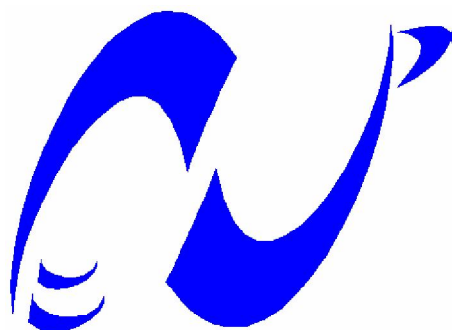


République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Mémoire de Fin d'Etudes
pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie

Thème

Sensibilisation de l'acier inoxydable austénitique 316L dans un milieu biologique

Proposé et Dirigé par :
Pr.F.HELLAL

Réalisé par :
Mr.M.NAFA

PROMOTION JUIN 2010

ENP.10, Avenue Hassen-Badi, El Harrach, Alger

تقييم تأثير فحمت كروم $Cr_{23}C_6$ على سلوك الكهروكيميائية في 37 درجة مئوية من الفولاذ الأوستنيتي المقاوم للصدأ AISI 316L من خلال إجراء سلسلة من الاختبارات الكيميائية الاستقطاب كمونات ساكنة في بيئات مختلفة كيميائية والبيولوجية. سمح تغيير البنية المكرسكوبية بالمعالجة الحرارية عند درجة حرارة 770 بتسليط الضوء على الدور الهام فحمت كروم $Cr_{23}C_6$ في تآكل بين الحبيبي ، شكلا من أشكال تدهور المعروفة لهذه الأسرة من الفولاذ. استخدام دراسة مقارنة للقياسات المعلمة الكهروكيميائية بين فحمت MC و فحمت كروم $Cr_{23}C_6$ ، وجد أن المعالجة الحرارية عند درجة حرارة 925 انخفاض كبير في معدل التآكل تصل إلى 4 أضعاف مقارنة بفولاذ 316L المعالج عند درجة حرارة 770 درجة مئوية 10 أضعاف الفولاذ 316L الخام. هذه النتيجة تبرز دور التحكم في البنية المكرسكوبية للفولاذ وتأثيره على التآكل في البيئة البيولوجية.

الكلمات الرئيسية : الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي AISI 316L ، الاستقطاب كمونات ساكنة ، فحمت كروم $Cr_{23}C_6$ ، المعالجة الحرارية، تآكل بين الحبيبي.

Résumé

L'évaluation de l'influence des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ sur le comportement électrochimique à 37°C de l'acier inoxydable austénitique AISI 316L a été déterminée à partir d'essais de polarisation électrochimique, dans différents milieux chimique et biologique. La modification de la microstructure de l'acier par des traitements thermiques à 770°C a permis de mettre en évidence le rôle important des carbures de type $Cr_{23}C_6$ dans la corrosion intergranulaire, forme de dégradation réputée pour cette famille d'aciers. A l'aide d'une étude comparative des mesures électrochimiques entre deux microstructures du même acier mais contenant des carbures différents (MC et $Cr_{23}C_6$), nous avons pu constater qu'un traitement thermique à 925°C provoque une réduction significative de la vitesse de corrosion allant jusqu'à 4 fois celle de l'acier 316L traité à 770°C et 10 fois celle de l'acier 316L, pris à l'état brut. Ce résultat met en exergue le rôle du contrôle de la microstructure de l'acier, quant à la sensibilité à la corrosion, en milieu biotique.

Mots clés : acier inoxydable austénitique 316L, polarisation électrochimique, carbures $Cr_{23}C_6$, corrosion intergranulaire, traitement thermique.

Abstract

Assessing the influence of chromium carbides $Cr_{23}C_6$ on the electrochemical behavior at 37 ° C of austenitic stainless steel AISI 316L by conducting a series of potentiostatic polarization tests in various chemical and biological environments. The change of microstructure of steel by heat treatment at 770 ° C allowed to highlight the important role of carbides type $Cr_{23}C_6$ in intergranular corrosion, a form of degradation known for this family of steels. Using a comparative study of electrochemical parameter measurements between the carbides MC and $Cr_{23}C_6$, it was found that heat treatment at 925 ° C caused a significant reduction in corrosion rate up to 4 times that Steel 316L treated 770 ° C and 10 times that of 316L steel. This result highlights the role of controlling the microstructure of steel on the corrosion susceptibility in biota.

Key words: AISI 316L austenitic stainless steel, potentiostatic polarization, carbides $Cr_{23}C_6$, intergranular corrosion, heat treatment.

Remerciements

Avant toute chose, je tiens à exprimer ma gratitude et ma profonde reconnaissance à ma tante et mes parents ainsi qu'à toute ma famille qui m'ont toujours soutenu et encouragé pendant toute ma scolarité et ma graduation aux études universitaires ;

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

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

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

Je n'oublie pas de remercier les enseignants du Département de Métallurgie de l'Ecole Nationale Polytechnique pour m'avoir offert, ainsi qu'à tous les camarades de ma promotion, une bonne formation au bout des trois années passées ensemble sous le toit de notre département ;

Je n'omets pas d'exprimer mes vifs remerciements à Mlle Dalila, étudiante en post-graduation au Laboratoire de Microbiologie du Département de Génie de l'Environnement, pour son aide précieuse dans les « précultures »;

Mes remerciements s'adressent enfin à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin au déroulement de cet humble travail et tous mes camarades de classe dont l'amitié m'est très précieuse.

Liste des Figures

Figure I- 1 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome	6
Figure I- 2 : Diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieure à 850°C	6
Figure I- 3 : Vue tridimensionnelle du diagramme ternaire fer – chrome – nickel	7
figure I- 4 : Constitution du diagramme de Schaeffler pour les aciers inoxydables	8
Figure I- 5 : Diagramme Température-Temps-Précipitation d'un acier AISI 316L.....	9
Figure I- 6 : Création d'un plan de macle (x y) dans un réseau atomique	
Figure II- 1: Surface corrodée par piqûre	18
Figure II- 2 : Réactions intervenant lors de la formation d'une piqûre sur un métal en milieu neutre.	19
Figure II- 3 : Corrosion intergranulaire	20
Figure II- 4 : Limite de solubilité du carbone dans la solution solide : Fe, Ni, Cr.....	19
Figure II- 5 : Précipitation de carbures de chrome aux joints des grains après traitement de sensibilisation	21
Figure II- 6 : Ilots de ferrite α dans une matrice austénitique	21
Figure II- 7 : Corrosion caverneuse.....	22
Figure II- 8 : Corrosion par érosion.....	23
Figure II- 9 : Diagramme potentiel-pH du fer ($T = 25^{\circ}\text{C}$). (concentration des espèces ioniques dissoutes Fe^{2+} et $\text{Fe}^{3+} = 10^{-6} \text{mol.l}^{-1}$)	24
Figure III- 1 : Principe de formation d'un biofilm naturel	30
Figure III- 2 : Déroulement de l'adsorption microbienne et évolution du biofilm.....	31
Figure IV -1 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques.....	35
Figure IV-2 : Microstructure de l'acier 316L observée au microscope optique.....	36
Figure IV-3: Microstructure de l'acier 316L (attaque au ferricyanure de potassium) prise au microscope optique	37
Figure IV-4 : Cycles thermiques suivis et microstructures associées.....	40
Figure IV-5: Four à moufle type NUVE MF 120 utilisé pour les traitements thermiques.....	40
Figure IV-6 : Schématisation du pénétrateur et de l'empreinte laissée après enlèvement de la charge.....	42
Figure IV-7: Microduromètre SHIMADZU HMV-M.....	42
Figure IV-8: Schéma du dispositif expérimental d'établissement des courbes $i = f(E)$ en mode potentiostatique.....	44

Figure IV-9 : Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et représentation graphique de la corrosion électrochimique.....	44
Figure IV-10: Courbe schématique de polarisation à l'échelle logarithmique.....	45
Figure V- 1: Microstructure de l'acier 316L (1100°C,30'+770°C,210') après attaque chimique au Nital	47
Figure V- 2: Microstructure de l'acier 316L brut après attaque chimique.....	50
Figure V- 3: Microstructure de l'acier 316L (1100°C,30'+770°C,210) (MEB).....	50
Figure V- 4 : Microstructure de l'acier 316L brut (MEB).....	51
Figure V- 5: Microstructure de l'acier 316L (1100°C,30'+925°C,300') (MEB).....	52
Figure V- 6 : Analyse X d'un regroupement de précipités dans l'échantillon (1100°C,30'+925°C,300')	53
Figure V- 7: Empreintes en filiation de l'indenteur du microduromètre Vickers obtenues sur l'acier 316L (1100°C,30' + 770°C,210')	56
Figure V-8: Variations de la microdureté Vickers moyenne de l'acier 316L (1100°C,30' + 770°C,210').....	57
Figure V-9: Evaluation de la microdureté localisée moyenne de l'acier 316L (1100°C,30' + 770°C,210').....	55
Figure V- 10: Courbe i-E polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30'+770,210') en milieu chimique dans la solution FeCl ₃ 10 ⁻⁸ M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C.....	56
Figure V-11: Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L (1100°C,30'+770°C,210') après polarisation dans la solution FeCl ₃ 10 ⁻⁸ M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C	60
Figure V- 12: Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30'+770,210') dans le bouillant nutritif (pH 6,96) aérée et stagnante, à 37°C.....	62
Figure V- 13: Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°C,30'+770°C,210') dans la solution bactérienne de Pseudomonas aeruginosa 15h (pH =5,57) aérée et stagnante, à 37°C.....	63
Figure V- 14: Courbe i-E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°C,30'+770°C,210') dans la solution bactérienne de Pseudomonas aeruginosa 0h (pH =5,57) aérée et stagnante, à 37°C.....	63
Figure V- 15: Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L Traité [Ps.a+ 15h] après essai polarisation (pH=5,6) aérée et agitée, à 37°C.....	64

Figure V- 16: Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L Traité [Ps.a+ 0h] après essai polarisation (pH =5,6) aérée et agitée, à 37°C.....	65
Figure V- 17: Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L Traité [Milieu stérile] après essai polarisation (Ph=5,6) aérée et agitée, à 37°C.....	66
Figure VI- 1: Variation de la microdureté en fonction du traitement thermique.....	70
Figure VI- 2: Courbe de polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°C,30'+770°C,210') polarisé dans la solution FeCl ₃ 10 ⁻⁸ M aérée et agitée, à 37°C...	71
Figure VI- 3 : Superposition des courbes potentiostatique des échantillons d'aciers 316L (1100°C,30'+770°C,210') polarisés dans la solution biotique, aérée et stagnante, à 37°C....	72
Figure VI- 4 : Superposition des courbes potentiostatiques des échantillons d'aciers 316L (1100°C,30'+770°C,210') polarisés dans une solution minérale (FeCl ₃ 10 ⁻⁸ M) et dans une solution bactérienne de pH =5,6 à 37°C.....	74
Figure VI- 5 : Superposition des courbes potentiostatiques des échantillons d'aciers 316L dans les différents traitements thermiques polarisés dans une solution minérale (FeCl ₃ 10 ⁻⁸ M) et dans une solution bactérienne de pH =5,6 à 37°C.....	75
Figure VI- 6: Comportement vis-à-vis de la corrosion de chaque échantillon	76
Figure VI- 7 : Evolution de la variation de la vitesse de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution FeCl ₃ 10 ⁻⁸ M à 37°C... ..	77

Liste des Tableaux

Tableau I-1: Structures cristallines et compositions des carbures rencontrés dans les aciers inoxydables.	10
Tableau III-1 :Croissance et dégradation d'un biofilm.....	31
Tableau IV-1 : Teneur en éléments d'alliage du 316L en pourcentage massique.....	34
Tableau V- 1: Notation des traitements thermiques effectués.....	47
Tableau V- 2: Résultats du calcul de la microdureté moyenne par élément de microstructure en fonction du traitement thermique effectués sur l'acier 316L (1100°C,30' + 770°C,210')..	57
Tableau V- 3: Valeurs de pH après essai électrochimique en solution FeCl_3 10^{-8}M	61
Tableau V- 4: Notations des échantillons selon les milieux des essais.....	62
Tableau V- 5 : Le suivi du pH après chaque essai en solution biologique	63
Tableau VI- 1 : Quelques valeurs typiques d'énergie d'interface pour un acier inoxydables..	69
Tableau VI- 2 : Energies standards de Gibbs des carbures possibles dans l'acier 316L.....	65
Tableau VI-3 : Pourcentage massique de chaque élément au niveau des joints de grains après les traitements thermiques.....	70
Tableau VI- 4: Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316L dans FeCl_3 10^{-8}M	71
Tableau VI- 5 : Résultats des essais électrochimiques en solutions biologiques	72
Tableau VI-6 : Résultats des essais électrochimiques après traitement thermique.....	74

Sommaire

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES	
I.1 –Généralités	5
I.2 -Diagramme de phase	5
I .2.1. Système fer-chrome.....	5
I.2.2. Diagramme d'équilibre fer-chrome-nickel.....	7
I.2.3. Diagramme de Schaeffler.....	8
I .2. 4. Diagramme Température-Temps-Précipitation.....	9
I.3- Microstructure	10
I.3.1. Les joints de grains.....	10
I.3.2 .Les carbures.....	11
I.3.2.1.Carbures $M_{23}C_6$	11
I.3.2.2.Carbures M_6C	11
I.3.2.3.Carbures MC	12
I.3.2.4.Carbures M_7C_3	12
I.3.3. Les macles	13
I .4. Traitements thermiques	14
I.5.Utilisation des aciers inoxydables austénitiques comme biomatériaux	15
CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES	
II.1.Elément de base de la corrosion	18
II.1.1. Définition.....	18
II .1.2. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables	18
II.1.3. Les formes de corrosion localisée spécifique aux aciers inoxydables.....	19
II.1.3.1. La corrosion par piqûre.....	19

II.1.3.2. Corrosion intergranulaire.....	20
II.1.3.3. Corrosion par crevasses.....	23
II.1.3.4. Corrosion par érosion.....	24
II.1.3.4. Corrosion galvanique.....	24
II.2 Diagramme potentiel - pH de Pourbaix	25
CHAPITRE III : CORROSION MICROBIENNE	
III. 1. Généralités	28
III. 2- Biofilm et corrosion en milieu vivant	29
III.2.1. Formation du biofilm.....	29
III.2.2. Facteurs impliqués dans la formation du biofilm.....	30
III.2.3. Action du biofilm	30
III.2.4. Evolution du biofilm.....	31
III.2.5. Etapes de genèse des biofilms naturels.....	31
III. 3. Effets du biofilm sur la corrosion des aciers inoxydables	33
III.3.1. Mécanismes liés à l'évolution du film passif.....	33
III.3.2. Mécanismes liés aux espèces présentes dans le biofilm.....	33
CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	
IV .1. Caractérisation chimique et microstructurale.....	37
IV.2. Préparation des échantillons	38
IV.2.1. Polissage mécanique.....	38
IV.2.2. Effet du polissage mécanique sur la microstructure.....	39
IV.2.3. Effet du polissage mécanique sur le dépôt du biofilm	39
IV.3. Choix et mise au point des électrolytes	39
IV.3.1. Solution chimique de chlorure ferrique.....	39
IV.3.2. Solution bactérienne de Pseudomonas aeruginosa.....	39
IV.3.3. Méthodes expérimentales.....	39
IV.3.3.1. Traitements thermiques.....	40

IV.3.3.2. Essai mécanique de microdureté.....	41
IV.4. Essais électrochimiques de corrosion.....	44
IV.5. Analyse électrochimique.....	44
IV.5.1.Extrapolation des droites de Tafel.....	45
IV.5.2.Résistance de polarisation.....	46
CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX	
V .1.Présentation des résultats.....	49
V.1.1. Etat métallographique du matériau.....	49
V.1.1.1.Examen de la microstructure.....	49
V.1.1.2.Caractérisations des carbures.....	53
V.1.1.3.Microdureté.....	56
V.2.Résultats des essais électrochimiques	59
V.2.1. Essais dans une solution de chlorure ferrique de pH= 5,6.....	59
V. 2. 2. Essais dans un milieu biologique.....	61
CHAPITRE VI : EXPLOITATION DES RESULTATS	
VI.1.Microstructure	68
VI.2.Comportement électrochimique	70
VI.2.1.Polarisation dans le milieu chimique	70
VI.2.2.Polarisation en milieu biologique.....	70
VI.3.Corrélation entre les paramètres.....	75
VI.3.1. Relation Potentiel de corrosion – Durée et température de stabilisation en milieu chloruré faiblement acide à 37°C.....	75
VI.3.2. Relation Vitesse de corrosion – Durée et température de stabilisation en milieu chloruré faiblement acide à 37°C.....	75
VI.3 .CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	76
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

INTRODUCTION

Introduction

La corrosion des métaux a été considérée comme nuisible à partir du moment où ses effets ont touché les grands navires du XVIII^e siècle. À l'époque, de nombreuses parties de la coque des bateaux étaient recouvertes de cuivre, dont la toxicité limitait le développement d'organismes marins. Cependant, ces plaques de cuivre se détérioraient rapidement dans l'eau de mer et en atmosphère marine. En 1824, l'équipe constituée des anglais H. Davy et M. Faraday décide d'appliquer des plaques de zinc sur les pièces en cuivre des bateaux. Ce fut la première application de la protection cathodique. Dès 1836, Faraday énonce les principes de base de l'électrolyse et relie entre autres la quantité d'électricité traversant l'électrolyte à la quantité de matière décomposée [1,2]. Depuis, avec le développement industriel et l'utilisation croissante du fer et des aciers, l'oxydation de ces matériaux a nécessité la mise au point de nouveaux alliages toujours plus performants et résistants à la corrosion : les aciers inoxydables en font partie.

Les aciers inoxydables ont toujours été et restent les métaux de base de l'ostéosynthèse étant donné leur résistance à la corrosion généralisée, leur facilité de transformation car très ductiles et très peu fragiles, leur faible coût, et leur disponibilité.

Cependant, les aciers inoxydables austénitiques peuvent être sujets à des attaques corrosives localisées dans les applications à long terme d'où la nécessité d'évaluer leur comportement face à la corrosion électrochimique dans des conditions opératoires proches de celles prévalant dans l'organisme vivant.

L'objectif de l'étude est de traiter le problème de la sensibilisation à la corrosion intergranulaire de l'acier AISI 316L (NF Z3CND17-12-02) par le biais de techniques de caractérisation par polarisation électrochimique alliées aux méthodes d'observation aux microscopes optique et électronique et de mesure de la microdureté.

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une série de travaux menés sur l'acier 316L (L. ROUIBAH, H.HACHEMI, F.ATMANI, H.SEDJAL) dans le but de démontrer l'intérêt du contrôle de la microstructure en prévision à l'exposition à des milieux agressifs, en sus à des sollicitations mécaniques.

Pour se faire, l'acier subira un traitement thermique à 770°C suivi d'essais électrochimiques de corrosion, respectivement dans une solution chlorurée, de concentration 10^{-8} M en FeCl_3 et dans un milieu biologique. Toutes les expériences sont réalisées dans des solutions aérées, faiblement acides (pH 5,6) et à une température de 37 °C, qui est la température du corps humain.

Ce travail comporte six chapitres :

Les trois premiers concernent des généralités sur les aciers inoxydables austénitiques et leur corrosion ainsi que des définitions sur la corrosion microbienne.

Introduction

Le quatrième chapitre traite des techniques d'analyses utilisées, les matériels et modes opératoires,

Le cinquième chapitre rapporte les résultats expérimentaux, tandis que le sixième et dernier chapitre traite de l'exploitation des résultats.

Enfin, les résultats obtenus et leur impact sur l'acier inoxydable austénitique sont présentés dans la conclusion et sont suivis de perspectives.

CHAPITRE I

LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

I.1 –Généralités

Les aciers inoxydables austénitiques sont probablement les plus résistants à la corrosion. Cette résistance repose essentiellement sur les éléments d'addition :

- le **chrome**, élément alphasène à des teneurs supérieures à 11% (sauf en milieu sulfurique) augmente la résistance à l'oxydation à chaud. Il est responsable de la couche de film protecteur.
- Le **nickel**, grâce à son rôle gammagène, stabilise l'austénite aussi bien à la température ambiante qu'aux températures très basses. Il favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique.
- Le **carbone**, élément fortement gammagène contribue à stabiliser l'austénite lors de déformations à froid. Par contre, il peut provoquer la formation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ intergranulaires diminuant la résistance à la corrosion intergranulaire.
- Le **molybdène**, élément alphasène, fréquemment utilisé à la hauteur de 2 à 5 % pour améliorer la corrosion dans presque tous les milieux, à l'exception des solutions nitriques bouillantes.
- Le **titane et le niobium**, éléments alphasènes, peuvent se combiner au carbone pour former des carbures fins (TiC, NbC) qui, contrairement aux carbures de chrome, s'opposent à la corrosion intergranulaire [3 ,4].

I.2 -DIAGRAMMES DE PHASES :

I .2.1- Système fer-chrome :

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (figure I-1) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » cette situation étant due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α .

Pour que le diagramme soit complet, il faut noter aussi que les alliages fer-chrome peuvent former une **phase intermétallique** dite **phase σ** qui se développe en dessous de 820 °C (figure I-2). Les alliages à très haute teneur en chrome ($Cr > 30 \%$) sont particulièrement sensibles à ce phénomène.

Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550 °C (figure I-2). Il s'agit d'une **démixtion** de la phase α en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de **phase α'** . Elle se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage.

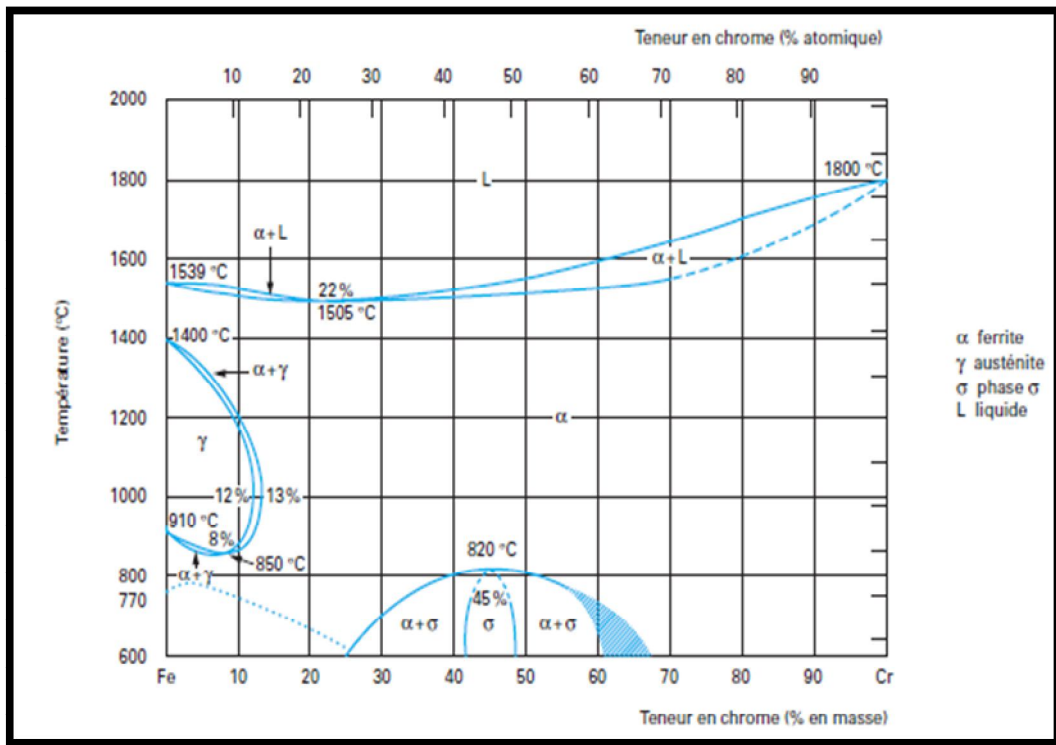


Figure I- 1 : diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome [5]

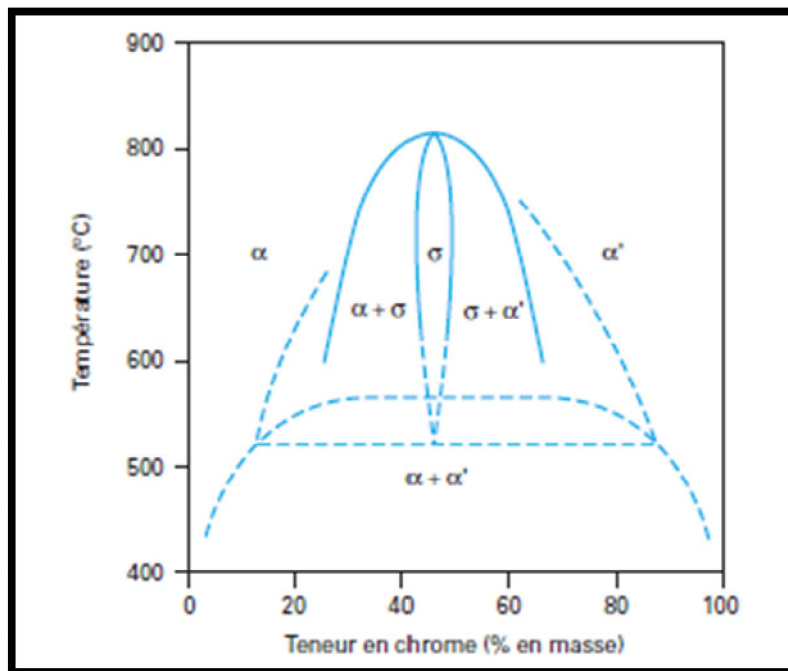


Figure I- 2 : diagramme d'équilibre des alliages binaires fer-chrome à des températures inférieures à 850 °C [5]

I.2.2 -Diagramme d'équilibre Fer-Chrome-Nickel

Le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni est le diagramme de base des aciers inoxydables (figure I-3). Il montre la présence de seulement trois phases solides : austénite, ferrite et phase sigma. Pour un rapport élevé Cr/Ni la ferrite delta (δ) peut apparaître durant la solidification et la phase sigma, durant le maintien entre 550 et 900°C. Le domaine de la phase sigma augmente tant que la température est inférieure à 900°C [5].

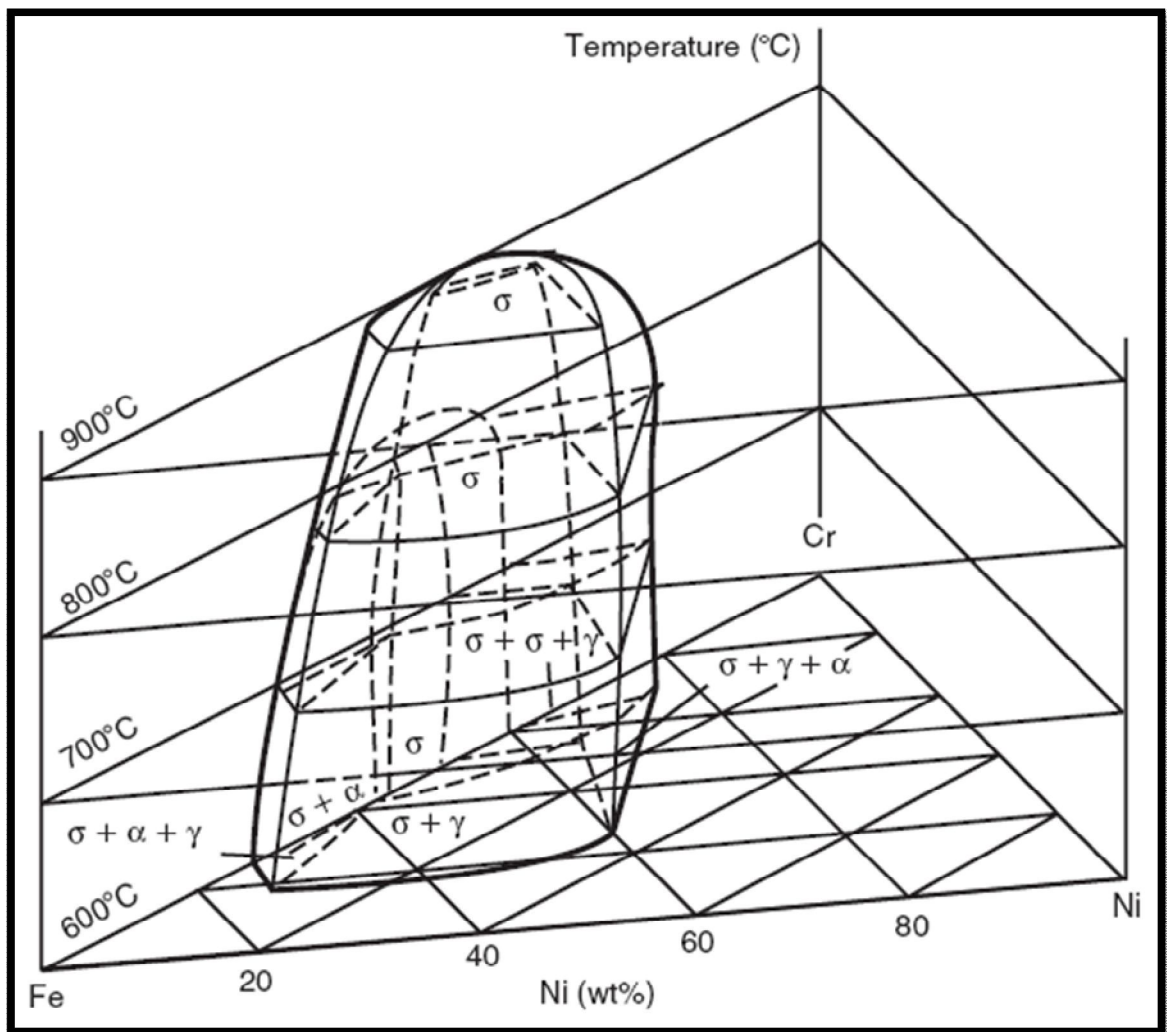


Figure I-3 Vue tridimensionnelle du diagramme ternaire fer – chrome – nickel [5]

L'ajout du molybdène en faibles quantités provoque la formation de composés intermétalliques. Cependant, des composants non métalliques issues des éléments d'élaboration (carbone, bore, soufre, etc.) existent souvent à faibles quantités. Leurs effets sont cependant très importants sur la stabilité et la solubilité des précipités qui les contiennent.

I.2.3. Diagramme de Schaeffler

Ce diagramme permet d'établir une relation entre la composition chimique et cette structure finale, en prenant en compte les effets cumulés des éléments alphagènes dans le chrome équivalent (Eq. Cr) et des éléments gammagènes dans le nickel équivalent (Eq. Ni). (Figure I-4).

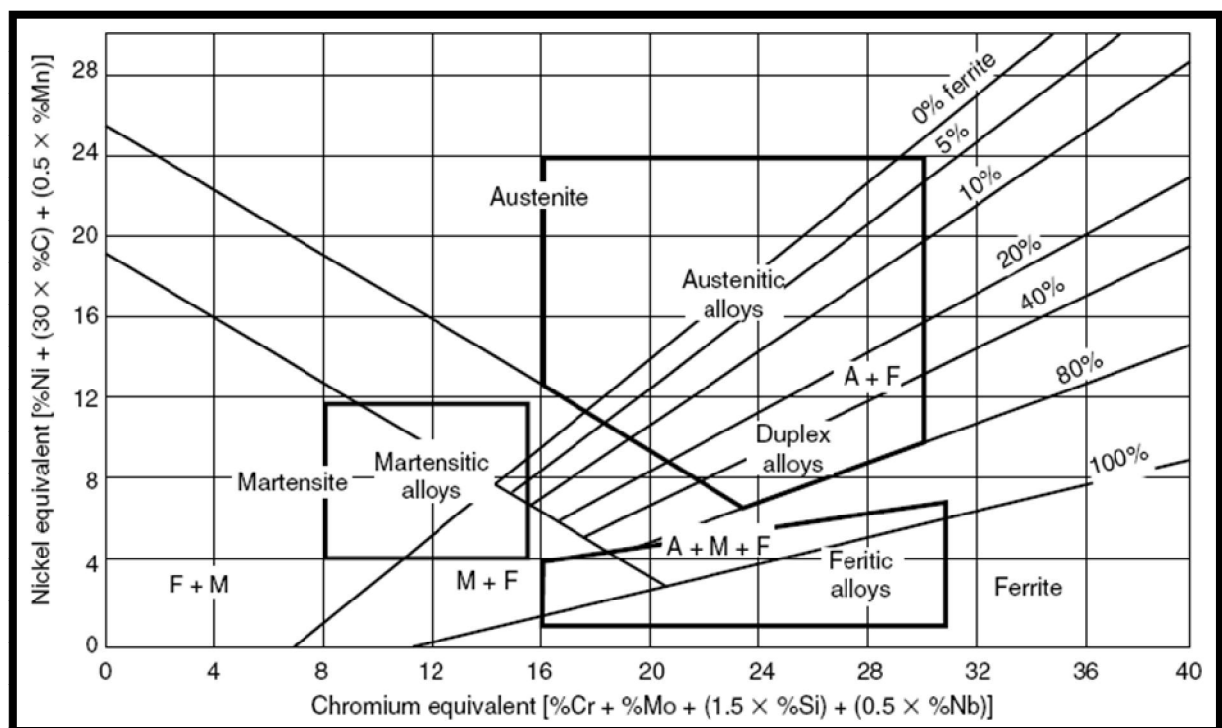


Figure I- 4 : Constitution du diagramme de Schaeffler pour les aciers inoxydables [6]

I.2.4. Diagramme Température-Temps-Précipitation

Les domaines de stabilité des différentes phases sont représentés par les courbes en C caractéristiques de chaque réaction de précipitation. Le diagramme T.T.P (Temps Température–Précipitation) de l'acier AISI 316L est illustré dans la figure I-5.

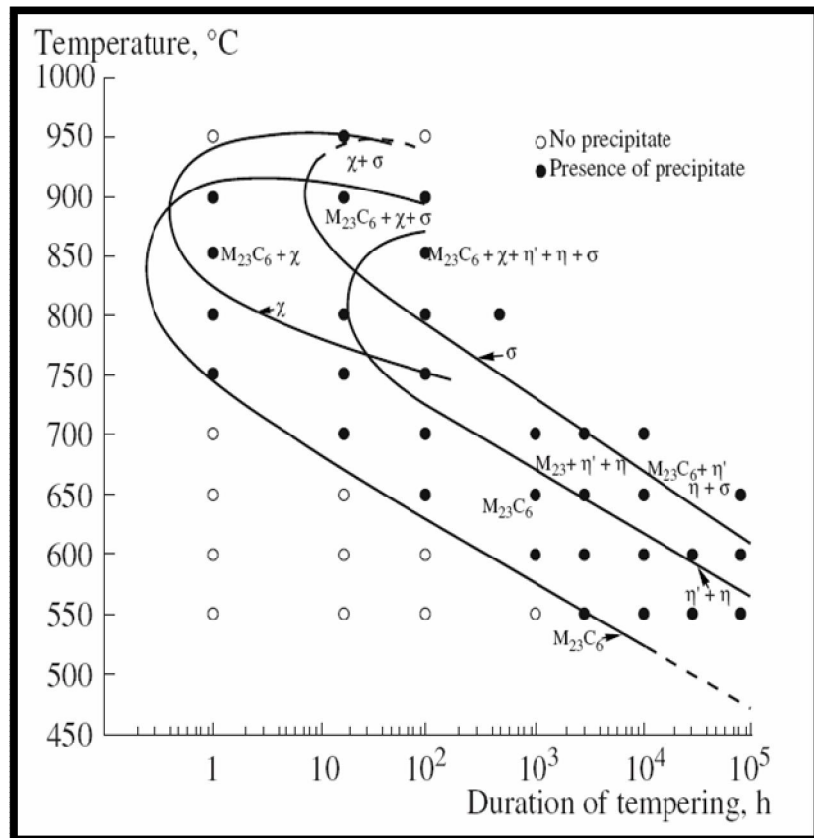


Figure I- 5 : Diagramme Temperature-Temps-Précipitation d'un acier AISI 316L [7].

I.3- Microstructure :

I.3.1 - Les joints de grains

Les échantillons métalliques usuels sont formés de nombreux cristaux ou *grains*, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. On appelle joints de grains les surfaces séparant ces cristaux. [8]

Pendant longtemps le joint de grains a été considéré comme une couche amorphe entre deux cristaux. Ce n'est qu'au milieu du 20^{ème} siècle, avec la découverte expérimentale de l'existence de propriétés vectorielles des joints de grains que l'idée d'ordre intergranulaire a émergé.

Lorsque deux cristaux adjacents sont faiblement désorientés l'un par rapport à l'autre, le joint de grains correspondant, appelé alors *sous-joint*. Les joints de faible désorientation peuvent être créés à partir d'une polygonisation après une déformation plastique ou un recuit approprié. Lorsque la désorientation devient importante, on parle de recristallisation.

Les joints de grains possèdent un certain nombre de propriétés remarquables comme :

- leur influence sur la déformation plastique.
- la facilité avec laquelle s'y logent les atomes d'impuretés ou les précipités ; cette propriété est à rapprocher de l'attraction entre dislocations et défauts ponctuels.
- la rapidité de l'autodiffusion le long des joints de grains

I.3.2 -Les carbures :

Les aciers austénitiques forgés contiennent généralement plus de 0,25% massique de carbone, alors que certains alliages de fonderie peuvent contenir jusqu'à 0,75% massique.

Comme la solubilité du carbone dans l'austénite diminue pendant le refroidissement et en présence d'une forte teneur en chrome, la précipitation inévitable de carbures provient dans la plupart des aciers inoxydables austénitiques, suivie par les phases intermétalliques.

Dans ce qui suit, le détail des types de carbures précipitent le plus souvent dans les aciers inoxydables austénitiques à faible taux de carbone [5].

Le tableau I-1 résume les principaux carbures rencontrés dans les aciers austénitiques.

Tableau I-1: structures cristallines et compositions des carbures rencontrés dans les aciers inoxydables [5].

Carbure	Structure cristallographique	Atomes par unité cristallographique	Groupe spatial	Paramètres de maille (nm)	Principaux éléments métalliques
$M_{23}C_6$	cfc	116	Fm3m	$a=1,057-1,068$	Cr, Fe, Mo, Ni
MC	cfc ordonne	8	Fm3m	$a=0,4131-0,4698$	Ti, Nb, V et/ou Zr
M_6C	cfc	112	Fd3m	$a=1,085-1,128$	Fe, Mo, Cr
M_7C_3	pseudo hex.	40	Pnma	$a=0,6928-0,6963$; $c=0,4541-0,4511$	$(Cr,Fe)_7C_3$

I.3.2.1. Carbures $M_{23}C_6$:

La précipitation intergranulaire de carbures du type $M_{23}C_6$ peut se produire dans une grande variété d'aciers dont elle modifie largement certaines propriétés. Le cas le plus connu est celui de l'ensemble des aciers au chrome et au nickel-chrome [9 ; 10].

La maille élémentaire du carbure $Cr_{23}C_6$ ($a_0 = 10,6 \text{ \AA}$) est un cube à faces centrées contenant deux fois quatre cellules cubiques de base et comprenant 92 atomes métalliques et 24 atomes de carbone [11 ; 12 ; 13].

Dans les aciers AISI 316, la formule la plus probable est $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$. La cinétique de précipitation est régie par la vitesse de diffusion du chrome qui est plus rapide aux joints de grains. De ce fait, les carbures $M_{23}C_6$ précipitent préférentiellement dans les joints de grain, puis dans les joints doubles incohérents, les joints doubles cohérents et enfin dans les dislocations intragranulaires. Les précipités s'exposent aux orientations suivantes ayant un rapport avec la matrice austénitique :

$$\{001\}_\gamma // \{001\}_{M_{23}C_6}$$

$$\langle 100 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_{M_{23}C_6}$$

Les carbures $M_{23}C_6$ sont toujours les premiers carbures à précipiter dans les aciers Inoxydables austénitiques comme l'indique le diagramme T.T.P de la figure I- 5. Les recuits Entre 600° et 900°C activent la germination de ces carbures et favorise les sites de précipitation à l'intérieur des grains. Il est important de noter que l'addition d'éléments stabilisateurs n'élimine pas les carbures $M_{23}C_6$ précipités ; ces derniers se forment alors plus difficilement pendant le chauffage [14] ;

La précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$ est retardée par la réduction de la teneur en carbone dans la solution solide quand les conditions cinétiques et thermodynamiques de la formation des carbures TiC sont favorables en présence de titane ($\text{at\%Ti} = 1,2 \text{ at\%C}$) [15]. D'autre part, une addition d'azote donne lieu à la précipitation des nitrures de titane (TiN) qui constituent des sites de germination intragranulaire des carbures de chrome [16].

I.3.2.2. Carbures M_6C :

Les carbures du type M_6C ($M = \text{Fe, Cr, Mo, W, Nb et V}$), aussi dits carbures- η sont souvent retrouvés dans les aciers inoxydables austénitiques contenant du W, Ni et essentiellement du Mo. Le carbure M_6C contient plus d'un élément métallique, nécessitant la présence d'au moins trois types d'atomes et est généralement formulé par A_3B_3C ou A_4B_2C . Le nombre d'atomes de C par unité est variable et il y a une évidence qu'il s'agisse de carbure à carbone substoechiométrique.

Ce type de carbure possède une structure cfc, type diamant. A mesure que les $M_{23}C_6$ absorbent le Mo pendant le maintien et que le Mo contenu dans les $M_{23}C_6$ excède le seuil toléré, la transformation *in situ* $M_{23}C_6 \rightarrow M_6C$ est possible, comme suggérée par Goldschmidt. A cause de la taille de l'unité élémentaire, M_6C et l'austenite peuvent présenter une relation d'orientation cube-sur-cube.

Ces carbures n'ont pas fait l'objet de grande publicité, dans les revues spécialisées et scientifiques ; ceci est du certainement à leur existence en petites quantités dans la plupart des aciers inoxydable.

I.3.2.3. Carbures MC :

Les carbures MC (M=Ti, Zr, Hf, V, Nb et Ta) sont très stables et invariablement présents dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés tels AISI 321 (stabilisé au Ti), AISI 347 et 348 (stabilisés au Nb). L'addition d'éléments stabilisateurs a pour but de gêner la précipitation de $M_{23}C_6$ et ses conséquences indésirables associées, particulièrement la sensibilisation à la corrosion intergranulaire [5].

Les carbures MC ont une structure cfc, type NaCl. Une étude des diagrammes de phases des carbures montre une miscibilité considérable des carbures MC. La précipitation de ces carbures est préférentiellement intergranulaire, sur les dislocations et défauts d'empilement. Cependant, les carbures MC précipitent aussi aux joints de grains.

La différence de paramètres de maille entre matrice et carbures MC est supérieure à 10%. Une relation cube-sur-cube est fréquemment trouvée entre le MC et l'austénite parente :

$$\{001\}_\gamma // \{001\}_{MC}$$

$$\langle 100 \rangle_\gamma // \langle 100 \rangle_{MC}$$

L'évidence expérimentale montre que la transformation des carbures MC en carbures $M_{23}C_6$ peut se produire dans certains aciers austénitiques après un long temps de maintien dans le four [5].

I.3.2.4. Carbures M_7C_3

Les carbures M_7C_3 (M=Cr, Fe) ont une structure cristalline pseudo hexagonale et précipitent uniquement dans les aciers inoxydables austénitiques dont le rapport des teneurs (C/Cr) est élevé, par exemple pendant une carburation.

Entre 750 à 1000°C, les carbures M_7C_3 se transforment progressivement en $M_{23}C_6$ qui sont plus stables dans cet intervalle de température [5].

1.3.3. Les macles

Quand deux cristaux sont accolés de façon à ce que l'un soit le **miroir** de l'autre, l'ensemble forme une macle (figure I-6). Le plan miroir est appelé **plan de macle**. On voit que le maclage peut-être obtenu par déformation de cisaillement de la partie supérieure du cristal, l'amplitude du cisaillement étant proportionnelle à la distance au plan de macle xy . Ce cisaillement amène les atomes positionnés sur les cercles blancs dans les positions repérées par les cercles noirs.

Dans un cristal cfc, une macle sur plan de macle (111) se traduit par la séquence d'empilement $ABCABCACBACBA\dots$, A étant le plan miroir.

On voit qu'une faute d'empilement peut être considérée comme la succession de 2 macles sur plans d'empilements voisins.

L'énergie d'une faute d'empilement est donc grossièrement le double de l'énergie d'une macle.

Les macles sont produites fréquemment dans de nombreux métaux par déformation plastique à basses températures, lors de trempes (contraintes dues au gradient de température), ou au contraire lors de recuits à hautes températures, surtout lorsque l'énergie de faute d'empilement est faible [8].

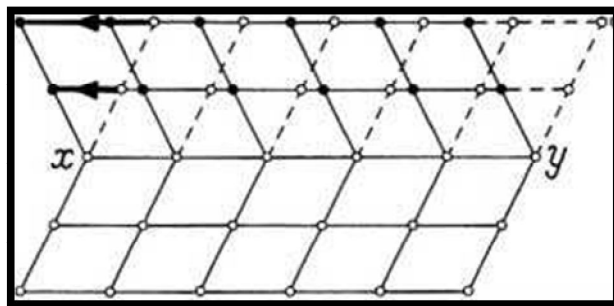


Figure I-6 : Création d'un plan de macle (xy) dans un réseau atomique [8]

I.4. Traitements thermiques

Sur le plan métallurgique, le traitement thermique de sensibilisation de l'acier entre 1000° et 1150°C a pour but de dissoudre les précipités et obtenir ainsi une structure granulaire à grains fins. Une fois sensibilisés, les aciers subissent un traitement de stabilisation à une température comprise entre 850°–900°C. L'objectif principal de ce traitement, tel que son nom l'indique, est d'éviter la formation des carbures $M_{23}C_6$ qui se forment à une température

comprise entre 470°C - 800°C comme montré sur la figure I-5. En les remplaçant par les carbures MC afin d'assurer une résistance maximale à la corrosion intergranulaire.

Les fours à atmosphère contrôlée doivent être utilisés afin d'éviter des conditions de carbonisation ou d'oxydation excessives, et la teneur en soufre dans les fours chauffés à l'huile ou au gaz doit être maintenue au plus bas niveau.

Le comportement des aciers inoxydables austénitiques vis-à-vis de l'élimination des contraintes résiduelles est comparable aux autres matériaux, la seule obligation est de ne pas dépasser la température à laquelle il pourrait y avoir précipitation de phase affectant les propriétés de l'acier.

I.5. Utilisation des aciers inoxydables austénitiques comme biomatériaux :

Les biomatériaux sont des matériaux non vivants utilisés dans un dispositif médical destiné à interagir avec les systèmes biologiques.

Tous les matériaux utilisés pour l'élaboration des prothèses doivent répondre à un cahier des charges de plus en plus rigoureux. Ces matériaux doivent être biocompatibles et biofonctionnels pour être sélectionnés.

La biocompatibilité représente la capacité des matériaux à entrer en contact avec les tissus vivants et les fluides biologiques afin de traiter, de modifier ou de remplacer la région touchée sans entraîner d'effets chimiques indésirables (toxicité, réactions inflammatoires...) à l'intérieur de l'organisme. Les biomatériaux seront sélectionnés selon leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui doivent être parfaitement connues mais aussi pour leurs capacités de tolérance (biocompatibilité) et de fonctionnalité vis-à-vis de l'organisme.

Ces conditions sont remplies par les métaux résistants à la corrosion tel que les aciers inoxydables austénitiques qui, possédant d'excellentes propriétés mécaniques. Ils sont utilisés en biomédecine ; on les utilise en chirurgie ostéoarticulaire comme matériau de restauration et de comblement osseux. Or, les implants articulaires (plaques, vis et clous d'ostéosynthèse) utilisés pour la réparation des fractures ainsi que les prothèses d'articulation sont souvent conçus en aciers inoxydables de la nuance 316L [18].

CONCLUSION DU CHAPITRE 1

Le plus important à retenir est que les aciers inoxydables austénitiques 316L ont une très bonne résistance à la corrosion à cause de la passivation de la surface en milieu oxydant. Celle-ci est due au développement des éléments d'addition, en particulier les éléments fortement carburigènes présents en très faibles quantités.

A noter aussi que l'acier inoxydable présente de très bonnes propriétés mécaniques mais malgré cela ; il fini par se corrodé en grande partie à cause des inclusions ou des imperfections de structure, lesquelles devenant anodiques se trouvent être le siège de piquûres.

CHAPITRE II

CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES

II.1.Elément de base de la corrosion

II.1.1. Définition :

La corrosion est une interaction physico-chimique entre un métal et son milieu environnant entraînant des modifications dans les propriétés du métal et souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même, de son environnement ou du système technique constitué par les deux facteurs. Cette interaction est généralement de nature électrochimique.

La corrosion est donc un processus de dégradation des métaux qui, à l'exception des métaux précieux tels que l'or, ont toujours tendance à s'altérer au contact de l'atmosphère, des eaux et des divers milieux corrosifs. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruite par la corrosion. Cette corrosion qui apparaît soit en milieu sec, soit en milieu humide, a de tels effets que l'utilisation des aciers inoxydables constitue la solution idéale pour la prévenir.

On utilise l'acier inoxydable pour solutionner tous les problèmes de corrosion dans les milieux ambiants corrosifs (chimie, nucléaire, chantiers navals, bâtiments, traitement des eaux, agro-alimentaire, mobilier urbain, électronique). En effet, l'acier inoxydable est résistant à la corrosion en milieux aqueux en présence de nombreux agents agressifs, organiques et minéraux. De plus, cet acier résiste à la corrosion à haute température en milieux gazeux et visqueux. Cette résistance à la corrosion est due à la présence de chrome (au moins 12%). Cet élément forme à la surface de l'alliage un composé oxydé qui a la propriété d'arrêter ou de ralentir la corrosion (couche passive). La stabilité de la couche passive est le facteur déterminant de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Elle dépend de la nature des éléments d'alliage qui constituent l'acier, de l'état de surface, du traitement de passivation préalable.

II .1.2. La résistance à la corrosion des aciers inoxydables :

Malgré la présence du film passive les aciers inoxydables eux aussi , sont sujets à la corrosion.

Les types de corrosion des aciers inoxydables sont :

- ❖ La corrosion généralisée (uniforme);
- ❖ La corrosion localisée.

Du fait de la résistance intrinsèque de l'acier inoxydable, la corrosion généralisée, c'est-à-dire l'attaque de toute la surface, est un incident rare; elle se produit uniquement dans le cas de milieux très acides.

Par opposition à la corrosion uniforme, la corrosion localisée (plus spécifique pour les aciers inoxydables), intervient sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif. Elle apparaît sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc.

On a souvent dit que la corrosion localisée était une «maladie de l'état passif».

D'une façon plus générale, on peut dire qu'une corrosion localisée intervient chaque fois qu'il existe, dans le système de corrosion considéré, une hétérogénéité:

- soit du métal,
- soit du milieu,
- soit des conditions physico-chimiques existant à l'interface.

La première approche de la corrosion étant généralement visuelle, on distingue traditionnellement les corrosions localisées, soit par la forme de l'attaque qui en résulte (corrosion par piqûres), soit par la localisation (ex : corrosion intergranulaire). Dans d'autres cas cependant, la désignation est associée à un mécanisme (corrosion par effet de crevasse, corrosion sous contrainte, corrosion-érosion).

II.1.3. Les formes de corrosion localisée spécifique aux aciers inoxydables :

II.1.3.1. Corrosion par piqûres :

C'est un type de corrosion localisée (figure II-1), qui se traduit à la surface du métal par la formation de trous étroits, et qui peuvent progresser rapidement en profondeur. L'origine des piqûres est liée à la présence d'hétérogénéité, qui en surface, détermine la formation de piles locales.

Bien que la quantité du métal corrodé soit faible, ce type de corrosion est très dangereux car il se produit en profondeur et peut conduire à la perforation des tôles même épaisses.

L'hétérogénéité de la surface est due à des défauts du film passif qui favorisent la mise à nu locale du métal, il en résulte la formation d'une micro-pile entre le métal mis à nu qui joue le rôle d'anode, donc se corrode et le métal passif qui constitue la cathode. Les défauts du film passif ont pour origine la présence d'inclusions dans le métal d'ions agressifs tels que les chlorures provenant de la solution et absorbés à la surface métallique ou une cause extérieure liée à l'utilisation du matériau (rayures) [19].

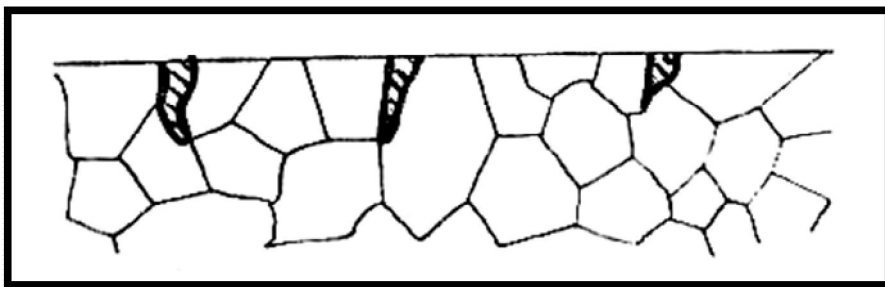


Figure II- 1 surface corrodé par piqure [19]

La présence de produit de corrosion à l'orifice de la piquûre ainsi la concentration élevée en oxygène dissous à la surface du métal peut favoriser la corrosion par piquûre.

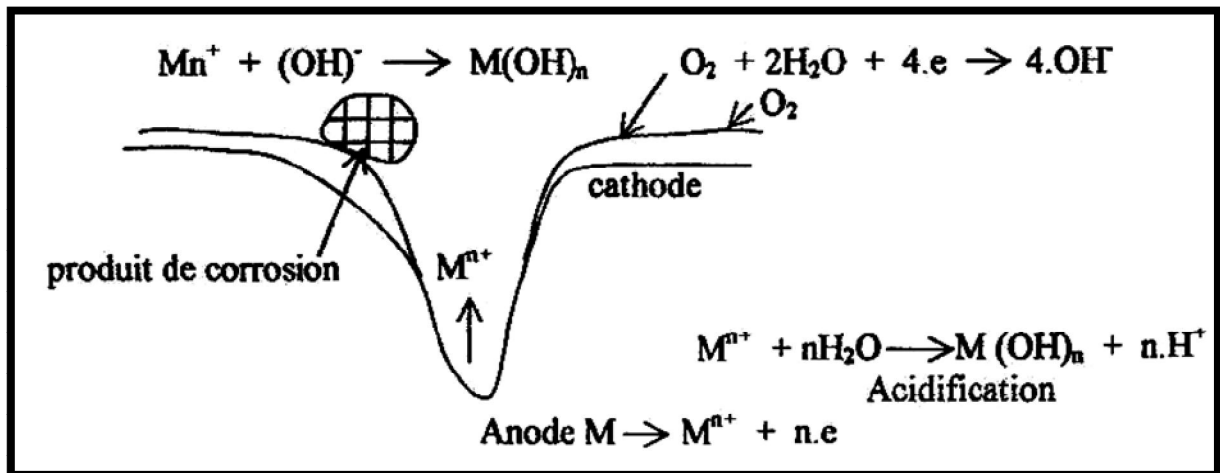


Figure II- 2 : Réactions intervenant lors de la formation d'une piquûre sur un métal en milieu neutre [19].

L'électrolyse des ions (Mn^{+}) conduit à la formation d'ions (H^{+}) qui acidifient le milieu en fond de piquûres (favorisent l'attaque) (figure II-2). La corrosion par piquûres dépend beaucoup de la nature du matériau, du milieu, de l'agitation du bain et de la température. La pureté du matériau a une grande importance dans la résistance à la corrosion. Dans le cas des aciers inoxydables, le nickel et surtout le molybdène et le chrome augmentent la résistance à ce type de corrosion.

Les ions chlorures et les halogénures en général, sont très agressifs. Les bains agités qui provoquent une bonne oxydation du milieu au contact du métal favorisent la résistance à la corrosion par piquûres. L'élévation de la température favorise la corrosion par piquûres.

II.1.3.2. Corrosion intergranulaire:

C'est une attaque sélective aux joints de grains, souvent, il s'agit de phases qui ont précipitées lors d'un traitement thermique. Donc le produit de corrosion se trouve aux joints de grains. L'attaque du métal s'effectue en profondeur, le long des joints de grains, ce qui conduit à une micro-fissure, alors la surface de l'acier ne présente aucune altération.

La perte du métal est insignifiante, mais les caractéristiques sont sensiblement affectées, le métal peut se rompre sous un effort très faible (figure II-3)

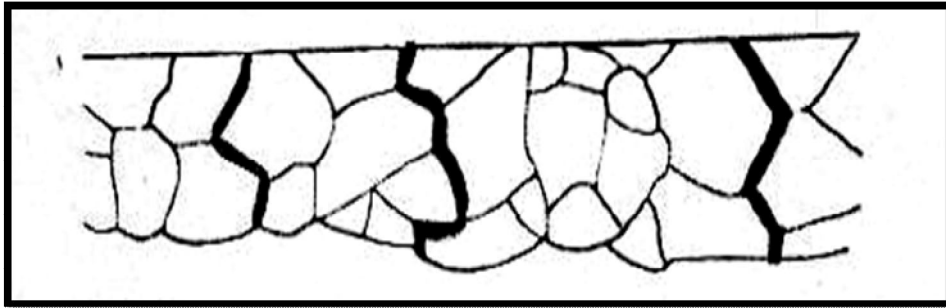


Figure II- 3 : corrosion intergranulaire [19]

La présence des carbures dans les alliages, favorise la corrosion intergranulaire surtout dans le cas des aciers inoxydables du type 18-10 (18 % Cr, 10 % Ni).

Par exemple, dans le cas du soudage de plaquettes d'acier inoxydable du type 18-10, il se forme alors au voisinage des joints de grains une zone déchromatisée dont la largeur n'excède pas 1 à 2 μm , la teneur en chrome de la zone déchromatisée est de 10 % tandis que celle du carbure de chrome (Cr_{23}C_6) contient 90 % de chrome.

En effet, l'alliage comporte au centre des cristaux une région contenant 18 % de chrome (Cr), au voisinage des joints de grains un précipité de carbure de chrome. Ces trois phases possèdent un potentiel de corrosion différent et déterminent la formation de couples électrochimiques.

La figure II- 4 montre un acier refroidi lentement de type 18-10 et la température à partir de laquelle le carbure de chrome Cr_{23}C_6 se forme.

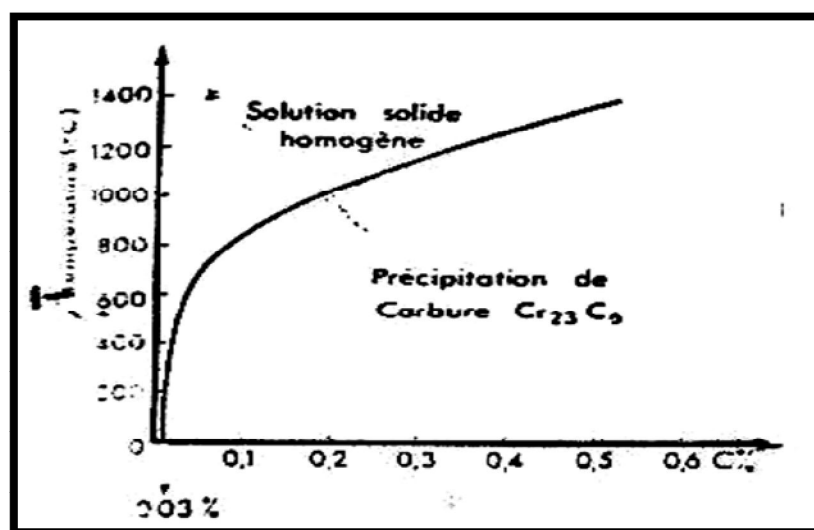


Figure II-4 : Limite de solubilité du carbone dans la solution solide : Fe, Ni, Cr [19]

La figure II- 5 montre la précipitation de carbure de chrome aux joints de grains après traitement de sensibilisation pour l'acier 18-10.

Plusieurs actions peuvent être envisagées contre la corrosion inter-granulaire des aciers inoxydables du type 18- 10 :

- Abaisser la teneur en carbone jusqu'à une valeur inférieure à 0,03 %, limite de solubilité du carbone dans l'alliage à température ambiante.
- Recuire les pièces sensibles, cette méthode n'est pas utilisable industriellement, car les recuits doivent avoir une durée assez longue (environ 1000 heures), afin que la teneur en chrome soit uniforme. De plus, il s'agit de pièces de grandes dimensions, il n'est pas possible de pratiquer ces recuits.

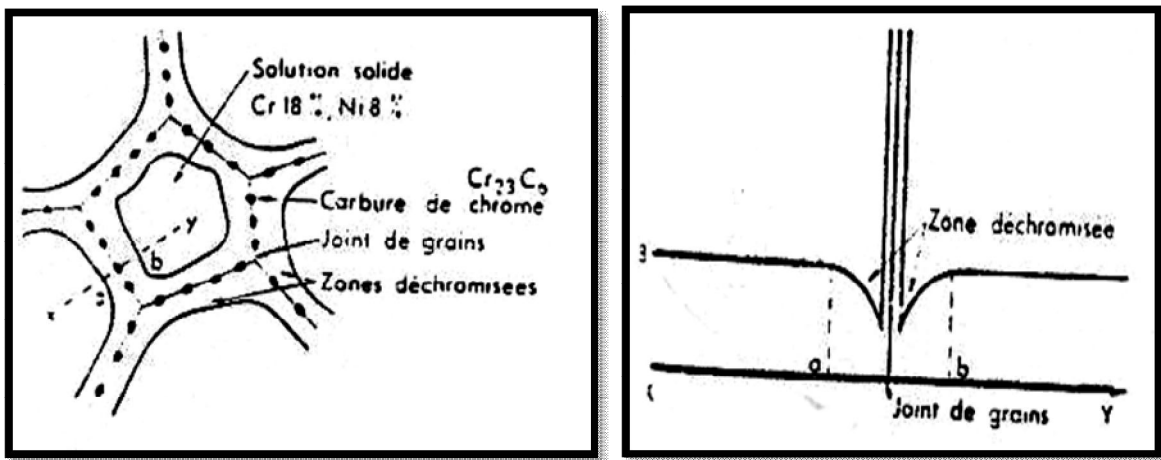


Figure II-5: Précipitation de carbures de chrome aux joints des grains après traitement de sensibilisation [19].

- Ajouter à l'alliage un élément alphagène comme le molybdène qui détermine la formation d'îlots de ferrite α aux joints de grains. L'austénite est plus riche en carbone parce que cet élément y est plus soluble que dans la ferrite, et la ferrite est plus riche en chrome. La précipitation s'effectue donc de préférence aux joints de grains de la ferrite. Ceux-ci sont isolés les uns des autres, si bien que la corrosion ne peut pas se propager dans toute la masse de l'alliage (figure II-6).

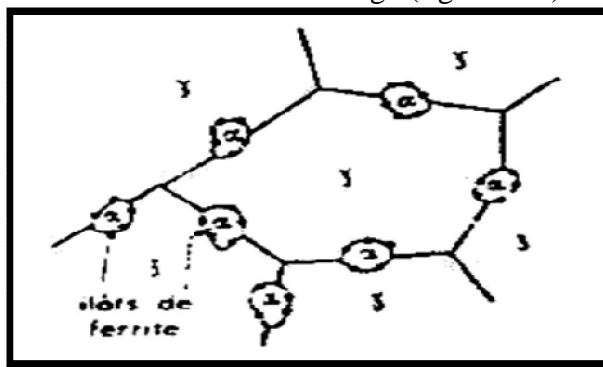


Figure II-6 : Îlots de ferrite α dans une matrice austénitique La précipitation de Cr₂₃C₆ se fait aux joints des grains de la ferrite [19]

- Ajouter à l'alliage un élément plus avide de carbone que le chrome, par exemple le niobium ou le titane, qui forment des carbures très stables sans modifier la teneur en chrome de la solution solide. L'acier est alors dit stabilisé.

II.1.3.3. Corrosion par crevasses

Elle peut apparaître lorsqu'une pièce métallique est au contact d'un électrolyte dont le renouvellement n'est pas assuré : interstices entre matériaux de même nature, dépôts divers, sous matériaux isolants, etc. Le processus de développement de la corrosion par crevasse (caverneuse), n'est pas fondamentalement différent de celui de la corrosion par piqûres.

Cependant, la cinétique et le genre de l'attaque sont toutes autres. Celle-ci s'étend en largeur à la surface de l'interstice ou sous le dépôt, et non pas en profondeur comme pour les piqûres (figure II-7).

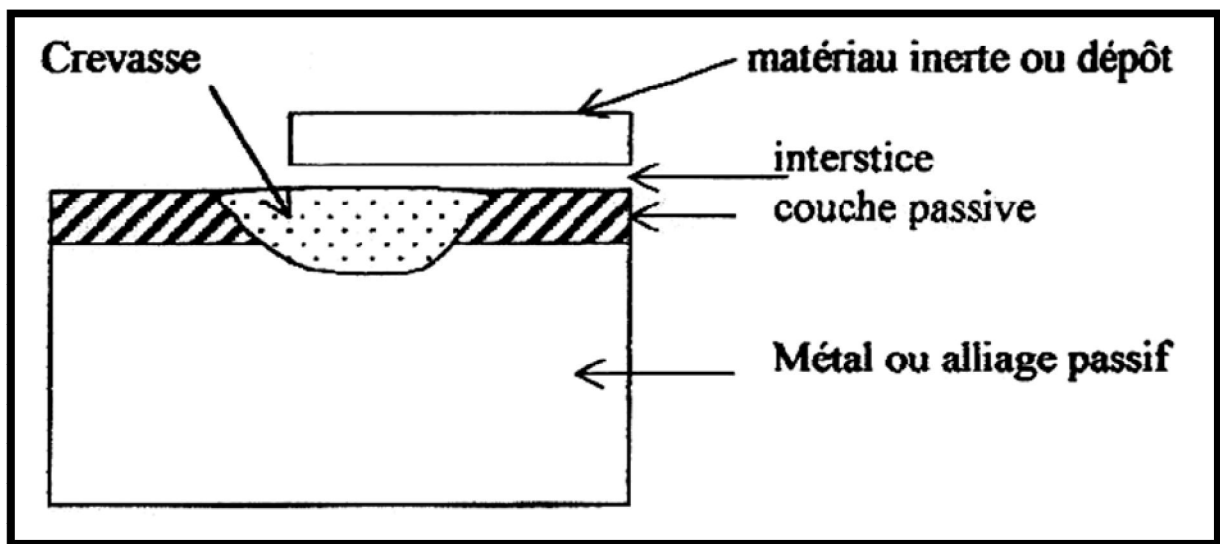


Figure II-7 : corrosion caverneuse

L'anode, dans l'interstice, est le siège d'une réaction d'oxydation du métal tandis que le reste de la surface est la cathode où se produit la réduction de l'oxygène.

La corrosion par crevasses peut prendre un caractère dangereux, notamment dans l'eau de mer. La prévention contre la cette corrosion impose :

- L'utilisation d'assemblages sans interstices, soudés par exemple.
- Le nettoyage des dépôts et salissures,
- L'utilisation de joints solides et non poreux.

II.1.3.4. Corrosion par érosion

Elle est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluides (figure II-8).

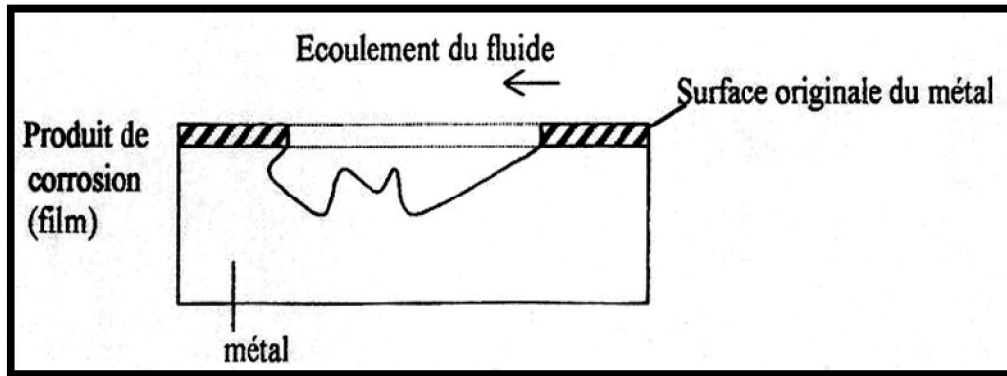


Figure II-8 : Corrosion par érosion

Lorsque les produits de corrosion forment un dépôt adhérent et continu à la surface du métal, la vitesse de corrosion est généralement diminuée si cette dernière est éliminée en certains points, par abrasion du métal due à l'écoulement du liquide ou particules solides. Il y a donc accélération de la corrosion.

II.1.3.4. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux et la dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.

II.2 Diagramme potentiel - pH de Pourbaix

Les nombreuses réactions chimiques ou électrochimiques intervenant dans les phénomènes de corrosion dépendent du pH de la solution. Pourbaix a établi des diagrammes potentiel-pH dans lesquelles on peut distinguer trois domaines (figure I-9) :

- **Domaine de corrosion** : Les formes d'oxydation du métal sont des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3$).
- **Domaine de passivité** : Eventuellement les formes d'oxydation du métal sont des oxydes (Fe_3O_4 , Fe_2O_3) qui peuvent être protecteurs.
- **Domaine d'immunité** : La forme stable est le métal plus précisément, la concentration molaire volumique des ions en équilibre est inférieure à une valeur déterminée

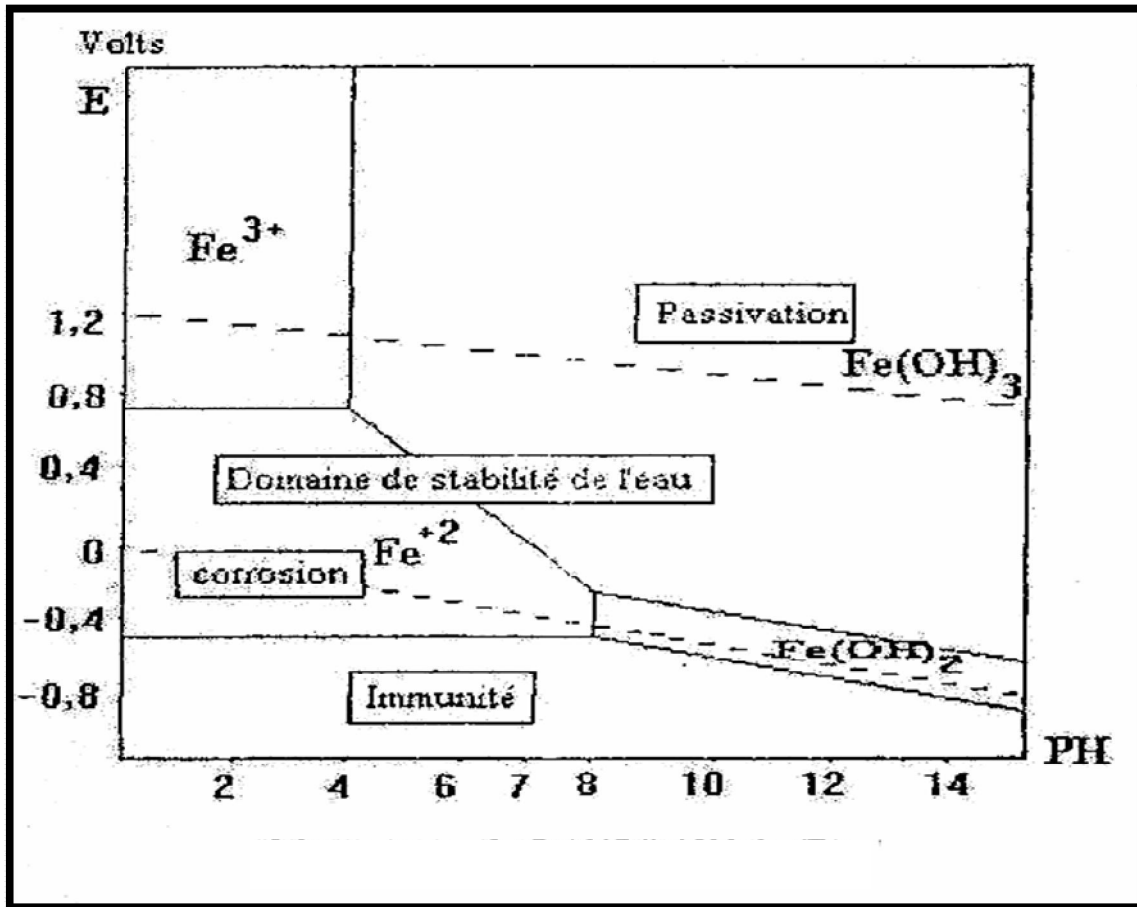


Figure II- 6 : Diagramme Potentiel-pH du fer ($T = 25^{\circ}\text{C}$). (concentration des espèces ioniques dissoutes Fe^{2+} et $\text{Fe}^{3+} = 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$) [19].

CONCLUSION DU CHAPITRE II

Les phénomènes de corrosion électrochimiques traités dans ce chapitre peuvent être masqués par d'autres paramètres tels que les contraintes mécaniques, l'érosion, etc...

Utilisé comme implant l'acier 316L subit des attaques successives par les fluides biologiques durant son séjour dans l'organisme vivant donc la pertinence du film d'oxydes et la capacité de réformer une couche de passivation déterminent l'utilité d'un implant et sa longévité.

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

CHAPITRE III

CORROSION MICROBIENNE

III. 1. Généralités

La Corrosion Influencée Microbiologiquement (C.I.M) ou biocorrosion est un phénomène électrochimique de dissolution d'un métal qui touche toutes les industries où peuvent se développer des micro-organismes et notamment des bactéries. Elle a fait l'objet de nombreuses revues [20]

La première étape de la biocorrosion consiste obligatoirement en la formation d'un biofilm sur la surface métallique. Cependant l'inverse n'est pas vrai, la présence d'un biofilm n'est pas toujours associée à un processus de biocorrosion [21-22].

Sur les aciers inoxydables, un des premiers cas industriels décrit, remonte au début des années 70. Des fuites sont apparues aux endroits des soudures quelques mois après la mise en service de réservoirs d'eau réalisés en nuances 304L et 316L [23]. Il semble que l'importance des facteurs biologiques dans la corrosion des aciers inoxydables soit une notion récente.

Les raisons de cet état de fait sont à rechercher, non pas dans le développement d'un phénomène nouveau, mais dans les applications nouvelles de ces aciers. En effet, à l'origine mis au point pour des utilisations en milieux sévères, ils ont connu des développements importants pour des applications en milieu naturel. C'est en effet le cas de la construction nucléaire qui a largement fait appel à ces aciers pour la réalisation de certains réseaux

De nombreuses publications traitent des problèmes particuliers de C.I.M rencontrés dans ce secteur [24]. Beaucoup d'autres secteurs industriels sont confrontés à des problèmes de C.I.M, parmi ceux-ci on peut citer :

- l'industrie du pétrole [25] ;
- l'industrie alimentaire,
- les exploitants de l'aéronautique pour les problèmes des réservoirs de carburant,
- les industriels de traitement des eaux.

Les métaux ne sont pas les seuls concernés par la corrosion, l'exemple le plus douloureux de biodégradation étant sans aucun doute la carie dentaire [19].

Concernant les aciers inoxydables, un certain nombre de cas particulièrement spectaculaires sont décrits en détail dans la littérature [26-27-28-29].

III. 2- Biofilm et corrosion en milieu vivant

La biocorrosion est un phénomène électrochimique de dissolution d'un métal. Les réactions électrochimiques s'effectuent à l'interface métal/matériau biologique, ce dernier formant une structure particulière : « le biofilm ».

Le biofilm concerne une agrégation d'organismes indépendants ou interdépendants fonctionnellement, en général des micro-organismes. A ces micro-organismes, sont associés les Substances Extra-Polymériques (S.E.P). L'hétérogénéité biologique du biofilm induit une hétérogénéité dans son action corrosive par rapport au métal notamment lorsqu'il apparaît un gradient dans la concentration en oxygène à l'interface métal/biofilm [30].

La première étape de la biocorrosion consiste obligatoirement en la formation de ce biofilm sur la surface métallique. Il est cependant important de noter que l'inverse n'est pas vrai : un biofilm ne correspond pas toujours une biocorrosion.

Il n'y a pas de corrélation entre corrosion et biomasse, entre corrosion et type ou consortium bactérien ou entre corrosion et nombre de bactéries constituant le biofilm [31-32]. Videla [21] constatent la formation et l'évolution du biofilm sur la surface d'un acier inoxydable de type 316L et n'observent aucune rupture de la couche passive recouvrant l'acier. De même, dans le cas d'un acier inoxydable 304L [33], *Pseudomonas fluorescens* forme rapidement un biofilm (en 48 heures), constitué de bactéries et des substances extra-polymériques. Les zones non recouvertes par les bactéries le sont par une couche uniforme d'oxydes

Aucune corrosion n'apparaît ni en présence de *Pseudomonas* ni en additionnant *Desulfovibrio vulgaris*. La *Pseudomonas Aeruginosa* forme en milieu synthétique un biofilm sur un acier 304 [34], cependant en présence de solution chlorure de sodium (NaCl), une corrosion par piquuration, apparaît, indiquant que la nature du milieu est un paramètre important dans la biocorrosion.

III.2.1. Formation du biofilm

La formation du biofilm, son hétérogénéité (temporelle, structurale), le devenir des bactéries ont été traités dans de nombreuses revues [30, 35].

L'établissement et le développement d'un biofilm, phénomène biologique, nécessite une étape préalable d'adhésion des micro-organismes à une interface correspondant à un phénomène physico-chimique [30, 35].

Différentes théories sur les mécanismes d'adhésion existent selon la discipline scientifique impliquée [36]. Cependant, le processus d'adhésion s'effectuerait en deux étapes. La première étape serait une phase réversible, consistant en une attraction instantanée des bactéries sur la surface. Elle est décrite comme une adhésion minimale secondaire selon l'approche physico-chimique des colloïdes. La seconde étape serait une phase irréversible correspondant à une adhésion ferme des bactéries sur la surface et apparaîtrait après plusieurs heures. Les polymères (S.E.P.) seraient impliqués dans cette seconde étape. Quatre étapes

successives physicochimiques puis biologiques interviennent dans la formation du biofilm [37] :

- Une modification de l'état de la surface métallique due à une adsorption chimique de molécules organiques : les organismes ne sont pas directement impliqués dans cette étape.
- Une colonisation progressive de la surface. Cette étape peut apparaître à des temps variables selon le milieu et le matériau (quelques heures dans l'eau de mer pour l'acier inoxydable AISI 304, quelques jours pour l'acier AISI 316, 7 jours pour un acier doux dans un système de circulation d'eau à quelques mois dans l'eau douce). Il n'y a pas de distribution uniforme du biofilm à la surface du matériau [38].
- Une synthèse de S.E.P par les bactéries aboutissant à une structure à multi-étages.
- Le développement du biofilm mature dans le cas de sa formation en milieux aqueux (eau de mer, eau douce), le biofilm peut comporter des protozoaires, des bernacles, des algues...

III.2.2- Facteurs impliqués dans la formation du biofilm

La première étape de la formation du biofilm, l'adhésion des micro-organismes sur un substrat, est soumise à plusieurs facteurs [39] :

- la tension superficielle du métal : plus la tension de surface du solide augmente, plus la colonisation augmente [40].
- la toxicité de la surface : la colonisation de la surface d'un alliage CuNi par une bactérie thermophile *Thermus* sp. est très lente, suite à une adaptation des bactéries à la toxicité du Cu et /ou du Ni à l'opposé cette colonisation est très rapide sur l'acier inoxydable 316L. Il y a une différence de colonisation selon la nature du matériau [40].
- des facteurs provenant des conditions de développement cellulaire tels que la concentration en nutriments [ex : produits extracellulaires sont différents selon les conditions de croissance. --des facteurs provenant des conditions environnementales [41] pH, température, ions, vitesse d'écoulement du fluide...

III.2.3- Action du biofilm :

D'après Videla [42] l'action du biofilm est :

- de constituer un obstacle au transport des espèces chimiques nécessaires à la passivation de la surface métallique ;

- d'entraîner le détachement de la couche passive lorsque le biofilm se détache ;
- de créer des cellules d'aération différentielle ;
- de modifier les conditions de diffusion de l'oxygène en agissant comme barrière diffusionnelle ou en consommant l'oxygène.

Les S.E.P, de part leur nature de polymères cationiques (polysaccharides) :

- interviennent dans la fixation initiale des cellules et dans la formation du biofilm ;
- jouent le rôle d'une résine échangeuse d'ions et de ce fait, interviennent dans la capture d'ions métalliques présents en solution.

III.2.4- Evolution du biofilm.

En milieu complexe (ex. eau de mer), l'établissement du microfouling (biofilm microbien) est la première étape de la colonisation de la surface métallique, en raison de la richesse de la flore et de la composition de l'eau de mer, il existe une seconde étape, le macrofouling, qui consiste en une fixation d'organismes macroscopiques tels que les mollusques, huîtres, bernacles, etc. [41].

III.2.5 .Etapes de genèse des biofilms naturels

La colonisation d'une surface par des microorganismes débute par la propagation des espèces aérobies (figure III- 1) créant ainsi un microenvironnement appauvri en oxygène qui favorise l'adhésion d'espèces anaérobies.

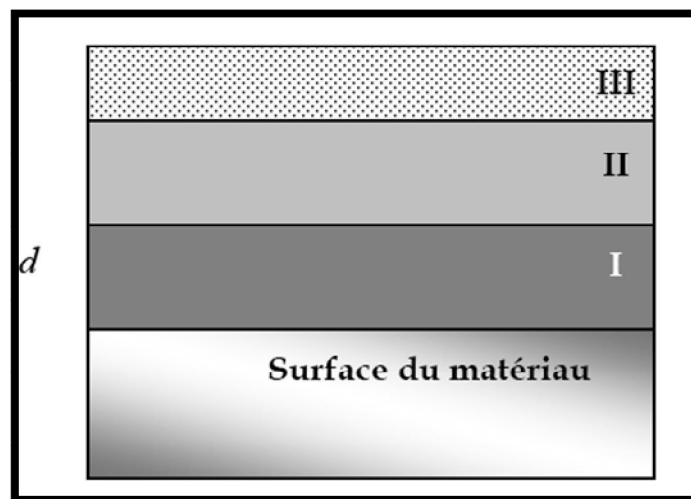


Figure III-1 : Principe de formation d'un biofilm naturel ;

- d = épaisseur du biofilm ;
- I = couche anaérobie (fermentation, $H_2 + \text{acides organiques} + SO_4^{2-} \rightarrow \text{sulfure} + H_2O$) ; II = couche intermédiaire (respiration et fermentation hétérotrophe) ;

- III = couche superficielle aérobie (bactéries aérobies, oxydation des substances organique par l'oxygène dissous vers des produits de dégradation [43].

Le comportement du biofilm en fonction du temps peut être subdivisé en quatre phases récapitulées dans le tableau III- 1 et illustrées sur la figure III- 2.

Tableau III 1 : croissance et dégradation d'un biofilm[43].

Phase d'incubation (phase I, (1) + (2))	– Adhérence réversible au départ du film de conditionnement – Formation d'agrégats cellulaires métastables
Phase stable (phase II, (3))	– Croissance du biofilm par les agrégats stables – Contribution des polysaccharides à l'adhésion bactérienne
Phase à l'équilibre (phase III, (4))	– Egalité entre l'adsorption et la désorption – Arrêt du développement du biofilm
Mort des cellules (phase IV, (5))	– Le taux de mortalité dépasse le taux d'adhérence de nouvelle cellule – Désagrégation

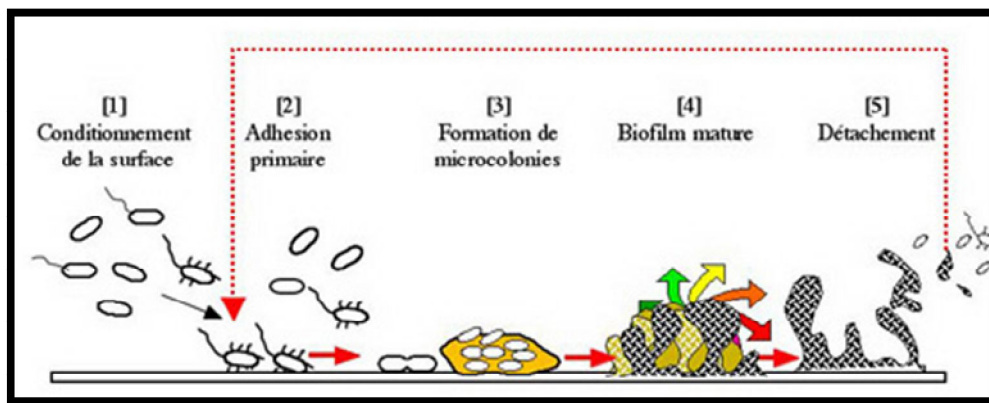


Figure III- 1 Déroulement de l'adsorption microbienne et évolution du biofilm [44]

III. 3. Effets du biofilm sur la corrosion des aciers inoxydables

III.3.1. Mécanismes liés à l'évolution du film passif

La composition chimique de la couche passive d'un acier inoxydable évolue en présence d'un biofilm mais les résultats dépendent fortement du type de bactérie.

En présence de bactéries sulfatoréductrices, on a observé, dans le film passif de l'acier inoxydable, un épuisement relatif en fer et en chrome par rapport au nickel, cependant, les bactéries aérobies provoquent un enrichissement en chrome et un épuisement relatif en fer sans changement de concentration en nickel. En eau de mer naturelle, on a récemment constaté un épaissement et une stratification des couches d'oxydes constituant le film passif

du matériau immergé ; les oxydes de fer trivalent migrent vers les couches externes du film passif, alors que la zone interne du film s'enrichit en chrome, cette modification entraîne une accélération de la cinétique de réduction de l'oxygène, due à l'effet catalytique des ions Fe^{3+} sur le processus d'altération [45].

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

La présence de biofilm conditionne le phénomène de biocorrosion mais les biofilms ne sont pas tous corrosifs et peuvent parfois avoir un effet de passivation.

Pour qu'un biofilm soit corrosif il faut :

- ❖ Des conditions physico-chimiques de l'environnement proche du biofilm favorisant le développement des bactéries et l'activité métabolique
- ❖ Ces produits métaboliques doivent être agressifs pour le métal [46].

Lors de l'immersion des aciers AISI 316L et 304L dans une eau naturelle, le développement du biofilm à la surface implique systématiquement une augmentation du potentiel de corrosion libre E_{corr} comprise entre +100 et +350mV /ECS quelle que soit leur concentration en chlorures [47].

Cet effet, appelé « anoblissement » du potentiel est relié à une augmentation de la densité de courant cathodique et peut représenter un risque pour l'intégrité du métal. L'activité biologique du biofilm peut aussi entraîner une diminution du potentiel critique de piqûre ce qui aura tendance à faciliter l'apparition d'une corrosion localisée (principalement des piqûres).

L'augmentation du potentiel de corrosion en eau naturelle est indépendante de la microstructure et la composition chimique de l'acier inoxydable tant que ce dernier reste à l'état passif, toutefois, le temps précédant cette augmentation, dit « temps d'incubation », et la vitesse de l'évolution du potentiel sont influencés par de nombreux facteurs biologiques tels que la présence de bactéries aérobies.

Certains auteurs ont évoqué la catalyse de la réduction de l'oxygène par un biofilm formé sur un métal comme phénomène permettant d'expliquer l'augmentation du potentiel de corrosion [48]. La température et la teneur en carbone organique sont deux paramètres extrinsèques pouvant affecter le comportement électrochimique des aciers inoxydables austénitiques en eaux naturelles [47]. Le temps d'incubation serait dû en particulier à une faible teneur en carbone organique.

Grâce à leur structure filamenteuse, les polysaccharides extracellulaires sont capables de relier l'eau qui est ainsi retenue à la surface du métal. Par des réactions secondaires liées au métabolisme bactérien, cette eau peut conduire au développement de piles de concentration locale. Des ions métalliques (Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) s'accumulent vers les chaînes des polysaccharides et provoquent ainsi un déplacement de l'équilibre vers la réaction partielle anodique. Ils peuvent également immobiliser des inhibiteurs de corrosion ou des biocides tels

que le dioxyde d'hydrogène [50]. Récemment, de nouvelles théories spéculent le rôle de composés extracellulaires tels que les enzymes qui sont capables de catalyser les réactions liées directement ou indirectement, aux phénomènes de biodégradation [49].

CONCLUSION DU CHAPITRE III :

en milieu biologique la stabilité du film passif face aux composants agressifs du biofilm est mise à l'épreuve, la formation du biofilm sur l'interface des aciers inoxydables austénitiques peut affecter leur résistance à la corrosion par la production de métabolites corrosifs ainsi que par la formation de cellules d'aération différentielles générant un potentiel de corrosion à la surface du métal.

Chapitre IV

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce travail, il s'agit d'étudier l'influence des carbures de chrome Cr_{23}C_6 sur la tenue à la corrosion d'échantillons en acier inoxydable austénitique en milieu chimique puis en milieu biologique, de même acidité. Ces milieux sont aérés et portés à la température de 37°C . L'objectif est de simuler le comportement de pièces implantées dans le corps humain.

Les différents essais présentés dans ce qui suit ont été effectués au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique. La préparation microbiologique des milieux d'étude (préculture bactérienne et milieu de culture) a été faite au Département de Génie de l'Environnement de l'Ecole.

Les essais potentiostatiques sont réalisés grâce à un potentiostat de marque EGG Princeton 263 (figure IV-1). Le milieu chimique pris dans un premier temps est une solution de FeCl_3 de concentration 10^{-8}M . Le milieu biologique est un milieu bactérien à métabolisme acidifiant. L'analyse de la microstructure en surface a été faite par microscopie optique (Zeiss Universal), par microscopie électronique à balayage et par mesure de la microdureté.

Le matériau sujet de la présente étude est l'acier inoxydable AISI 316L, brut ou traité thermiquement à 1100°C durant 30 minutes, trempé à l'eau puis revenu à 770°C pendant 3 heures 30 minutes. Le contrôle de la microstructure contribue à fournir une meilleure quantification de l'influence de la structure métallurgique sur le comportement à la corrosion de notre matériau.

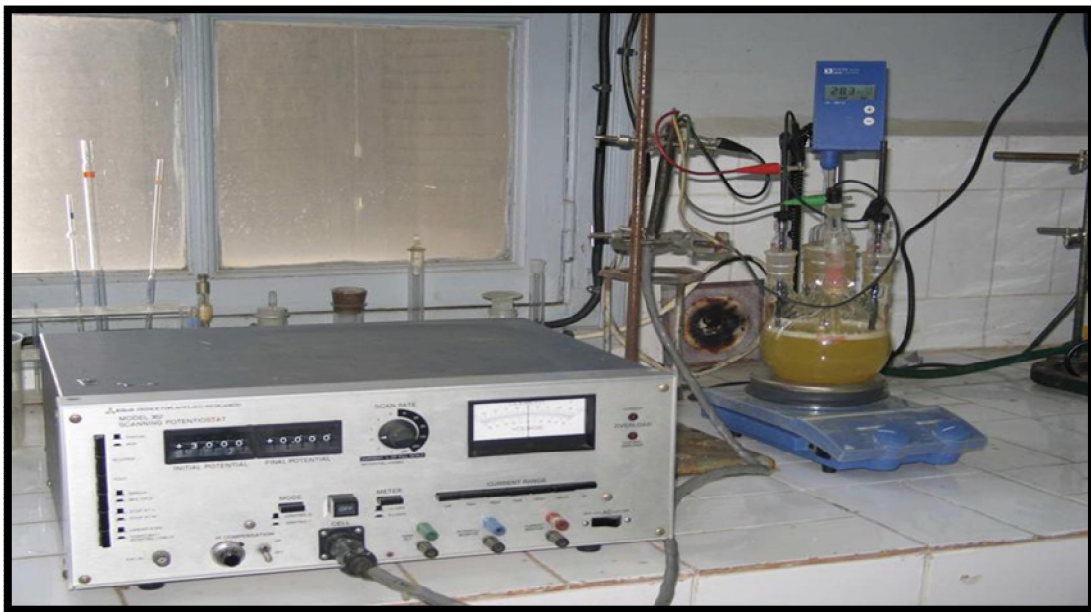


Figure IV 1 : Dispositif expérimental utilisé pour les essais électrochimiques

IV .1. Caractérisation chimique et microstructurale

Le matériau mis à notre disposition a une structure et une composition chimique connues. C'est l'acier inoxydable austénitique AISI 316L (EN 1.4404 selon la norme européenne) se présentant sous forme de tôle mince de 1 mm d'épaisseur. Sa composition chimique déterminée à l'ESTA (Ecole Supérieure des Techniciens en Aviation) de Dar El Beida (Alger) est indiquée dans le tableau 3.

Tableau IV 1: Teneur en éléments d'alliage du 316L en pourcentage massique [51]

Elets	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
Elets	Ti	P	V	Al	A	As	Nb	Sn	Pb	
%	0,0028	0,043	0,041	0,008	0,011	0,017	0,011	0,009	0,0025	

La figure IV-2 représente la microstructure de cet acier observée au microscope optique. La préparation métallographique de la surface a été réalisée comme suit : polissage au papier-émeri (P180, P400, P600 puis P1000), polissage de finition à la suspension d'alumine de 0,3 μm et attaque chimique pendant 2 min dans une solution composée de 30ml de HNO₃, 40ml d'HCl et 40ml d'eau distillée.

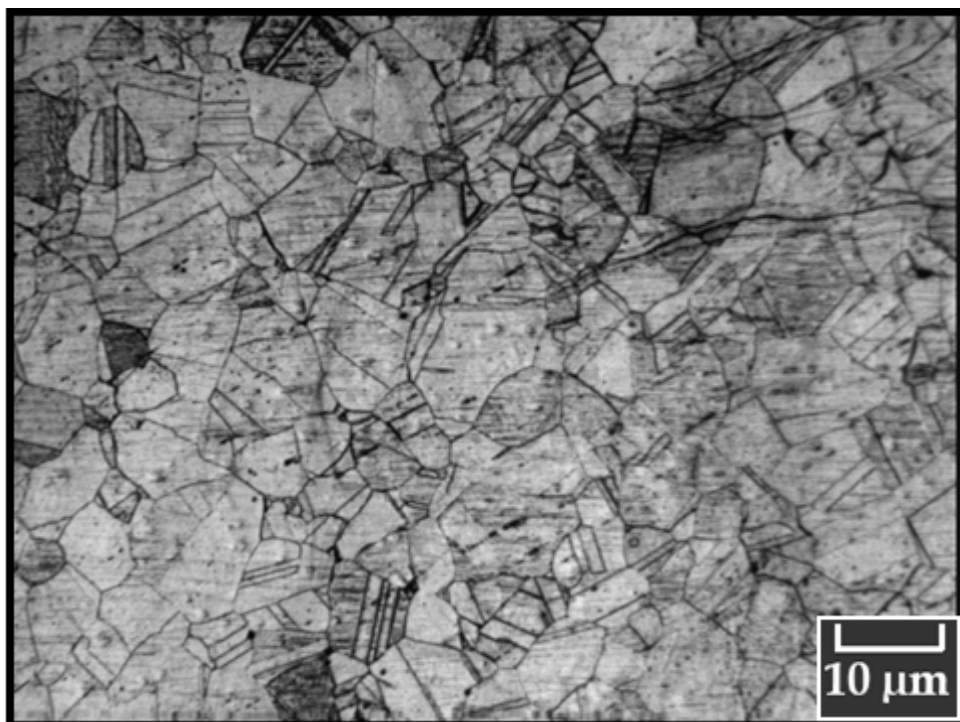


Figure IV 2 : Microstructure de l'acier 316L observée au microscope optique

La microstructure ci-dessus montre des grains austénitiques réguliers de taille moyenne de 20 μm ainsi que la présence de joints de macles cohérents et incohérents. La

surface est parsemée de points sombres repartis sur toute la surface et à l'intérieur des grains; ces tâches représentent des inclusions.

La figure IV- 3 représente la même microstructure, cette fois-ci, obtenue après une attaque avec 30g de ferricyanure de potassium et 30g d'hydroxyde de potassium dans 100 ml d'eau distillée, portée à ébullition durant 7 minutes. Cette attaque permet de distinguer les carbures de chrome, ils sont repérer par des flèches sur la figure ci-dessous car ils sont les seuls à se colorer au niveau des joints de grains.

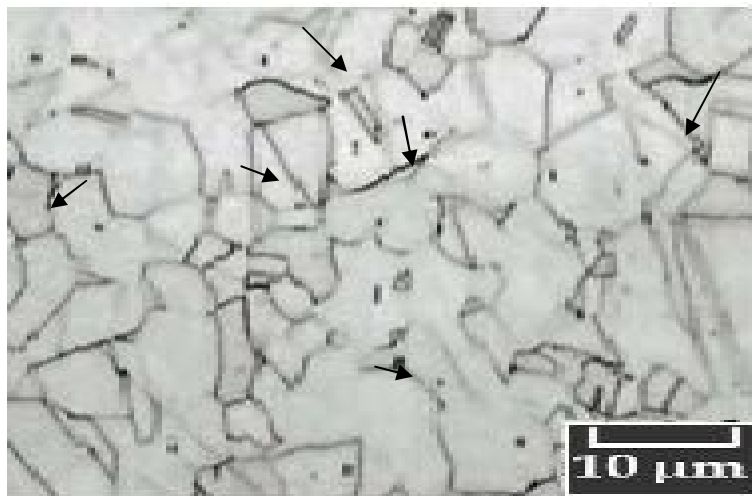


Figure IV 3: Microstructure de l'acier 316L (attaque au ferricyanure de potassium)

IV.2. Préparation des échantillons

Les échantillons sont découpés à partir de tôles minces de 1 cm de largeur et 1 mm d'épaisseur à l'aide d'une scie à métaux. Les surfaces à étudier sont sous forme de carrés de 1 cm² de surface

IV.2.1. Polissage mécanique

Les surfaces des échantillons sont amenées à un poli miroir, comme décrit précédemment, sur une polisseuse mécanique tournant à une vitesse d'environ 150 trs/min. Pour chaque papier, le polissage est effectué pendant 1 à 2 min. L'opération est terminée par un polissage de finition réalisé sur un tissu en feutre imprégné de poudre d'alumine (Al₂O₃) de 0,3µm, en suspension dans de l'eau distillée, pendant environ 2 à 3min. En fin de polissage, les échantillons sont rincés à l'eau distillée puis nettoyés à l'acétone pour enlever toute trace d'alumine et séchés.

IV.2.2. Effet du polissage mécanique sur la microstructure

Après polissage final, la surface du métal devient brillante. Cependant, il se forme une couche hétérogène, aux grains écaillés et lissés, conséquence des contraintes mécaniques. Sa composition chimique est caractérisée par un enrichissement en composés oxydés et/ou sulfurés. Cette couche est d'une épaisseur très faible (de l'ordre de 0,1 μm) et ne donne guère de couleurs d'interférence sous l'oculaire du microscope optique. Elle peut être retirée soit par attaque chimique, soit par polissage électrolytique [52].

IV.2.3. Effet du polissage mécanique sur le dépôt du biofilm

La colonisation d'un biofilm est favorisée sur toute surface présentant une rugosité ce qui détermine la formation de couches limites importantes et le développement d'agrégats de microorganismes. Les aciers fortement alliés sont facilement recouverts par les chaînes de polysaccharides caractéristiques de la bactérie [50].

IV.3. CHOIX ET MISE AU POINT DES ÉLECTROLYTES

IV.3.1. Solution chimique de chlorure ferrique

La solution de chlorure ferrique (Fe^{3+} , 3Cl^-) aérée et chauffée à 37°C a un pH de l'ordre de 5,5 équivalent au pH du corps humain sachant que l'acier 316L est le matériau essentiel pour la réalisation d'implants. La solution est préparée à base de FeCl_3 solide (98% pur) dans le but d'obtenir une molarité valant 10^{-8} M à laquelle correspond un pH d'environ 5,6

IV.3.2. Solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa*

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

La préparation d'une solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa* nécessite une préculture ajoutée à un bouillon (milieu) nutritif. Le milieu nutritif organique est à base de glucose (glucose : 0,5gr ; extrait de levure : 1,25 gr ; peptone : 2,5 gr).

La verrerie et les solutions utilisées ont été stérilisées à 120°C durant 20 minutes dans un autoclave type « CertoClav Sterilisor GmbH 4050 » fonctionnant sous une pression de vapeur de 1 bar. Pour que les bactéries puissent se multiplier et développer un biofilm, il a été indispensable d'incuber l'échantillon d'acier 316L brut immergé dans la solution biologique à 37°C. L'incubation est faite dans une étuve MEMMERT UE 400 durant 15 heures pour l'obtention d'un pH final égale à 5,6.

IV.3.3. Méthodes expérimentales

Différents travaux expérimentaux ont été effectués dans cette présente étude :

- Traitements thermiques.
- Caractérisation métallographique
- Caractérisation mécanique par mesure de microdureté.
- Caractérisation électrochimiques de corrosion.

IV.3.3.1. Traitements thermiques

Les électrodes de travail d'acier 316L subissent deux cycles thermiques ; un recuit de dissolution à 1100°C (T_d) pendant 30 minutes suivis d'une hyper trempe et d'un chauffage à 770°C (T_{st}) durant 3 heures 30 minutes. Cette dernière température est choisie à partir du diagramme TTP (figure I-5) dans le but de former des carbures de chrome (Cr_{23}C_6) comme le montre la figure IV-4. Enfin le refroidissement final de l'acier se fait à l'intérieur du four.

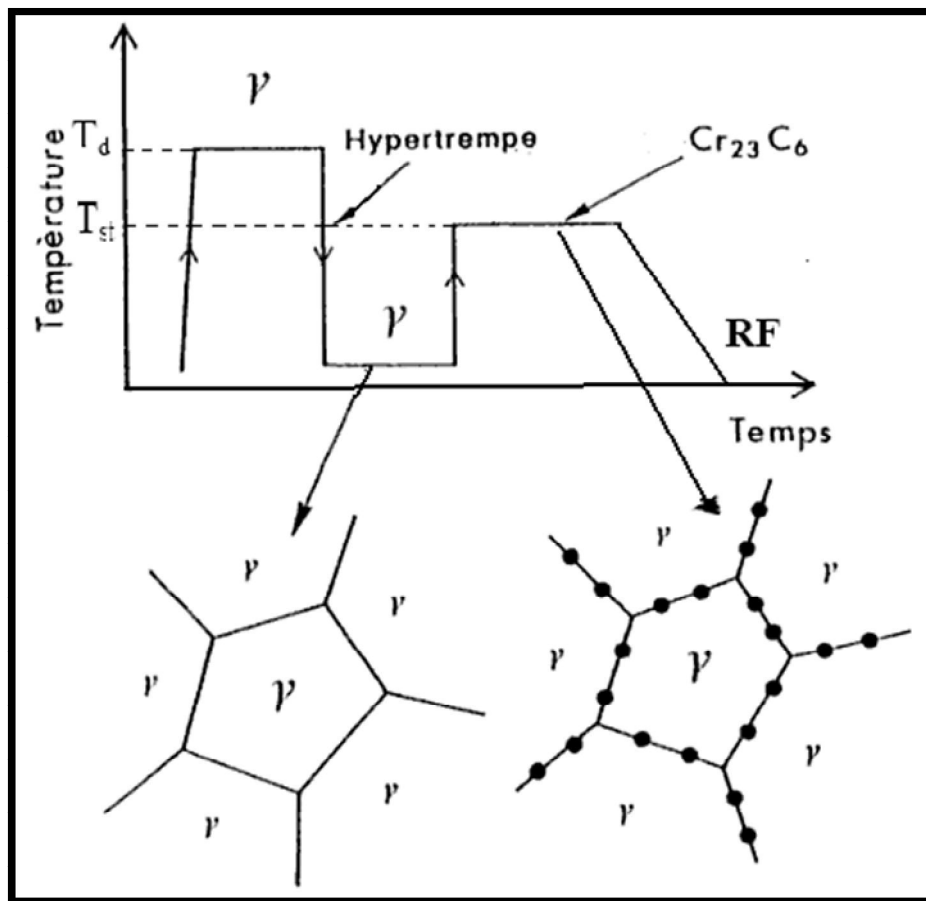


Figure IV-4 : Cycles thermiques suivis et microstructures associées

Les échantillons préalablement nettoyés à l'acetone puis séchés sont introduits dans un four à moufle de type « NUVE MF 120 » (figure IV-5) dans une atmosphère oxydante composée d'air. Après refroidissement à l'air, les échantillons sont recouverts d'une couche superficielle très mince, à priori de calamine qui s'effrite rapidement.



Figure IV-5: Four à moufle type NUVE MF 120 utilisé pour les traitements thermiques.

IV.3.3.2. Essai mécanique de microdureté

La dureté Vickers a été conçue dans les années 1920 par les ingénieurs de la société Vickers en Angleterre. La norme de dureté Vickers a été adoptée en 1952 et celle de microdureté, en 1969. Elle est caractérisée par l'empreinte faite par un indenteur sous une charge donnée durant 15 secondes. L'indenteur est formé d'une pyramide en diamant à base carrée dont les faces opposées font un angle de 136° (figure IV-6). La charge appliquée est comprise entre 1 et 120 kgf. Le côté de l'empreinte est de l'ordre de 0,5 mm, la mesure s'effectuant à l'aide d'un microscope.

La dureté Vickers (HV) est calculée à l'aide de la formule suivante :

$$HV = 1854,4 \times F / d^2 \dots \dots \dots (1)$$

Avec : $d = d_1 + d_2/2$, F la charge appliquée en kgf et D la diagonale de l'empreinte en millimètres.

La profondeur de pénétration H est $H = D / 7$.

Cet essai est appliqué principalement aux métaux, mais peut être également appliqué aux céramiques avec de très faibles charges.

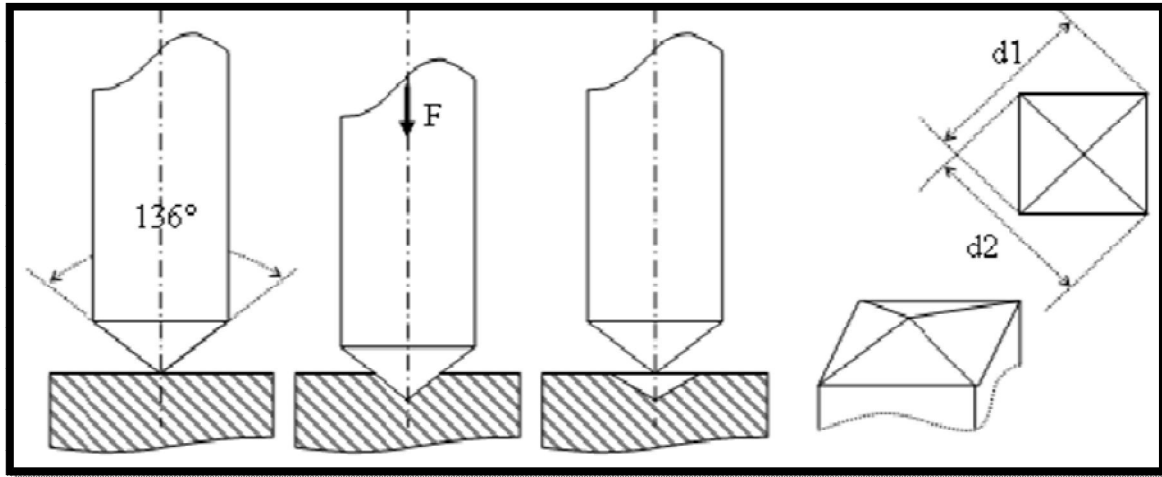


Figure IV-6 : Schématisation du pénétrateur et de l'empreinte laissée après enlèvement de la charge [53].

L'appareil utilisé pour nos travaux est un microduromètre type « SIMADZU HMV-M » (Figure IV-7) muni d'un micro-indenteur de type Vickers et équipé d'un microscope aux grossissements 100 et 400.

Nous avons utilisé une charge pondérale de 25gr sur l'acier 316L brut et une charge de 100gr sur les échantillons traités; la durée de l'exécution de la charge étant de 15 secondes. Les valeurs de dureté obtenues sont la résultante de la moyenne de 07 essais réalisés sur l'échantillon.



Figure IV-7: Microduromètre SHIMADZU HMV-M

IV.4. Essais électrochimiques de corrosion

Le dispositif utilisé dans notre étude est un dispositif à trois électrodes connectées à travers le potentiostat, de type EGG-Princeton 263 (Figure IV-8) qui permet le balayage et l'amplification de la tension depuis la zone de comportement cathodique jusqu'à la zone de comportement anodique de l'acier 316L dans l'intervalle [1100mV/ECS,+3000mV/ECS]. Le but de ce choix est de se situer entre les limites de réduction et d'oxydation de la solution corrosive.

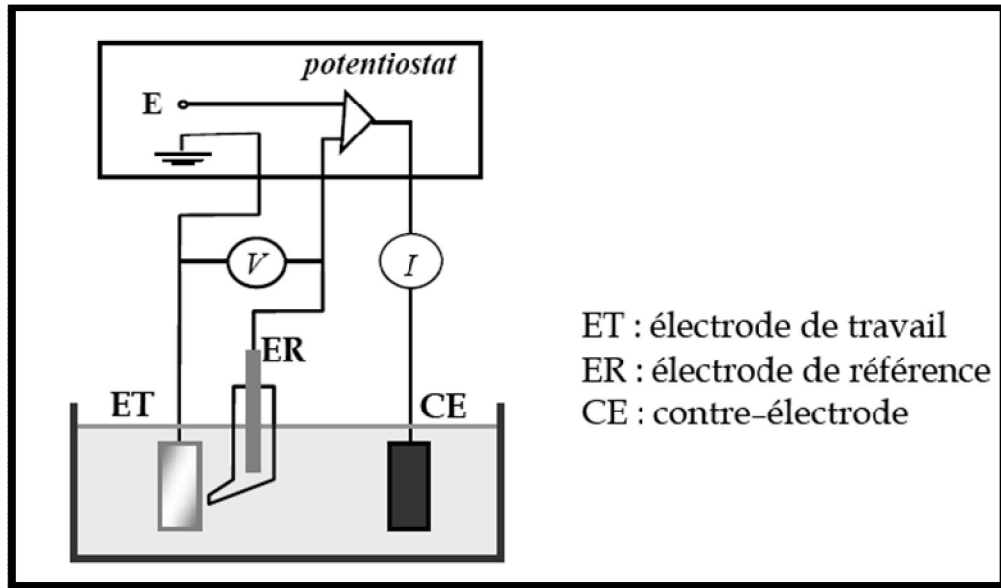


Figure IV-8: Schéma du dispositif expérimental d'établissement des courbes $i = f(E)$ en mode potentiostatique[43]

L'électrode de référence est l'électrode au calomel saturé (ECS) utilisée au laboratoire à cause de son emploi simple. Elle est prolongée par un capillaire de Luggin.

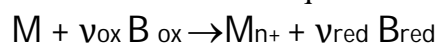
Cette électrode correspond au système $Hg/Hg_2Cl_2/Cl^-$; son potentiel dépend de la température et vaut +245mV/ENH à 25°C.

Afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles de travail de l'acier comme implant, nous avons choisi les conditions suivantes :

- milieu chlorure $10^{-8}M FeCl_3$
- un milieu biologique au même pH = 5,6 agité à raison de 250 trs/min à 37°C de température.

IV.5. Analyse électrochimique

Le système étudié comporte une seule réaction anodique et cathodique du type :



La relation de Butler-Volmer appliquée à la corrosion permet alors de décrire le comportement du système selon l'équation :

$$I = I_{corr} \{ \exp[2,3(E_{corr}-E) / b_a] - \exp[2,3(E - E_{corr}) / b_c] \} \dots\dots\dots(2)$$

b_a et b_c (appelés les coefficients de Tafel) étant des paramètres faisant intervenir des données cinétiques.

Cette expression permettant d'obtenir simplement la valeur du courant du système est valable sous certaines conditions, en particulier qu'il n'y ait pas de chute ohmique dans l'électrolyte et les films de surface.

La figure IV- 9 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 [18].

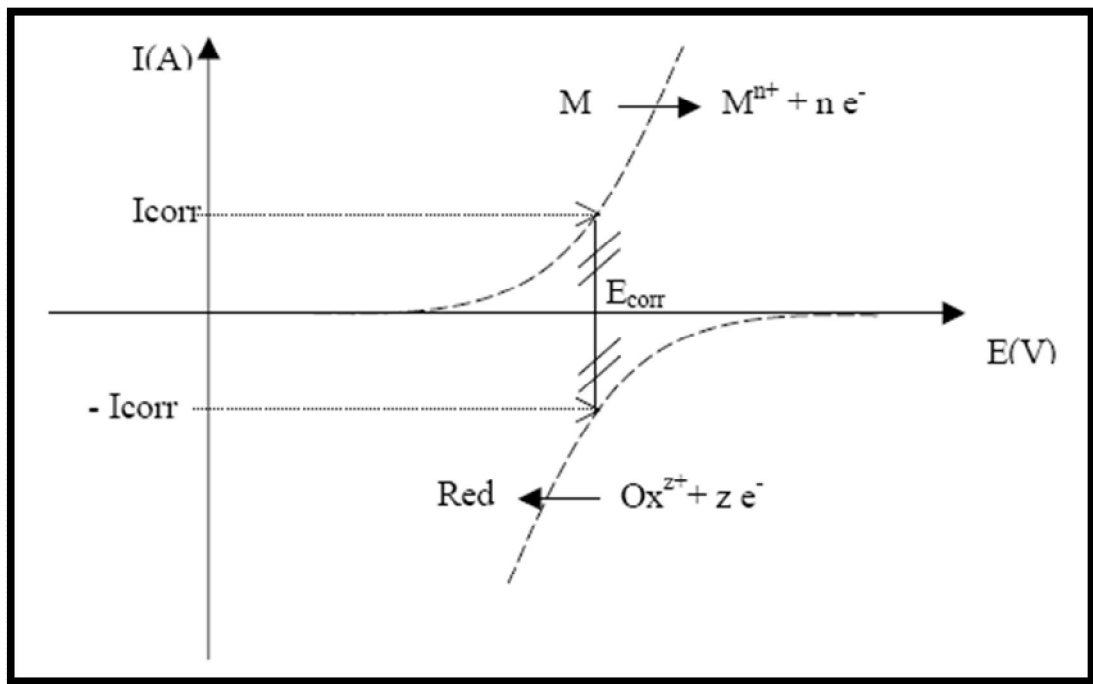


Figure IV-9 : Courbe schématique de polarisation en échelle linéaire et représentation graphique de la corrosion électrochimique [18]

IV.5.1.Extrapolation des droites de Tafel

En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges [18]. Le courant de corrosion I_{corr} est donc obtenu par l'intersection des droites de Tafel et de la verticale tracée en E_{corr} comme l'illustre la figure IV- 10

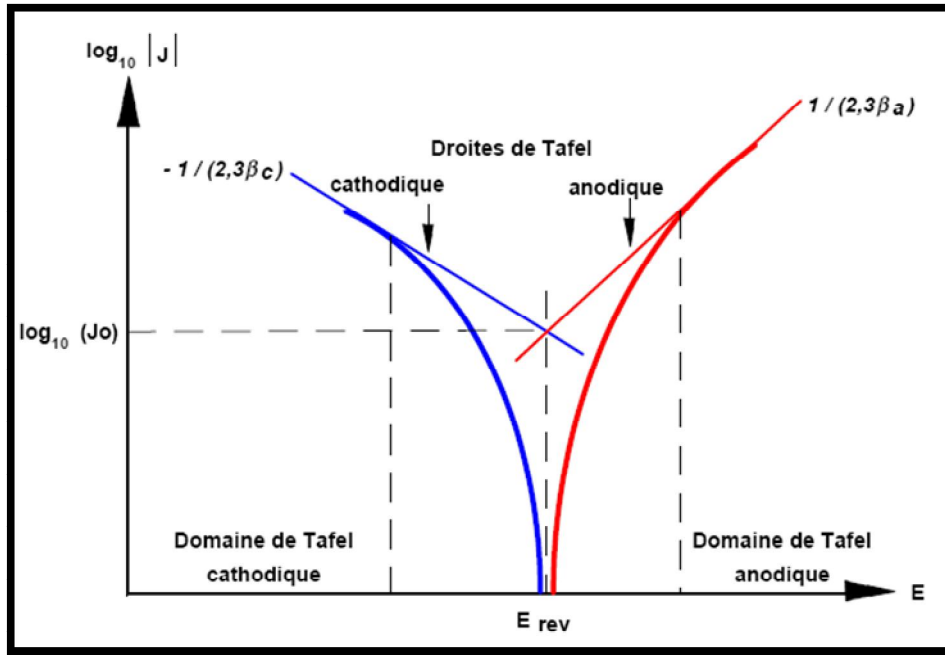


Figure IV 10: Courbe schématisée de polarisation à l'échelle logarithmique d'après [18].

Au potentiel de corrosion, le courant vaut $I = I_{cor}$. La vitesse de corrosion est directement proportionnelle à ce courant:

$$V_{cor} = I_{cor} / nFA \quad \text{soit} \quad V_{cor} = i_{cor} / n \dots \dots \dots (3)$$

IV.5.2. Résistance de polarisation :

Cette technique permet de déterminer la valeur du courant de corrosion à partir de la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point $I = 0$ [18]:

$$R_p = (dE/dI)_{I=0} \dots \dots \dots (4)$$

La connaissance des coefficients b_a et b_c permet d'établir la relation (5) ou (7), dite de Stern et Geary :

$$I_{cor} = 1 / R_p (B_a + B_c) \dots \dots \dots (5)$$

Les constantes B_a et B_c [V^{-1}] sont reliées aux pentes de Tafel ; b_a et b_c [V/unité de logarithme décimal] tel que :

$$B = \ln 10 / b = 2,30 / b \dots \dots \dots (6)$$

De sorte que (5) s'écrit aussi :

$$I_{cor} = [1 / 2,3 R_p] [b_c b_a / b_c + b_a] \dots \dots \dots (7)$$

Chapitre V

Résultats expérimentaux

Les expériences réalisées dans la présente étude sont en continuité avec les travaux faits par H.HACHEMI [54] et L.ROUIBAH. Il s'agit dans notre cas d'étudier le comportement électrochimique de l'acier 316L dans différents milieux chimique et biologique et de montrer l'effet de la présence des précipités de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ sur la résistance à la corrosion de cet acier.

V.1.Présentation des résultats

Pour éviter toute confusion entre les électrodes de travail, les notations du tableau V.1 seront adoptées pour le restant du document

Tableau V- 1: Notation des traitements thermiques effectués

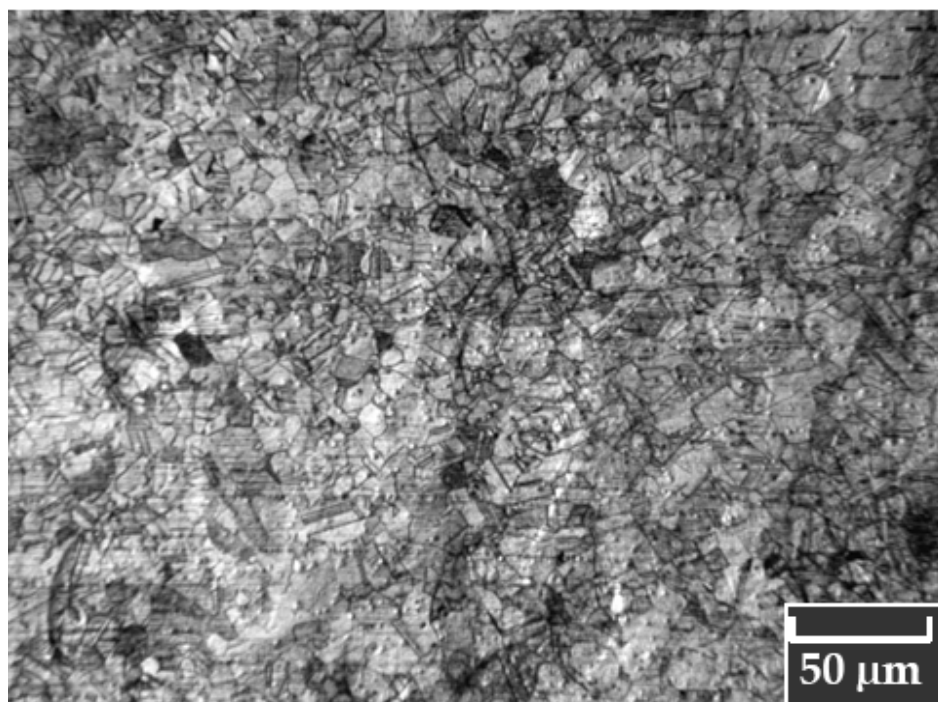
Echantillon et traitements thermiques subit	Notation
Acier 316L brut sans traitement thermique	316L brut
Acier 316L traitement de 30 min à 1100°C suivi de 300 min (soit 5h) à 925°C, puis refroidissement à l'air	316L (1100°,30'+925°,300')
Acier 316L traitement de 30 min à 1100°C suivi de 210 min (soit 3h30') à 770°C, puis refroidissement à l'air	316L (1100°,30'+770°,210')

V.1.1. Etat métallographique du matériau :

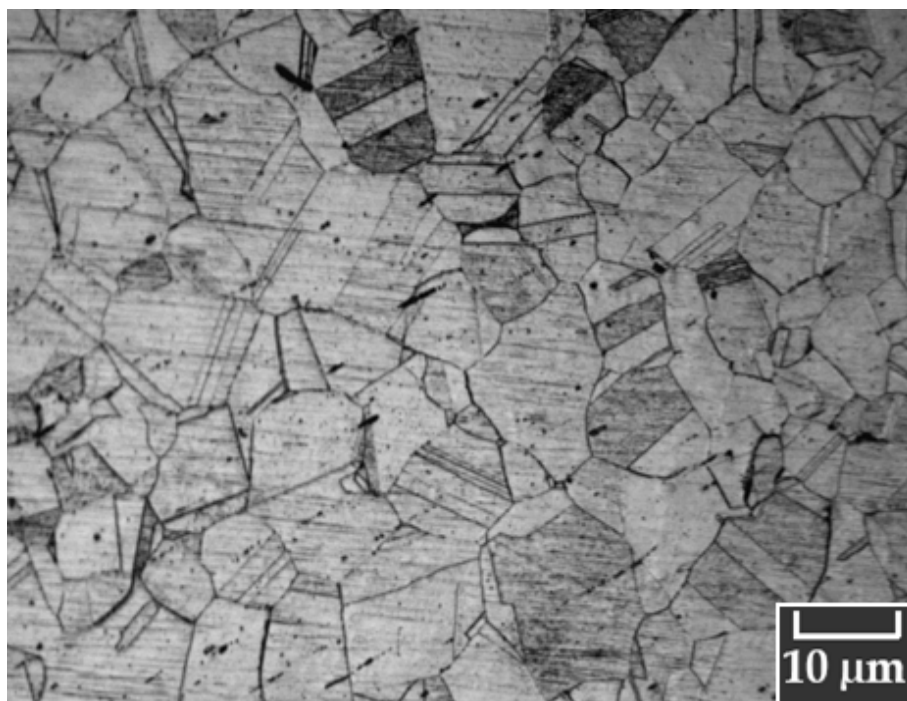
Afin d'analyser l'évolution de la microstructure après traitement thermique selon la procédure décrite au paragraphe VI.3.3.1 et d'étudier les précipités de carbure de chrome ($Cr_{23}C_6$). L'échantillon d'acier 316L (1100°,30'+770°,210') a été observé aux microscopes optique et électronique à balayage (MEB).

V.1.1.1. Examen de la microstructure

L'échantillon 316L (1100°,30'+770°,210') a été observé en microscopies optique. Les figures V.1 (a,b) montrent l'évolution de la microstructure de cet acier.



(a)



(b)

Figure V- 1(a , b). Microstructure de l'acier 316L ($1100^{\circ}, 30'$ + $770^{\circ}, 210'$) après attaque chimique au Nital

A partir des microstructures ci-dessus, on remarque un grossissement des grains par rapport l'acier brut 316L figure V-2.

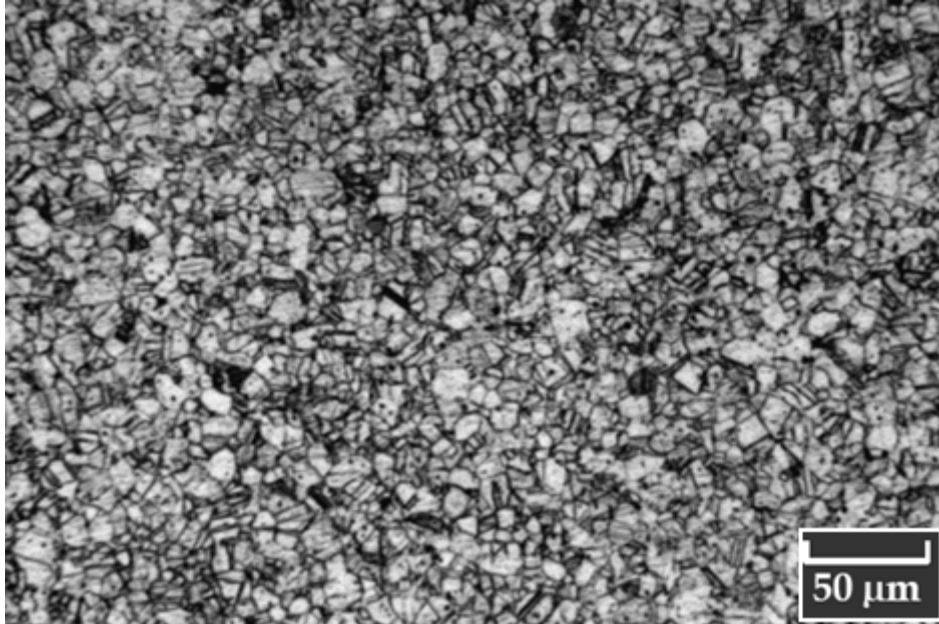
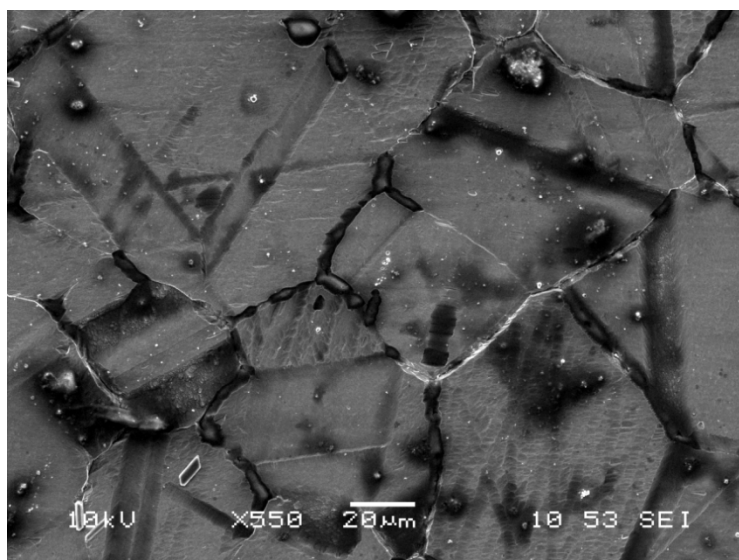
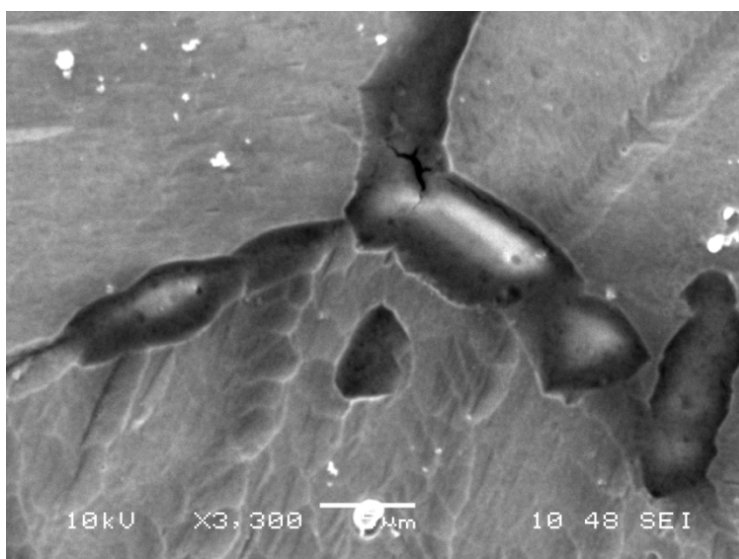


Figure V- 2: Microstructure de l'acier 316L brut après attaque chimique

Des précipités sont apparus à la suite du traitement ($1100^{\circ}, 30'$ + $770^{\circ}, 210'$), sur toute la surface de l'échantillon ainsi qu'à l'intérieur des joints de grains comme le montre les figures V.3 (a,b) au microscope électronique à balayage (MEB) à effet de champ type JEOL JSM-6360LV au Centre de Développement et des Technologie Avancées (CDTA) de Baba Hassen à Alger.



(a)



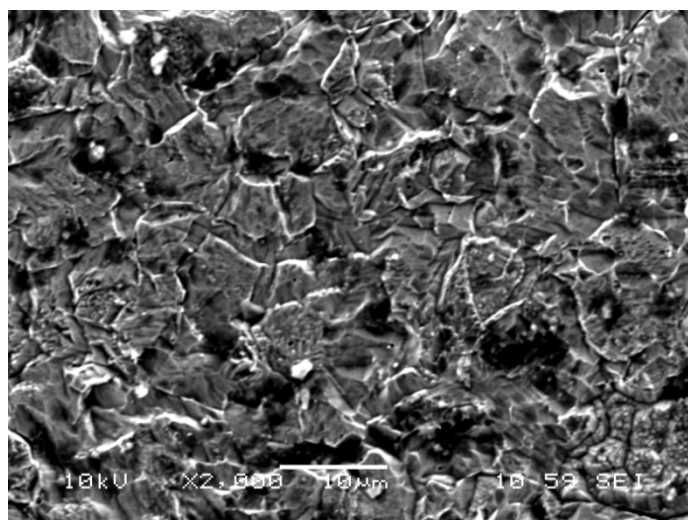
(b)

Figure V-3(a,b). Microstructure MEB de l'acier 316L (1100°,30'+770°,210')

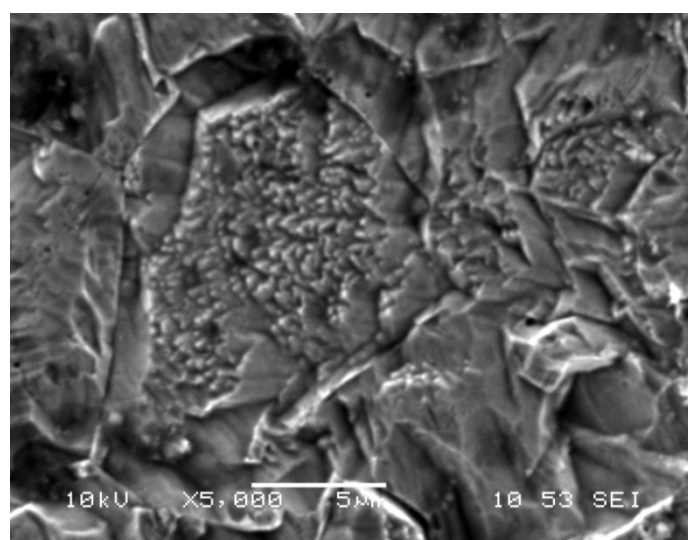
A partir des images (figure V-3 a, b) on remarque une grande concentration des carbures au niveau des joints de grains, avec des tailles de l'ordre de 5 à 10 μm . Leur taille remarquable leur permet d'occuper une bonne partie des joints de grains et ainsi, de changer la microstructure et les propriétés mécaniques de l'acier.

V.1.1.2. Caractérisation des carbures

Pour différencier les carbures précipités après les différents traitements thermiques ($1100^{\circ}, 30' + 770^{\circ}, 210'$) et ($1100^{\circ}, 30' + 925^{\circ}, 300'$) et pour compléter les résultats électrochimiques qui auront lieu ultérieurement, nous avons effectué des observations en microscopie électronique de l'acier 316L brut (figure V-4 (a,b)) et l'acier 316L ($1100^{\circ}, 30' + 925^{\circ}, 300'$) (figure V-5(a,b)).

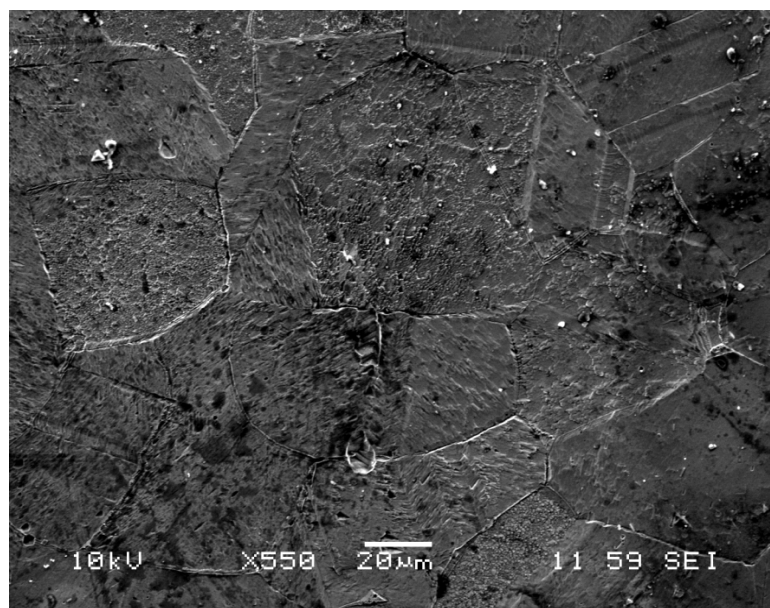


(a)

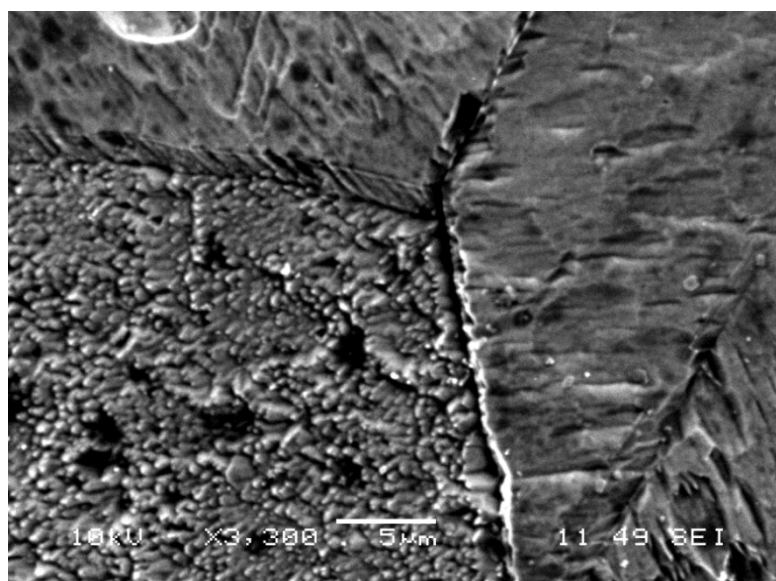


(b)

Figure V- 4(a, b). Microstructure de l'acier 316L brut (MEB)



(a)



(b)

Figure V-5(a,b). Microstructure de l'acier 316L (1100°,30'+925°,300') (MEB)

Les carbures observés sur la figure V-5(a,b) sont de taille très petite et sont moins nombreux à comparer aux carbures de la figure V-3.(a,b) Ceci montre qu'il s'agit de deux types de carbures différents, les carbures Cr_{23}C_6 pour le traitement thermique à 770°C et les carbures MC pour le traitement à 925°C.

Une microanalyse EDAX a été effectuée, à titre exploratoire, (figure V-6) sur notre acier (1100°C,30'+925°C, 300).

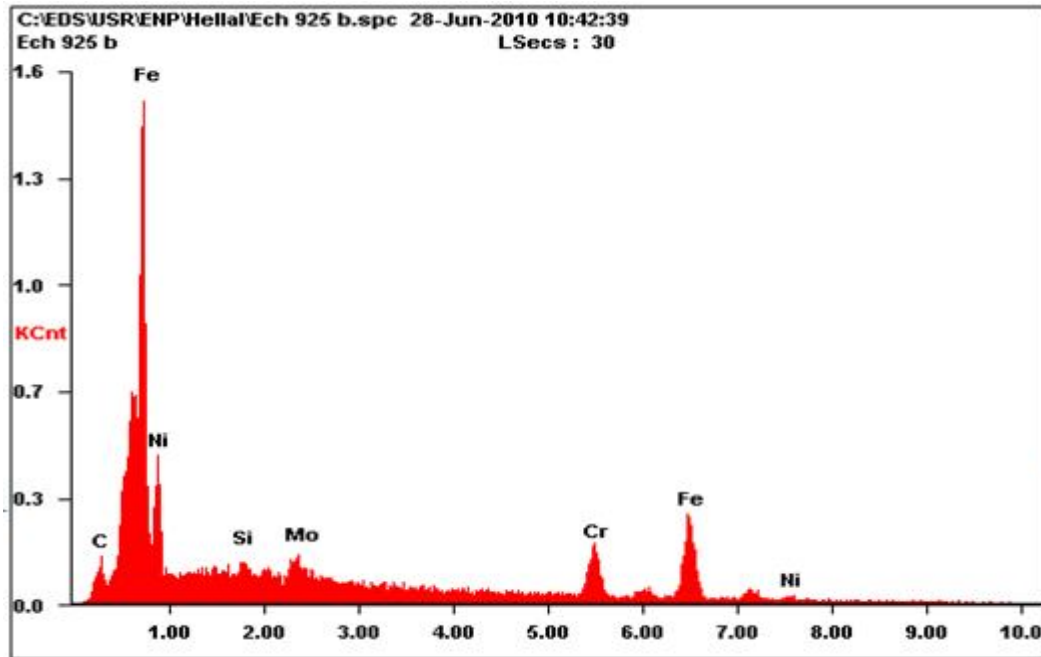


Figure V-6 Analyse X d'un regroupement de précipités dans l'échantillon ($1100^{\circ}, 30' + 925^{\circ}, 300'$).

V.1.1.3. Microdureté

La micro dureté moyenne peut révéler des informations importantes concernant les sites de précipitation, éventuellement des carbures formés à 770°C . Ces derniers étant très durs par rapport à la matrice austénitique à cause de la forte énergie de liaison entre le carbone et un des éléments réputés carburigènes.

Comme la taille moyenne des grains de l'échantillon traité est comprise entre $25\ \mu\text{m}$ et $30\ \mu\text{m}$ il est nécessaire d'appliquer une charge égale à 100gr pour aboutir à une empreinte petite exploitable.

Les valeurs de microdureté moyennes ont été déterminées à partir de 6 points pris sur les surfaces des échantillons comme le montre la figure V-7.

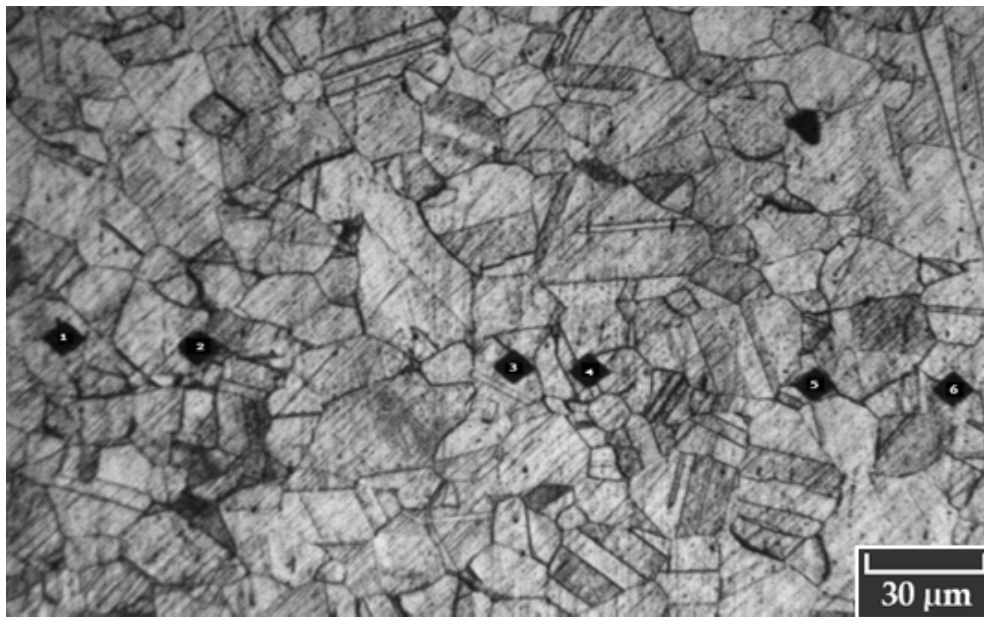


Figure V- 7: Empreintes en filiation de l'indenteur du microduromètre Vickers obtenues sur l'acier 316L ($1100^{\circ}, 30'$ + $770^{\circ}, 210'$)

1 et 3 dans le grain ; 2 et 5 dans une macle ; 4 et 6 à un joint de grain

Les résultats de cette filiation sont représentés sur la figure V-8 ci-dessous.

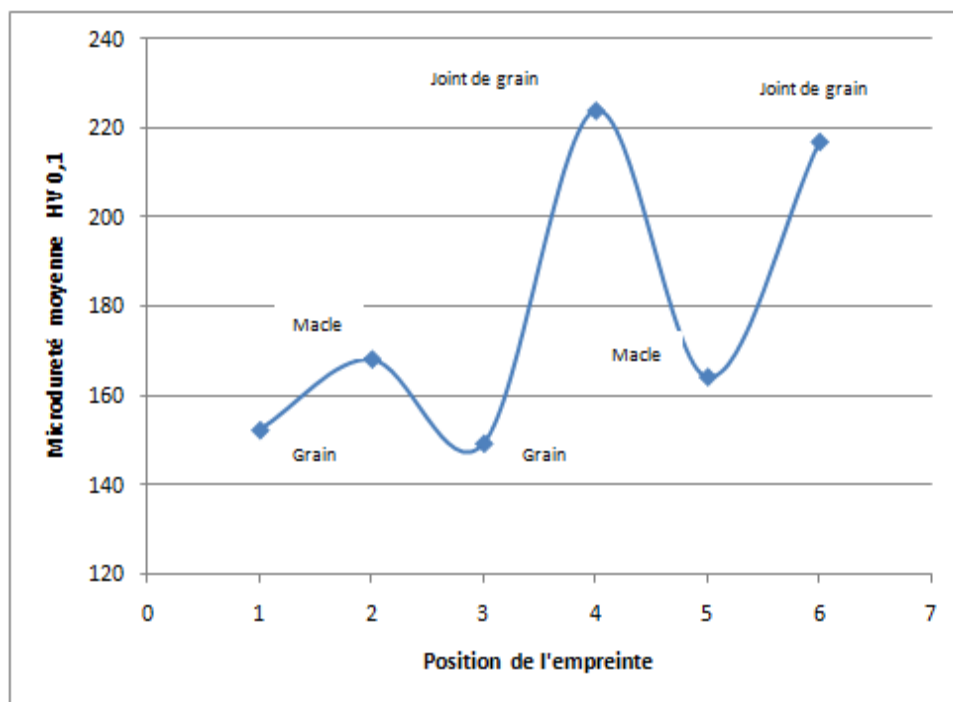


Figure V- 8 : Variations de la microdureté Vickers moyenne de l'acier 316L ($1100^{\circ}, 30'$ + $770^{\circ}, 210'$)

La microdureté moyenne pour chaque région est représentée dans le tableau V-2 et la figure V-9

Tableau V- 2: Résultats du calcul de la microdureté moyenne par élément de microstructure en fonction du traitement thermique effectués sur l'acier 316L (1100°,30' + 770°,210').

Elément de la microstructure	Grain	Joint de grain	Macles
Microdureté 0,1 HV	152	224	168

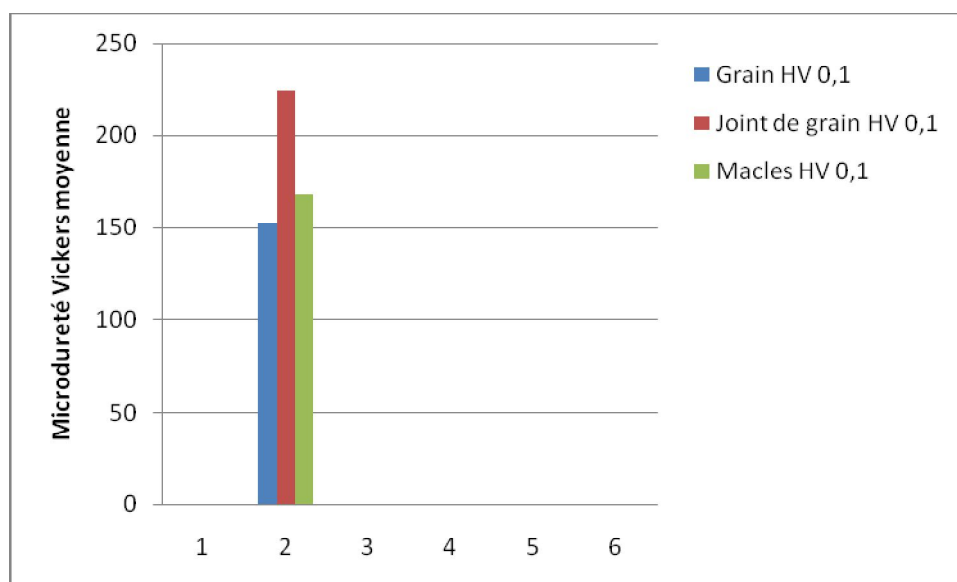


Figure V-9: Evaluation de la microdureté moyenne de l'acier 316L (1100°,30' + 770°,210')

A partir des résultats rapportés ci-dessus on distingue une nette variation de la microdureté surtout aux joints de grains ; cela favorise l'hypothèse de la présence de précipité (carbure de chrome) au niveau de ces derniers. La microdureté moyenne des macles est plus grande que celle du grain à cause d'une probable diffusion des précipités intragranulaires vers ces macles.

On en déduit que les grains constituent l'élément le plus doux dans l'acier 316L (1100°,30' + 770°,210') du fait que la croissance des précipités (figure V. 3) est responsable d'un appauvrissement en éléments d'alliage (essentiellement en carbone) du grain par diffusion thermique. Cependant, les carbures précipités et concentrés aux joints de grains provoquent le durcissement de ces derniers puisqu'ils croissent tout en restant dans le volume confinés du joint de grains. La structure amorphe des joints de grains ainsi que la précipitation qui ont eu lieu réalisent la zone de la microstructure la plus durcie. Aussi, les macles durcissent et peuvent par conséquent être un lieu de formation de carbures.

V.2. Résultats des essais électrochimiques

V.2.1. Essais dans une solution de chlorure ferrique de pH= 5,6

Rappelons les conditions des essais électrochimiques : 10^{-8} M FeCl_3 à 37°C et en milieu agité à 300 trs/min. La figure V.10 suivante représente la courbe de polarisation i-E potentiostatique obtenue suite à l'essai.

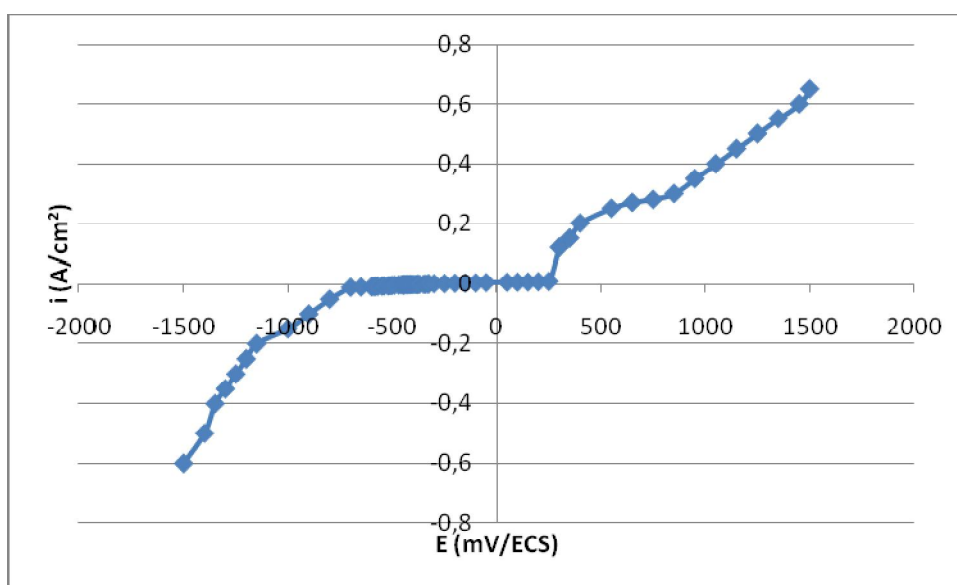
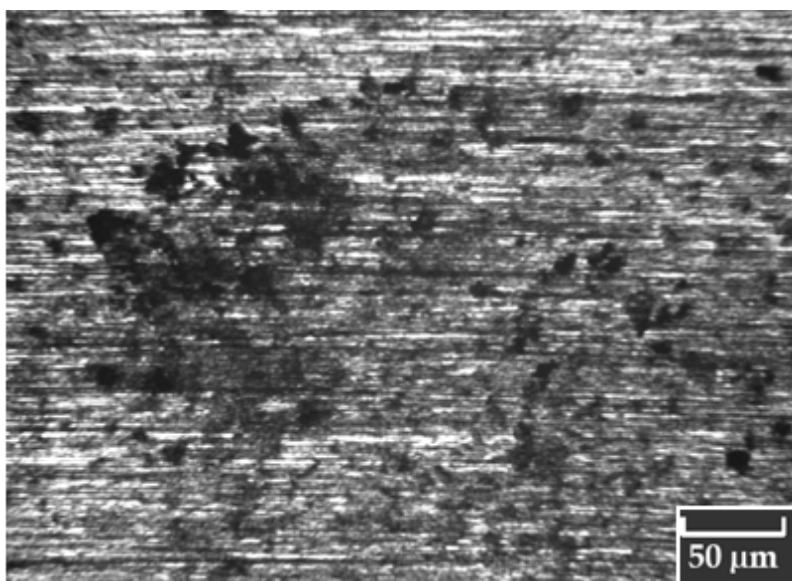
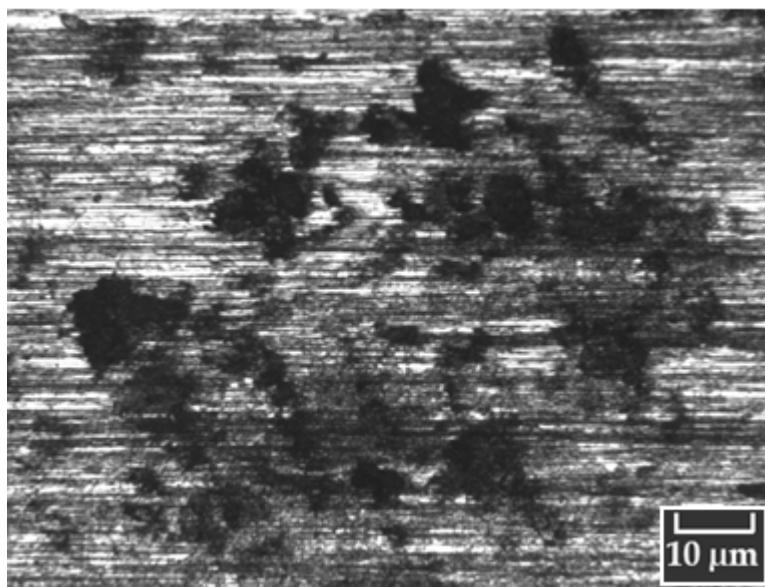


Figure V-10: Courbe i-E polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30'+770,210') en milieu chimique dans la solution FeCl_3 10^{-8} M (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C

L'examen de la surface après les essais électrochimiques révèle la formation de rares cavités identifiées à des piqûres de corrosion comme l'indiquent les figures représentatives V.11 (a,b). Ces piqûres stables, formées à la fin du palier de passivation, sont semées uniformément à la surface avec, toutefois, présence de regroupements ou « îlots » de piqûres.



(a)



(b)

Figure V-11(a,b) : Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L (1100°,30'+770,210') après polarisation dans la solution $FeCl_3$ $10^{-8}M$ (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C

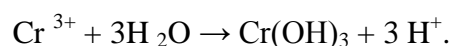
Le grand nombre des piqures, leurs morphologies et leurs distributions viennent conforter notre étude dans le sens où les carbure $Cr_{23}C_6$ favorisent la mise à nu locale du métal ; il en résulte la formation d'une micro-pile entre le métal mis à nu qui joue le rôle d'anode, donc se corrode et le métal passif qui constitue la cathode.

Le pH de la solution diminue considérablement (tableau V.3) , ce qui montre que l'acidité du milieu augmente après essai de corrosion.

Tableau V- 3: Valeurs de pH après essai électrochimique en solution FeCl_3 10^{-8}M .

Echantillon	pH initial	pH final
(1100°,30'+770,210')	5,6	5,17

La réduction de l'oxygène à l'extérieur de la piqûre, sur le métal passif, alimente l'oxydation du métal à l'intérieur, ce qui produit des cations métalliques. Lorsque la concentration en cations augmente, il se produit une réaction d'hydrolyse, pour les aciers inoxydables :



Cette réaction d'hydrolyse libère de l'acidité. La production de cations H^+ va entraîner la migration d'anions à l'intérieur de la piqûre afin de rétablir la neutralité électrique, généralement des chlorures, agressifs pour le métal. L'addition de ces deux phénomènes entraîne donc la formation d'un milieu plus acide [19] que celui de départ ce qui explique la diminution du pH.

V. 2. 2. Essais dans un milieu biologique

Les essais de polarisation potentiostatique dans des solutions bactériennes faiblement acides comprennent *Pseudomonas aeruginosa* (pH 5,57) avec et sans biofilm ainsi que des milieux stérile (pH=6,96). Tous les milieux sont portés à une température avoisinant 37°C qui est la température idéale pour la croissance bactérienne.

Pour simplifier la présentation des résultats de ce paragraphe, le tableau V.4 résume les essais réalisés dans les différents milieux biologiques.

En se servant des notations du tableau V.4, les figures V.12-13-14 illustrent les courbes $i - E$ mesurées, les conditions des essais sont maintenues , les milieux étant aérés et non agités et chauffé sur une plaque chauffante à 37°C.

Tableau V- 4: Notations des échantillons selon les milieux des essais.

Echantillon et milieu de l'essai	Notation
Acier 316L (1100°,30'+770,210') incubé dans une solution biotique de <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (pH 5,57) à base de glucose cultivée pendant 15 heures et polarisé avec dépôt de biofilm.	316L Traité [<i>Ps.a</i> + 15h]
Acier 316L (1100°,30'+770,210') polarisé sans incubation dans la solution bactérienne <i>Pseudomonas aeruginosa</i> (pH 5,57) et en absence du dépôt de biofilm	316L Traité [<i>Ps.a</i> + 0h]
Acier 316L (1100°,30'+770,210') polarisé dans le milieu nutritif stérile (pH 6,96) sans incubation	316L Traité [<i>milieu stérile</i>]

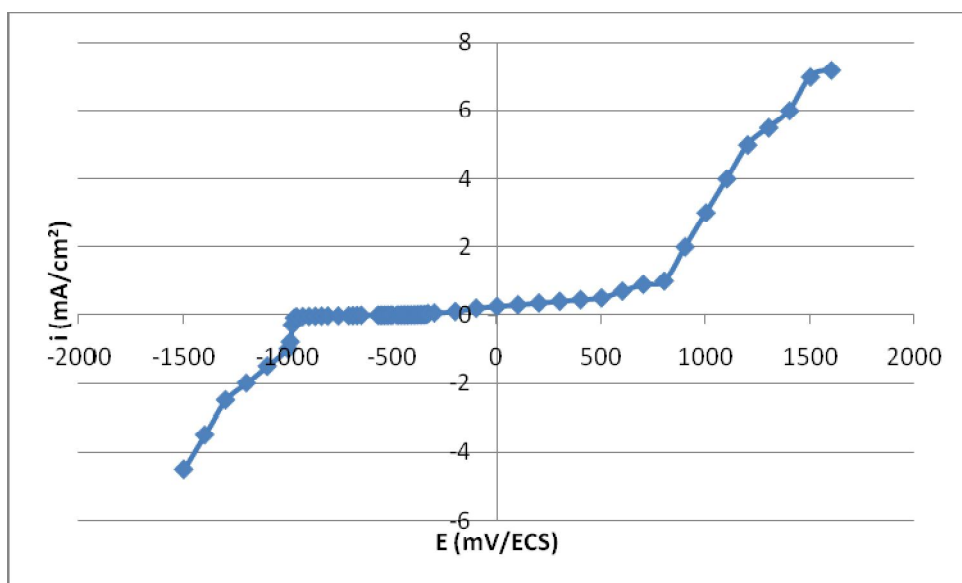


Figure V-12: Courbe i - E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30'+770,210') dans le bouillont nutritif (pH 6,96) aérée et stagnante, à 37°C

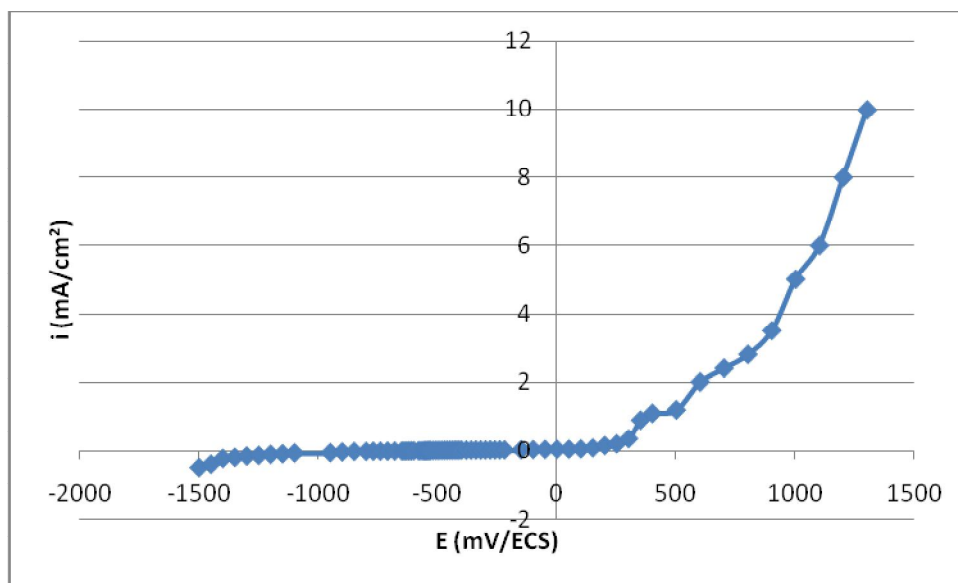


Figure V-13: Courbe i - E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30'+770,210') dans la solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa* 15h (pH =5,57) aérée et stagnante, à 37°C

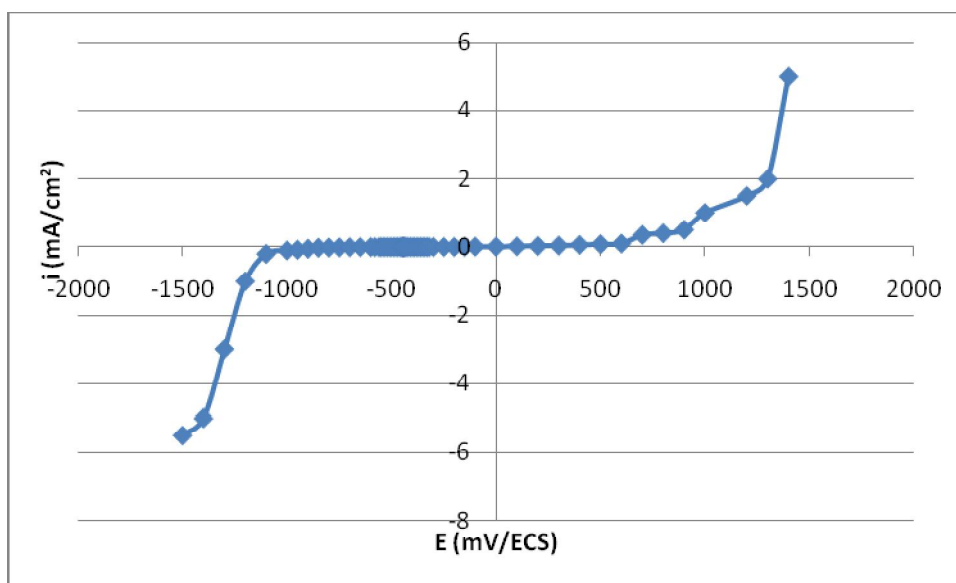


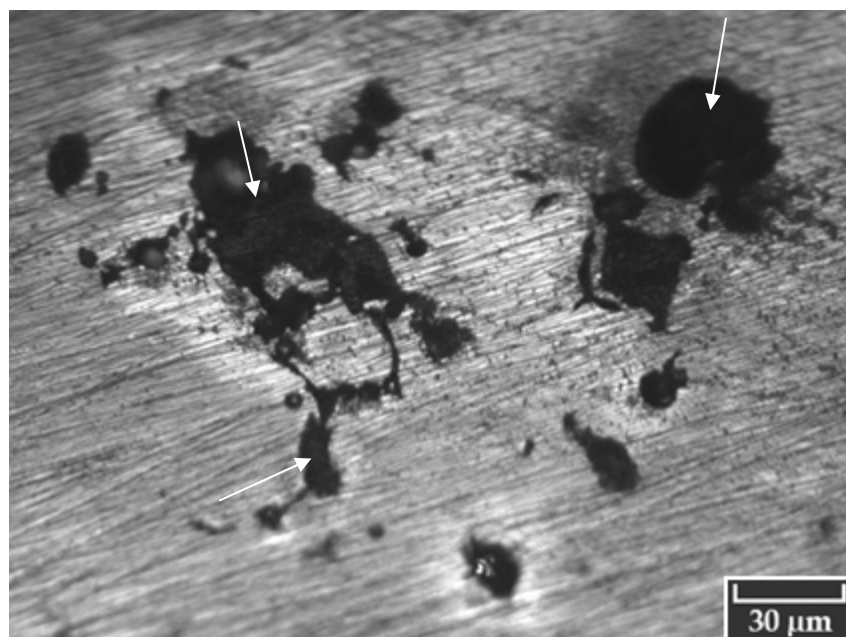
Figure V-14: Courbe i - E de la polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30'+770,210') dans la solution bactérienne de *Pseudomonas aeruginosa* 0h (pH =5,57) aérée et stagnante, à 37°C

Le suivi du pH de la solution après chaque essai (tableau V. 5) montre de nouveau une acidification des électrolytes.

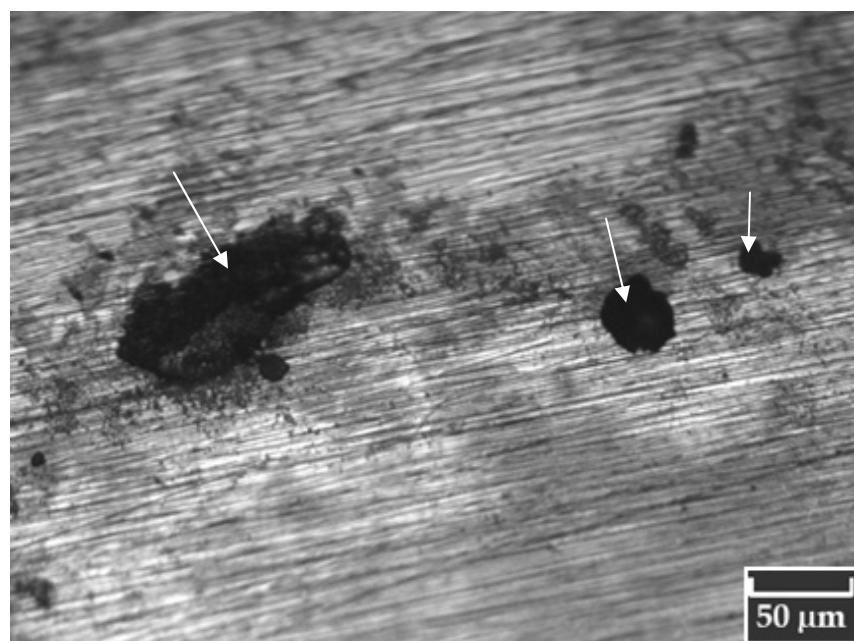
Tableau V- 5 : Suivi du pH de la solution après chaque essai

Milieu	pH initial	pH final
316L Traité [<i>Ps.a</i> + 15h]	5,57	4,45
316L Traité [<i>Ps.a</i> + 0h]	5,57	5,22
316L Traité [milieu stérile]	6,96	6,03

L'examen de l'état de surface des électrodes après essai de polarisation électrochimique figure V .15 (a,b) -16(a,b) - 17(a,b). montre des agrégats cellulaires visibles en milieu de culture de *Pseudomonas* (repérés par des flèches). Les piqûres formées ont une taille remarquable et une forme assez régulière bien que le milieu ne soit pas agité ; elles abritent de ce fait les produits de corrosion ainsi que les débris cellulaires.

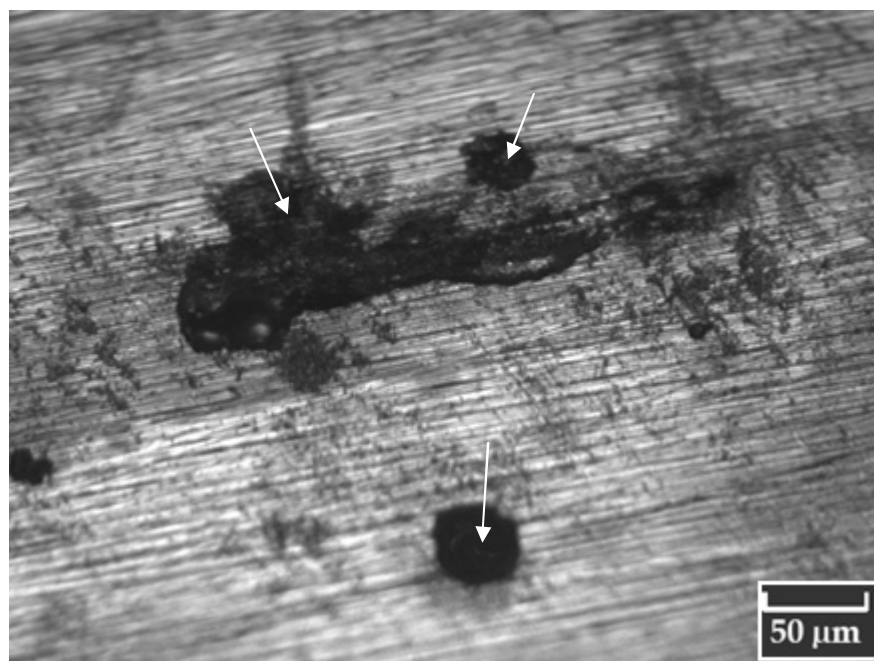


(a)

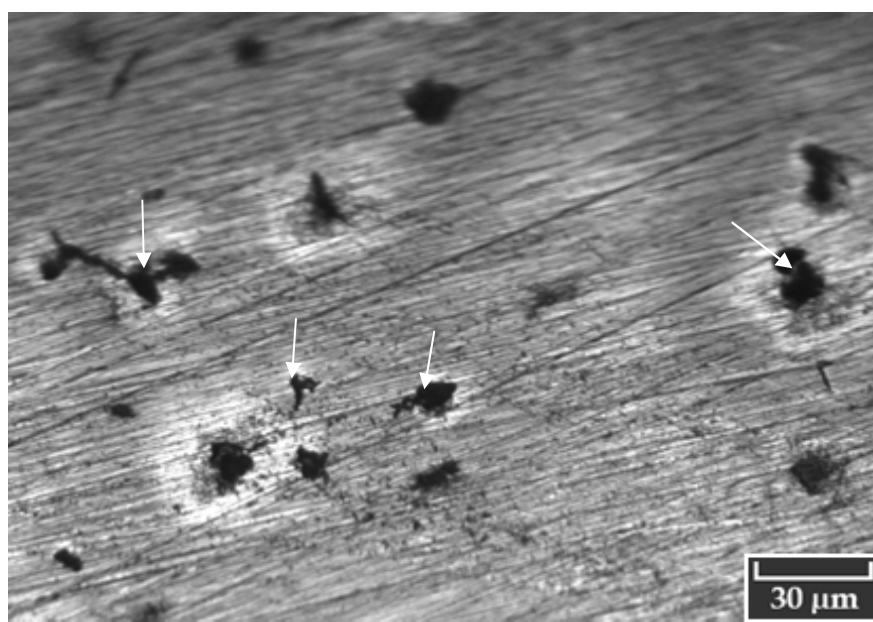


(b)

Figure V-15: Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L Traité [Ps.a+ 15h] après essai polarisation (pH=5,6) aérée et agitée, à 37°C

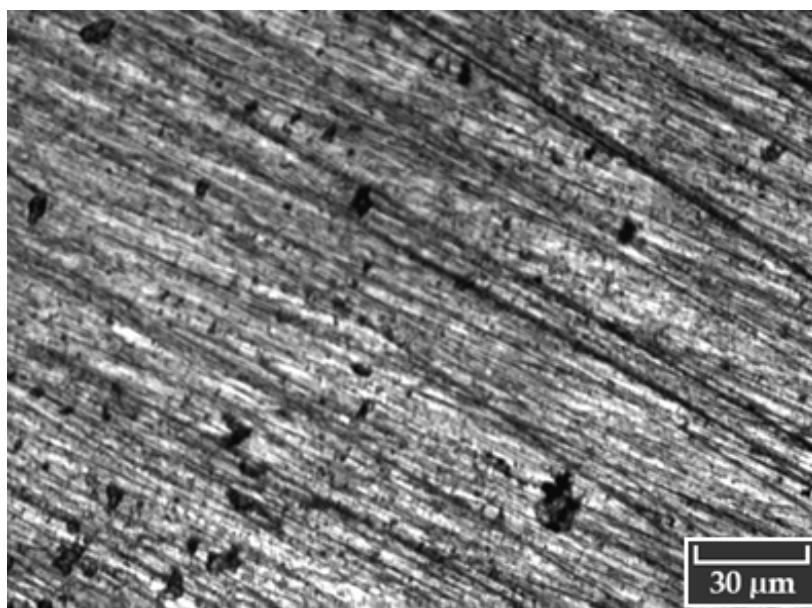


(a)

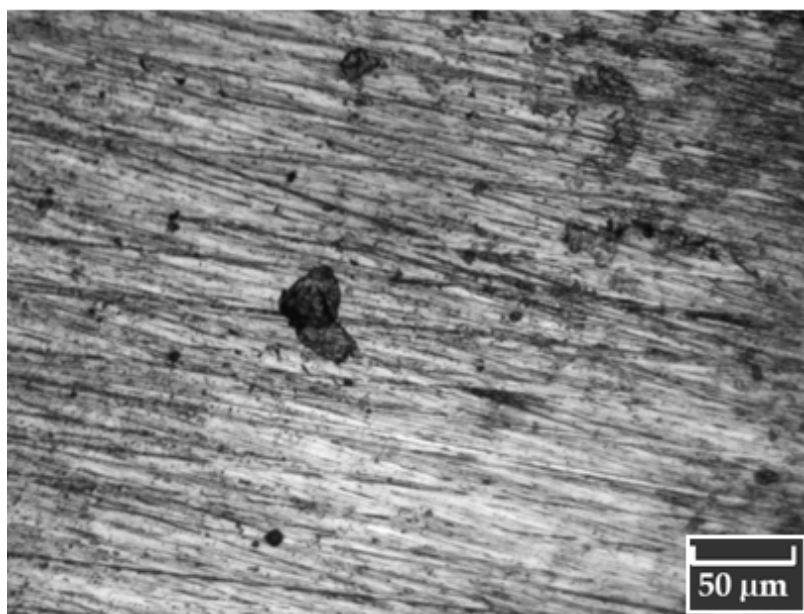


(b)

Figure V-16 : Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L Traité [Ps.a+ 0h] après essai polarisation (pH =5,6) aérée et agitée, à 37°C



(a)



(b)

Figure V-17 : Observation au microscope optique de l'état de surface de l'échantillon d'acier 316L Traité [Milieu stérile] après essai polarisation (pH 5,6) aérée et agitée, à 37°C

Chapitre VI

Exploitation des résultats

VI.1. Microstructure

Les observations des microstructures issues de ces traitements thermiques (770°C et 925°C) par rapport à l'acier brut révèlent une croissance de la taille de grain austénitique initiale. Elles montrent également l'existence de carbures qui précipitent préférentiellement aux joints de grains, car ce sont les sites de plus grande énergie de défaut [55] (tableau VI.1)

Tableau VI- 1 : Quelques valeurs typiques d'énergie d'interface pour un acier inoxydable [55]

	Joints de grains	Joints de macle incohérents	Joints de macle cohérents	Défauts d'empilement
Energie (mj/m ²)	835	209	7 à 19	15

La cinétique de précipitation est régie par la vitesse de diffusion du chrome qui est plus rapide aux joints de grains. De ce fait, les carbures $M_{23}C_6$ précipitent préférentiellement dans les joints de grain, puis dans les joints doubles incohérents, les joints doubles cohérents et enfin dans les dislocations intragranulaires [14].

Le calcul de l'enthalpie libre de formation de chaque type de carbure peut être effectué à partir de l'expression de son énergie standard de Gibbs (Tableau VI.2).

Tableau VI- 2 : Energies standard de Gibbs des carbures possibles dans l'acier 316L [57]

Type de carbures	$\Delta G^\circ T$ (calories /mol)	$\Delta G^\circ 1198^\circ K$ (calories /mol)	$\Delta G^\circ 1043^\circ K$ (calories /mol)
$Cr_{23}C_6$	$56538 + 20,62 T$	81240,76	78044 ,66
TiC	$43750 - 2,41 T$	40862,82	41236,37
NbC	$34336 - 16,92 T$	14065,84	16688,44
VC	$24000 - 1,5 T$	22203,00	22435,5
WC	$9000 - 0,4 T$	8520,80	8582,8

La grande énergie de formation des carbures $Cr_{23}C_6$ rend leur précipitation à 925°C défavorable ; par contre à 770°C l'énergie de formation est plus petite donc ils peuvent s'y former.

Les carbures de type MC (M=Ti, Nb, V ou W) se forment à 925°C. Les carbures NbC et VC présentent les plus faibles énergies ce qui favorise leur formation en grande quantité relativement aux carbures de titane.

L'analyse EDAX a donné les pourcentages massiques de chaque élément (tableau VI-3) au niveau des joints de grains pour l'acier (1100°,30'+925°,300'). A cette température, seuls les carbures fins et stabilisants sont censés se former.

Tableau VI-3 : pourcentages massiques de chaque élément après traitement thermique au niveau des joints de grains

Éléments	Fe	Cr	Mo	C	Ni
%(1100°,30'+925°,300')	62,21	16,72	2,51	4,09	14,46

Ces teneurs semblent se rapprocher davantage de celles de la matrice (Tableau IV.1) que de celles du carbure. L'explication proviendrait de la taille de la poire d'interaction entre les électrons et la matière, qui, pour une tension d'accélération de 10kV, a une profondeur de l'ordre de 1µm, pour les émissions X depuis la matière. De ce fait, la matrice austénitique contribue grandement au résultat de l'analyse EDAX, au détriment des carbures.

Pour contourner ce biais dans l'analyse, nous avons procédé à la mesure de la microdureté sur les différents éléments de la microstructure, après traitement thermique. Nous représentons sur la figure IV.1 les résultats de microdureté pour les deux traitements effectués, à 770°C et à 925°C.

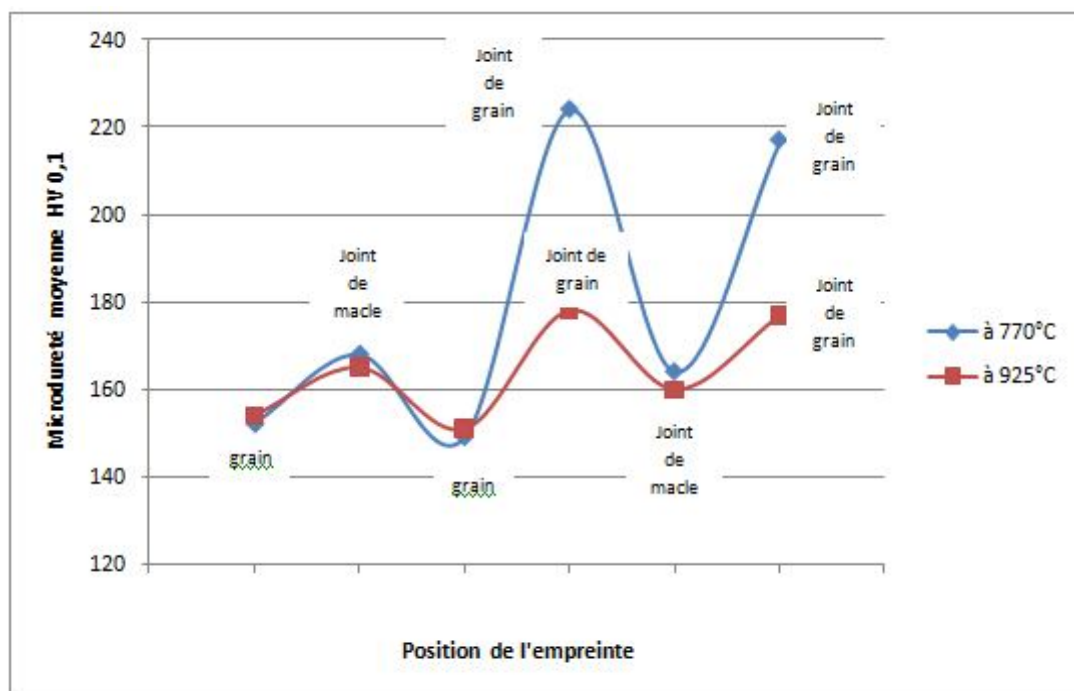


Figure VI-1: variation de la microdureté en fonction du traitement thermique..

Si les grains et les joints de macles ont une microdureté très proche après les deux traitements thermiques, ce n'est pas le cas des joints de grains. Ceci prouve la différence de nature des précipités. Les carbures Cr₂₃C₆ sont plus durs par rapport au carbure MC à cause de leur forte énergie de liaison et leur grande densité au niveau des joints de grains.

VI.2.comportement électrochimique :

Afin d'exploiter les courbes de polarisation obtenues, il est nécessaire de passer aux courbes logi-E pour tous les milieux chimique et biologique.

VI.2.1.Polarisation dans le milieu chimique :

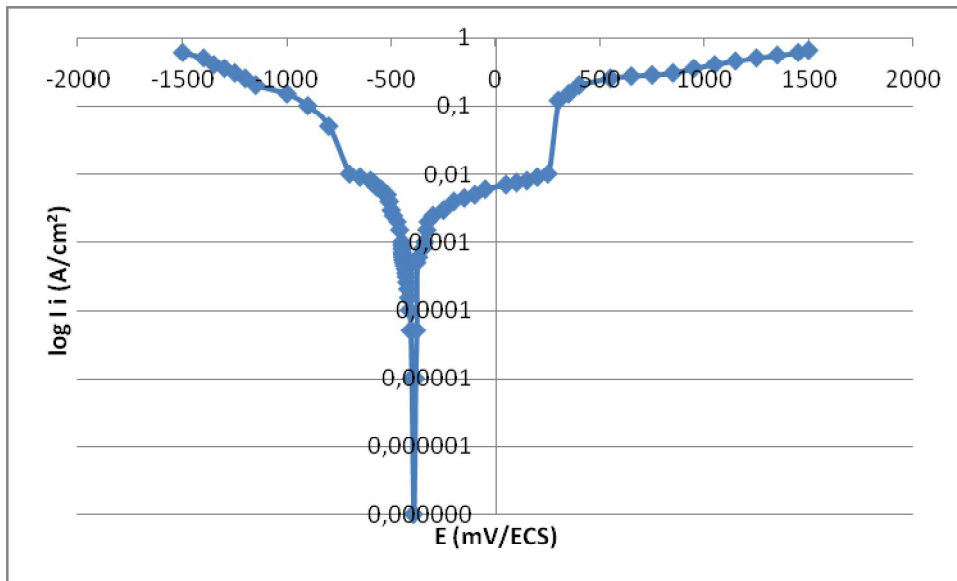


Figure VI-2: Courbe de polarisation potentiostatique de l'échantillon 316L (1100°,30'+770°,210') polarisé dans la solution FeCl₃ 10⁻⁸M aérée et agitée, à 37°C

Pour obtenir les différentes grandeurs électrochimiques (tableau VI.4) on utilise les méthodes décrites au paragraphe IV.5 appliquées à la courbe VI-2.

Tableau VI- 4: Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316L dans FeCl₃ 10⁻⁸M.

Etat de l'échantillon	E corr (mV /ECS)	Méthode par extrapolation I corr (A /cm ²)	Méthode par la Résistance de polarisation		V _{corr} (µm/an)
			R _p (Ω.cm ²)	I _{corr} estimée (mA/cm ²)	
Brut	-428,85	5,73 .10 ⁻⁶	1,50.10 ⁴	1,76.10 ⁻⁶	20,03
(1100°C ,30'+770°C,210')	-346,15	4 ,47 .10 ⁻⁶	7,26 .10 ⁴	3 ,47. 10 ⁻⁶	11,21

VI.2.2.Polarisation en milieu biologique

Les données des essais électrochimiques réalisés en milieu biologique sont représentées sur la figure VI.3 en coordonnées semi logarithmiques.

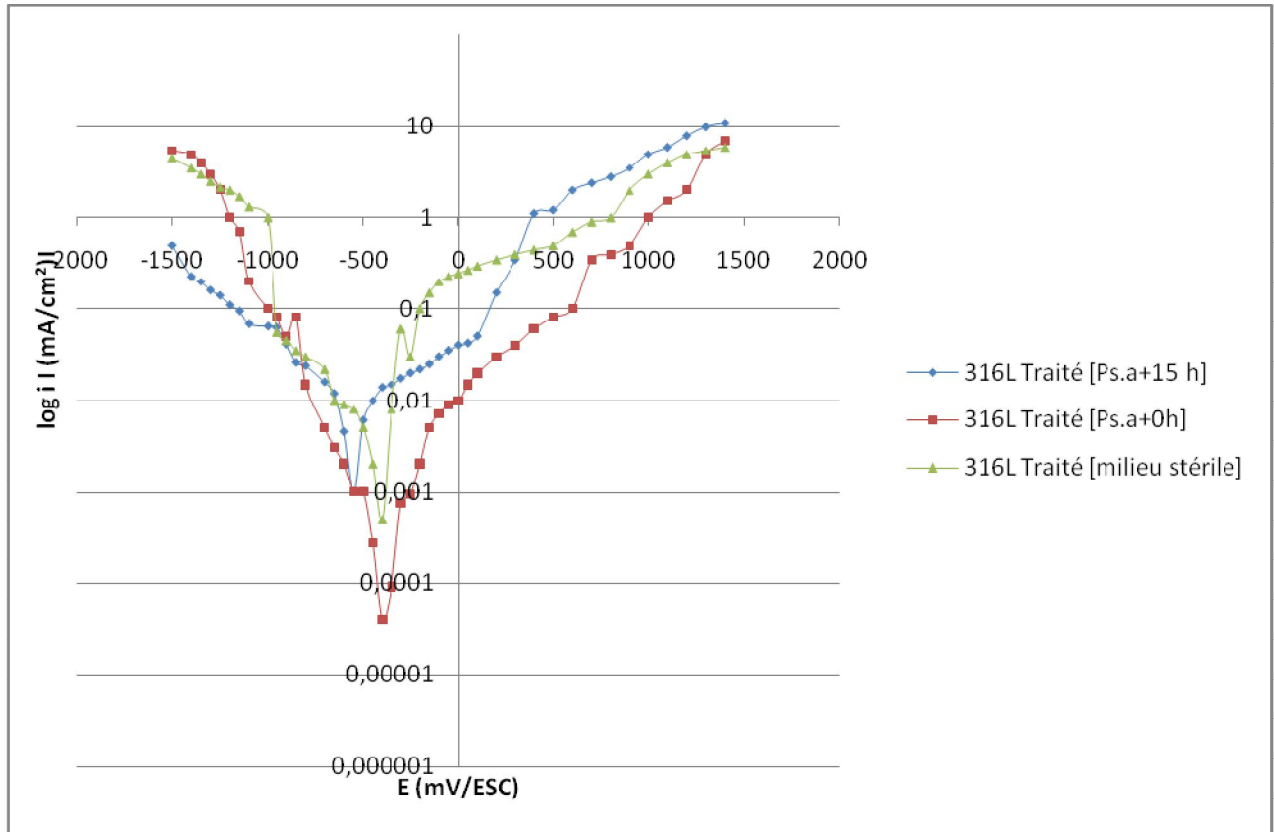


Figure VI- 3 : Superposition des courbes potentiostatique des échantillons d'aciers 316L (1100°,30'+770°,210') polarisés dans la solution biologique, aérée et stagnante, à 37°C

Le calcul des grandeurs électrochimiques est résumé dans le tableau VI. 5

Tableau VI- 5 : Résultats des essais électrochimiques en solutions biologiques

Etat de l'échantillon	E corr (mV /ECS)	Méthode par extrapolation I corr (A /cm²)	Méthode par la Résistance de polarisation		V _{corr} (µm/an)
			R _p (Ω.cm²)	I _{corr} estimée (mA/cm²)	
316L Traité [milieu stérile]	-429,01	8,36.10 ⁻⁵	1237,81	7,66 .10 ⁻⁵	0,641
316L Traité [Pa+15h]	-599	5,11 .10 ⁻⁵	4 ,111 .10 ³	4 ,66 .10 ⁻⁵	0,535
316L Traité [Ps.a+0h]	-426,71	7,46 .10 ⁻⁵	1682,06	1,80 .10 ⁻⁵	0,209

Le potentiel le plus bas est celui de l'échantillon recouvert de biofilm à cause de la formation des zones d'aération différentielle qui accélèrent le processus de biodétérioration.

La formation de ces zones est due au film très adhérent qui se forme entre la surface de l'acier et la solution bactérienne qui donnera une substance polymérique extracellulaire.

Malgré que le milieu nutritif utilisé a été stérilisé à 120°C pendant 20 minutes, son potentiel est proche de celui du milieu [Pa.s+0h]. Cela peut être expliqué uniquement par la formation d'un film peu adhérent de nature abiotique qui s'est formé sur la surface de l'électrode de travail dans le milieu stérile car celui-ci est riche en glucose. Ce film a accéléré la biodégradation.

D'autre part, le comportement passif du métal est proche dans deux solutions, à savoir *Pseudomonas aeruginosa* sans biofilm et le milieu stérile.

En transpassivation, les trois courbes potentiostatiques des échantillons 316L [*milieu stérile*], 316L [*Ps.a + 15h*] et 316L [*Ps.a + 0h*] se rejoignent vers les potentiels très positifs (supérieurs à +1500mV/ECS).

Afin de mieux comprendre le comportement électrochimique de l'acier 316L dans les différents milieux expérimentaux, traçons la superposition des courbes $\log |i| - E$ dans la solution minérale de chlorure ferrique et dans la solution bactérienne *Pseudomonas aeruginosa* (avec ou sans dépôt de biofilm) figure VI.4.

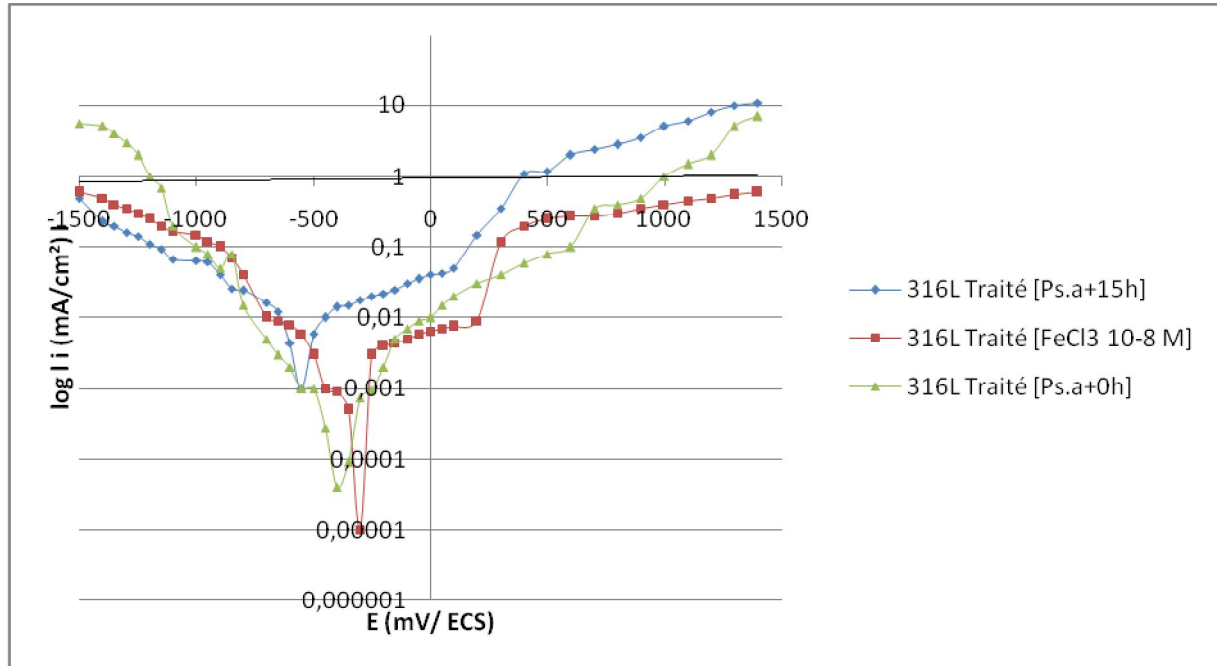


Figure VI-4 : Superposition des courbes potentiostatiques des échantillons d'aciers 316L ($1100^{\circ}, 30' + 770^{\circ}, 210'$) polarisés dans une solution minérale ($FeCl_3 10^{-8} M$) et dans une solution bactérienne de $pH = 5,6$ à $37^{\circ}C$

L'influence des bactéries sur la biodégradation de l'acier 316L est confirmée. Le potentiel de corrosion de l'acier 316L dans $FeCl_3 10^{-8} M$ est plus noble relativement aux solutions de culture de *Pseudomonas aeruginosa*. L'échantillon recouvert de biofilm a le potentiel le plus bas. Quant à la vitesse de corrosion, elle reste plus importante dans le milieu chimique bien que la présence du biofilm dans la solution de *Pseudomonas aeruginosa* accélère la biodégradation.

Pour montrer l'influence de la nature des carbures sur la corrosion, nous avons comparé nos résultats (VI-6) avec ceux obtenus par Melle H.HACHEMI [54] portant sur le même acier mais traité à ($1100^{\circ}C, 30' + 925^{\circ}C, 300'$) afin d'empêcher la formation des carbures de chrome $Cr_{23}C_6$.

Tableau VI- 6 : Résultats des essais électrochimiques après traitement thermique

Etat de l'échantillon	Milieu	E _{corr} (mV /ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		V _{corr} (µm/an)
			I _{corr} (A /cm ²)	R _p (Ω.cm ²)	I _{corr} estimée (mA/cm ²)	
316L Brut [54]	[Ps.a + 15h]	-578,32	4,58 . 10 ⁻⁵	2699,50	9,63 . 10 ⁻⁶	0,112
	[Ps.a+ 0h]	-517,98	5,51.10 ⁻⁵	1547,27	1,68 . 10 ⁻⁵	0,195
	FeCl ₃	-428,85	5,73 . 10 ⁻⁶	1,50.10 ⁴	1,76.10 ⁻⁶	20,03
316L 770°C (Cr ₂₃ C ₆)	[Ps.a + 15h]	-599,00	5,11 . 10 ⁻⁵	4 ,111 . 10 ³	4 ,66 . 10 ⁻⁵	0,535
	[Ps.a+ 0h]	-426,71	7,46 . 10 ⁻⁵	1682,06	1,80 . 10 ⁻⁵	0,209
	FeCl ₃	-346,15	4,4 7.10 ⁻⁶	7,26 . 10 ⁴	3 ,47. 10 ⁻⁶	11,21
316L 925°C (MC) [54]	FeCl ₃	-331,98	3,39 . 10 ⁻⁷	8,36 . 10 ⁴	3,12 . 10 ⁻⁷	3,60

La figure VI.5 représente toutes les courbes $\log |i| - E$ obtenues dans la solution minérale de chlorure ferrique et dans la solution biologique *Pseudomonas aeruginosa* (avec ou sans dépôt de biofilm) pour les deux aciers, en présence de carbure de chrome et sans carbure de chrome.

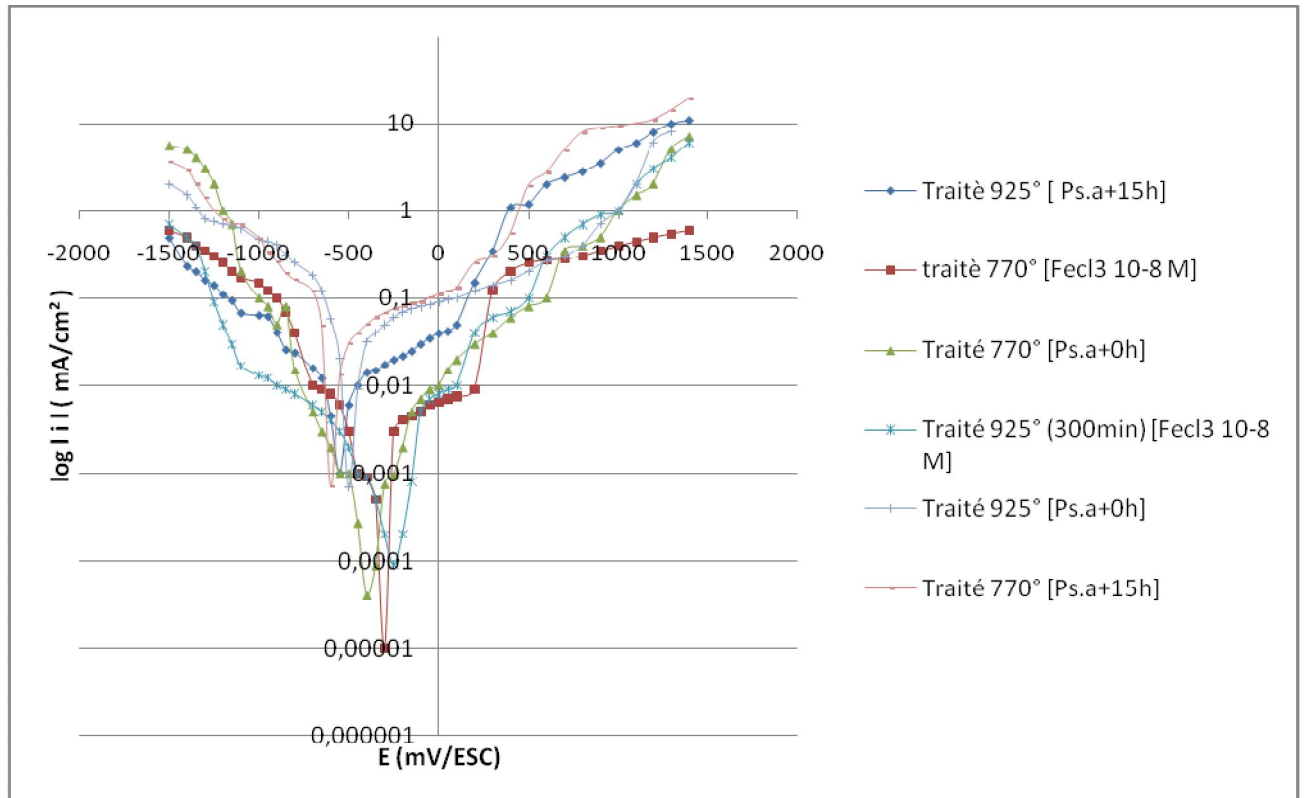


Figure VI-5: Superposition des courbes potentiostatiques des échantillons d'aciers 316L dans les différents traitements thermiques polarisés dans une solution minérale ($\text{FeCl}_3 10^{-8} \text{ M}$) et dans une solution bactérienne de $\text{pH} = 5,6$ à 37°C

L'influence des carbures Cr_{23}C_6 sur la corrosion de l'acier 316L est confirmée, ainsi :

- Dans le milieu chimique, le potentiel le plus bas est celui de l'échantillon traité à 770°C . Cela est dû à la présence des carbures de chrome Cr_{23}C_6 qui agissent sur les deux types de corrosion par piqûre et intergranulaire que subit l'acier.
- Dans le milieu biologique, l'acier à l'état brut résiste mieux que l'acier traité à 770°C . Ceci s'explique par l'accélération du processus de biodégradation par les carbures, car ceux-ci constituent des zones hétérogènes qui augmentent l'adhésion du biofilm.
- Le potentiel de corrosion de l'acier 316L dans $\text{FeCl}_3 10^{-8} \text{ M}$ est plus noble relativement aux solutions de culture de *Pseudomonas aeruginosa* quelle que soit la nature du traitement thermique appliqué à notre acier.

VI.3. Corrélation entre les paramètres

Dans ce qui suit, les différents paramètres mesurés ou calculés précédemment, seront corrélés.

VI.3.1. Relation Potentiel de corrosion – Durée et température de stabilisation en milieu chloruré faiblement acide à 37°C.

La figure VI.6. met en évidence le comportement des échantillons traités à 770°C et 925°C à la corrosion.

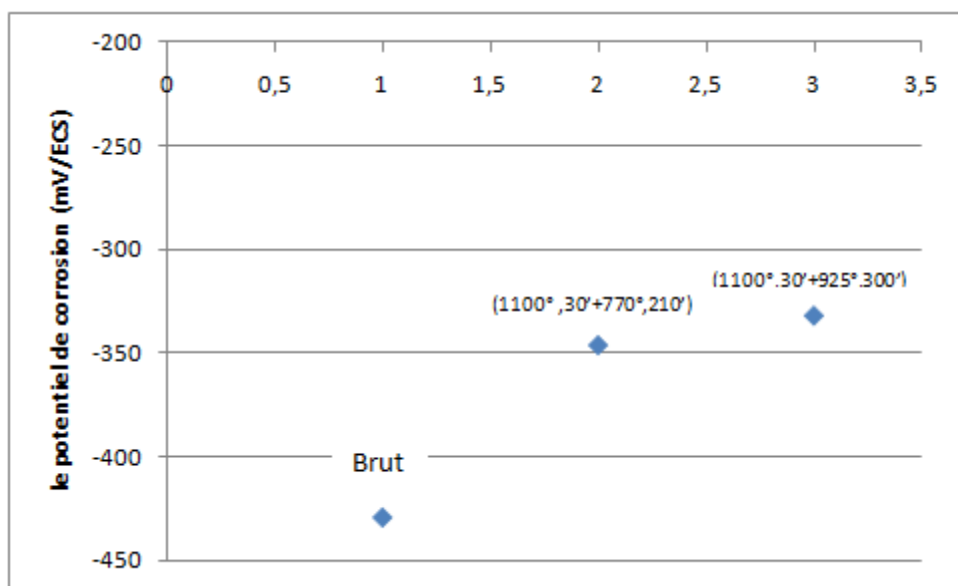


Figure VI-6 : Comportement vis-à-vis de la corrosion de chaque échantillon

Le potentiel le plus noble est celui issu du traitement (1100°, 30' + 925°, 300') qui nous permet d'avoir une meilleure résistance à la corrosion. Une très faible résistance de l'acier 316L brut est notée, comparativement au même acier traité thermiquement.

VI.3.2. Relation vitesse de corrosion – durée et température de stabilisation en milieu chloruré faiblement acide à 37°C

La figure VI-7 montre la vitesse de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution de chlorure ferrique 10^{-8} M pour les échantillons traités à 770°C et 925°C.

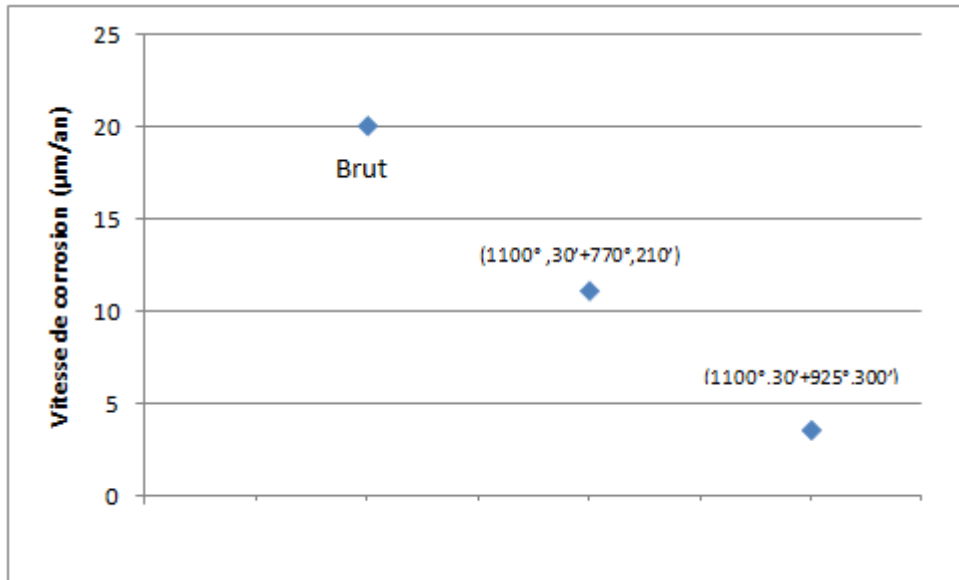


Figure VI-7: Evolution de la variation de la vitesse de corrosion de l'acier AISI 316L dans la solution $FeCl_3$ 10^{-8} M à 37°C

Nous pouvons remarquer la nette augmentation (4 fois) de la vitesse de corrosion de l'acier 316L traité à 770°C comparé au même acier traité à 925°C, suite à la présence des carbures $Cr_{23}C_6$ qui favorisent la corrosion intergranulaire.

L'acier brut reste le plus sensible vis-à-vis de la corrosion avec une vitesse très supérieure aux aciers traités thermiquement. Le comportement vis-à-vis de la corrosion a été amélioré, puisque la vitesse de corrosion a été nettement abaissée dans le cas des carbures MC.

VI.3 .Conclusions et perspectives

Dans notre étude, l'acier inoxydable austénitique 316L a subi le traitement thermique suivant : chauffage à 1100°C pendant 30 min suivi d'un maintien à 770°C pendant 3h et 30min puis d'un refroidissement à l'air. Le résultat est une précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$, essentiellement aux joints de grains. La microstructure associée contient alors différentes zones chimiques en partant de la masse du grain vers le joint, zones différenciées également par leur potentiel électrochimique vis-à-vis des milieux d'étude. Ceci a évidemment affecté le comportement électrochimique de notre acier par formation de micropiles entraînant la corrosion intergranulaire.

Cette étude a également permis de montrer l'importance du contrôle de la microstructure, quant à la sensibilité à la corrosion. Cette propriété est à considérer en second ordre après les propriétés mécaniques. Dans notre cas, outre le grossissement du grain, tempéré par un phénomène d'ancrage des joints de grains par les précipités, il y a un certain durcissement du matériau.

D'une façon générale, on cherchera à conserver certaines propriétés utiles (par exemple la malléabilité des aciers inoxydables austénitiques) et à améliorer la résistance vis-à-vis des corrosions localisées, en milieu acide.

C'est ainsi que le traitement effectué à 925°C, avec des maintiens de l'ordre de 5h, permet l'obtention des carbures stabilisants de type MC. Le comportement électrochimique est très intéressant surtout pour les usages en milieu chimique acide (c'est le cas de la conservation de produits chimiques).

Il l'est moins vis-à-vis des milieux biotiques, car le biofilm obtenu semble affecté par la présence de carbures. Mais le danger réside davantage dans une acidification accrue du milieu biotique lorsqu'il est confiné.

Cette étude, qui est la suite de plusieurs autres, peut être poursuivie, pour cet acier 316L, par:

- l'étude fine, par différentes techniques d'investigation, des différents carbures obtenus,
- l'étude du rôle des macles, autre élément de la microstructure, quant à la contribution à la précipitation des carbures et ainsi au comportement électrochimique,
- le travail dans un milieu constitué de plusieurs types de bactéries, pour se rapprocher davantage des milieux réels,
- enfin, le travail sous sollicitation mixte (chimique et mécanique) afin de cerner le rôle des microstructures de haute température.

Références Bibliographiques

- [1] **M. Faraday** «Philos. Mag». N° 9, p57, (1836).
- [2] **C.T. Schönbein**, « Philos Mag» n° 9, p 53, (1836).
- [3] **E.VEREINIGUNG, V. D. EISENHÜTTENLEUTE**, «Les Aciers Inoxydables», Technique et Documentation Lavoisier (1990)
- [4] **P. J.CUNAT** , «Aciers inoxydables : critères de choix et structure», Techniques de L'Ingénieur, M4540, (2001).
- [5] **A. F.PADILHA, P. R. RIOS**, «Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels», ISIJ International, Vol. 42, No. 4, pp 325–337(2002).
- [6] <http://web.univ-ubs.fr>
- [7] **A.KRIAÂ , N.HAMDI, H.SIDHOM**, «Assessment of Intergranular Corrosion of Heat Treated Austenitic Stainless Steel (AISI 316L Grade) by Electron Microscopy and Electrochemical Tests», PROTECTION OF METALS, Vol. 44, No. 5, pp 506–513,(2008).
- [8] **C.H. de NOVION et D. LESUEUR**, «L'état métallique : Propriétés atomiques», Techniques de l'ingénieur, M35, (2000).
- [9] **OHMORI .Y.**,Trans. Iron Steel Inst. Jpn. pp 339-348 (1971).
- [10] **MAITREPIERR Ph, THIVELLIERD**,Met. Trans. 6 A .pp 287-301 (1975)
- [11] **GOLDSCHMIDHT.J.**, Intersficial alloys (Butterworth London) 1967
- [12] **WESTGRENA**, Cité par [11] Nature 132 (1933) 480.
- [13] **WESTGRENA**, Cité par [11] Jernkontorets Anna. 117 (1933) 501 ; 118 (1935) 231.
- [14] **J.PHYLIBERT, A.VIGNES, Y.BRECHET, P.COMBRADE**, «Métallurgie : Du Minerais Au Matériau», Edition MASSON (1998)
- [15] **V.MOURA ,A. YAE KINA , S.S MAIOR TAVARES, L. D.LIMA, B. FERNANDO MAINIER**, «Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the AISI 321 stainless steel», J Mater Science n°43, pp.536–540(2008)

- [16] **M.KLIMENKO. M. RIETH, A MOSLANG**, « Formation And Growth of Complex Precipitates In 316L Austenitic Steel During Long-term Annealing Experiments», J Mater Science n°43, pp 2541–2549,(2008)
- [17] **M.BELGRADO**, «Nitruration et vieillissement d'acier inoxydable réalisées en une seule opération», Heat treating, Vol.15, No.11, p 30-33, novembre 1983.
- [18] **G.BERANGER,H. MAZILLE**, «Corrosion et Anticorrosion : pratiques industrielles», Hermes Science Publications (2002).
- [19] **N.BOUAOUDJA**, «Matériaux, tome 1 et 2», édition OPU, pp 1-75,(1992).
- [20] **G.Kobrin**, «A practical manual on microbiologically influenced corrosion»,Ed.(NACE International, Houston, 1993)
- [21] **C.Ortiz, P.S.Guiamet.and H.A Videla**, «Int- Biodeter», n° 26, pp 315-326, (1990)
- [22] **W. Lee and W.G Characklis**. « Corrosion» n° 49, pp 186-199, (1993).
- [23] **G.Kobrin**, « Mater. Perform», n°15, pp 38-43,(1976).
- [24] **G.J. Licina and D.J Cubicciotti**, «Metal» n° 41, pp 23-27,(1989).
- [25] **W.P. Iverson and G.J.Olson**, « Problems related to sulfate-reducing bacteria in the petroleum industry», Atlas R-M Petroleum Microbiology (Mac Millan, New York) pp.619-641,(1984)
- [26] **P.M.Thorpe** , « Appita » n°35,pp 505-551,(1982).
- [27] **M.Zamanzadeh. and K.O'Connor**, «Mater. Perform», pp43-46, (September, 1989).
- [28] **G.Kobrin**, «Reflexions on microbiologically induced corrosion of stainless steels, Proceedings of the International Conference in Biologically Induced Corrosion», (pp. 33-46).NACE 8, Houston Texas, (1986).
- [29] **S.W.Borenstein** , «Microbiologically influenced corrosion failures of austenitic stainless steel welds», pp I-11 (NACE, Houston),(1988).
- [30] **W.A. Hamilton**, «Biofilms: Microbial interactions and metabolic activities» Ecology of Microbial communities, Cambridge University Press, pp 361-385, (1987).
- [31] **R.J.Soracco, D.H Pope, Eggers ill- and T.N. Eflinger** , « Microbiologically influenced corrosion investigations in electric power generating stations», pp. 1-16. (NACE, Houston,) (1988)
- [32] **D.White , R. Jack, and N.Dowling** , «The microbiology of MIC, Microbially Biodeterioration» , pp1-10Duke Power Inco Alloys International, Inc, Tennessee Eastman, (1990).

- [33] **H.A. Videla ,M.F.L.Mele, R.A. Silva,F.Bianchi and C.Gonzales Cananles**, «A practical approach to the study of the interaction between biofouling and passive layers on mild steel and stainless steel in cooling water», pp. 1-17 (NACE, Houston), ,(1990).
- [34] **J.Morales , P.Esparza , S.GonzalAs, R.Salvarezza** , «Corros »So. 34 pp1531-1540, (1993)
- [35] **J.W.Costerton and H.M.Lappin-Scott** , « AS M News » n°55 pp 650-654, (1989).
- [36] **H.J.Busscher and A.H Weerkamp** , «FEMS Microbial», Rev 46 pp165-173,(1987).
- [37] **K.C.Marshall ,R.Stout and R. Mitchell, J.Gen-** «Microbiologie» n°68, pp 667-348, (1971)
- [38] **R.Donlan ,R.Muia and D.Gibbon** , « Microbially Influenced Corrosion and Biodeterioration » pp 69-74.Duke Power Inco Alloys International, Inc., Tennessee Eastman, (1990)
- [39] **J.R.Chen , S.D.Chyou, S.I. Lew , C.J Huang , C.S.Fang - and W.S.Tse** , «Appl- Surf So. 33/34» pp 219 -224 (1988)
- [40] **F.Feugeas , G.Ehret - and A. Cornet**, «Microscopy of biofilms formed on mild steel and stainless steel in ground water, Soumis a Corrosion»
- [41] **B.J.Little and J.R.De Palma** , èkeatise Mat. So. Technoi. 28 pp89-119,(1988)
- [42] **H.A.Videla , M.F.L de Mele , G.Brankevich** , « Corrosion 44 » pp) 423-426,(1988).
- [43] **LANDOLT**, «Corrosion and Surface Chemistry of Metals», EPFL Press (2007).
- [44] http://www.pasteur.fr/icono/RAR/RAR2002/photo_1_Ggb.jpg
- [45] **J.LANDOULSI, S.PULVIN, C.RICHARD, D. FÉRON**, « Intérêt d'une approche enzymatique en corrosion microbienne des aciers inoxydables en eaux naturelles », Matériaux & Techniques 93, EDP Sciences, pp 59–67,(2005)
- [46] **R. MARCHALL**, « Rôle des bactéries sulfurogènes dans la corrosion du fer », Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP, Vol. 54, No. 5, pp. 649–659,(1999).
- [47] **C .MARCONNET, C .DAGBERT, Roy, D.FÉRON**, « Comportement d'aciers inoxydables en eaux naturelles », Matériaux & Techniques No.93, EDP Sciences, pp. 83-90, (2005).
- [48] **J.LANDOULSI**.« Enzymatic Approach in Microbial-Influenced Corrosion: A Review Based on Stainless Steels in Natural Waters», Environmental Science & Technologie No.42, pp. 2233–2242,(2008),
- [49] **J.LANDOULSI**. « Mécanismes enzymatique en milieu faiblement chlorurés: Influence de la glucose oxydase sur le comportement électrochimique de l'acier 316L », Matériaux & Techniques No. 94, EDP Sciences, pp. 477-483, (2006),

[50] **R. SCHMIDT**, « Traité des Matériaux V.7 : Comportement des matériaux en milieux biologiques », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (1999).

[51] **N.DJELLIT**, « Caractérisation mécanique d'un dépôt de titane sur inox », DEA. Mécanique- Matériaux- Structures- Procédés, Metz, Juillet 2003

[52] **J.POKORNY, A. POKORNY**, « Métallographie » Techniques de l'Ingénieur, M30, (2000)

[53] **J.BARRALIS, G.MAEDER** « Précis de Métallurgie » AFNOR/NATHAN, (2005)

[54] **H.HACHEMI** «**Etude de l'influence du milieu sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable AISI 316L**» mémoire de fin d'étude, ENP, Alger 2009

[55] **acta Metallurgica** volume 9, pp 945-948 octobre 1961

[56] **A.F.PADILHA, R.L.PLAUT, P.R.RIOS**, «Steel heat treatment: Metallurgy and technologies», Taylor & Francis group, Portland (USA), 2007

[57] **K .RAZNJEVIC**, « Tables et Diagrammes Thermodynamiques », Eyrolles, (1970).

