 Propriétés mécaniques

De façon générale, la structure cubique à faces centrées des aciers inoxydables austénitiques explique des caractéristiques de résistance faibles, sensiblement inférieures à celles des aciers inoxydables ferritiques ; par contre, elles sont très ductiles et très peu fragiles.

Les éléments en solution solide interstitielle ont une influence très sensible sur la limite d'élasticité ; cela explique le rôle du carbone, et en particulier le fait que les nuances à bas carbone aient les caractéristiques les plus basses. Les éléments en solution solide de substitution ont une action, mais moins rapide. Cela explique l'amélioration limitée des nuances au molybdène. Le **tableau I.2** indique les valeurs caractéristiques des propriétés mécaniques des nuances austénitiques classiques [2].

**Tableau I.2 :** Propriétés mécaniques caractéristiques des principales nuances d'aciers inoxydables austénitiques à l'état hypertrempe [2].

	<i>R</i> <sub>0,2</sub> (MPa)	<i>R</i> <sub>m</sub> (MPa)	<i>A</i> (%) mini	<i>E</i> (GPa)
<b>Aciers de type 18-10</b>				
Bas C : X2CrNi18	176 – 200	440 – 640	45	193
C = 0,06 : X5CrNi18	196 – 250	490 – 690	45	193
Stabilisée : X6CrNiTi18	216 – 250	490 – 690	45	193
Haut carbone : X10CrNi18	245 – 300	590 – 740	40	193
<b>Aciers de type 18-10-Mo</b>				
Bas C : X2CrNiMo17	186 – 200	430 – 670	45	193
C = 0,06 : X7CrNiMo17	196 – 250	490 – 690	45	193
Stabilisée : X6CrNiMoTi17	216 – 250	490 – 690	45	193

#### I.2.3.4 Mise en forme par déformation plastique

**Emboutissage :** Le comportement à l'emboutissage, de façon très générale, peut être caractérisé par deux paramètres : le coefficient d'érouissage  $n$  et le coefficient d'anisotropie plastique  $r$ . Les nuances austénitiques sont généralement plastiquement isotropes, avec des coefficients  $r$  autour de 1. Par contre, leur coefficient d'érouissage est élevé, en particulier pour les nuances mécaniquement instables (formation de martensite d'érouissage),  $n \approx 0,35-0,55$ . Ces nuances se comportent donc bien en expansion, mais nécessitent des forces plus élevées [2,7].

#### I.2.3.5 Exemple des aciers inoxydables austénitiques

##### a. Aciers inoxydable austénitique 316L

La dénomination 316L ou ASTM F139 est la norme américaine. Cet acier contient moins de 0,03% de carbone. Sa teneur en fer varie entre 60 et 65%. Ses principaux éléments

d'alliage sont le chrome, le nickel, le molybdène et le manganèse. La composition chimique exacte est donnée dans le **tableau I.3**.

**Tableau I.3** : La composition chimique de 316L [5].

Elément	Composition chimique (% massique)
Fe	65
C	Max 0,03
Cr	17 – 19
Ni	12 – 14
Mo	2 – 3
Mn	Max 2
Cu	Max 0,5
N	Max 0,1
P	Max 0,025
Si	Max 0,75
S	Max 0,01

Les éléments d'alliage influent sur la microstructure et la surface du métal. La fonction principale du chrome est de permettre le développement d'un acier résistant à la corrosion en formant un oxyde extérieur fortement adhérent ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Cependant, le souci est que le chrome tend à stabiliser la phase de ferrite (cubique centré, CC). Le molybdène et le silicium sont également des stabilisateurs de ferrite. Pour se débarrasser de cette tendance à former la ferrite, du nickel est ajoutée pour stabiliser la phase austénitique [3].

### a.1 Propriétés des aciers inoxydables austénitiques 316L

- **Propriétés volumiques**

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

- grande ductilité ;
- grandes dureté et rigidité ;
- grande résistance à la corrosion ;
- grande dureté cryogénique ;

- bonne soudabilité ;
- faible réponse magnétique ;

Ces propriétés sont montrées dans les (**Tableau I.4**) et (**Tableau I.5**).

**Tableau I.4** : Principales propriétés physiques des aciers inoxydables 316L [8].

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

- **Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316L**

**Tableau I.5** : Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 316L [8].

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 <sup>-6</sup> /°C
Dureté	136 HV

**b. Aciers inoxydable austénitique 304L**

L'acier inoxydable AISI 304L est un acier austénitique, sa résistance chimique est très élevée, sa ductilité est comparable à celle du cuivre ou du laiton, il est amagnétique et ses caractéristiques mécaniques sont élevées. Les teneurs en éléments d'addition tournent autour de 18 % de chrome et 9 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et la stabilité améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium. Il est très mauvais conducteur de la chaleur. La composition chimique exacte est donnée dans le **tableau I.6**.

**Tableau I.6** : Compositions chimiques de l'acier inoxydable 304L [9].

Teneur des Eléments	C	Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	Si	P	S
en% massique	0.024	0.307	0.42	8.32	1.69	18.18	0.70	0.026	0.020

- **Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 304L**

**Tableau I.7** : Propriétés mécaniques des aciers inoxydables 304L [2].

Propriétés	Valeurs
<b>Module d'Young</b>	193 GPa
<b>Coefficient de Poisson</b>	0,3
<b>Limite élastique</b>	176 – 200 MPa
<b>Résistance à la traction</b>	440 – 640 MPa
<b>Allongement à la rupture</b>	45%
<b>Dureté</b>	182HV

### I.2.4 Domaines d'utilisation des aciers inoxydables austénitiques

Les aciers austénitiques représentent 70 à 80 % de la production d'aciers inoxydables. Contrairement à d'autres produits sidérurgiques, ils se développent car ils connaissent des nouvelles utilisations dans plusieurs domaines : chaudronnerie lourde, industrie chimique, pétrochimie, retraitement des combustibles, gaz liquéfiés (cryogénie), appareillage scientifique, électronique, automobile, centrales nucléaires, alimentaire, ménager et plates-formes pétrolières. Ils servent déjà depuis de nombreuses années à fabriquer des cuves capables de résister à la corrosion car les techniques de soudage et de mise en forme sont bien maîtrisées. L'acier inoxydable austénitique est beaucoup employé dans l'industrie alimentaire pour fabriquer aussi bien des casseroles que des cuves industrielles à cause de sa bonne ductilité permettant une mise en forme facile. L'obtention d'un bon poli est une qualité importante, et pas seulement esthétique, car c'est la qualité nécessaire et indispensable pour nettoyer facilement les récipients de l'industrie alimentaire avec toutes les garanties d'hygiène [1,2].

# **Chapitre II**

## **Corrosion**

### **Humide ou électrochimique**

## Chapitre II : corrosion humide ou électrochimique

### *II.1 Définition*

Selon le point de vue de l'ingénieur constructeur, la corrosion est une dégradation du matériau ou de ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau ou réduit ses propriétés, le rendant inutilisable pour une application prévue [10].

Les aciers inoxydables montrent normalement dans de telles conditions une meilleure résistance à la corrosion. Mais ces aciers possèdent leurs propres limites d'emploi qu'il faut connaître avec précision. Du point de vue de l'emploi judicieux des matériaux, il est nécessaire que l'utilisateur ait du moins une connaissance fondamentale de la corrosion des métaux et particulièrement des aciers inoxydables en milieux aqueux [3].

### *II.2 Nature électrochimique de la corrosion*

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels.

La phase métallique solide comprend des ions métalliques  $Mn^+$  disposés suivant un réseau cristallin et les électrons de conduction libres se déplacent dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres, des ions positifs et des ions négatifs.

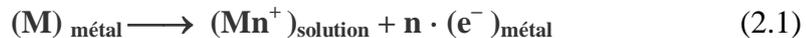
A l'interface, lors des fluctuations aléatoires d'énergie liées à l'agitation thermique, un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution; inversement, un ion métallique en solution peut venir au contact du métal et rester piégé sur certains sites préférentiels. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre.

Contrairement aux ions qui peuvent passer d'une phase à l'autre, les électrons libres ne peuvent pas passer directement dans la phase aqueuse, ils se fixent sur des molécules ou sur

des cations en réduisant leurs charges électriques. Là encore se produit un transfert de charges électriques d'une phase à l'autre.

En électrochimie, on appelle habituellement :

- **Réaction anodique** : toute réaction qui entraîne la libération d'électrons; en terme chimique, il s'agit d'une réaction d'oxydation (2.1).



- **Réaction cathodique** : toute réaction qui entraîne la capture d'électrons; en terme chimique, c'est une réduction cathodique (2.2).



Les espèces  $(\text{Ox}^{q+})$  peuvent être les ions  $\text{H}_3\text{O}^+$ , forme hydratée du proton  $\text{H}^+$  :



L'oxygène dissous dans l'eau peut constituer un système oxydant en milieu aéré :

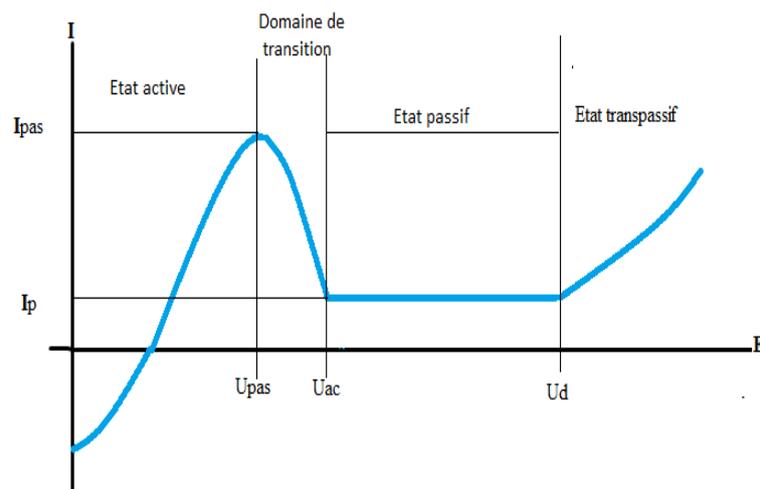


Comme la corrosion d'une phase métallique nécessite le passage en solution de tous les constituants du métal, ions et électrons, elle fait donc intervenir au minimum deux demi réactions (2.1) et (2.2) distinctes : une réaction anodique et une réaction cathodique [4, 11,12].

### II.2.1 Passivité

Lorsqu'un métal est placé dans un milieu aqueux de corrosion non stable du point de vue thermodynamique, la réaction de corrosion peut être fortement ralentie de telle sorte que le métal offre une résistance suffisante. Les couches passives oxydées ayant une épaisseur submicroscopique jouent un rôle important par leur formation sur des métaux tels que le magnésium, le fer, le chrome, le nickel, etc.

De même les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive. Elle est constituée par un film oxydé n'ayant qu'une épaisseur de l'ordre du nm et dont la formation est fonction du potentiel comme le montre la **figure II.1** [3].



**Figure II.1** : Courbe des densités de courant partiel et global d'un acier inoxydable en milieu acide sulfurique [13].

$U_{pas}$  : potentiel de passivation

$U_{ac}$  : potentiel d'activation

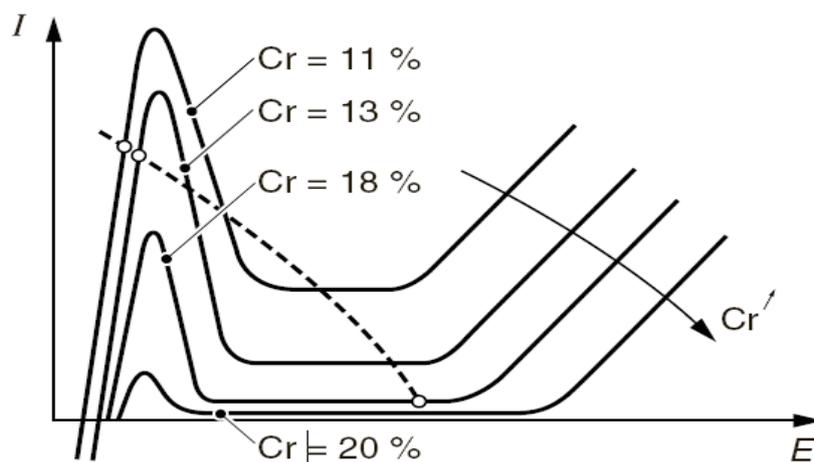
$U_d$  : potentiel de rupture

$I_{pas}$  : densité de courant de passivation

$I_p$  : densité de courant passif

A partir de potentiels négatifs, le domaine d'activation s'étend jusqu'au potentiel de passivation  $U_{pas}$ . Ce potentiel correspond à un maximum de densité de courant. Entre le potentiel de passivation  $U_{pas}$  et le potentiel d'activation  $U_{ac}$ , c'est-à-dire dans le domaine de transition entre les états actif et passif, la densité de courant chute fortement. En atteignant  $U_{ac}$ , elle se situe au niveau bas de l'état de passivation et reste au dessus d'un large domaine de potentiel pratiquement constant jusqu'au potentiel de rupture  $U_d$ . Après le dépassement du potentiel de rupture la densité de courant croit très fortement dans le domaine de transpassivité [3].

Le développement d'une courbe densité de courant-potentiel d'un acier inoxydable dépend de différents facteurs concernant le matériau et le milieu. La **figure II.2** montre l'influence de l'élément d'alliage chrome (Cr). Si la teneur en chrome augmente, la longueur du palier de passivité augmente et son niveau baisse. Par conséquent, la résistance à la corrosion s'améliore [2, 3].



**Figure II.2 :** Influence de la teneur en chrome sur les courbes anodique des aciers inoxydables [2].

L'addition de molybdène et de cuivre au niveau de quelques pour-cent (%), améliore le film passif, en particulier en milieux chlorurés et acides. Ces éléments ne créent pas de passivité. Leur effet serait plutôt dû au dépôt de métal ou d'oxyde au niveau de la couche passive à base de chrome [2].

La résistance à la corrosion humide des aciers inoxydables est principalement liée à leur teneur en chrome. Ainsi, il faut s'attendre à des caractéristiques de corrosion :

- médiocres, pour les plus basses teneurs en chrome (11 à 13 %),
- moyennes, pour les concentrations en chrome intermédiaires (14 à 15 %),
- haut de gamme, pour les teneurs plus élevées, typiquement 16 à 18 %,
- exceptionnelles, pour les concentrations supérieures (21 à 25 %).

À ces différents niveaux, des additions de molybdène ou de cuivre améliorent les résultats [2].

## ***II.3 Comportement à la corrosion***

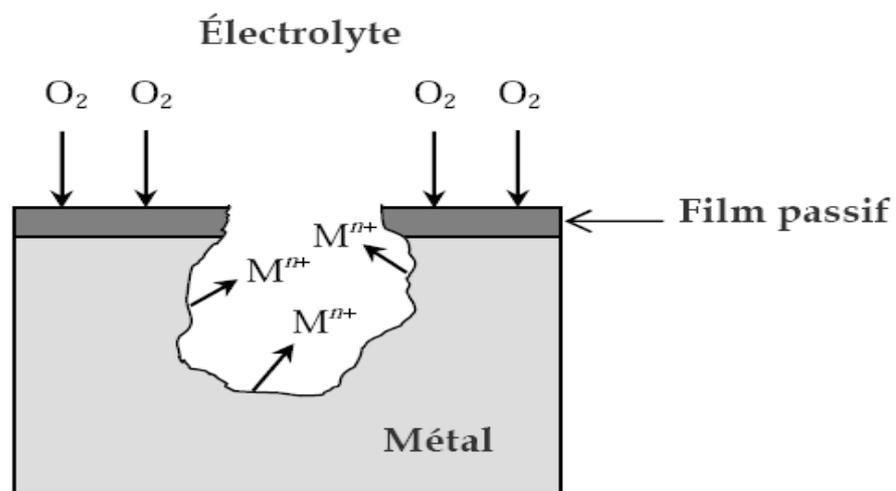
### **II.3.1 Mécanismes de la corrosion électrochimique**

Il existe différents mécanismes de corrosion :

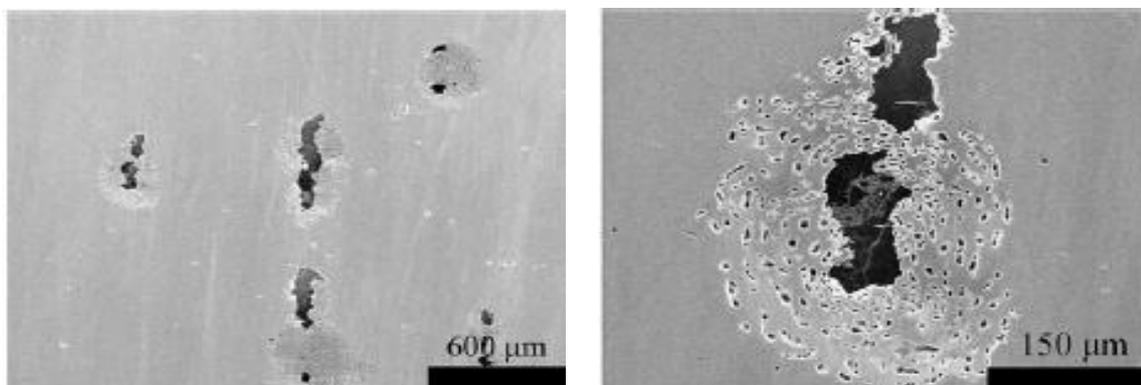
#### **II.3.1.1 Corrosion par piqûres**

La corrosion par piqûres se caractérise par l'apparition d'attaques ponctuelles et rapides après une phase d'amorçage plus ou moins longue. Ce phénomène se produit

principalement en milieux chlorurés neutres contenant de l'oxygène ou un oxydant. L'agressivité du milieu augmente avec la température et la teneur en chlorures. Pour un acier et un milieu donné, les piqûres n'apparaissent qu'au-dessus d'un potentiel critique  $E_p$  appelé potentiel de piqûre. Les piqûres sont dues à une destruction locale de la couche passive (**figure II. 3**) et (**figure II. 4**). En pratique, pour les alliages industriels, on constate que les piqûres s'amorcent au niveau d'inclusions préexistantes dans le métal. Par conséquent, les nuances les plus résistantes à la corrosion par piqûres sont caractérisées par des concentrations élevées en chrome et molybdène pour augmenter la résistance de la couche passive, et par de faibles niveaux de soufre pour limiter les sulfures [11].



**Figure II. 3 :** Réactions partielles dans une piqûre de corrosion [14].



**Figure II.4:** La morphologie de la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl [2].

La préparation de surface du métal joue un rôle primordial sur l'amorçage des piqûres. Un traitement préalable en solution nitrique est fortement recommandé. Il permet de renforcer la couche passive grâce au caractère oxydant de l'acide ; il élimine les contaminations, en particulier ferreuses, qui serviraient d'amorces et dissout les inclusions, en particulier sulfures, qui sont à la surface.

Dans certains cas, on peut envisager une protection cathodique, par exemple avec des anodes d'aluminium, pour abaisser le potentiel en dessous du potentiel de piqûre [2].

### II.3.1.2 Corrosion caverneuse

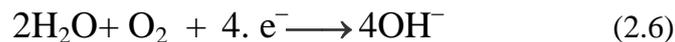
La corrosion caverneuse des aciers inoxydables dans des milieux chlorurés ne peut se produire que si le milieu est aéré, c'est-à-dire qu'en présence d'un oxydant ou simplement d'oxygène dissous.

Lorsque l'alliage est à l'état passif (**figure II.5**), on observe les réactions suivantes.

Il existe une réaction anodique de type :



Et une réaction cathodique de type :

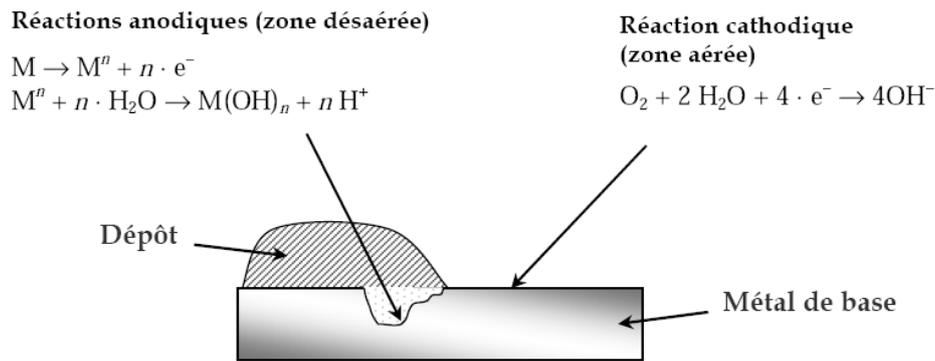


La cinétique de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique s'équilibrent, les électrons libérés par la réaction anodique sont consommés par la réaction cathodique. Lorsque l'alliage est à l'état passif, l'intensité de ces réactions est très faible.

Dans une caverne en milieu chloruré aéré, on observe un épuisement local de l'oxydant insuffisamment renouvelé. Dans un second temps, avec l'épuisement en oxydant, le processus conduit à un enrichissement en ions  $M^{n+}$  à l'intérieur de la crevasse et leur hydrolyse suivant une réaction de type [13] :



La résistance du métal sera donc directement liée au pH minimum auquel il résistera. Ce pH est appelé pH de dépassivation ; plus il est bas, meilleure est la résistance du métal. La résistance à la corrosion des différentes nuances dépend donc de leurs teneurs en éléments molybdène, chrome et dans une moindre mesure nickel [2].



**Figure II.5** : Corrosion par effet de crevasse [14].

On peut donc identifier trois familles de nuances selon leur comportement à la piqûre et à la crevasse :

- les nuances sans molybdène de type 18-8 austénitique (AISI 304);
- les nuances avec addition de molybdène et de l'ordre de 18 % Cr de type 17-12-Mo austénitique (AISI 316);
- les nuances supérieures, soit des aciers austénitiques spéciaux, soit des aciers ferritiques à haute teneur en chrome [11,2].

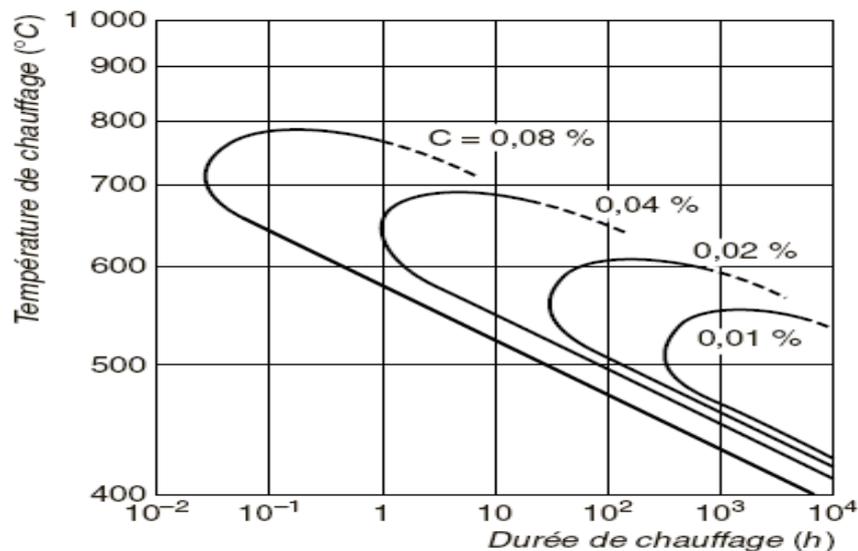
### II.3.1.3 Corrosion intergranulaire

Parfois, dans un métal ou un alliage, une pile de corrosion se forme entre un joint de grain et le reste de la surface. Ce phénomène provoque une corrosion intergranulaire, autrement dit une attaque sélective des joints de grains. Ce phénomène résultant souvent d'un traitement thermique, au cours duquel une ségrégation ou une précipitation s'est produite aux joints de grains, on parle alors de traitement thermique de sensibilisation. En pratique, on connaît surtout la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables et de certains alliages d'aluminium, mais tout alliage passivable peut être sensible à ce type de corrosion.

#### *a. Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques sensibilisés*

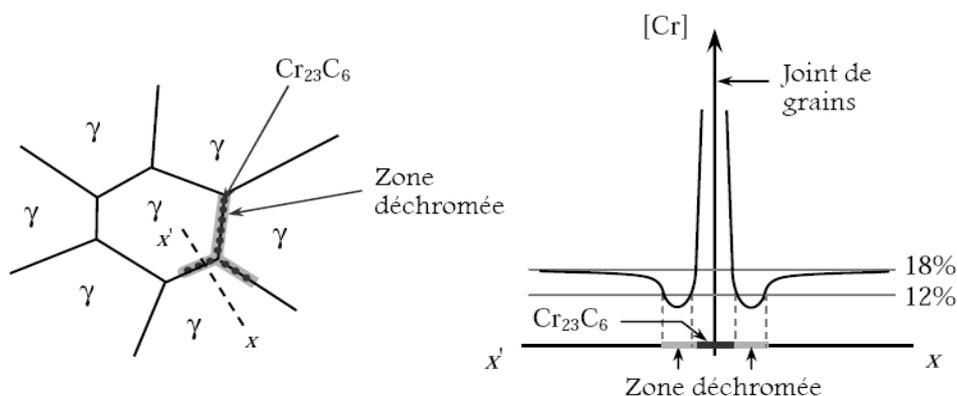
Le mécanisme de la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques sensibilisés est relativement bien connu. La **figure II.6** montre le diagramme de sensibilisation d'un tel acier. L'ordonnée indique la température du traitement thermique et l'abscisse représente le logarithme de la durée du traitement. Par leur forme caractéristique, les courbes indiquent la limite entre l'état sensibilisé et non sensibilisé. La sensibilité des aciers inoxydables correspond à la précipitation de carbure de chrome aux joints de grains. La

courbe représentant le temps nécessaire pour sensibiliser l'alliage en fonction de la température. Ceci explique la forme particulière des courbes de sensibilisation [15].



**Figure II.6 :** Courbes de sensibilisation de la corrosion intergranulaire d'aciers inoxydables austénitiques. Influence de la teneur en carbone [2].

Le carbure de chrome correspond à la formation du  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  précipitant aux joints de grains. La précipitation de ces carbures appauvrit en chrome les zones proches des joints de grains (**figure II.7**). En effet, en raison de leur plus grande taille, les atomes de chrome diffusent plus lentement que le carbure. Durant le traitement thermique de sensibilisation, la concentration de chrome ne peut s'uniformiser dans les grains. Or, une teneur faible en chrome rend la passivation plus difficile. Les zones près des joints de grains deviennent actives, alors que le cœur de grain reste passif. Il se forme une pile de corrosion [15].



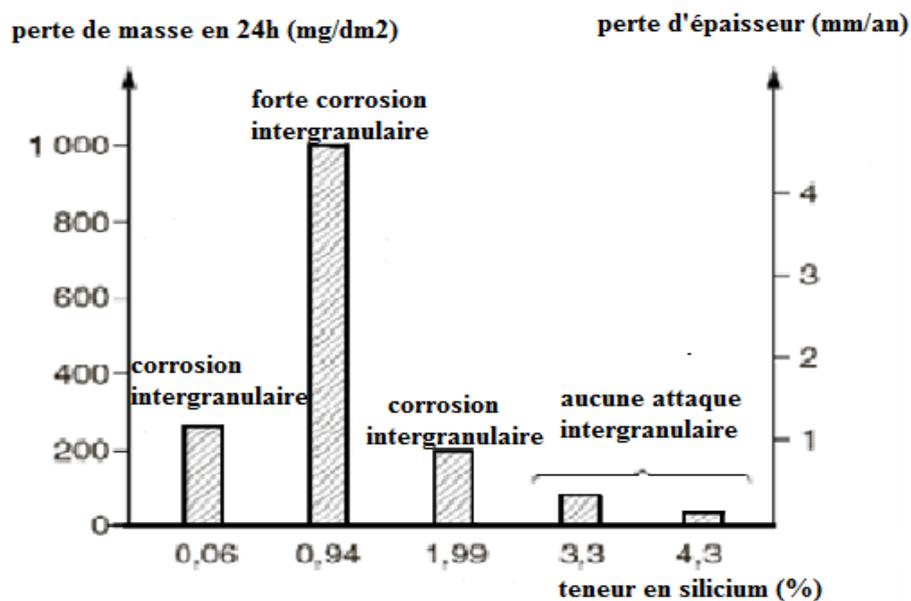
**Figure II.7 :** Déchromisation intergranulaire d'un acier inoxydable austénitique par précipitation de carbures de chrome  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  [16].

**b. Corrosion intergranulaire des aciers austénitiques non sensibilisés**

Dans les milieux corrosifs très oxydants, le potentiel de corrosion libre est déplacé dans le domaine transpassif ; c'est le cas des milieux nitriques bouillants très concentrés (98 % en masse) ou contenant des ions oxydants de type  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{7+}$ ,  $\text{W}^{5+}$ , etc. Dans ces conditions, les aciers inoxydables à l'état hypertrempe subissent un nouveau phénomène de corrosion intergranulaire.

Par opposition aux cas précédents, celui-ci est dû à la ségrégation intergranulaire inévitable des impuretés silicium et phosphore, qui crée un couplage galvanique entre le centre et le joint de grains. Il n'existe que deux solutions pour résoudre ce problème :

- Aciers de type 18-10 à très faibles teneurs en impuretés ( $\text{Si} \leq 0,010 \%$ ,  $\text{P} \leq 0,005 \%$ ). Ces limites sont difficiles à atteindre industriellement et donc cette voie est rarement utilisée.
- Aciers titrant plus de 3 % Si. Cette augmentation de la teneur en silicium (**figure II.8**) limite la différence de concentration dans les grains. Ainsi a été développée pour ces applications la nuance X1CrNiSi18-15-4 [2,15].



**Figure II.8 :** Influence du silicium sur la corrosion d'aciers inoxydables austénitiques en conditions transpassives [2].

#### II.3.1.4 Corrosion sous contrainte

Les aciers inoxydables sont sujets à la fissuration par corrosion sous contrainte principalement dans des solutions de chlorures. Toutes les nuances des aciers inoxydables austénitiques sont susceptibles, à différents degrés, à la corrosion sous contrainte, tandis que les familles d'acier ferritiques et duplex sont résistantes à ce phénomène. Les aciers inoxydables martensitiques et durcissables par précipitation sont également susceptibles à la corrosion sous contrainte, mais dans ces cas, elle se produit par un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène [17].

#### II.3.1.5 Corrosion bactérienne

Très souvent, la corrosion des aciers inoxydables due à des micro-organismes n'apparaît que lorsqu'un processus de corrosion électrochimique est amorcé. La corrosion des aciers inoxydables par des bactéries dites sulfato-réductrices est l'une des plus courantes. Ces bactéries sont anaérobies et se multiplient aisément dans les zones peu aérées, sous des pustules par exemple, où elles favorisent la formation de sulfure d'hydrogène par réduction des sulfates présents dans l'eau. L'hydrogène sulfuré réagit avec les ions  $Fe^{++}$  pour former un sulfure de fer noir  $FeS$  [18].

### II.3.2 Influence de divers milieux

La corrosion de surface des aciers inoxydables se produit dans les acides et les bases fortes.

#### II.3.2.1 Milieux acides

Les acides doivent être différenciés en acides non oxydants dans lesquels seuls les  $H^+$  agissent comme agents réducteurs selon la réaction (8) :



Les acides oxydants dans lesquels se trouvent des éléments à potentiel oxydant. L'acide sulfurique, chlorhydrique, nitrique, acétique et l'acide propionique sont typiquement oxydants. L'acier inoxydable court le danger de ne pas trouver de passivité stable dans ces milieux mais un état actif par forte corrosion superficielle. En général une passivation est d'autant plus difficile à atteindre que la valeur du pH est plus basse et que la température et plus élevée [3].

*a. Acide sulfurique*

Les solutions à base d'acide sulfurique sont des milieux complexes. Jusqu'à environ 50 % en concentration, le milieu est plutôt réducteur. Au contraire, au-dessus d'environ 80 %, le milieu devient oxydant. Par ailleurs, son degré d'ionisation présente un maximum à une concentration de l'ordre de 30 % tandis que la solubilité de l'oxygène est minimale à une concentration d'environ 70 %. Ces considérations permettant d'expliquer la très forte agressivité des solutions dont la concentration est comprise entre 30 et 80 %.

Les alliages fer-chrome, qu'ils soient aciers inoxydables martensitiques ou ferritiques, résistent mal aux milieux sulfuriques. Dans les solutions très concentrées, il est recommandé d'utiliser des nuances austénitiques qui contiennent en plus du molybdène, et environ 5 % de silicium. Si la concentration d'acide sulfurique est comprise entre 30 et 80 %, les aciers inoxydables se corrodent rapidement. Par contre, la présence de certaines impuretés oxydantes favorise l'établissement et le maintien de la passivité. En plus du molybdène, des additions de l'ordre de 1,5 % de cuivre améliorent encore la résistance à la corrosion. Les nuances austénitiques ne peuvent être utilisées que si la solution est suffisamment aérée et la température limitée [13].

*b. Acide chlorhydrique*

L'acide chlorhydrique pose un problème spécifique de corrosion uniforme, les aciers inoxydables se corrodent pas seulement en surface mais aussi par piqures, par fissuration et par corrosion sous tension. Dans la mesure où les courbes de polarisation cathodique sont situées vers les bas potentiels et de ce fait coupent la courbe anodique de polarisation au niveau de son pic d'activité. La présence d'oxydants, en particulier d'oxygène, a pour effet de déplacer les courbes de polarisation cathodique vers la droite et d'augmenter la densité du courant de corrosion. Le chrome joue un rôle très favorable puisqu'il va diminuer la hauteur du pic d'activité [3,13].

**II.3.2.2 Milieux basiques***a. Soude et potasse*

Les solutions de soude et de potasse sont peu corrosives en absence d'impuretés. Les nuances ferritiques de type X8Cr17 sont utilisables jusqu'à 50 °C ; les austénitiques X2CrNi18-9 résistent à 100 °C. Au-delà, les super-austénitiques de type X2CrNi25-20 et les

austéno-ferritiques présentent un comportement satisfaisant jusqu'à 150 °C. La présence d'impuretés de chlorure entraîne un risque important de corrosion sous tension des nuances austénitiques. Dans ce cas, les austéno-ferritiques sont satisfaisants jusqu'à 150 °C. En présence d'impuretés sulfurées, on constate la formation de complexes avec le nickel et le molybdène, qui sont donc interdits.

### ***b. Eau de mer***

Les aciers inoxydables sont très sensibles, en présence d'eau de mer, aux phénomènes de corrosion par piqûre et par crevasse. Cela explique la nécessité d'un choix très strict de nuances :

Les nuances austénitiques au molybdène sont souvent utilisées en eau de mer à l'ambiante. Cependant, elles ne doivent pas rester en présence d'eau de mer stagnante pour de longues périodes. Elles ne doivent donc être utilisées qu'avec certaines précautions [3,13].

## **II.3.3 Corrosion des aciers inoxydables austénitiques 316L et 304L**

### **II.3.3.1 Formes de corrosion de l'acier inoxydable austénitique 316L et 304L**

Les aciers inoxydables 316L et 304L, comme la plupart des métaux passivables sont plutôt sensibles aux phénomènes de corrosion localisée. Celle-ci est rendue possible par une rupture locale de l'intégrité de la couche passive sous l'action de contraintes mécaniques et/ou chimiques. Trois types de corrosion localisées sont répertoriés [17,19] :

La corrosion par piqûres se produit lorsque la couche d'oxyde est endommagée localement en certains points isolés. La vitesse de corrosion, après l'apparition des premiers points de piqûres, augmente car la différence de potentiel entre l'environnement passif autour du point et son centre augmente de plus en plus. Les sites privilégiés pour l'initialisation et le développement des points de corrosion sont les zones chimiquement inhomogènes comme les inclusions riches en MnS, non protégées par la couche d'oxyde et les zones où la teneur en chrome au voisinage des carbures tombe en dessous de 10%. Ce phénomène est accentué en présence de solutions salines qui augmentent le nombre et la taille des points de corrosion. En effet, la plupart des cations métalliques montrent une forte solubilité dans des solutions chlorées et les anions  $Cl^-$  de faible dimension ont un fort pouvoir de diffusion. Pour éviter ce type de corrosion, la surface la plus lisse et la moins sujette aux défauts locaux est privilégiée [15,19, 20].

La corrosion par crevasses survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorures [17].

La dernière forme de corrosion est la corrosion sous contrainte. Elle survient lorsque la présence d'un environnement corrosif est combinée à de fortes contraintes mécaniques. Dans le cas des milieux physiologiques, la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques [19].

### **II.3.3.2 L'effet du revêtement de surface sur l'acier inoxydable 316L et 304L**

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est due à une couche d'oxyde, riche en chrome, qui se forme naturellement à la surface de l'acier. L'application d'un revêtement protecteur permet d'améliorer sensiblement les caractéristiques de l'acier inoxydable. L'effet barrière d'une couche isolante de conversion sur les aciers 304L et 316L permet de retarder l'amorçage des piqûres [17].

# ***Chapitre III***

## ***Matériaux et Procédures expérimentales***

## Chapitre III

## Matériaux et procédures expérimentales

*III.1 Matériaux utilisés*

Les matériaux utilisés sont les aciers inoxydables austénitiques AISI 316L dénommé suivant la norme américaine (Z3CND17-12-02 selon la norme AFNOR) et AISI 304L dénommé suivant la norme américaine (Z3CN18-09 selon la norme AFNOR) ; sous forme respectivement d'anneau de diamètre 12 cm et de tôle d'épaisseur de 3mm. Les échantillons sont découpés à l'aide d'une tronçonneuse aux dimensions souhaitées. Les **tableaux III.1** et **tableaux III.2** présentent la composition type de ces matériaux. Notons que le 304L est un acier inoxydable austénitique avec un module d'élasticité de l'ordre de 200 MPa et de masse volumique  $7.9 \text{ kg/dm}^3$ . Le 316L même famille des aciers inoxydables avec un module d'élasticité de l'ordre de 217 MPa et de masse volumique  $7.97 \text{ kg/dm}^3$ .

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

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

**Tableau III.2** : Composition chimique de l'acier AISI 304L, en % massique.

Fe	C	Mo	Cu	Ni	Mn	Cr	Si	P	S
71,85	0.024	0.307	0.42	8.32	1.69	18.18	0.70	0.026	0.020

### III.2 Milieux corrosifs utilisés

Les solutions utilisées dans nos essais électrochimiques sont regroupées dans le **tableau (III.3)**.

**Tableau III.3** : Composition du milieu utilisé.

Solution	La base NaOH		L'acide HCl	
Normalité	1M	3M	1M	0,05M

#### III.2.1 Préparation de la solution NaOH

La solution de NaOH (3M) par exemple est préparée par la dissolution de 72g de NaOH en poudre cristallisée dans 600 ml d'eau distillée, puis agitée par un barreau aimanté afin d'avoir une solution homogène.

#### III.2.2 Préparation de solution HCl

Densité de HCl: 1,19 g / ml

Poids moléculaire de HCl: 36.5g/mole

Concentration de HCl stock: 37%

Le volume final:600ml

Supposons que nous préparions une solution d'HCl 1M. En utilisant le stock de concentration 37%, nous aurons besoin de savoir combien de ml nous aurons besoin. Pour une solution 1M, on a besoin de la quantité suivante :

$(\text{HCl } 1\text{M}) \times (36,5 \text{ g / mole HCl}) \times (0,6 \text{ L}) = 21,9 \text{ grammes.}$

On a 37% = 37 grammes de HCl / 100 grammes

$(21,9 \text{ grammes de HCl}) \times (100\text{gram de la solution mère} / 37 \text{ grammes de HCl}) \times (1 \text{ ml} / 1,19 \text{ grammes}) = 49,8 \text{ ml}$

### III.3 Procédures expérimentales

#### III.3.1 caractérisation métallurgique

### III.3.1.1 Caractérisation structurale

#### a. Polissage mécanique

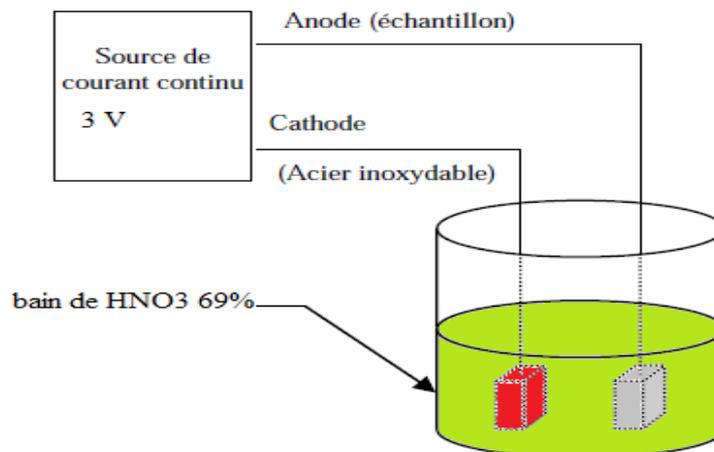
Il permet d'obtenir une surface plane, non rugueuse et d'éliminer la couche d'oxyde superficielle. Le polissage a été effectué en deux étapes :

1) Polissage grossier : on a fait passer les échantillons enrobés sur des papiers abrasifs de granulométrie décroissante de 120, 240, 600, 1000, 1200 et 2000.

2) Polissage de finition : il a été réalisé sur du papier feutre à l'aide d'une suspension d'alumine de  $1\mu\text{m}$ .

#### b. Procédure d'attaque pour métallographie optique

Après le polissage, pour révéler la morphologie des différentes phases présentes ainsi que les joints de grains austénitiques, les échantillons sont attaqués chimiquement par une attaque électrolytique. La solution utilisée dans le bain est l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) de concentration 69%. Les échantillons jouent le rôle de l'anode. La cathode est faite du même acier, en l'occurrence le 304L ou le 316L. La **figure III.1** montre le montage utilisé pour l'attaque électrolytique. L'ensemble est branché à une source de courant continu de 3 V. L'attaque a été effectuée à la température ambiante pendant 20 sec.



**Figure III.1** : Montage utilisé pour l'attaque électrolytique.

#### c. La microscopie optique

Elle sert à l'observation et la détermination de la microstructure.

#### Description

Le microscope optique utilisé est un microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type BX51. Un appareil optique, muni de lentilles, permet le grossissement de l'image et donc d'observer de petits détails; il est utilisé pour déterminer la microstructure d'un métal ou d'un alliage. Le microscope relié à un système informatique muni d'un logiciel « **Analysis** » de type Archimed qui permet de lire et sauvegarder les images sur le micro-ordinateur.



**Figure III.2:** Microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type BX51.

### III.3.1.2 Caractérisation mécanique

#### *a. La microdureté*

Elle permet la mesure de la dureté des matériaux sans les endommager.

#### **Description**

Les duretés des phases ont été mesurées à l'aide d'un microduromètre de marque SHIMATZU HMV-M3 (**figure III.3**) disponible au niveau de notre département.



**Figure III.3 :** microduromètre SHIMATZU HMV-M3.

### Principe de la méthode

Il consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps de 15 à 20 secondes, à l'aide d'un poinçon en diamant très dur appelé pénétrateur. La dureté **Vickers** (Vickers Hardness) est alors définie par le rapport  $HV=m/S$ .

Avec **m**: la charge appliquée (en kg) par le pénétrateur (pour les aciers inoxydables  $m=25g$  jusqu'à 100g).

**S**: surface latérale (en  $mm^2$ ) de l'empreinte pyramidale et elle est définie par :

$$S = \frac{1}{2} d^2 / \sin 136^\circ / 2 \iff S = d^2 / 1,854367$$

$$Hv = 1,854367 * m / d^2 \quad (3.1)$$

Il suffit de mesurer la longueur de la diagonale de la base carrée de l'empreinte pour accéder à la valeur de la dureté **Vickers**. On déduit donc les valeurs de la dureté à partir de la mesure  $d_1$  et  $d_2$  des deux diagonales et on en calcule la moyenne. Cette procédure est répétée pour dix empreintes, et la moyenne des valeurs obtenues est prise comme valeur de  $Hv$  pour le matériau étudié.

## III.3.2 Essais électrochimiques

### III.3.2.1 Principe des mesures électrochimiques

Les mesures de polarisation cyclique et d'impédance ont été effectuées dans une cellule en verre, à trois électrodes : une électrode de travail, une contre électrode en platine et une électrode de référence au calomel saturée (ECS). Cette cellule, présentée dans la **figure III.4**, est conçue de façon à maintenir une distance fixe entre les trois électrodes. Le passage du courant dans la cellule est réalisé à travers la contre électrode.

- **Electrode de travail**

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue donc le cœur de tous les systèmes électrochimiques.

- **Electrode de référence**

L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de la cellule électrochimique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que

de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures électrochimiques. L'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au calomel saturée (ECS):  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , dont le potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène est 241 mV.

- **Contre électrode (Electrode auxiliaire)**

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la cellule électrochimique. Elle est usuellement en platine ou en carbone [21].

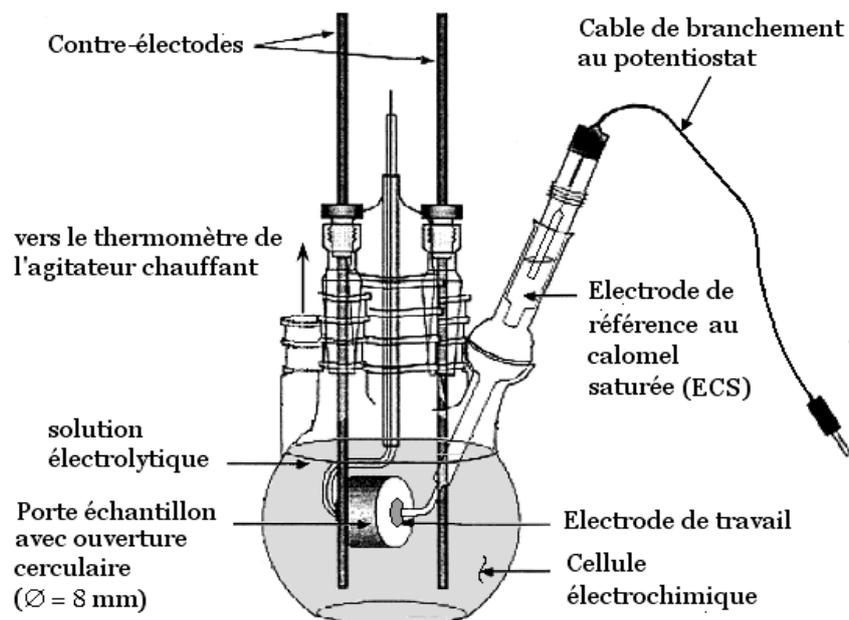


Figure III. 4 : Montage de la cellule électrochimique [22].

### III.3.2.2 Les précautions à prendre

En vue d'obtenir une reproductibilité acceptable des résultats, certaines précautions doivent être prises pour les essais électrochimiques :

- ✓ les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible.
- ✓ La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai. L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution.

- ✓ L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte.
- ✓ La température doit être maintenue constante.

### 1. Courbes potentiocinétiques (ou potentiodynamiques)

#### a. Principe

La méthode de polarisation potentiodynamique consiste à appliquer à une interface métal/solution une rampe de potentiel et d'enregistrer la caractéristique  $\log(i)=f(E)$  ; cette dernière renseigne sur l'évolution du comportement électrochimique du matériau au contact du milieu corrosif. Le tracé des courbes de polarisation  $\log(i)=f(E)$  donne la variation de la densité du courant qui circule entre l'électrode à étudier et une contre-électrode de graphite, en fonction du potentiel imposé à l'électrode de travail. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence au calomel saturée.

#### b. Traitement des courbes $\log(i)=f(E)$

Selon la théorie du potentiel mixte, les réactions électrochimiques sont :

- Sur la courbe anodique, celle de l'oxydation du métal suivant la réaction :



- Sur la courbe cathodique, celle de la réduction de l'espèce corrosive suivant la réaction :



Lorsque le métal est en contact avec la solution, il acquiert, au bout d'un certain temps, plus ou moins long, un potentiel stable, appelé potentiel libre, qui dépend du matériau et du milieu corrosif. Si on impose à l'électrode de travail un potentiel  $E_{imp}$ , différent de  $E_{libre}$ , une réaction électrochimique est soit une oxydation du métal soit une réduction de l'espèce corrosive. En régime de transfert de charge, le courant circulant dans le circuit électrique est calculé par l'équation de Bütler-Völmer adapté au système mixte étudié [23].

$$I = I_{corr} [e^{(+\eta \alpha n F / R T)} - e^{(\eta \beta n F / R T)}] \quad (3.2)$$

Avec :

$I$  : densité de courant global (A).

$I_{corr}$  : densité de courant de corrosion (A).

$\eta = E - E_{corr}$  : la surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre (V).

$\alpha, \beta$  : coefficients de transfert de charge anodique ( $Mn^+/M$ ) et cathodique ( $Ox/Red$ ).

$n$  : nombre d'électrons échangés.

**F** : constante de Faraday(C).

**R** : constante des gaz parfaits.

**T** : Température (K).

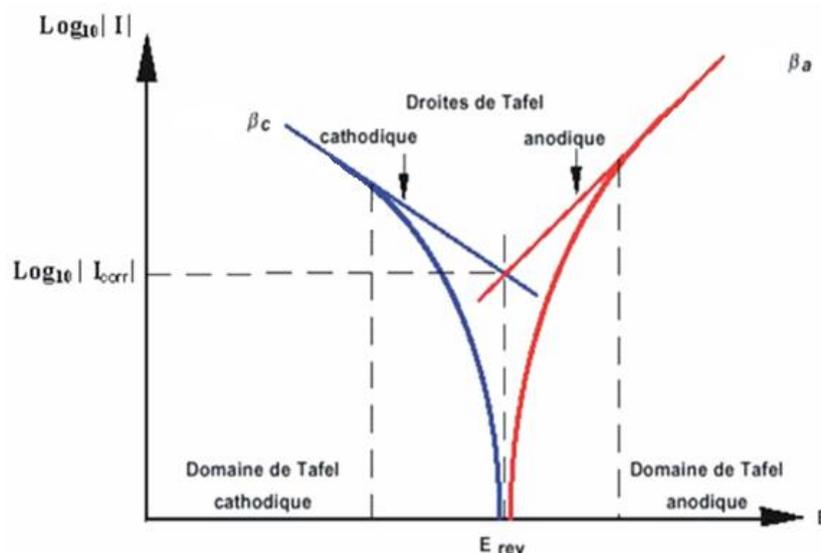
## 2. Droites de Tafel :

Pour un courant  $i$ , il se produit une surtension cathodique  $\eta_c$  et une surtension anodique  $\eta_a$ . La variation des surtensions anodique ou cathodique est soumise à la loi de Tafel, pour des valeurs supérieures à  $i_0$ , ainsi :

$$\eta_a = b_a \log (i / i_0) \quad (3.3)$$

$$\eta_c = - b_c \log (i / i_0) \quad (3.4)$$

Si nous traçons  $\log(i) = f(E)$  dans un repère semi-logarithmique, nous mettons en évidence des droites correspondant à  $\eta_a$  et  $\eta_c$  dont les pentes sont  $b_a$  et  $b_c$ . En rabattant le demi plan  $(E, i_c)$  sur le demi plan  $(E, i_a)$ , nous obtenons l'intersection des droites Tafel donnant  $I_{corr}$  et  $E_{corr}$  comme montre la **figure III.5**.



**Figure III.5** : Courbe  $\log |I| = f(E)$  et droites de Tafel [11].

## 3. Courbes $I = f(E)$

Le courant de corrosion est déterminé par la polarisation linéaire de l'électrode d'acier inoxydable austénitique. Cette technique repose sur le fait de déséquilibrer l'échantillon en favorisant soit le comportement anodique, soit le comportement cathodique. Donc, on applique un potentiel autre que le potentiel de circuit ouvert, le métal est ainsi parcouru par un courant global non nul. La valeur de l'écart  $\Delta E$  entre les potentiels imposé rapporté au

potentiel de circuit ouvert est appelée « polarisation ». La **figure III.6** représente cette méthode dans le cas simple où la réaction anodique est la dissolution du métal M à l'état  $n^-$  valent, la réaction cathodique est la réduction des protons  $H^+$  en hydrogène moléculaire. Cette technique permet de déterminer la valeur du courant de corrosion à partir de la résistance de polarisation  $R_p$ .

La connaissance des coefficients  $b_a$  et  $b_c$  permet d'établir la relation de STERN et GEARY :

$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p(b_c + b_a)} \quad (3.5)$$

$$R_p = \left[ \frac{dE}{dI} \right]_{I=0} \quad (3.6)$$

$$B_c = \frac{\ln 10}{bc} = \frac{2,3}{bc} \quad \text{et} \quad B_a = \frac{\ln 10}{ba} = \frac{2,3}{ba}$$

On peut écrire :

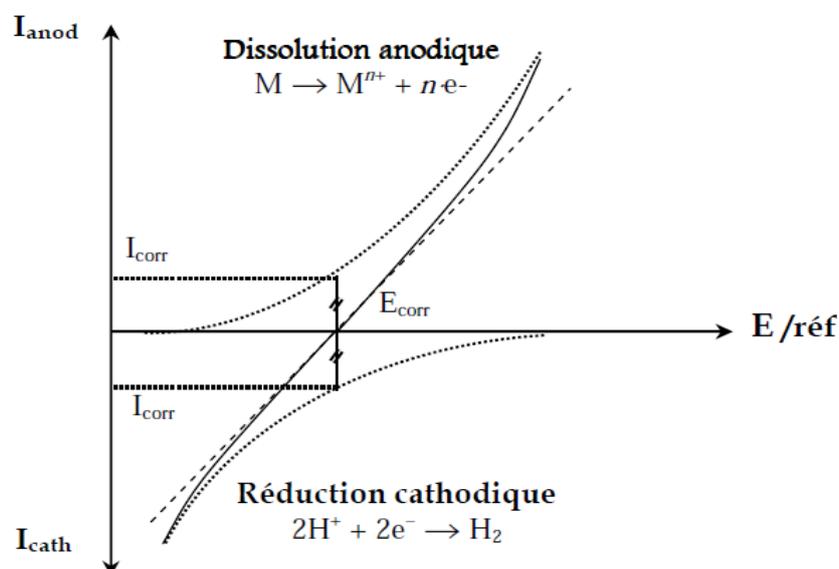
$$I_{\text{corr}} = \frac{1}{2,3 R_p} \left( \frac{bc * ba}{bc + ba} \right) \quad (3.7)$$

Pour calculer la vitesse de corrosion on peut appliquer cette relation :

$$V_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{corr}}}{nF} \quad (3.8)$$

n: nombre d'électrons échangés

F: constante de Faraday(C)



**Figure.III.6** : Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et représentation graphique de la corrosion électrochimique [16].

# ***Chapitre IV***

***Résultats***

***Et***

***Discussions***

## Chapitre IV

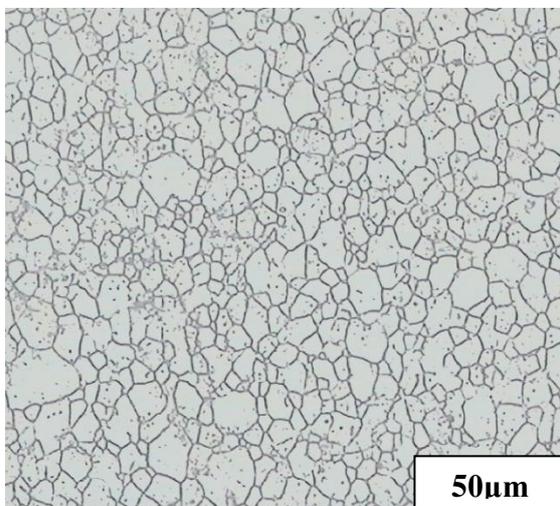
### Résultats et discussions

#### IV.1 *Caractérisation métallurgique*

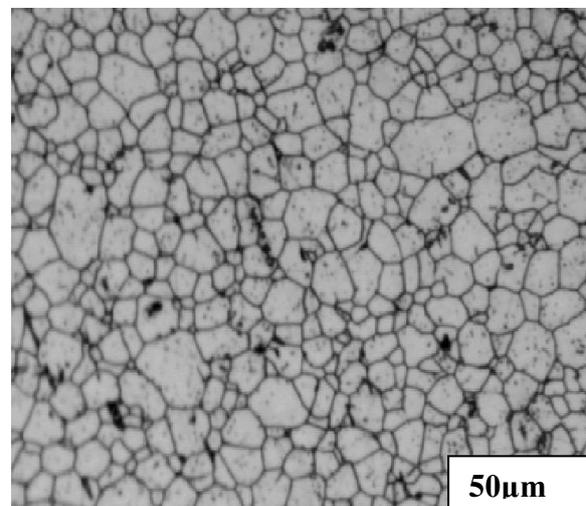
##### IV.1.1 **Caractérisation structurale**

La **figure IV.1** représente la microstructure de l'acier inoxydable 304L dans son état brut (non traité). Elle est homogène, caractéristique d'un système monophasé, avec une taille du grain pratiquement identique.

La **figure IV.2** représente la microstructure de l'acier inoxydable 316L obtenue par microscope optique. Elle comporte plusieurs phases (polyphasées) et plusieurs angles différents.



**Figure IV.1** : microstructure de l'acier inoxydable 304L à l'état brut après l'attaque électrolytique (G 100)



**Figure IV.2** : microstructure de l'acier inoxydable 316L à l'état brut après l'attaque électrolytique (G 100).

La présence d'une quantité d'inclusions dans les joints de grains de la microstructure 316L est plus importante que dans les joints de grains de 304L, car les joints de grains de 316L sont plus foncés. Ils correspondent à des inclusions d'oxydes ou de sulfures résultant d'une éventuelle précipitation lors de l'élaboration du matériau.

### IV.1.2 Caractérisation mécanique

Les tests de microdureté sont réalisés sous une charge de 25g jusqu'à 100g, à l'aide d'un microduromètre Vickers SHIMATZU HMV-M3, La dureté Vickers HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (m) par la relation :

$$HV = 1,854m/d^2$$

Avec **m** en g, **d** en mm.

Les résultats de la microdureté figurent dans le tableau V.1 et représentent la moyenne de 4 mesures :

**Tableau IV.1** Résultats de la microdureté moyenne Vickers.

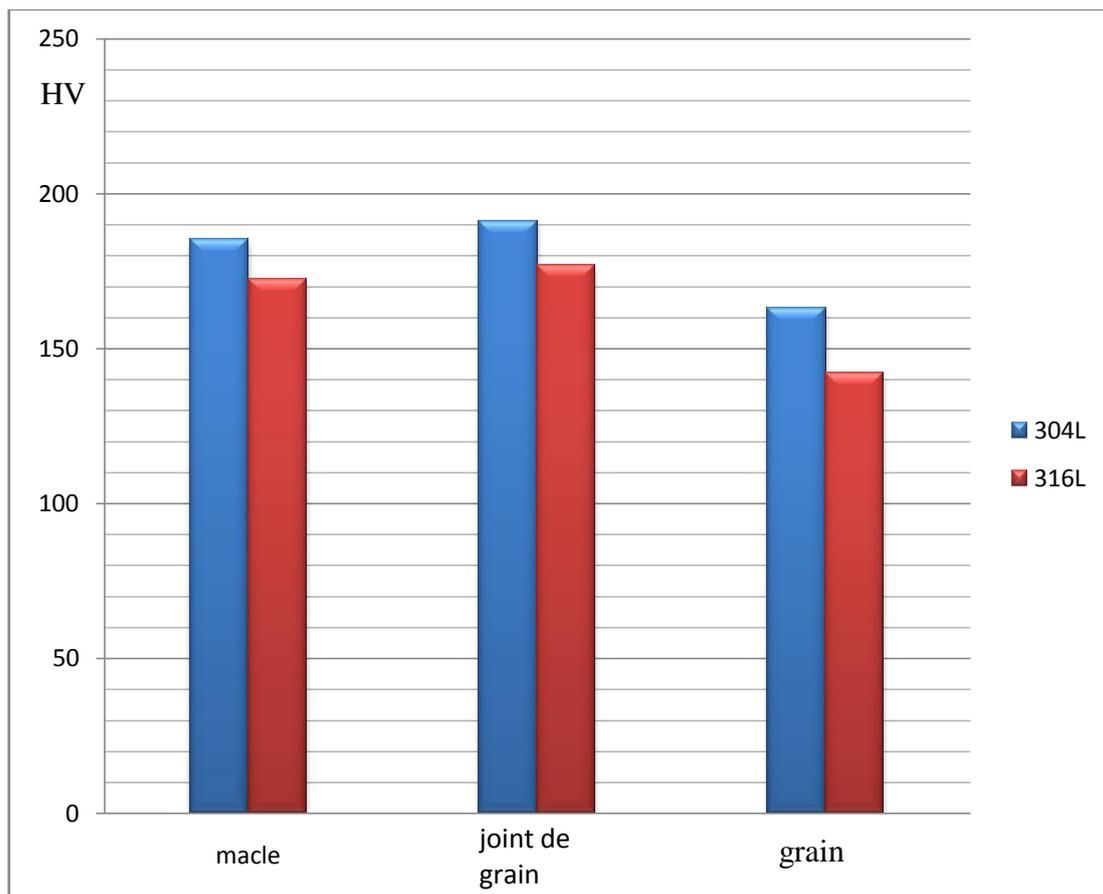
Les matériaux	La microdureté
<b>Acier inoxydable 304L</b>	<b>213,7 HV</b>
<b>Acier inoxydable 316L</b>	<b>178,3 HV</b>

L'application de la microdureté dans différentes régions de la microstructure des deux échantillons des aciers inoxydables 304L et 316L, au joint de grain, sur une macle et à l'intérieur du grain, donne les valeurs du tableau IV.2 et permet de tracer l'histogramme de la figure IV. 3.

Les valeurs de microdureté moyennes ont été déterminées à partir de 3 points pris sur les surfaces des échantillons.

**Tableau IV.2** : Résultats de la microdureté moyenne par élément de microstructure.

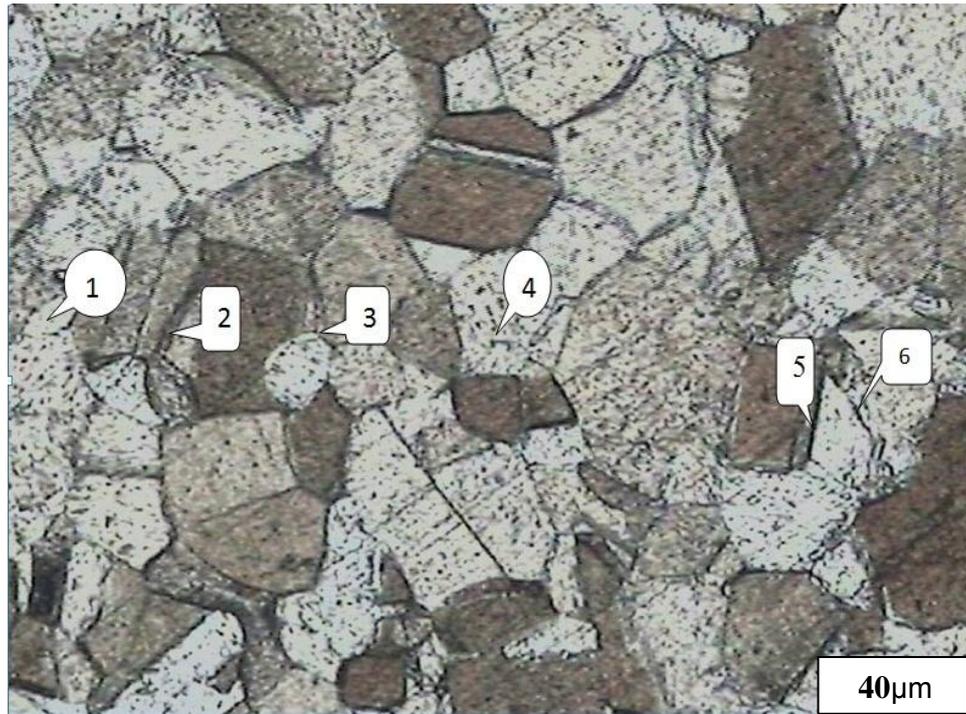
Echantillon	macle	Joint de grain	grain
<b>304L</b>	<b>218,3</b>	<b>224,21</b>	<b>214,03</b>
<b>316L</b>	<b>183,4</b>	<b>191,2</b>	<b>162</b>



**Figure IV.3 :** Evaluation de la microdureté localisée moyenne en fonction de l'élément microstructural.

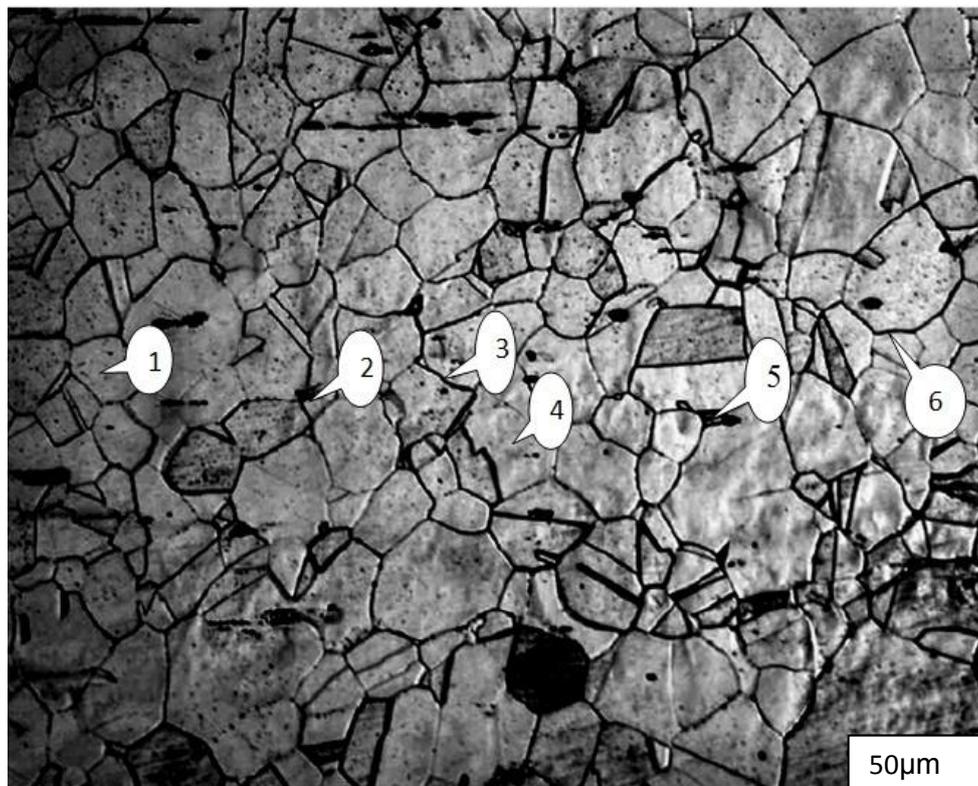
A partir des résultats rapportés ci-dessus on distingue une variation de la microdureté surtout aux joints des grains, à cause de la présence des carbures et de chrome au niveau de ces derniers. La microdureté des macles est plus grande que celle du grain à cause d'une diffusion des précipités intragranulaires vers ces macles.

Pour suivre l'évolution de la microdureté sur le relief de la surface, il faut réaliser une filiation d'empreintes sur la microstructure. Les **figures IV.4, IV.5 et IV.6** représentent l'évolution de la microdureté moyenne locale selon l'élément de la microstructure.



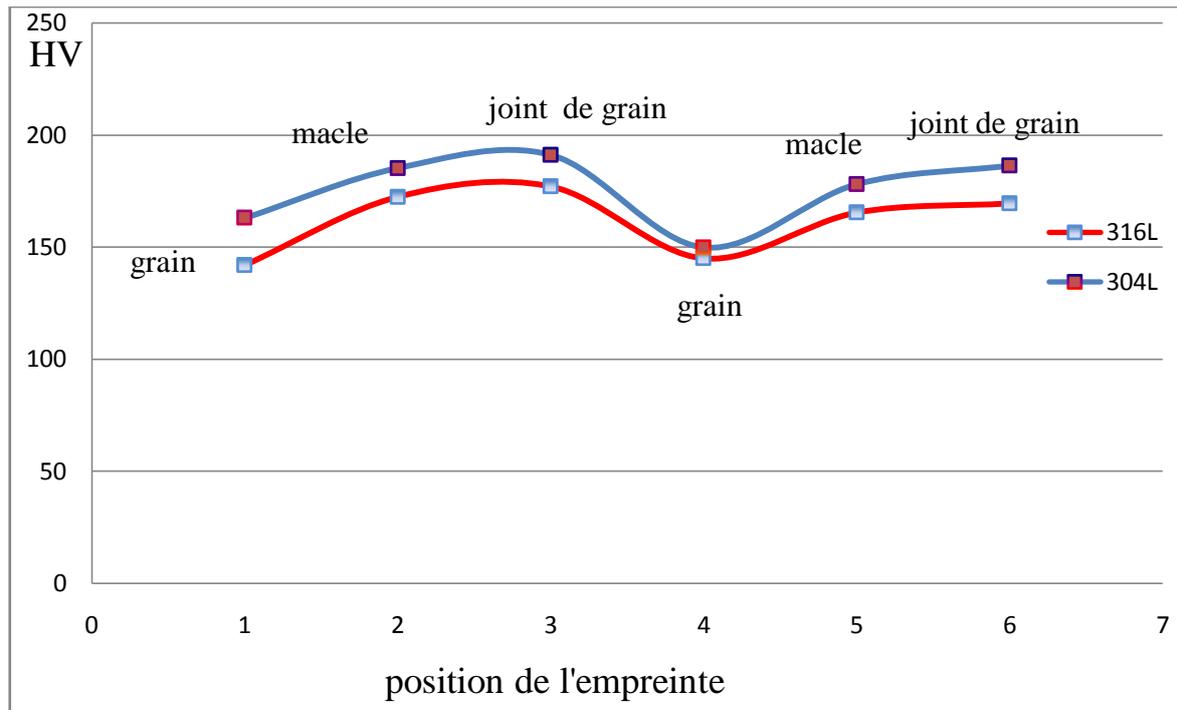
**Figures IV.4 :** Empreintes en filiation du microduromètre Vickers exécutée sur l'acier 316L

(G200)1 et 4 dans le grain ; 2 et 5 dans une macle ; 3 et 6 dans le joint de grain.



**Figures IV.5 :** Empreintes en filiation du microduromètre Vickers exécutée sur l'acier 304L

(G 200), 1 et 4 dans le grain ; 2 et 5 dans une macle ; 3 et 6 dans le joint de grain.



**Figure IV.6 :** Variations de la microdureté Vickers moyenne en fonction de l'élément de microstructure.

## IV.2 Etude électrochimique de la corrosion des matériaux

Pour faire, nous avons réalisé plusieurs essais potentiodynamiques qui nous ont permis de choisir les conditions expérimentales les plus adéquates. Ceci avant de procéder à l'établissement des courbes  $i=f(E)$  et  $\log(i)=f(E)$ .

### IV.2.1 Choix des paramètres expérimentaux

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes. Leurs vitesses sont limitées par la réaction partielle la plus lente. Aussi, le choix de la vitesse de balayage dans une étude électrochimique est très important.

L'effet de l'agitation ou la diffusion de l'oxygène dans la solution est un facteur qui intervient souvent dans les études de corrosion car favorisant le mouvement des espèces chargées vers l'interface et aussi la formation des films passifs sur la surface des matériaux.

Dans notre étude, nous avons réalisé des courbes  $i=f(E)$ ,  $\log(i)=f(E)$  avec agitation pour les deux aciers inoxydables dans des différents milieux choisis.

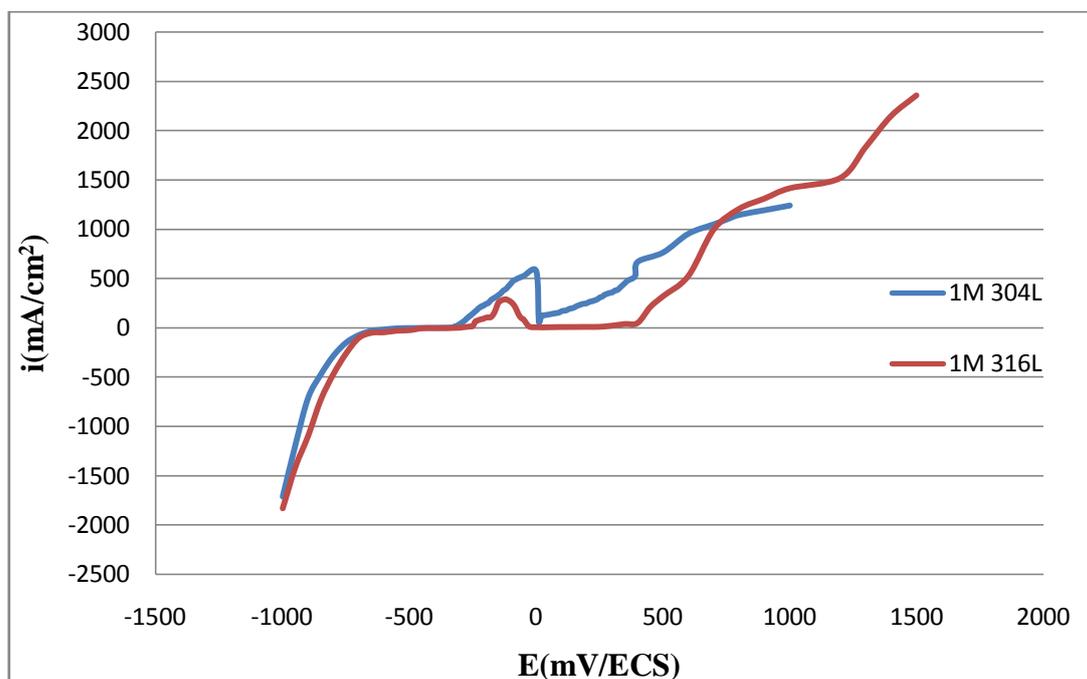
## IV.2.2 Courbe de polarisation

Les courbes densités de courant-potentiel des aciers inoxydables 304 L et 316 L dépendent de différents facteurs concernant le matériau et le milieu. Dans les figures IV.3 jusqu'à IV.6 on a fixé les milieux et varier les matériaux.

### IV.2.2.1 Essais dans la solution chlorhydrique

#### a. Solution chlorhydrique 1M

La **figure IV.7** illustre la courbe densité de courant-potentiel ( $i-E$ ) mesurée par un essai de polarisation en mode potentiostatique, l'électrolyte étant la solution HCl 1M agitée à raison de 250 tours par minute et à la température ambiante.



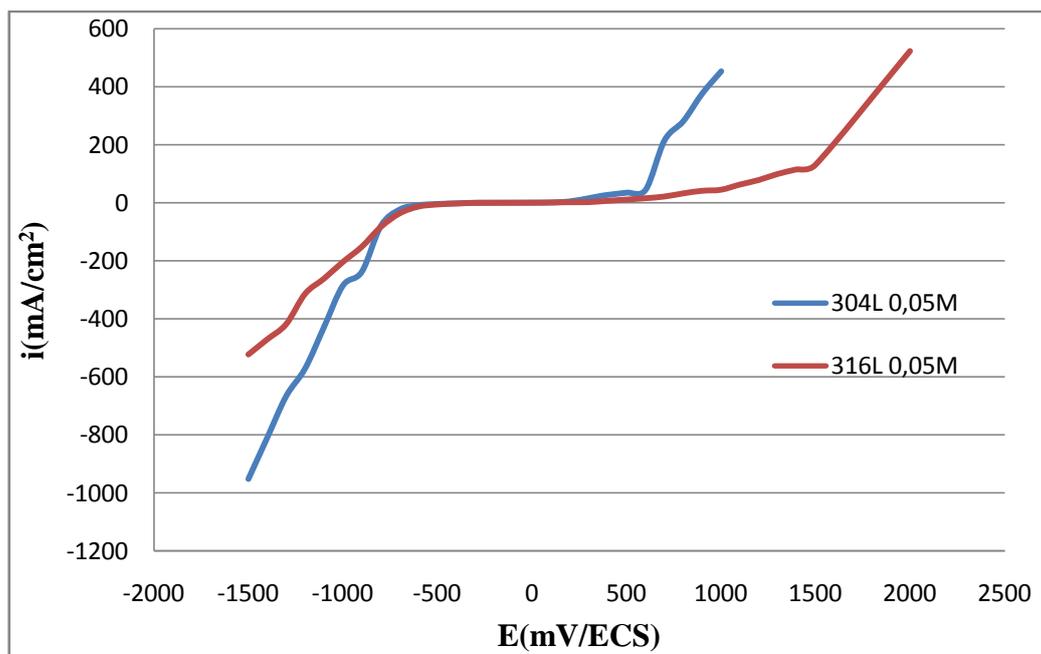
**Figure IV.7 :** Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution HCl 1M aérée et agitée.

Dans la **figure IV.7** à partir d'un potentiel négatif, le domaine d'activation s'étend jusqu'au potentiel de passivation correspondant à un maximum de densité de courant  $E_{304L}=0\text{mV}$  et  $E_{316L}=-160\text{mV}$  entre le potentiel de passivation et le potentiel d'activation, dans le domaine de transition, après la densité de courant chute fortement. On entre dans le palier de passivation qui offre pour le métal une résistance à la corrosion avec une couche protectrice. Le palier de l'acier 316L ( $\Delta E_{316L}=290\text{mV}$ ) est plus large et plus stable que le palier de l'acier 304L ( $\Delta E_{304L}=60\text{mV}$ ). La densité de courant croît très fortement dans le

domaine de transpassivité. La couche passive devient plus instable et le potentiel devient plus positif. On a une dissolution métallique accrue qui change la couleur du milieu et un dégagement d'hydrogène.

**b. Solution chlorhydrique 0.05M**

La **figure IV.8** montre la courbe densité de courant-potential ( $i$ - $E$ ) mesurée par un essai de polarisation en mode potentiostatique, l'électrolyte étant la solution HCl 0,05 M agitée à raison de 250 tours par minute et à la température ambiante.



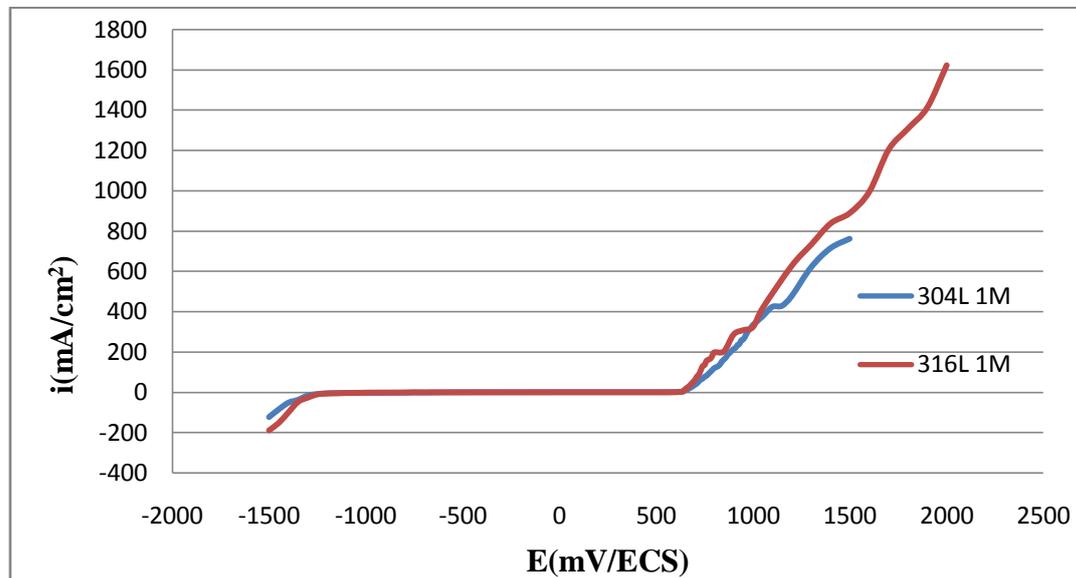
**Figure IV.8 :** Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution HCl 0,05M aérée et agitée.

La **figure IV.8** montre que si la concentration du milieu est faible, on observe que le domaine de transition diminue jusqu'à se confondre avec le domaine de passivation, qui donne à ce domaine un large palier (316L  $\Delta E_{316L} = 1400\text{mV}$  et 304L  $\Delta E_{304L} = 1000\text{mV}$ ). Le domaine de passivation de 316L est plus large que celui de 304L, ce qui donne au 316L une résistance à la corrosion plus élevée que celle du 304L.

#### IV.2.2.2 Essais dans la solution NaOH

##### a. Solution NaOH 1M

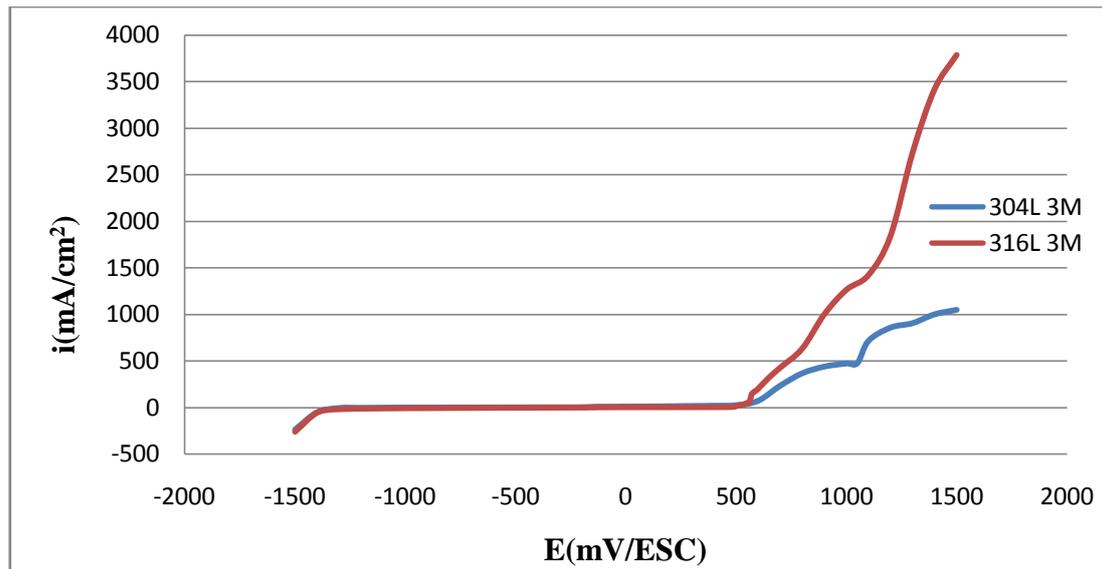
La **figure IV.9** montre la courbe densité de courant-potentiel ( $i-E$ ) mesurée par un essai de polarisation en mode potentiostatique, l'électrolyte étant la solution NaOH 1 M agitée à raison de 250 tours par minute et à la température ambiante.



**Figure IV.9** : Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution NaOH 1M aérée et agitée.

##### b. Solution NaOH 3M

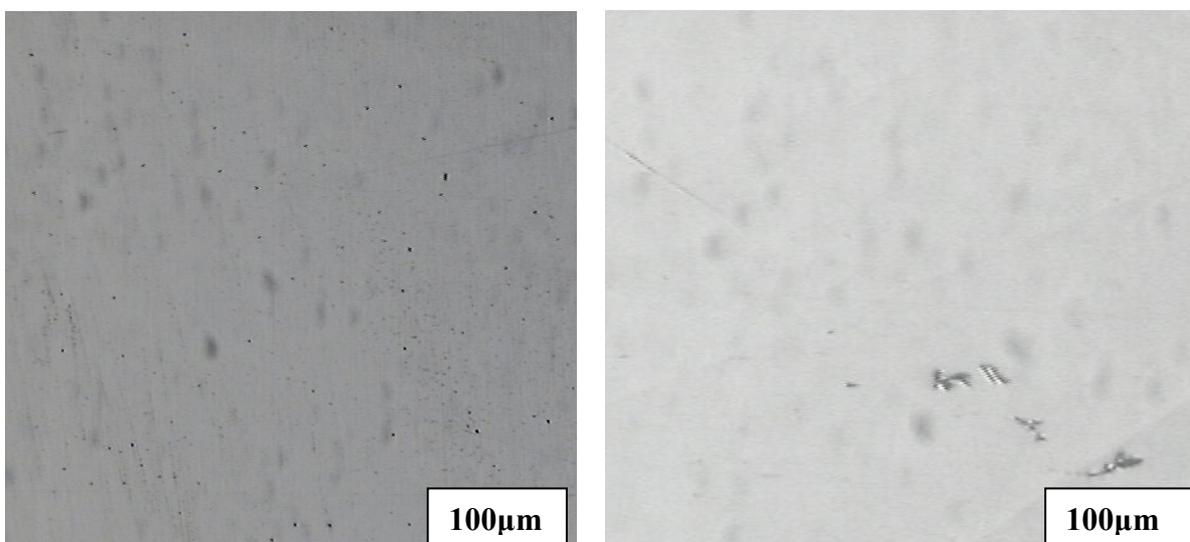
La **figure IV.10** montre la courbe densité de courant-potentiel ( $i-E$ ) mesurée par un essai de polarisation en mode potentiostatique, l'électrolyte étant la solution NaOH 3 M agitée à raison de 250 tours par minute et portée à la température ambiante.



**Figure IV.10 :** Polarisation potentiostatique de l'échantillon 304L et 316L dans la solution NaOH 3M aérée et agitée.

Dans les **figure IV.9** et **figure IV.10**, on observe qu'on entre presque directement dans le domaine de passivation, qui est très large et identique pour les deux aciers dans la solution NaOH ( $\Delta E_{1M}=1850\text{mV}$  et  $\Delta E_{3M} =1750\text{mV}$ ), on voit que les deux aciers se comportent pratiquement de la même façon vis-à-vis de la corrosion.

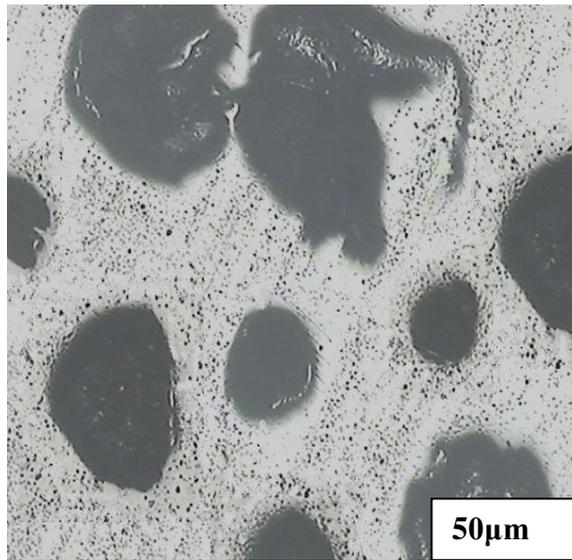
Après les essais électrochimiques on a observé la microstructure des deux aciers inoxydables dans les quatre milieux.



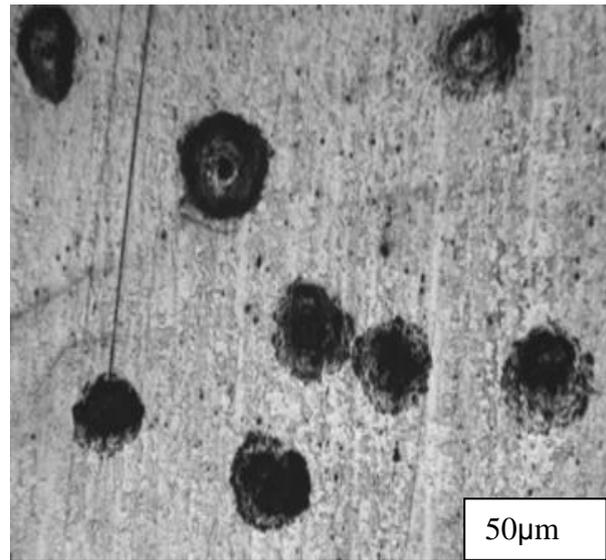
**a. acier inoxydable 304L**

**b. acier inoxydable 316L**

**Figure IV. 11:** L'état de surface des échantillons 304L et 316L avant polarisation.

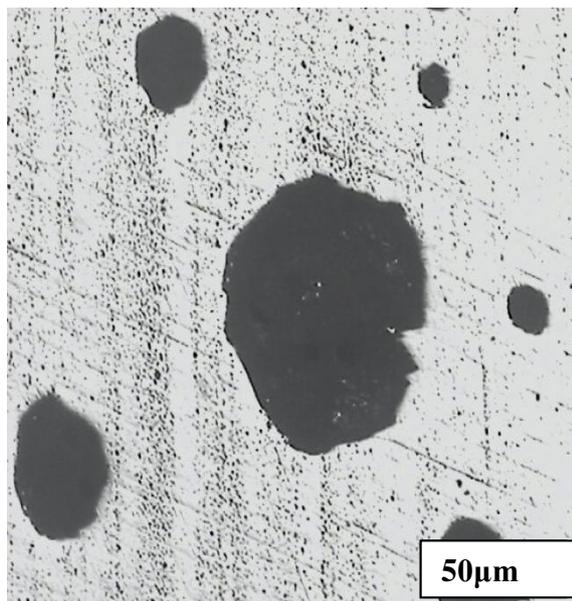


a. acier inoxydable 304L

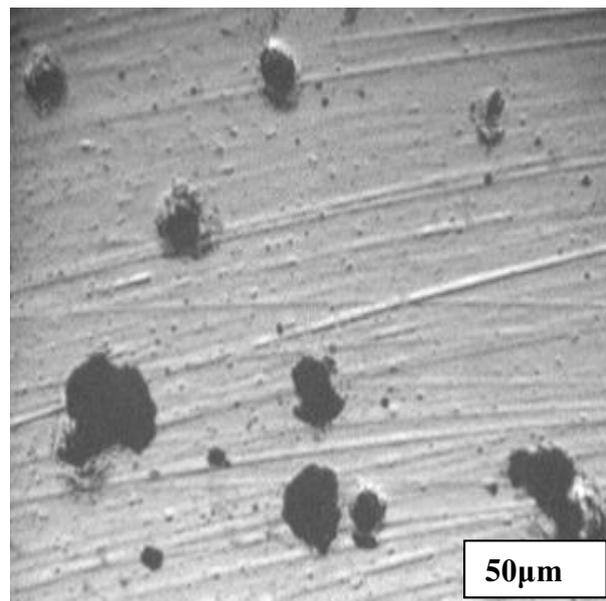


b. acier inoxydable 316L

**Figure IV. 12 :** L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution HCL 1M.

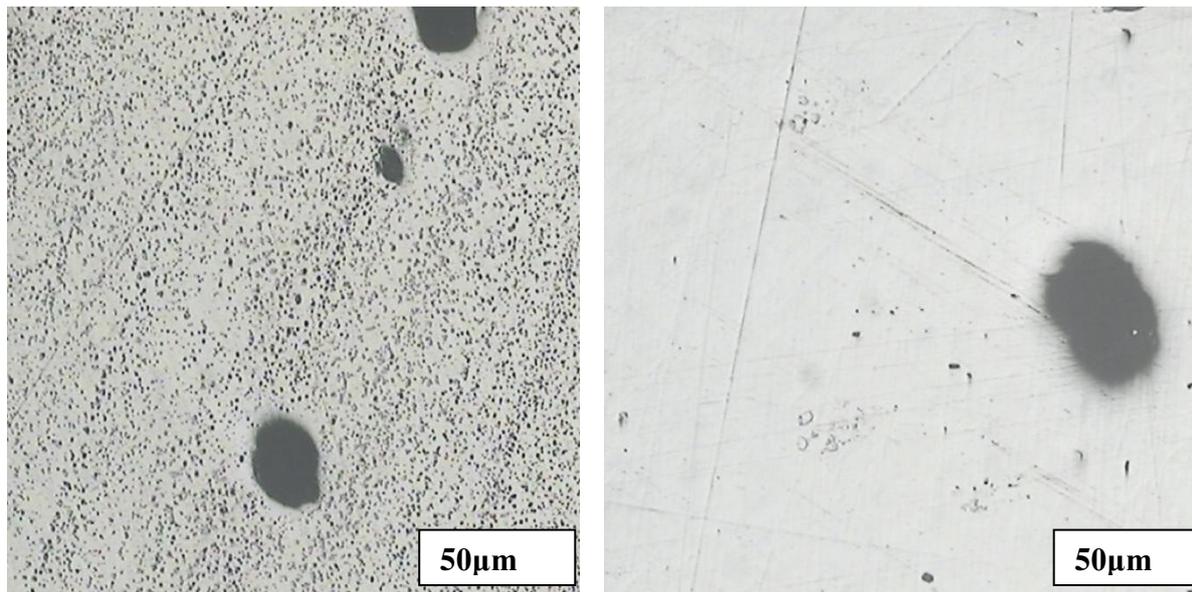


a. acier inoxydable 304L

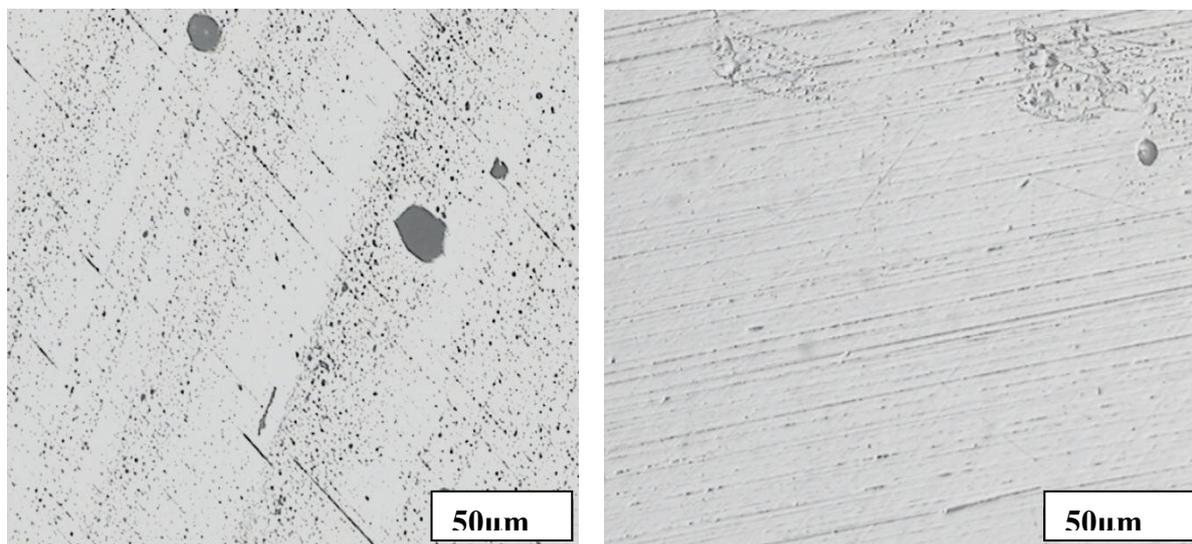


b. acier inoxydable 316L

**Figure IV.13 :** L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution HCL 0,05 M.

**a. acier inoxydable 304L****b. acier inoxydable 316L**

**Figure IV.14** : L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution NaOH 3 M.

**a. acier inoxydable 304L****b. acier inoxydable 316L**

**Figure IV.15** : L'état de surface des échantillons 304L et 316L après polarisation dans la solution NaOH 1M.

Dans les **figure IV.12** jusqu'à **IV.15** on observe la formation des cavités identifiées à des piqûres de corrosion. Elles sont formées à la fin du palier de passivation, elles sont stables et presque uniformément distribuées sur la surface des échantillons. La corrosion par piqûres dépend de plusieurs facteurs concernant le milieu et le matériau. Avec la croissance des

concentrations de HCl et NaOH, la zone de piqûres augmente. En ce qui concerne l'influence du facteur métal on a une expression globale d'influence  $W = \%Cr + 3,3\%Mo$  (facteur d'équivalence). Cette grandeur est une mesure de la résistance à la corrosion par piqûres de l'ensemble des éléments d'alliages. La résistance à la corrosion par piqûres augmente avec le facteur d'équivalence  $W$ . Pour l'acier inoxydable 316L on a  $W_{316L} = 26,25\%$  et pour l'acier 304L  $W_{304L} = 19,19\%$ .

L'occurrence de la corrosion par piqûres est dépendante du potentiel comme le montre la courbe densité de courant-potentiel (**figure IV.7** jusqu'à **IV.10**) des aciers inoxydables 316L et 304L. A partir de potentiel initial, il s'établit d'abord une zone de potentiel dans laquelle aucune corrosion par piqûres n'intervient de telle sorte que le métal offre une résistance suffisante. Il se forme une couche protectrice, on observe une faible densité de courant passif constante. Après dépassement du potentiel de corrosion par piqûres on enregistre une très forte élévation du courant au-delà de potentiel de transpassivation, qui implique un état de surface instable avec croissance de piqûres grossières. Et la couche passive devient plus instable avec un potentiel devient plus positif.

Le traitement des **figures IV.12** jusqu'à **IV.15** avec le logiciel « image j » a permis de calculer le taux surfacique de la corrosion. Le **tableau IV.3** montre le taux de corrosion dans les différentes solutions.

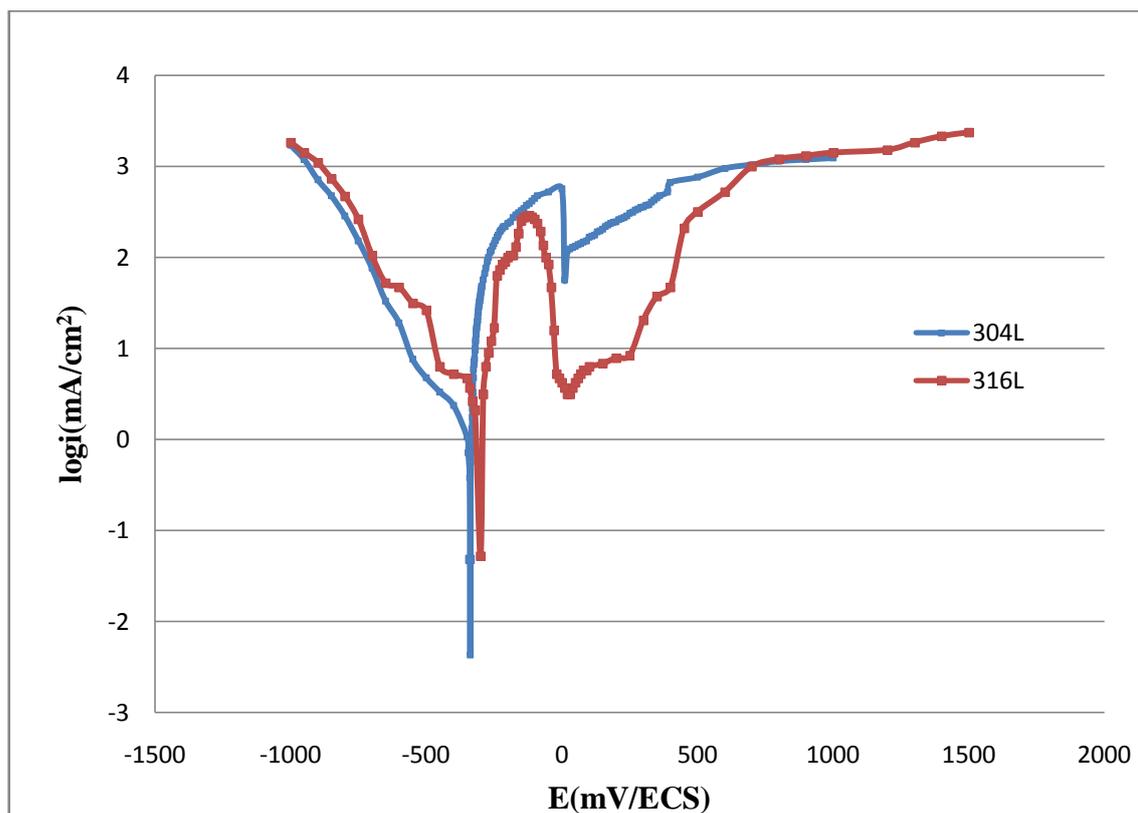
**Tableau IV.3** : taux de corrosion dans les différentes solutions.

Taux surfacique de corrosion	Les solutions			
	HCL 1M	HCL 0,05M	NaOH 3M	NaOH 1M
304L (%)	37,94	20,14	6,19	1,59
316L(%)	11,74	7,54	3,22	0,13

### IV.2.3 Analyse des données électrochimiques

Pour obtenir les données électrochimiques, il faut tracer les courbes logi-E. les figure IV.12, figure IV.13, figure IV.14 et la figure IV.15 suivantes montrent les courbes de polarisation des deux échantillons 304L et 316L traités dans les solutions HCl (1M, 0,05M) et NaOH (1M, 3M).

## IV.2.3.1 Dans la solution HCl 1M

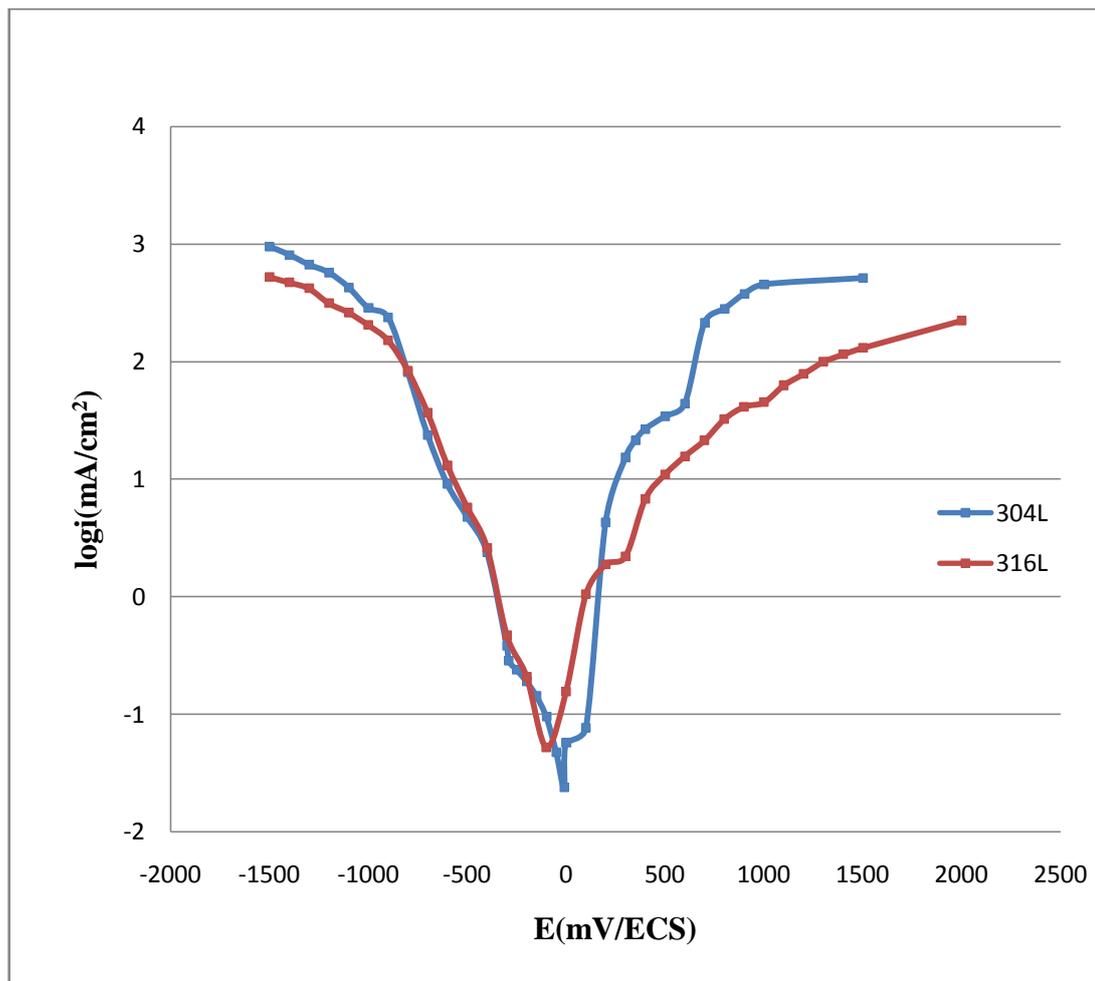


**Figure IV. 16** courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution HCl 1M.

**Tableau IV.4** Résultats des essais potentiostatiques dans HCL 1M.

l'échantillon dans la solution HCl 1M	$E_{\text{corr}}$ (mV /ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
		$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$i_{\text{corr}}$ estimée (mA/cm <sup>2</sup> )	
<b>304L</b>	-338	2,186	23,94	$0,47\cdot 10^{-2}$	714,45
<b>316L</b>	-300	1,164	47,63	$0,23\cdot 10^{-2}$	380,43

## IV.2.3.2 Dans la solution HCl 0,05M

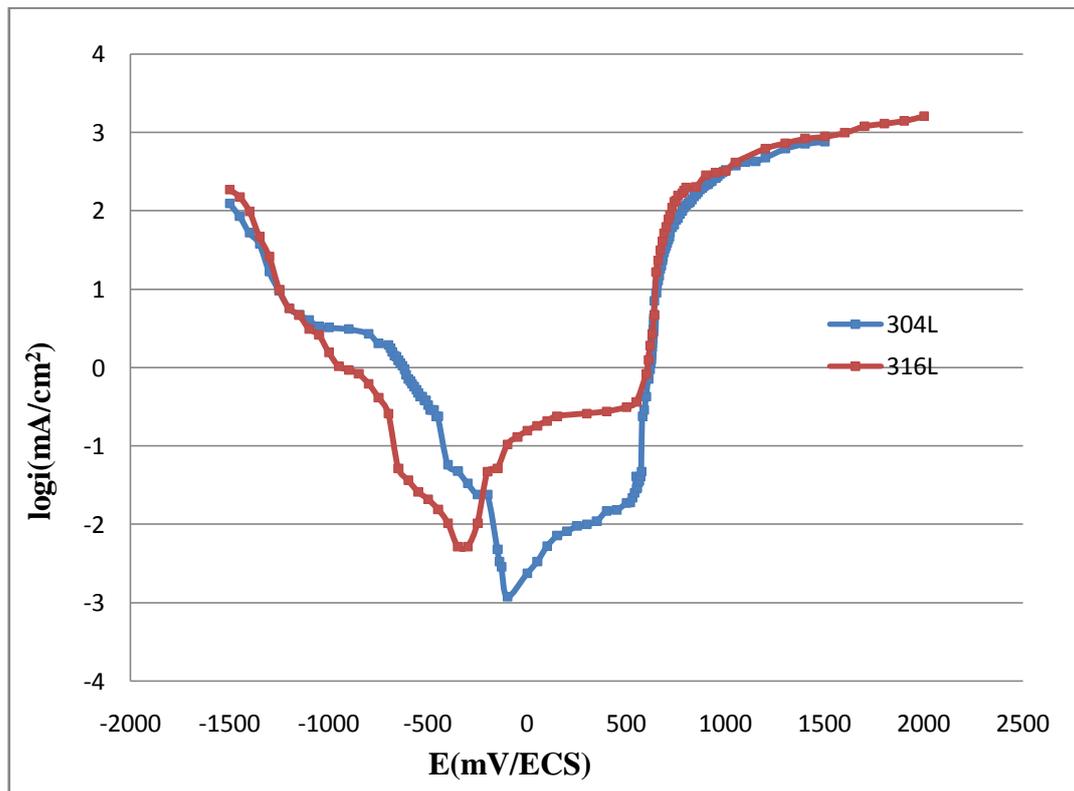


**Figure IV. 17** courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution HCl 0,05M.

**Tableau IV.5** Résultats des essais potentiostatiques dans HCL 0,05M.

l'échantillon dans la solution HCl 0,05M	$E_{\text{corr}}$ (mV /ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
		$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega.\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ estimée (mA/cm <sup>2</sup> )	
<b>304L</b>	-10	0,52	91,32	$0,132.10^{-2}$	169,95
<b>316L</b>	-100	0,187	238,57	$0,048.10^{-2}$	61,11

## IV.2.3.3 Dans la solution NaOH 1M

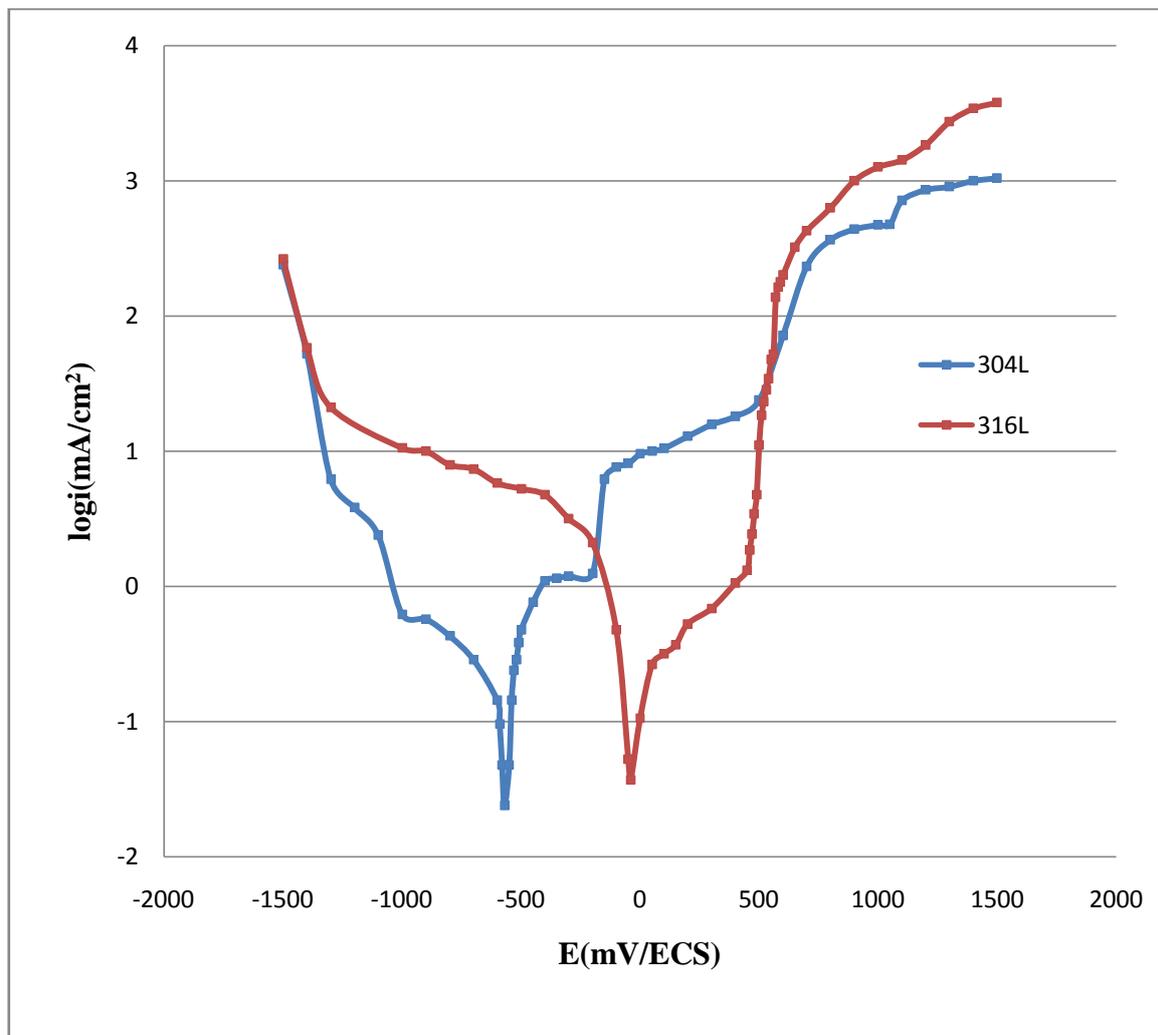


**Figure IV. 18** courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution NaOH 1 M.

**Tableau IV.6** Résultats des essais potentiostatiques dans NaOH 1M.

l'échantillon dans la solution NaOH 1M	$E_{\text{corr}}$ (mV /ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
		$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ estimée (mA/cm <sup>2</sup> )	
<b>304L</b>	-114	0,12	1195,73	$9,63 \cdot 10^{-5}$	39,21
<b>316L</b>	-350	0,106	4775	$2,41 \cdot 10^{-5}$	32,26

## IV.2.3.4 Dans la solution NaOH 3M



**Figure IV. 19** courbes de polarisation potentiostatiques en coordonnées semi logarithmiques des échantillons d'aciers 304L et 316L polarisés dans la solution NaOH 3 M.

**Tableau IV.7** Résultats des essais potentiostatiques dans NaOH 3M.

l'échantillon dans la solution NaOH 3M	$E_{\text{corr}}$ (mV /ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		$V_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{m}/\text{an}$ )
		$I_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$I_{\text{corr}}$ estimée (mA/cm <sup>2</sup> )	
<b>304L</b>	-570	0,37	577,5	$2,01\cdot 10^{-4}$	120,92
<b>316L</b>	-40	0,201	626,66	$1,83\cdot 10^{-4}$	65,69

On peut observer que, dans les milieux HCl 1M et 0,05M, les courbes intensité-potentiel (**figure VI.16** et **VI.17**) présentent la même allure générale avec un potentiel de corrosion suivi d'une brutale augmentation des courants anodiques associée à une dégradation du matériau, pour le milieu 1M de HCl ( $\Delta m_{304L}=0,092g$ ,  $\Delta m_{316L}=0,087g$ ) et dans 0,05M ( $\Delta m_{304L}=0,067g$ ,  $\Delta m_{316L}=0,034g$ ). Les micrographies de la surface des électrodes après les essais de polarisation (**figure IV.12** et **IV.13**) confirment la sensibilité à la corrosion intergranulaire et la corrosion par piqûres à la surface du matériau dont la densité et la taille augmentent avec la teneur en ions chlorures.

Dans la solution de NaOH, les courbes intensité-potentiel (**figure VI.18** et **VI.19**) présentent la même allure générale mais elles sont éloignées l'une de l'autre en fonction de la concentration, avec un potentiel de corrosion suivi d'une brutale augmentation des courants anodiques associée à une légère dégradation du matériau, pour le milieu 3M de NaOH ( $\Delta m_{304L}=0,054g$ ,  $\Delta m_{316L}=0,037g$ ) et dans 1M ( $\Delta m_{304L}=0,017g$ ,  $\Delta m_{316L}=0,008g$ ). Les micrographies de la surface des électrodes après les essais de polarisation (**figure IV.14** et **IV.15**) confirment la sensibilité à la corrosion intergranulaire et la corrosion par piqûres.

Quelle que soit la concentration de HCl et NaOH, le potentiel de corrosion est précédé, dans le domaine des potentiels cathodiques, d'un palier de réduction de l'oxygène.

En milieu HCl 0,05M, les densités de courant cathodiques sont légèrement supérieures à celles mesurées en milieu HCl 1M et, de manière générale, les densités de courants cathodiques diminuent lorsque la concentration en ions chlorures du milieu agressif augmente. Ceci est dû à la solubilité de l'oxygène dans les solutions. Par conséquent lorsque la teneur en HCl augmente, les densités de courant cathodiques diminuent. On observe le même comportement pour les solutions de NaOH.

Cette évolution des densités de courant cathodique avec la teneur en ions chlorures explique le déplacement du potentiel de corrosion vers des potentiels plus cathodiques quand la teneur en ions chlorures augmente : le potentiel de corrosion diminue effectivement de  $-10$  mV/ECS à  $-114$  mV/ECS pour l'acier 304L, et de  $-100$  mV/ECS à  $-300$  pour l'acier 316L. Mais dans la solution NaOH le déplacement de potentiel de corrosion lorsque la concentration de NaOH augmente, le potentiel de corrosion diminue effectivement de  $-114$  mV/ECS à  $-570$  mV/ECS pour l'acier 304L, et augmente de  $-350$  mV/ECS à  $-40$  mV/ECS pour l'acier 316L.

L'allure générale des courbes dans le domaine anodique, pour les deux aciers 304L et 316L dans HCl 1M et NaOH 3M, est modifiée par rapport aux courbes obtenues en milieux HCl 0,05M et NaOH 1M.

Dans la solution HCl 1M on voit deux types de potentiel de rupture. Le premier potentiel de rupture peut donc être attribuer à la corrosion par piqûres de l'acier et le second à la corrosion intergranulaire. On notera que le premier potentiel de rupture prend également en compte une composante anodique liée à la dissolution des particules intermétalliques. Ce phénomène doit certainement s'initier avant la corrosion par piqûres.

La concentration en HCl joue un rôle non négligeable sur les cinétiques de corrosion, on voit dans la **figure IV.17** on a un seul potentiel de rupture la courbe est plus stable et la corrosion diminue.

Pour NaOH on voit un seul type de potentiel de rupture pour les deux concentrations et la courbe est plus stable.

L'analyse des **tableaux IV.4** jusqu'à **IV.7** montre que la résistance de polarisation la plus élevée est obtenue dans l'acier inoxydable 316L. Rappelons que la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la valeur du courant de corrosion. Et la vitesse de corrosion est plus élevée dans l'acier inoxydable 304L. Cela prouve l'exceptionnelle propriété de passivation de l'acier 316L et de sa grande résistance dans ce milieu, comparativement à l'acier 304L.

***Conclusion***  
***Générale***

## Conclusion générale

---

Ce travail avait pour objectif d'étudier comparativement deux aciers inoxydables ayant des propriétés de passivité, dans deux milieux acide et basique.

Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales. Ce travail a d'abord présenté une caractérisation microstructurale de nos matériaux, puis les mesures de microdureté. Les essais électrochimiques nous ont permis d'étudier l'influence des milieux acide et basique sur le comportement électrochimique des deux aciers inoxydables.

Les systèmes étudiés, à travers les courbes de polarisation réalisées, se distinguent par des réponses différentes, preuve que la concentration et l'acidité des milieux et le type d'acier ont une grande influence sur le comportement électrochimique des deux aciers.

Nous avons exposé les échantillons dans deux milieux acide et basique avec des concentrations différentes, puis nous avons suivi l'évolution de l'état de surface.

Nous résumons ci-après l'essentiel de nos résultats:

En premier lieu, la caractérisation métallurgique nous a permis de conclure que:

- La microstructure de l'acier inoxydable 304L homogène est caractéristique d'un système monophasé avec une taille du grain pratiquement identique.
- La microstructure de l'acier inoxydable 316L est caractéristique d'un système polyphasé avec une présence des macles.

Les mesures de la microdureté dans trois régions (macle, grain, joint de grain) montrent que l'acier inoxydable 304L est plus résistant mécaniquement que l'acier inoxydable 316L.

L'étude électrochimique proprement dite nous permet de conclure que:

La réalisation de cette étude a été effectuée par des mesures électrochimiques (polarisation potentiodynamique).

Dans le cas de l'acier inoxydable 304L et l'acier 316L, lors d'un contact prolongé avec des solutions basiques ou acides il se produit une modification du comportement électrochimique, indiquant une évolution des propriétés de la surface.

L'objectif de cette étude est la comparaison du comportement vis-à-vis de la corrosion de deux aciers inoxydables 304 L et 316 L dans les solutions HCl et NaOH.

Les résultats de cette étude sont les suivants :

- Le domaine de passivation de l'acier 316L est largement plus étendu dans toutes les solutions, que celui de l'acier 304 L.

## Conclusion générale

---

- Le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 316L est plus noble que le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304L.
- La densité de courant et la vitesse de corrosion de 316L sont plus faibles, que celui de 304L, par contre la résistance à la polarisation de 316L est élevée par rapport à 304L.

### *Perspectives*

Mon travail a abouti à un certain nombre de résultats , mais il est certain qu'il est nécessaire de les affiner par d'autres investigations ,telles que l'essai de traction, la variation de la température de milieu électrochimique, les traitements thermiques de stabilisation, un plus grand suivi des faciès de corrosion au moyen de la microscopie électronique, qui nous aiderons à mieux comprendre l'influence des milieux basiques et acides sur le comportement électrochimique des deux matériaux.

*Références*  
*Bibliographiques*

## ***Références Bibliographiques***

- [1] MADELEINE DURAND-CHARRE (Institut National Polytechnique de Grenoble), La microstructure des aciers et des fontes Genèse et interprétation, Edition SIRPE Paris. (2003).
- [2] MICHEL COLOMBIE ET COLL, Matériaux métalliques 2<sup>ème</sup> édition, Dunod Paris (2008).
- [3] GAY DAVID, les aciers inoxydables : propriétés mise en œuvre emploi normes, Lavoisier (1990).
- [4] VEREINIGUNG. E, EISENHÜTTENLEUTE V. D, Les Aciers Inoxydables, Technique et Documentation Lavoisier (1990).
- [5] J.DORLOT, J.BAÏLON, J.MASOUNAVE, « Des matériaux », Edition de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1986).
- [6] S.ARABE et B.DAGALLIER, les aciers spéciaux nature propriété fabrication, édition SEMAS Paris (1979).
- [7] CUNAT. PIERRE-JEAN, Techniques de L'Ingénieur, Aciers inoxydables : critères de choix et structure, M4540.pdf (2001).
- [8] D.T LLEWELLYN & RC MUDD, Steels Metallurgy & applications, third Edition. (2004).
- [9] FREDERICK J. SCHOEN, JACK E.LEMONS Biomaterial Science, (1996).
- [10] D. LANDOLT, Traité des matériaux, Corrosion et chimie de surface, (1997).
- [11] NOUICER ELAMINE, Comportement électrochimique et propriétés mécaniques de l'alliage de Titane Ti6Al4V. Effet des traitements de surface. Thèse de Doctorat en Sciences Physique, Université Mentouri-Constantine (2009).
- [12] CROLET J. L, BERANGER G, Techniques de L'Ingénieur, Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, M150 (2000).
- [13] CUNAT. PIERRE-JEAN, Techniques de L'Ingénieur, acier inoxydable : Propriétés. Résistance à la corrosion, M4541 (2001).

- 
- [14] LANDOLT, Corrosion and Surface Chemistry of Metals, EPFL Press (2007).
- [15] DIETER LANDOLT, Traité des matériaux : corrosion et chimie de surfaces des métaux, Oxford(1997).
- [16] BERANGER. G, MAZILLE. H, Corrosion des métaux et alliages, Hermes Science Publications (2002).
- [17] Rangel C M, Silva T M, Da Cunha Belo M. Semiconductor electrochemistry approach to passivity and stress corrosion cracking susceptibility of stainless steels *Electrochimica Acta*, 2005, 50 (25-26): 5076-5082.
- [18] S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Ślepski, Impedance investigation of Passive 304 Stainless Steel in the Pit Pre-initiation State, *Electrochimica Acta*, 50 (2005)2699-2704.
- [19] Refaey S. A. M., Taha F., Abd El-Malak A. M., Inhibition of stainless steel pitting corrosion in acidic medium by 2-mercaptobenzoxazole, *Appl. Surf. Sci* , 2004, 236, p. 175-185.
- [20] A.F Gourgues-Lorenzon, Chapitre XXV : Durabilité et effets d'environnement (2005).
- [21] M. CASTAL. Partage d'expérience université de Montpellier (2005).
- [22] F.DABOZI, G.BERANGER, B.BAROUC. « Corrosion localisé » Edition physique (1994).
- [23] M.DIDOUCHE, Z.OURAGHI. "Etude comparative entre 5 nuances d'acier au carbone en présence d'un inhibiteur de corrosion dans un milieu corrosif par différentes méthodes électrochimiques". Mémoire de fin d'étude Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2006.