

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE EL HADJ LAKHDAR BATNA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE MECANIQUE**

**THESE DE DOCTORAT
EN SCIENCES**

Présentée à l'Université Hadj Lakhdar de Batna par

Mahieddine Naoun

Pour l'obtention du grade de DOCTEUR en SCIENCES
Option : GENIE MECANIQUE

Thème

**INFLUENCE DU PEROXYDE D'HYDROGENE SUR
LA SUSCEPTIBILITE A LA CORROSION DES
ACIERS INOXYDABLES EN MILIEU SALIN**

Soutenue publiquement le 23 / 06 / 2014 devant le jury composé de :

M. BRIOUA	Professeur Université Batna	Président du jury
A. BELGACEM-BOUZIDA	Professeur Université Batna	Rapporteur
E. BELBACHA	Professeur Université Batna	Examineur
Z. BOUMERZOUG	Professeur Université de Biskra	Examineur
A. CHALA	Professeur université de Biskra	Examineur
H. DJEBAILI	Professeur Université de Khenchela	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu de m'avoir donné la force et la volonté d'achever ce travail. Je tiens à remercier mon directeur de thèse Pr. Aissa BELGACEM BOUZIDA pour m'avoir guidé tout au long de ce travail de recherche.

Je voudrais aussi remercier Monsieur M. BRIOUA qui a accepté de présider la soutenance de cette thèse.

Je souhaite exprimer ma reconnaissance au Pr. E. BELBACHA, au Pr. Z. BOUMERZOUG, au Pr. A. CHALA, au Pr. H. DJEBAILI qui m'ont fait l'honneur d'accepter d'être les rapporteurs de mon travail et pour le temps qu'ils ont consacré à l'examen de cette thèse.

Je tiens enfin à remercier également tous mes amis et collègues en particulier N. Bouzeghaia, L. Yahia, W. Kaddouri, K. Oulmi, N. Djaaba, S. Rabhi, A. Zegagh, M. Benarioua A. S. Bentayeb, K. Lamamra, A. Bourih et R. Sahraoui, pour leurs soutiens, conseils et aides ainsi que pour leurs contributions à l'aboutissement de cette thèse.

Je remercie également tous les membres du laboratoire de corrosion pour avoir assuré une ambiance de travail particulièrement agréable et je cite Mr M. Benaouf,

J'adresse aussi mes vifs remerciements

À toute ma famille à qui j'ai grignoté du temps que je devrai leur consacrer pour achever ce travail.

Je salue et remercie tout particulièrement mon ami A. MEHENNA pour avoir toujours été là à me pousser à persévérer.

Merci à mes amis qui n'ont jamais cessé de m'encourager à aller de l'avant.

DEDICACES

*Je dédie ce mémoire
À mes parents,
À ma Famille,
À mes Amis,
À tous ceux qui m'ont
apporté leur aide.*

ABSTRAIT

Les aciers inoxydables résistent à la corrosion grâce à la couche passive qui se forme à leurs surfaces.

La stabilité de la couche passive est un des importants facteurs qui assurent leur protection contre la corrosion dans les milieux agressifs.

Cette stabilité peut être influencée par la présence de composés chimiques générés ou introduits dans l'environnement où sont utilisés les aciers inoxydables.

Généralement utilisés en orthopédie comme implants médicaux, dans l'équipement médical, les instruments, les ustensiles et la construction métallique les aciers inoxydables 316L et 304 sont exposés à une quantité non négligeable de peroxyde d'hydrogène.

Le peroxyde d'hydrogène secrété par l'organisme dans des conditions inflammatoires et aussi utilisé à des concentrations plus élevées dans les opérations de stérilisation et d'irrigation, de même que secrété par des micros organismes marins qui recouvrent les structures inoxydables immergées il peut lui aussi altérer le comportement de la couche passive des implants.

Le but de ce travail est d'étudier le comportement de la couche passive de deux types d'aciers inoxydables 316L, l'un dans une solution physiologique et l'autre, un acier inoxydable du type 304, dans des solutions salines contenant différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène.

Plusieurs facteurs tels que la température, le temps d'immersion et la concentration du peroxyde d'hydrogène ont été pris en considération afin d'évaluer, correctement et selon les conditions réelles d'utilisation, l'influence du peroxyde d'hydrogène.

Des tests de potentiel libre, de polarisation et des analyses microscopiques des surfaces des aciers ont été effectués afin de déterminer les effets du peroxyde sur la couche passive.

Les aciers inoxydables utilisés sont : le 316LSS utilisé comme implant médical, l'acier inoxydable 316L (Wnr 1.4404) utilisé dans les circuits de refroidissement et la charpente métallique et l'acier inoxydable 304 à usage alimentaire.

Les tests de potentiel libre et de polarisation ont montré qu'en présence de peroxyde d'hydrogène, la surface des aciers inoxydables s'anoblit c'est-à-dire que les potentiels de corrosion deviennent plus positifs. En augmentant la concentration du peroxyde d'hydrogène, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives tandis que

la couche passive est de plus en plus instable. De même que indépendamment de la concentration du peroxyde d'hydrogène, pour des temps d'immersion inférieurs à 72h dans le milieu physiologique, le potentiel de corrosion de l'acier 316L se déplace vers des valeurs plus négatives proportionnellement à la durée d'immersion. Pour des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène et des immersions supérieures à 72h, les potentiels de rupture augmentent positivement (extension du domaine passif). L'élévation de la température de 37°C à 42°C augmente la corrosion par pique de l'acier 316L.

En milieu salin, le comportement du potentiel de corrosion de l'acier 304 est lui aussi affecté par la présence de peroxyde d'hydrogène (anoblissement) mais pour les mêmes concentrations utilisées pour l'acier 316L médical, il présente des paliers de passivité atrophiés et une corrosion par piqûres plus sévère.

Dans le but de compléter l'étude, en reconstituant le plus fidèlement les milieux où les aciers 316L et 304 sont utilisés, des tests en milieux salins ont été effectués avec les mêmes concentrations de peroxyde d'hydrogène en comparaison avec de l'acide sulfurique aussi présent comme agent agressif.

Un acier 316L utilisé dans les circuits de refroidissement, de composition différente de celui des implants médicaux, est utilisé pour les tests simulant les milieux externes en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique.

Les tests de potentiel libre et de polarisation ont montré un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives et bien inférieures à celles du peroxyde d'hydrogène pour des concentrations équivalentes.

Les courbes de polarisation, en présence d'acide sulfurique, présentent un comportement agressif en présence de chlorure de Sodium et le résultat est la création d'un film d'oxyde sur la surface qui isole le matériau du milieu. Adhérent à la surface, le film ne se dissout pas dans la solution et constitue une barrière entre la surface et l'électrolyte, après nettoyage de la surface apparaissent des piqûres profondes sur l'étendue de la surface exposée. Contrairement, en présence de peroxyde d'hydrogène, la surface quoique recouverte de piqûres elle reste visible ou est recouverte d'un film d'oxyde facilement détachable. En absence de NaCl, un palier de passivation sans potentiel de rupture apparaît.

L'acier 316L (Wnr 1.4404) à usage externe, présente une surface moins détériorée avec un nombre de piqûres bien inférieur (une moyenne de cinq (05) par cm²) mais de dimensions et de profondeurs importantes.

La répartition des piqûres sur les surfaces des échantillons 304 et 316L (Wnr 1.4404) est très différente de celles des échantillons de l'acier 316L utilisé dans les implants médicaux. Ce qui remet en cause les contraintes résiduelles relevant de l'élaboration des matériaux pour chaque type d'acier.

Simulant les pluies acides (ajout d'acide sulfurique), la présence de peroxyde d'hydrogène, en présence d'ions chlorures, agit sur la couche passive de l'acier inoxydable 304 et des piqûres profondes et de dimensions importantes apparaissent. Le reste de la surface est recouverte d'un grand nombre de piqûres de petites dimensions et peu profondes qui recouvrent presque la totalité de la surface exposée. La surface de l'acier 304 de manière générale présente des morphologies différentes qui regroupent tous les cas observés séparément ; piqûres profondes, zones recouvertes de produits de corrosion adhérant à la surface autour des petites piqûres et zones claires de métal nu.

Les mêmes conditions de test appliquées à l'acier 316L (Wnr 1.4404) n'ont pas empêché la formation d'un domaine passif important et une couche passive plus stable.

Toutes les méthodes utilisées convergent vers les mêmes déductions qui sont ; que le peroxyde d'hydrogène joue un rôle important sur la stabilité de la couche passive des aciers inoxydables quelque soit le milieu dans lequel ils sont utilisés. De même que les temps d'exposition et les concentrations du peroxyde d'hydrogène en présence d'autres composés et dépendamment de leurs concentrations affectent différemment l'existence et l'importance des domaines passifs des aciers inoxydables.

Les micrographies prises après polarisation ont montré un alignement particulier de piqûres à la surface de l'acier 316L que l'on ne retrouve pas sur l'acier 304 ni sur l'acier inoxydable 316L (Wnr 1.4404). Cette concentration de piqûres, peut être le résultat de zones constituées de ferrite donc pré disponible à la corrosion lors de l'élaboration de l'acier ou à des contraintes résiduelles dues à la méthode de fabrication de l'implant. Cet alignement peut mener à la rupture de l'implant lorsqu'il est associé à des efforts mécaniques, ce qui peut expliquer la rupture de certains implants après de courtes périodes d'implantation.

Les deux types d'acier 316L ont montrés un comportement très différent pour les mêmes conditions de test qui remet en cause leurs compositions et leurs méthodes d'élaboration respectives.

Finalement des tests de traction ont été effectués sur des échantillons en acier inoxydable 304 après une immersion prolongée dans une solution saline contenant

différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène. Après trois semaines d'immersion, un dépôt de produit de corrosion s'est formé sur le fond des conteneurs.

Toutes les micrographies de l'état de surface des aciers inoxydables après les tests ont montré, dans des conditions réelles, les effets individuels ou combinés des composés agressifs agissant sur la couche passive.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS

ABSTRAIT

INTRODUCTION GENERALE

Pages

CHAPITRE I

I. LES ACIERS	05
I.1. Introduction	05
I.1.1. Les aciers inoxydables	05
I.1.2. Caractéristiques mécaniques et chimiques	05
I.1.3. Différents types d'aciers inoxydables	06
I.1.4. Les Aciers inoxydables austénitiques	07
I.1.4.1. L'Austénite	07
I.1.5. Rôle des éléments d'alliage	07
I.1.6. Éléments α-gènes γ-gènes	09
I.1.7. La passivité des aciers inoxydables	10
I.1.7.1. Mécanisme de passivation	11
I.1.7. 2. Mécanisme de repassivation de l'acier inoxydable	11
I.1.8. L'amagnétisme	12
I.2. Les acier inoxydable AISI 304 et 316L	13
I.2.1. Introduction	13
I.2.2. Composition chimique des éléments de fixation des aciers inoxydables	14
I.2.3. Nuances des aciers inoxydables	15
I.2.4. Structure de la surface de l'acier inoxydable austénitique	15
I.2.4.1. Corrosion des aciers inoxydables et film passif en milieu aqueux	15
I.2.5. L'acier inoxydable austénitique et ses applications	16
I.2.5.1. Utilisation de l'acier inoxydable dans l'industrie agro-alimentaire	16
I.2.5.2. Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical	17

CHAPITRE II

II. LA CORROSION DES ACIERS	19
II.1. Introduction	19
II.2. Les différents types de corrosion	19
II.3. Les facteurs qui influencent la corrosion	20
II.3.1. Facteurs liés au milieu	20
II.4. Types de corrosion des aciers inoxydables	22
II.4.2. Réduction de l'oxygène dissous	23
II.5. Cinétique électrochimique de corrosion et de passivation	25
II.5.1. Courbes de polarisation des aciers inoxydables	26

	Pages
II.5.2. Allure de la courbe anodique de polarisation dans le cas d'un inox	27
II.5.2.1. Comportement électrochimique en présence de H ₂ O ₂	28
II.5.3. Formation du film passif	29
II.5.3.1. Modèle d'un oxyde cristallisé	29
II.5.3.2. Modèle d'un oxyde hydraté polymérisé	29
II.5.3.3. Cas particulier des aciers inoxydables	29
II.5.4. Rupture de la passivité	30
II.6. La corrosion cavernieuse	31
II.6.1. Introduction	31
II.6.2. Mécanismes d'amorçage de la CC des aciers inoxydables	32
II.6.3. Influence du milieu corrosif	36
II.6.4. Moyens d'étude de la CC	36
II.6.5. Conclusion	37
II.7. Méthodes électrochimiques.	38
II.7.1. Les droites de Tafel	38
II.7.2. Principales méthodes électrochimiques	39
II.7.2.1. Potentiel de corrosion	39
II.7.2.2. Courbes intensité-potentiel	40
II.7.2.4. Courbe de polarisation d'un alliage métallique passivant	41

CHAPITRE III

III. MILIEUX EXPERIMENTAUX	43
III.1. Introduction	43
III.2. Température	43
III.3. Le pH du milieu	44
III.4. Solution de Hank	44
III.5. Solutions Salines	46
III.6. Le peroxyde d'hydrogène	47
III.6.1. Introduction	47
III.6.2. Production peroxyde d'hydrogène	47
III.6.2.1. Production industrielle du peroxyde d'hydrogène	47
III.6.2.2. Densité des solutions de peroxyde d'hydrogène	48
III.6.2.3. Production du peroxyde d'hydrogène dans le corps humain	48
III.6.2.3.1. Production cellulaire du peroxyde d'hydrogène	48
III.6.2.4. Production naturelle du peroxyde d'hydrogène	49
III.6.2.5. Utilisation du peroxyde d'hydrogène	49
III.6.2.6. Décomposition du peroxyde d'hydrogène	55
III.6.2.7. Stérilisation par le peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	56
III.6.2.8. Le peroxyde d'hydrogène en médecine	56
III.7. Acide sulfurique	61

CHAPITRE IV

IV. MATERIELS ET METHODES	68
IV.1. MATERIELS	69
IV.1.1. Acier inoxydable 316L Biomédical	69
IV.1.2. Acier inoxydable 316L (1,4404)	72
IV.1.3. Acier inoxydable 304	73
IV.1.4. Représentation de la surface des échantillons 316L et 304 et 316L (cr)	74
IV.1.5. Equipements	79
IV.1.6. Equipement expérimental	81
IV.2. METHODES	83
IV.2.1. La température	83
IV.2.2. Facteur temps	84
IV.2.3. Etat de surface des échantillons	85
IV.2.4. Electrolytes	85
IV.2.4.1. Le peroxyde d'hydrogène	85
IV.2.4.1.2. Irrigation et stérilisation	86
IV.2.4.1.3. Irrigation	86
IV.2.4.1.4. Stérilisation	86
IV.2.4.1.5. Concentrations de peroxyde d'hydrogène	86
IV.2.4.1.6. Dilution du peroxyde d'hydrogène	87
IV.2.4.2. L'acide sulfurique	87
IV.2.5. Méthodes potentiostatiques	89
IV.2.5.1. Introduction	89
IV.2.5.2. Procédure expérimentale	89
IV.2.5.3. Méthodes électrochimiques	90
IV.2.5.4. Micrographies optiques	90
IV.3. Tests de traction	91

CHAPITRE V

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS	96
V.1. Mesure du potentiel libre de l'acier inoxydable 316L	96
V.2. Potentiel libre de l'acier inoxydable 304	99
V.3. Discussion	104
V.4. RESULTATS POTENTIODYNAMIQUES	106
V.4.1. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 316L	106
V.5. Courbes de polarisation de l'acier 316L dans la solution de Hank pour différentes concentration de H ₂ O ₂ .	109
V.6. Courbes de polarisation de l'acier 316L dans la solution de Hank pour différents temps d'immersion.	111
V.7. Effets de l'addition de petites quantités de peroxyde d'hydrogène	113
V.8. Effets du traitement de la surface de l'acier avec du peroxyde d'hydrogène	114

	Pages
V.9. Effets de la température	116
V.10. Discussion	117
V.11. Courbes de polarisation de l'Acier inoxydable 304	118
V.12. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution saline contenant du peroxyde d'hydrogène.	120
V.13. Interprétation des courbes de polarisation de l'acier 304	124
V.14. Courbes de Polarisation de l'acier 304 dans des solutions salines contenant du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique.	124
V.15. Courbes de polarisation de l'acier 316L (1,4404).	140
V.16. Discussion	142
V.17. Présentation de l'état de surface des échantillons	144
V.18. Discussion	146
V.19. Résultats Optiques	147
V.20. Micrographie optique.	148
V.21. Etat des surfaces et dépôts.	149
V.22. Micrographies de l'acier 316LSS dans la solution de Hank	151
V.23. Observations sur les micrographies	151
V.24. Micrographies de l'acier inoxydable 316L.	153
V.25. Micrographies de l'acier 304.	153
V.26. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans des solutions contenant différentes concentrations de NaCl à température ambiante pour 00h	157
V.27. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl avec différentes concentrations de H ₂ O ₂ à température ambiante pour 00h d'immersion.	160
V.28. Polarisation de l'acier 304, 9g/l NaCl + 0.149 mmole (25µl) H ₂ SO ₄ .	161
V.29. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution à 25 µl	161
V.30. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution avec 12,5 µl H ₂ SO ₄ à une concentration de 35g/l NaCl à température ambiante pour 00h d'immersion.	163
V.31. Micrographie de l'acier inoxydable 316L (1,4404) après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl et 12,5 µl H ₂ O ₂ à température ambiante pour 00h d'immersion.	165
V.32. Micrographie de l'acier inoxydable 316L (1,4404) après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl et 12,5 µl H ₂ SO ₄ à température ambiante pour 00h d'immersion.	165
V.33. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl avec une combinaison à volume égale d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à température ambiante pour 00h d'immersion.	166
V.34. Micrographie de l'acier inoxydable 316L (1,4404) après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl avec de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène à température ambiante pour 00h d'immersion.	172
V.35. Morphologie des piqûres des différents aciers inoxydables après polarisation	173
V.36. Discussion	175
V.37. TESTS DE TRACTION	177
V.37.1. Introduction	177
V.37.2. Conditionnement des éprouvettes avant les tests.	177

	Pages
V.37.3. Essais de traction	178
V.28.3.1. Diagramme de traction	179
V.28.4. Discussion	180
DICUSSION GENERALE	181
CONCLUSION GENERALE	187
PERSPECTIVES	191
BIBLIOGRAPHIE	192

INTRODUCTION GENERALE

Les aciers inoxydables sont largement utilisés dans les domaines où une protection contre la corrosion est importante. Utilisé en orthopédie, en instrumentation, dans les installations agroalimentaires et dans la construction métallique. Ils subissent et résistent aux attaques des milieux agressifs en se protégeant d'un film passif qui leur donne la qualité d'inoxidable.

Ce film passif composé d'oxydes se régénère spontanément en cas de dégradation ce qui justifie leurs utilisations dans des environnements agressifs.

Nous retrouvons deux types d'aciers inoxydables, notamment l'acier inoxydable 316L et l'acier inoxydable 304, leurs propriétés mécaniques et leur coût justifient qu'ils sont largement utilisés.

Selon l'environnement, l'acier inoxydable peut subir des dégradations par cause de rupture ou de l'instabilité du film passif par des composés chimiques (acides forts) en présence ou non d'effets mécaniques (abrasion mécanique).

Les conditions, dans lesquelles les aciers 316L et 304 sont utilisés, dictent la tenue à prendre dans l'élaboration des matériaux et le mode de fabrication des éléments en acier inoxydable.

Plusieurs études montrent la nécessité d'améliorer le comportement des aciers inoxydables dans les milieux d'utilisations respectifs, en ayant recours à des procédés différents d'élaboration du matériau, en intervenant sur les éléments d'addition, en améliorant ou en dopant la surface des aciers inoxydables [1][2] ou par revêtements [3]. S'en suit le respect des règles élémentaires dans la conception, la fixation et l'assemblage susceptibles de créer des foyers de corrosion de types divers.

La connaissance du milieu, sa caractérisation et la mise à nu de réactions, des mécanismes ou des phénomènes pouvant se manifester après l'introduction des éléments en aciers inoxydables peut conduire à des interventions ou à des solutions en amont sécurisant leur utilisation.

Des études ont montré plusieurs cas, de détérioration des implants en acier inoxydable [4], en remettant en cause soit le matériau, son revêtement, les fixations ou les contraintes mécaniques résultantes des fixations et des problèmes de corrosion dans le milieu physiologique. Des effets indésirables mettant en cause la toxicité des produits libérés dans l'organisme [5], [6] et [7].

Un nombre restreint d'études ont tenu compte des effets du peroxyde d'hydrogène et étudié ses effets sur les revêtements des implants [8].

Aucune étude connue à ce jour n'a été consacrée aux effets du peroxyde d'hydrogène sur la couche passive des implants médicaux, en milieu biologique, pouvant mener à la déstabilisations voire la destruction momentanée, complète ou partielle de cette couche protectrice ouvrant une brèche à l'initiation d'une corrosion par piqûre.

Les aciers inoxydables sont généralement utilisés dans des environnements contenant du Chlore, à savoir le corps humain avec une teneur minimale de 0,9 % de NaCl et des milieux aqueux contenant jusqu'à 3,5 % de NaCl.

Dans les environnements artificiels, l'utilisation de produits de désinfection, de nettoyage ou simplement dans des procédés industriels, le chlore est omniprésent.

D'autres produits faiblement ou fortement agressifs sont aussi présents et peuvent aggraver les conditions dans lesquelles les aciers inoxydables évoluent.

Les recherches bibliographiques entreprises font mention de la présence du peroxyde d'hydrogène dans tous les milieux cités. Malgré sa qualification d'oxydant fort, peu d'études ont été faites afin de cerner l'étendu de ses actions sur les aciers inoxydables et particulièrement sur leur couche passive.

L'exclusivité de ce travail est de déterminer les effets du peroxyde d'hydrogène sur la corrosion des aciers inoxydables utilisés dans leurs environnements respectifs et de déterminer s'il peut constituer un facteur aggravant.

Des quantités difficilement déterminables et variables de peroxyde d'hydrogène sont sécrétées, dans le corps humain par le système immunitaire [9], dans les biofilms en milieu marin [10]. Nous retrouvons aussi du peroxyde d'hydrogène sous différentes formes dans les systèmes de refroidissements, dans les stérilisateurs, l'agroalimentaire, les produits de désinfection, de nettoyage et dans différents industries pour le blanchissement.

L'acier inoxydable 316L est largement utilisé comme implant biomédical en orthopédie, dans le système cardiovasculaire et en odontologie en raison de sa biocompatible, sa biosécurité, sa bio fonctionnalité dans le corps humain. Il est utilisé à ce jour avec succès comme implant médical.

Le corps humain est un milieu très agressif réagissant autour de l'implant ce qui peut mener à sa corrosion. L'effet résultant est le largage de matière, dans les tissus avoisinants, résultat d'une corrosion par piqûre, causant des réactions inflammatoires auxquelles le corps réagit par une sécrétion importante de peroxyde d'hydrogène.

Plusieurs cas de rupture d'implants pourraient remettre en cause une combinaison de facteurs mécaniques et chimiques [11].

L'acier inoxydable 304 de composition différente est aussi utilisé dans des milieux contenant du chlore et du peroxyde d'hydrogène.

En reconstituant minutieusement les conditions biologiques (le milieu physiologique, le pH, la température, le temps et les concentrations), un implant du type 316LSS AESCULAP a été utilisé pour les tests en présence de peroxyde d'hydrogène.

Nous avons utilisé une tige en acier inoxydable 304 utilisée dans l'industrie agroalimentaire et des coupons d'acier inoxydables 316L Wnr : 1,4404 pour des tests similaires.

Dans le but de mieux comprendre le comportement de la couche passive en présence d'oxydants, nous avons utilisé à titre comparatif de l'acide sulfurique que l'on retrouve en quantité non négligeable dans la nature, dans les solvants et les produits de nettoyage.

Les effets de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène sur la couche passive des aciers conduisent à des déplacements du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable opposés.

La présence de ces deux oxydants dans la nature n'exclut pas une action combinée [12], ce qui a mené à une investigation sur les effets de la combinaison de ces deux produits sur la couche passive de l'acier inoxydable.

Nous avons reconstitué les conditions de nettoyage, de stérilisation et de sécrétion afin d'obtenir des résultats proches de la réalité.

Nous avons utilisé, la méthode du potentiel libre, les courbes de polarisation et la micrographie pour déterminer les effets de l' H_2O_2 sur les aciers inoxydables.

Les tests du potentiel libre et de polarisation ont permis d'identifier les potentiels de corrosion et leurs déplacements en fonction des conditions d'utilisation des aciers inoxydables.

Les densités des courants de corrosion, extrapolées des droites de Tafel nous ont permis de comparer les effets des produits oxydants pour chaque cas étudié.

La stabilité et l'étendue de la couche passive des aciers dans les conditions de test sont analysées à partir des courbes intensité/potentiel.

L'analyse par micrographie, nous a permis de déterminer les effets néfastes du peroxyde d'hydrogène sur la surface des aciers inoxydables. La rupture ou la destruction partielle de la couche passive des aciers 304 et 316L résultant d'une action mécanique ou

chimique conduisent à la formation de piqûres à la surface de l'acier de formes et dimensions différentes.

Ce manuscrit se compose de cinq chapitres, le premier chapitre est une synthèse bibliographique sur les aciers inoxydables faisant ressortir les caractéristiques qui les avantagent dans les milieux respectifs d'utilisation.

Le deuxième chapitre est une introduction aux concepts de corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux, et leurs caractérisations électrochimiques.

Le troisième chapitre décrit les milieux dans lesquels les aciers inoxydables évoluent, le peroxyde d'hydrogène, ses interactions en milieu biologique et avec l'environnement. En plus d'une introduction sur l'acide sulfurique et son utilisation.

Dans la quatrième partie, sont présentés les matériaux, les conditions et les techniques expérimentales mises en œuvre dans cette étude.

Dans le dernier chapitre, sont présentés les résultats et les discussions appropriées.

Une discussion générale synthétisera toutes les interprétations des résultats obtenus par les méthodes d'investigations utilisées.

Une conclusion générale rassemblera les points-clés de ce travail et on proposera quelques perspectives de développement.

I. LES ACIERS**I.1. Introduction**

L'acier est un alliage métallique utilisé dans les domaines de la construction métallique et de la construction mécanique.

L'acier est constitué d'au moins deux éléments, le fer, très majoritaire, et le carbone, dans des proportions comprises entre 0,02 % et 2 % en masse.

Un acier inoxydable est, d'après la définition de la norme NF EN 10020, un acier contenant au minimum 10,5 % de chrome et au maximum 1,2 % de carbone.

C'est la teneur en carbone qui donne à l'alliage les propriétés du métal qu'on appelle « acier ».

I.1.1. Les aciers inoxydables [13]

Les aciers inoxydables, couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité.

D'autres éléments sont ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, le molybdène ou le titane améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires)

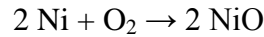
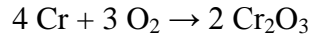
I.1.2. Caractéristiques mécaniques et chimiques

Par rapport à leurs possibles substituts, les aciers inoxydables restent difficilement remplaçables au regard de leurs caractéristiques mécaniques élevées : résistance aux efforts, dureté et résistance aux chocs. Aucun des autres matériaux énumérés plus haut ne cumule toutes ces propriétés.

L'élément d'alliage auquel les aciers inoxydables doivent leur résistance à la corrosion est le chrome. Contrairement à ce que l'on croit généralement, ce métal est très réactif du point de vue chimique et il est en particulier très oxydable, mais son oxyde

forme une véritable peau à la fois transparente et protectrice. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation d'un composé oxydé capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

Le chrome et le nickel s'oxydent ainsi :



Les propriétés de résistance de ces alliages ont été découvertes en 1913 lorsque l'on s'aperçut que des échantillons polis en vue d'examen de laboratoire ne subissaient pas d'oxydation. En fait :

- les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif.

- L'action des solutions aqueuses est telle que la corrosion électrochimique prend le pas sur la corrosion chimique directe ; la bonne tenue du matériau dépend des potentiels électrochimiques en surface et de leur répartition.

- Les aciers inoxydables se comportent de manière active lorsqu'ils viennent d'être usinés, décapés ou polis et de manière passive lorsque les attaques extérieures ont permis de former le film qui les protège.

- Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée.

I.1.3. Différents types d'aciers inoxydables

Les aciers au chrome sont ferritiques et magnétiques à l'état adouci. Certains se comportent comme des aciers spéciaux auto-tremnants, d'autres ne se trempent que partiellement ou pas du tout. Les aciers au nickel-chrome sont en général austénitiques et le traitement d'hypertrempe, loin de les durcir, a au contraire la propriété de les adoucir. Il existe de nombreuses nuances appropriées aux usages les plus divers.

On distingue les aciers martensitiques, ferritiques, austénitiques et auténitoferritiques aussi appelés aciers duplex.

- Les aciers martensitiques sont utilisés lorsque l'on recherche des caractéristiques de résistance mécanique élevées. Les plus courants titrent 13 % de chrome avec au moins 0,08 % de carbone. D'autres nuances sont plus chargées en éléments d'addition, avec éventuellement un faible pourcentage de nickel.

- Les aciers ferritiques ne prennent pas la trempe. On trouve dans cette catégorie des aciers réfractaires à haute teneur en chrome (jusqu'à 30 %), particulièrement intéressants en présence de soufre.
- Les aciers austénitiques sont de loin les plus nombreux, en raison de leur résistance chimique très élevée, de leur ductilité comparable à celle du cuivre ou du laiton et aussi de leurs bonnes caractéristiques mécaniques. Les teneurs en éléments d'addition tournent autour de 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et la stabilité améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium.
- Les aciers austénito-ferritiques ont été développés en Suède dans les années 1930 pour améliorer la tenue à la corrosion des équipements utilisés dans les procédés de fabrication du papier sulfurisé. Ces nuances d'aciers ont été initialement créées pour lutter contre des problèmes de corrosion causés par la présence de chlore dans les eaux de refroidissement ainsi que d'autres constituants chimiques agressifs présents et véhiculés dans les fluides inhérents aux procédés de fabrication de ce papier.

I.1.4. Les Aciers inoxydables austénitiques [14]

I.1.4.1. L'Austénite

C'est une solution solide de carbone dans le fer γ elle peut dissoudre jusqu'à 1.7% de C. C'est le constituant intermédiaire de durcissement par trempe, après chauffage (austénitisation) et avant refroidissement (trempe). Elle est assez douce et assez facile à usiner. Elle possède un coefficient de dilatation élevé et une bonne résistance à l'usure.

Les aciers inoxydables austénitiques ont entre 0,03 et 0,05% de carbone, les éléments d'alliage principaux sont le chrome (17-24 %), le nickel (8-25%) et le molybdène (2-4%), le titane et le niobium pour la formation de carbures, non traitables thermiquement. Caractéristiques: ductilité élevée, résistance élevée à la corrosion, résistants aux acides oxydants, l'alcali, très bonnes propriétés de formage à froid, facilement fabriqués/usinés.

Applications: vis, boulons et implants, ustensiles de cuisine, applications à basse température, dans l'industrie chimique, pharmaceutique et agroalimentaire.

I.1.5. Rôle des éléments d'alliage [15]

I.1.5.1. Chrome (Cr) [16]

Une teneur minimale d'environ 10,5 % est nécessaire pour former un film passif de chrome qui soit stable, suffisant pour protéger l'acier contre une corrosion atmosphérique modérée. La résistance à la corrosion augmente avec la teneur en chrome. Le chrome est

alpha gène : il favorise la forme ferritique, c'est-à-dire la structure cubique centrée du fer. Des teneurs en chrome élevées nécessitent des quantités accrues de nickel pour former une structure austénitique ou austéno-ferritique (duplex). Elles favorisent également la formation de phases intermétalliques.

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent habituellement au moins 16 % de Cr et les nuances duplex au moins 20 %. Le chrome augmente également la résistance à l'oxydation aux températures élevées. Cet effet du chrome est important en raison de son incidence sur la formation et la suppression de la calamine et des colorations thermiques résultant du traitement thermique ou du soudage. Les aciers inoxydables duplex sont plus difficilement attaquables à l'acide et la suppression de la coloration thermique est plus difficile que dans le cas des aciers austénitiques.

I.1.5.2. Molybdène (Mo)

Le molybdène renforce l'action du chrome en conférant à l'acier inoxydable une résistance à la corrosion par piqûres. Pour une teneur en chrome d'au moins 18 %, les additions de molybdène sont environ trois fois plus efficaces que les additions de chrome lorsqu'il s'agit de protéger l'acier de la corrosion par piqûres et de la corrosion caverneuse en milieu chlorure.

Le molybdène est alphasène. Il augmente la tendance des aciers inoxydables à former des phases intermétalliques nocives. C'est pourquoi on limite habituellement sa teneur à environ 7,5 % dans les aciers austénitiques et à 4 % dans les aciers duplex.

I.1.5.3. Azote (N)

L'azote augmente la résistance à la corrosion par piqûres et à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables austénitiques et duplex. Il augmente également notablement leur résistance mécanique. De fait, il constitue l'élément le plus efficace pour durcir la solution solide et ce, à faible coût. La ténacité améliorée des aciers duplex à l'azote est due à leur teneur accrue en austénite et à la réduction des phases intermétalliques.

L'azote n'empêche pas la précipitation de ces phases mais en retarde suffisamment la formation pour permettre le travail des nuances duplex. Il est ajouté aux aciers inoxydables austénitiques et duplex fortement résistants à la corrosion, avec des teneurs élevées en chrome et en molybdène, afin de compenser leur propension à former une phase sigma.

L'azote est un gammagène puissant (il favorise la forme austénitique) et peut remplacer une partie du nickel dans les aciers inoxydables austénitiques. Il réduit l'énergie

de défaut d'empilement et augmente le taux d'écroûissage de l'austénite. Il augmente également la résistance de l'austénite par durcissement de la solution solide. Il est usuel d'ajouter de l'azote aux aciers duplex et d'ajuster la quantité de nickel afin de réaliser l'équilibre des phases souhaité. Les éléments alphas, le chrome et le molybdène, sont équilibrés par les éléments gamma, le nickel et l'azote, avec formation de la structure duplex.

I.1.5.4. Nickel (Ni)

Le nickel est un élément stabilisateur de l'austénite ; il favorise le passage de la structure cubique centrée (ferritique) de l'acier inoxydable à la structure cubique faces centrées (austénitique). Les aciers inoxydables ferritiques contiennent peu ou pas de nickel, les aciers duplex ont une teneur faible ou moyenne de 1,5 % à 7 %, et les aciers austénitiques de la série AISI 300 en contiennent au moins 6 %. L'addition de nickel retarde la formation des phases intermétalliques néfastes dans les aciers austénitiques mais est beaucoup moins efficace que l'azote dans sa capacité à retarder leur formation dans les aciers duplex.

La structure cubique faces centrées explique l'excellente ténacité des aciers austénitiques. Sa présence dans près de la moitié de la microstructure des nuances duplex augmente considérablement la ténacité de ces derniers par rapport aux aciers ferritiques.

L'ajout de nickel fait passer de la structure cubique centrée (peu ou pas de nickel) à la structure cubique faces centrées (au moins 6 % de nickel – série AISI 300). Les aciers inoxydables duplex, avec leur teneur en nickel intermédiaire, ont une microstructure dans laquelle certains grains sont ferritiques et certains sont austénitiques, théoriquement à peu près en quantités égales.

Structure ferritique (cubique centrée) -> Ajout de nickel -> Structure austénitique (cubique faces centrées).

L'augmentation de la teneur en nickel modifie la microstructure d'un acier inoxydable de ferritique à duplex puis austénitique.

I.1.6. Éléments α -gènes γ -gènes

D'autres éléments ont un rôle alpha-gène ou gamma-gène. Un rôle particulier est tenu par le carbone et l'azote.

Le carbone a un rôle gamma-gène et rentre donc en compétition avec le chrome. En fait plus que le carbone seul, c'est le couple carbone-azote dont il faut tenir compte. Ces

deux éléments étant des éléments d'alliage d'insertion contrairement aux autres éléments qui sont des éléments de substitution.

Les éléments alphagènes sont le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale.

Les éléments gammagènes sont le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse. Le manganèse peut avoir un rôle plus complexe.

I.1.7. La passivité des aciers inoxydables

Deux définitions de la passivation sont reportées [17].

a) Un métal est passif si quant on augmente son potentiel vers des valeurs plus positives, la vitesse de dissolution décroît (faible vitesse de corrosion, potentiel noble)

b) Un métal est passif s'il résiste à la corrosion dans un environnement où existe une grande tendance thermodynamique de réaction (faible vitesse de corrosion, potentiel actif).

Les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive. La passivité des aciers inoxydables est liée à la présence d'un film protecteur à l'interface entre l'alliage et le milieu. Les propriétés de ce film sont dues à la présence de Chrome dans le métal. Ce film, assez peu stable, est très sensible localement à l'action de l'environnement, à la microstructure de l'acier et aux déformations plastiques.

La couche passive d'un acier inoxydable ne peut seulement qu'entraver sa dissolution anodique. Elle ne peut s'opposer à la réduction cathodique d'un agent d'oxydation à la limite de phase acier électrolyte. Par conséquent la surface passivée d'un acier inoxydable peut assumer facilement la fonction de cathode dans un élément de corrosion par exemple lors d'une corrosion locale ou en cas de corrosion par contact [18].

L'allure d'une courbe courant-potentiel d'un acier inoxydable dépend de différents facteurs concernant le matériau et le milieu:

- l'accroissement de la teneur en chrome diminue la densité de courant de passivation et favorise ainsi la passivation de l'acier.

- les halogènes du Cl^- et F^- augmentent aussi la densité du courant de passivation, particulièrement les fluorures.

- une augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution de la densité de courant de passivation.

I.1.7.1. Mécanisme de passivation [19]

Les atomes de chrome dans l'acier réagissent avec le dioxygène de l'air et forment une couche protectrice d'oxyde de chrome

La passivation ou passivité représente un état des métaux ou des alliages dans lequel leur vitesse de corrosion est notablement ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel, par rapport à ce qu'elle serait en l'absence de ce film.

Dans la plupart des cas (aluminium, acier, acier inoxydables, titane etc.), ce film passif apparaît spontanément par oxydation, parce que l'oxyde formé sur la surface est insoluble et constitue un obstacle qui ralentit les processus ultérieurs. Dans un milieu aqueux, la formation de ce film est liée à un domaine de potentiel électrochimique ainsi qu'à un domaine de pH dans lesquels l'oxyde est stable. De ce fait, on s'attache à ce que le film passif se forme à l'air avant la mise en service de la pièce :

- en fin de fabrication, la pièce est décapée afin que rien ne gêne le passage de l'air jusqu'à la surface de la pièce, pour que le film d'oxyde se forme naturellement :

- élimination des huiles et graisses.

- élimination des particules d'acier au carbone (non-inox) pouvant provenir des opérations de fabrication ou de manutention.

- élimination d'une couche d'oxyde épaisse ayant pu se former lors des traitements thermiques et des opérations de soudure (couche colorée, calamine, laitier).

- Utilisation d'un procédé aidant à former la couche passive : traitement à l'acide nitrique pour un acier inoxydable, anodisation pour un alliage d'aluminium.

Immunité : on parle d'immunité lorsque le métal est stable en présence du milieu corrodant.

Le comportement passif d'un métal est remarqué par une baisse soudaine de la densité de courant dans le domaine du potentiel anodique à la place d'une augmentation exponentiel du courant accompagnée d'une forte dissolution du métal. La densité de courant de quelque $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ est mesurée dans les tests de polarisations potentiodynamiques [20].

I.1.7. 2. Mécanisme de repassivation de l'acier inoxydable

La formation spontanée à la surface d'un film complexe d'oxydes et d'hydroxydes de chrome, appelé couche passive, protège le substrat métallique de la corrosion généralisée et des attaques localisées. Cette couche extrêmement mince, d'une épaisseur de l'ordre de 1,0 à 2,0 nm, rend négligeable la vitesse de corrosion.

En réagissant avec l'oxygène de l'air ambiant, il faut au chrome contenu dans l'acier inoxydable pour former une couche passive d'oxyde de chrome, sur la surface de la pièce de 24 à 48 heures pour obtenir une couche passive uniforme et stable.

La couche d'oxyde de chrome peut être endommagée par :

- les traitements thermiques comme le soudage.
- l'abrasion mécanique.
- la corrosion galvanique.
- les acides forts.

Dans certaines conditions, des éléments tels que les chlorures peuvent conduire à une rupture de film passif en fonction de leur concentration, de la température et bien sûr selon la nuance d'inox utilisée.

L'acier inoxydable ne peut être considéré résistant à la corrosion dans toutes les conditions d'utilisation. Selon le type d'acier, ils existent des conditions où il y aura rupture du film passif avec empêchement de se reformer. La surface deviendra active menant à sa corrosion. Sur la surface d'un acier inoxydable des conditions actives peuvent apparaître sur des zones confinées dépourvues d'oxygène. Menant à une forme de corrosion par piqûres ou par crevasses. IL est important de bien connaître les conditions et les agressions auxquelles les aciers inoxydables vont être soumis afin de choisir la nuance la mieux adaptée.

I.1.8. L'amagnétisme

I.1.8.1. Introduction

Seuls les austénitiques ne sont pas attirés par un aimant. Les inox austénitiques présentent à température ambiante une structure austénitique qui leur permet d'être paramagnétiques Ces inox ne prennent pas l'aimant. Cependant, certains inox austénitiques peuvent devenir légèrement ferromagnétiques après une déformation importante (exemple : mise en forme d'un tube). En effet, la déformation peut provoquer une modification partielle de la structure austénitique en une structure martensitique (martensite de déformation) et devenir ainsi un peu magnétique.

I.2. LES ACIER INOXYDABLE AISI 304 et 316L

I.2.1. Introduction

La série 300 des aciers inoxydables austénitiques est largement utilisée et représente environ 50% de toute la production d'acier inoxydable. L'Acier inoxydable de type 304 (18Cr, 8Ni) est l'acier inoxydable austénitique de base et le grade 316 est le deuxième plus populaire de qualité dans la famille d'acier inoxydable [21].

L'intérêt des aciers inoxydables réside dans leurs nombreuses caractéristiques de résistance mécanique (dureté, résilience, résistance à la déformation). Un avantage majeur de ces matériaux est leur résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud, due à la présence en surface d'une couche protectrice, appelée film passif, constituée majoritairement d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome. Leur coût d'élaboration reste relativement modère, du fait de l'abondance naturelle du minerai de fer. Enfin, les aciers sont pratiquement entièrement recyclables.

Toutes ces caractéristiques font de l'acier inoxydable un matériau de prédilection pour de multiples applications, aussi bien pour l'usage courant que pour les technologies de pointe, équipements ménagers, coutellerie, horlogerie, industries automobiles, papetières, chimiques, pharmaceutiques, pétrolières, agro-alimentaires, équipements maritimes, nucléaires, aéronautiques, etc. En 2008, le marché de l'acier inoxydable représentait au total 28 millions de tonnes, tous produits confondus (source : Euro Inox). Depuis 1985, la consommation mondiale augmente en moyenne de 5,5% par an.

Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables, l'acier austénitique AISI 316L est le constituant le plus fréquent des équipements de l'industrie agro-alimentaire (cuves, tanks, fermenteurs, canalisations). Il est également utilisé dans le domaine biomédical pour la fabrication d'outils chirurgicaux (aiguilles, scalpels, etc.) et d'implants temporaires, notamment en chirurgies orthopédique et cardiaque.

Dans cette partie, nous nous intéresserons à ce type d'acier austénitique et à son utilisation dans les deux secteurs évoqués.

I.2.2. Composition chimique des éléments de fixation des aciers inoxydables [22].

Désignés de A1 à A5 les nuances pour les applications qui présentent un risque de corrosion inter granulaire, les aciers inoxydables stabilisés A3 et A5 ou les aciers inoxydables A2 et A4 avec une teneur en carbone n'excédant pas 0.03% sont utilisés.

Tableaux I.1. Références des aciers inoxydables

Nuance Austénite	Composition chimique % (m/m)									Notes
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	
A1	0,12	1	6,5	0,2	0,15 à 0,35	16 à 19	0,7	5 à 10	1,7 à 2,25	(2) (3) (4)
A2	0,1	1	2	0,05	0,03	15 à 20	(5)	8 à 19	4	(7) (8)
A3	0,08	1	2	0,045	0,03	17 à 19	(5)	9 à 12	1	(9)
A4	0,08	1	2	0,045	0,03	16 à 18,5	2à3	10 à 15	1	(8) (10)
A5	0,08	1	2	0,045	0,03	16 à 18,5	2à3	10,5 à 14	1	(9) (10)

Tableau I.1. Nuances des aciers inoxydables austénitiques.

En général, l'ajout des quantités des éléments obéit à certaines règles dont on doit tenir compte.

- 1) Sauf indication contraire, les valeurs sont maximales.
- 2) Le soufre peut être remplacé par le sélénium.
- 3) Si Ni < 8%, le Mn minimum doit être 5%.
- 4) Pas de limite pour Cu pourvu que le Ni soit > 8%.
- 5) Le fabricant peut choisir d'inclure du molybdène. Toutefois, si certaines applications exigent une limitation de la teneur en molybdène, cette exigence doit être stipulée par le client à la commande.
- 6) Le fabricant peut choisir d'inclure du molybdène.
- 7) Si Cr < 17%, le Ni minimum doit être 12%
- 8) Pour les aciers inoxydables austénitiques au C maximum de 0,03%, la teneur en azote est limitée à 22%
- 9) Doit contenir du titane $\geq 5 \times C$ jusqu'à 0,8% maximum pour stabilisation et doit être marqué selon ce tableau ou doit contenir du niobium (colombium) et/ou du tantale $\geq 10 \times C$ jusqu'à 1% maximum pour stabilisation et être marqué selon ce tableau.
- 10) Le fabricant peut choisir d'augmenter la teneur en carbone lorsque l'obtention des caractéristiques mécaniques pour les diamètres supérieurs l'exige, mais ne doit pas dépasser 0,12% pour les aciers austénitiques.
- 11) Peut contenir du Ti $\geq 5 \times C$ jusqu'à 0,8% maximum.
- 12) Peut contenir du niobium (colombium) et/ou du tantale $\geq 10 \times C$ jusqu'à 1% maximum

I.2.3. Nuances des aciers inoxydables

Tableau I.2. Principales nuances utilisées pour la fabrication des éléments de fixation en aciers inoxydables austénitiques

Nuances	Française	Allemande	N°	USA AISI
A2	Z7CN18.09	X5CrNi18-10	1,4301	304
	Z2CNU18.10	X2CrNi19-11	1,4306	304L
	Z4CN18.12	X2CrNi18-09	1,4304	304L
A4	Z2CND17.12	X2CrNiMo17-12-2	1,4404	316L
	Z6CND17.11	X5CrNiMo17-12-2	1,4401	316
	Z4CNUD17.11	X6CrNiMoTi17-	1,4571	316Ti
	Z7CND17.12.02	12-2	1,4435	316L
	Z6CNDT17.12	X2CrNiMo18-14-3	1,4436	316
		X3CrNiMo17-13-3		

Tableau 1.2. Désignation des aciers inoxydables A2 et A4

I.2.4. Structure de la surface de l'acier inoxydable austénitique

Les aciers inoxydables de la série 300, sont additionnés d'au moins 12% de chrome, pourcentage qui leur confère la résistance à la corrosion. Ils doivent contenir moins de 1,2% de carbone, pour éviter la formation de carbures, source de corrosion.

La présence de nickel dans ce type d'acier améliore les propriétés mécaniques du matériau, notamment sa ductilité (aptitude à la déformation), ainsi que la résistance à la corrosion, en participant à la formation de la couche passive par oxydation ($2 \text{Ni} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NiO}$). D'autres éléments (molybdène, manganèse, silicium, titane, niobium, tungstène, vanadium) sont ajoutés dans le but d'améliorer les propriétés de l'acier austénitique, notamment leur résistance à la corrosion et leur stabilité à température élevée. Parmi les nombreuses nuances d'aciers inoxydables austénitiques, on trouve l'acier AISI 316L (AISI pour American Iron and Steel Institute et L pour low-carbon (bas % de carbone)).

I.2.4.1. Corrosion des aciers inoxydables et film passif en milieu aqueux

En milieu aqueux ou humide, les métaux et les alliages métalliques ne sont pas stables chimiquement et subissent des phénomènes de corrosion, liés dans la majorité des cas à un processus électrochimique (réactions d'oxydoréduction).

Si cette couche de corrosion est soluble dans le milieu aqueux environnant, le processus se propage progressivement jusqu'au cœur du matériau par un mécanisme de formation/dissolution de la couche d'oxydes. Au contraire, si la couche de corrosion est peu soluble et reste en surface sous forme solide, elle ralentit, voire inhibe, le phénomène de corrosion.

C'est sur ce principe que repose le caractère inoxydable des aciers austénitiques. En effet, le chrome présent en surface de l'alliage réagit avec le dioxygène de l'atmosphère. Les oxydes et hydroxydes de chrome ainsi formés (Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$) constitue une couche dense et non poreuse, qui gêne la diffusion de l'oxygène et le transfert d'électrons nécessaires à l'oxydation [23]. Cette couche passive mesure 1 à 3 nanomètres d'épaisseur [24]. Lorsqu'elle est endommagée, par exemple par abrasion, elle se renouvelle seule et spontanément en présence d'oxygène ou d'humidité.

Le film passif de l'acier austénitique est un mélange d'oxydes et d'hydroxydes de chrome et de fer, enrichi en chrome par rapport au cœur du matériau [25]. Cet enrichissement en chrome est dû au fait que cet élément est le plus fortement oxydable [26]. De plus, les oxydes de chrome sont moins solubles que les oxydes et hydroxydes de fer.

La mobilité du chrome est plus faible, comparée à celle du fer. Le film passif contient très peu d'oxydes de nickel, en revanche, l'oxydation sélective du fer et du chrome provoque un enrichissement en nickel juste en dessous de l'interface métal/couche passive [27].

Grace à des analyses réalisées par Spectroscopie de Photoélectrons émis par rayons X (XPS), plusieurs auteurs ont démontré que la couche passive de l'acier inoxydable AISI 316L présente une structure en bicouches : une couche interne constituée principalement d'oxydes de chrome anhydres et une couche externe comprenant des oxydes et hydroxydes de fer, et subissant une importante dissolution [28].

Différents travaux ont démontré l'influence du pH sur la composition chimique du film passif : en milieu acide, la couche externe est constituée de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ [29], alors qu'en milieu basique, elle est composée d'oxydes et d'hydroxydes de fer car leur dissolution est moins importante dans ce cas.

La nature métallique de l'acier inoxydable, et plus particulièrement la composition de son film passif, participent de manière importante à l'adhésion des microorganismes. En effet, la présence d'oxydes et d'hydroxydes de fer et de chrome au sein du film passif est à l'origine de la charge de surface de l'acier inoxydable, à un pH donné [30].

I.2.5. L'acier inoxydable austénitique et ses applications

I.2.5.1. Utilisation de l'acier inoxydable dans l'industrie agro-alimentaire

Grace à leurs propriétés, les aciers inoxydables austénitiques constituent le principal matériau des équipements agro-alimentaires, plus particulièrement les nuances 304 et 316.

Du fait de leur résistance à la corrosion, aux détergents et aux produits désinfectants, ils peuvent subir l'entretien, les séquences de nettoyage en place répétées et les procédures de stérilisation en voie humide et en voie sèche [31].

Leur utilisation est tout à fait compatible avec les conditions de pression, de température et de pH imposées lors de la fabrication des produits alimentaires. Leur grande résistance mécanique, associée à une longévité avérée et un coût relativement réduit en font un matériau idéal pour la réalisation de cuves, de conduites, de pompes, d'échangeurs thermiques, de tanks de stockage, d'outils de découpe, etc. Or, malgré les procédures drastiques de nettoyage et de désinfection, ces équipements peuvent être contaminés par une flore bactérienne et fongique très diversifiée.

I.2.5.2. Utilisation de l'acier inoxydable dans le domaine biomédical

Les instruments chirurgicaux et médicaux (scalpels, aiguilles), ainsi que de nombreux dispositifs implantables comme les valves cardiaques, les pacemakers, les stents (endoprothèses vasculaires et urétrales), les dispositifs de fixation osseux (plaques, vis, broches), les prothèses (articulaires, orthopédiques) ou le matériel d'orthodontie (implants dentaires, appareils de contention) sont constitués d'acier inoxydable austénitique 316L [32]. Son utilisation pour ce type d'application est spécifiée par les normes NF EN ISO 7153-1, 5832-1 et 5832-9.

Dans le cas des outils médicaux et chirurgicaux, ce matériau présente de nombreuses propriétés intéressantes : résistance à la corrosion, facilité de nettoyage et de stérilisation, usinabilité (pièces de petite taille et de forme complexe), longévité et coût raisonnable (recyclage possible).

De plus, il est possible de polir le matériau jusqu'à obtenir une finition de surface miroir, appréciée des médecins et des patients donnant un aspect propre. Un procédé de polissage mécanique suivi d'un électro-polissage permet d'atteindre une rugosité de l'ordre du nanomètre, ce qui facilite le nettoyage et minimise les risques de corrosion.

L'acier inoxydable est considéré comme un matériau biocompatible, en raison de sa résistance à la corrosion (pas de relargage de nickel en l'absence de corrosion). Cet alliage est donc fréquemment utilisé pour fabriquer des dispositifs implantables. Toutefois, les caractéristiques des différents fluides corporels (sang, lymphe, salive), comme par exemple la concentration en chlorure, peuvent initier un phénomène de corrosion localisée (relargage de Cr_3^+ et Cr_6^+), nécessitant un suivi rigoureux et régulier des implants et un retrait au bout de 6 à 12 mois.

L'utilisation d'acier inoxydable austénitique est donc restreinte à la fabrication d'implants non permanents ou de matériel à usage unique (aiguilles, scalpels).

L'acier inoxydable 316L présente néanmoins une excellente tenue mécanique (résistance à l'usure due aux frottements, ductilité et élasticité). De plus, sa résistance aux forces de traction et de rotation et son usinabilité en font un matériau de choix pour la conception d'implants orthopédiques (vis, broches), pour la chirurgie osseuse et pour la fabrication d'outillages chirurgicaux (fraises, mèches).

Pour prévenir le phénomène de corrosion et améliorer la biocompatibilité, l'acier inoxydable est parfois recouvert d'un mince film d'or ou traité par un procédé de nitruration.

Tout comme dans le cas des industries agro-alimentaires et malgré les procédures drastiques de stérilisation et de désinfection (matériau, patient, personnel et salles d'opération), les implants et outils chirurgicaux peuvent être colonisés par des microorganismes lors de l'intervention proprement dite ou dans les jours suivants [33].

Les conséquences peuvent être graves pour la santé du patient (inflammations, septicémies, dysfonctionnements de la prothèse) et nécessitent dans la majorité des cas un retrait de l'implant et un traitement antibiotique ou antifongique.

II. LA CORROSION DES ACIERS

II.1. Introduction

Les situations de corrosion des aciers dans des électrolytes où se trouve des produits agressif en contact de la surface métallique exposée sont fréquentes : la corrosion atmosphérique, la corrosion sous des revêtements, ou encore la corrosion par crevasse en constituent quelques exemples courants

Il existe plusieurs types de corrosion des aciers, nous notons en particulier pour notre étude la corrosion des aciers inoxydables.

Les aciers inoxydables sont des matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels du fait de leur très grande résistance à la corrosion généralisée. Celle-ci est due à la formation d'une couche protectrice, appelée film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage. Ces aciers, en contrepartie, peuvent être sensibles à la corrosion localisée, en particulier la corrosion par piqûres (CPP) et la corrosion caverneuse (CC), avec pour conséquence un endommagement et des dégradations parfois importantes. La détection de ces types de corrosion joue donc un rôle important dans la prévention des risques tant sur le plan économique, qu'environnemental et sécuritaire [34].

II.2. Les différents types de corrosion [35]

La corrosion est un phénomène qui ne peut être négligé, la sélection des matériaux pour une application particulière dans un milieu corrosif est faite en tenant compte de la résistance à la corrosion mais en plus de paramètres comme les propriétés mécaniques, les propriétés de mise en forme, le coût et la disponibilité

Les principales sources de renseignement permettent d'estimer la durée de vie d'un matériau dans un environnement donné, néanmoins il arrive que les données acquises à partir d'expérimentations et du vécu permettent une meilleure sélection.

Des milliers d'essais de corrosion sont réalisés chaque année pour essayer de comprendre et de réduire les dommages causés par la corrosion.

Plusieurs méthodes ont été développées pour suivre l'évolution dans le temps de la dégradation des aciers dans différents milieux agressifs.

Généralement plus d'une méthode sont utilisées en même temps pour expertiser un seul phénomène lié à la corrosion.

Les types de corrosion varient en fonction des matériaux et des milieux et chaque type ne peut être évalué correctement que si la méthode de caractérisation utilisée est appropriée.

Pour ces raisons l'identification du type de corrosion est importante.

La littérature décrit plusieurs types de corrosion

II.2.1. Corrosion uniforme

C'est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. Cette attaque est observée, par exemple, sur les métaux exposés aux milieux acides.

II.2.2. Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal.

II.2.3. Corrosion cavernueuse

Elle est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. Cette attaque sélective du métal est observée dans les fissures et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.

II.2.4. Corrosion par piqures

C'est une forme de corrosion localisée produite par certains anions, notamment les halogènes et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

II.2.5. Corrosion intergranulaire

C'est une autre forme de corrosion localisée s'attaquant aux joints de grains, rendant la structure mécaniquement fragile.

II.2.6. Corrosion sous-contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action conjointe d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

II.3. Les facteurs qui influencent la corrosion

La corrosion étant un problème d'interface métal/milieu, il est possible de classer les facteurs qui influencent les processus en deux grandes rubriques: les facteurs liés au milieu et ceux liés au métal.

II.3.1. Facteurs liés au milieu

Nous retrouvons d'autres types de corrosion liés au milieu comme la corrosion bactérienne [36] et la corrosion en eau de mer qui constitue un environnement particulièrement agressif vis à vis des matériaux.

Les principaux facteurs de la corrosion en eau de mer sont couramment classés selon leur nature [37]:

- Chimique : oxygène, salinité, pH, gaz carbonique.
- Physique : vitesse des courants, température, pression.
- Biologique : biofilm, salissures marines.

II.3.1.1. Influent de l'oxygène

L'oxygène joue un rôle important dans les mécanismes de corrosion du fer et des alliages de fer en milieu aéré. Dans l'eau de mer aérée, la concentration en oxygène dissous est très variable puisqu'elle dépend des facteurs physiques, chimiques et biologiques suivants:

Échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc.

La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de $2,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à $2,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l à 20°C pour une salinité de 35. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l [38].

II.3.1.2. Influence du PH [39]

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons à tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film déjà formé.

II.3.1.3. Salinité

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de

mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion.

II.3.1.4. Température

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [40].

II.4. Types de corrosion des aciers inoxydables [41]

Comme tous les alliages métalliques, ces aciers peuvent subir une corrosion chimique uniforme qui attaque les surfaces de manière régulière ; on peut alors mesurer la masse perdue par unité de surface et par unité de temps.

D'autres formes de corrosion caractérisent les aciers inoxydables austénitiques et peuvent se révéler très gênantes à l'usage :

La corrosion inter granulaire, en cheminant entre les microcristaux, finit par désagréger le métal. Elle est liée à la précipitation de carbure de chrome le long des joints. Pour qu'elle se produise, trois conditions doivent être remplies : au moins 0,035 % de carbone, une sensibilisation par un maintien à une température de 400 à 800° (notamment par le biais du soudage), un milieu extérieur acide avec un pouvoir oxydant compris entre deux limites bien définies. Cette corrosion se distingue par exemple par deux entailles de couleur sombre qui se trouvent aux abords d'un cordon de soudure. Cette corrosion est particulièrement vicieuse car elle se développe dans des endroits confinés, à des niveaux de liquide minimum et elle provoque très souvent la ruine de l'assemblage.

II.4.1. Corrosion intergranulaire

La corrosion par piqûres n'est généralement pas due à une hétérogénéité du matériau mais à la présence accidentelle d'une poussière métallique qui, en milieu humide, forme une pile électrique. La surface de l'acier constitue alors la cathode et se corrode. On peut ainsi voir des tôles de 2 mm d'épaisseur se percer en quelques heures. Un milieu à la fois très acide et très oxydant peut produire des effets similaires.

La corrosion sous tension provoque la mise hors service très rapide des objets qu'elle attaque. Elle est heureusement très rare. Pour qu'elle se produise, il faut que les pièces comportent des parties mises en tension, même faiblement, sous l'effet des contraintes de

service ou des effets secondaires des soudures, de l'emboutissage ... et qu'elles soient en outre exposées à un milieu corrosif de type eau impure, solutions de chlorures même très diluées, soude caustique chaude.

On peut noter également l'existence de corrosion localisée qui sont la corrosion par piqûres et la corrosion caverneuse (ou la corrosion par effet de crevasse), sont des phénomènes mettant en jeu des processus électrochimiques complexes, liés à des paramètres géométriques (existence de zones confinées etc.) et métallurgiques (inclusions, précipités etc.).

Ces processus interviennent principalement à la surface de métaux passivables, tels que les aciers inoxydables ; leur amorçage est ainsi directement lié au film passif et à sa détérioration locale. Une fois celle-ci établie, la dissolution anodique du métal se produit au niveau des points faibles de la surface, ce qui provoque localement des conditions plus agressives et accélère la corrosion localisée.

Le rôle du film passif présent à la surface du métal, sa stabilité, sa formation et sa destruction sont les critères dans des milieux agressifs font l'objet de cette étude.

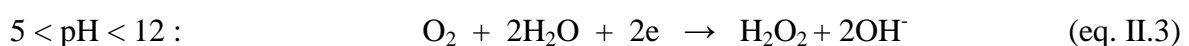
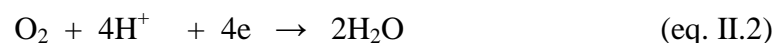
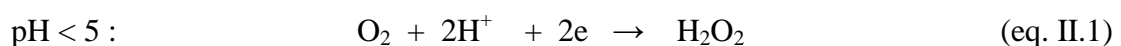
II.4.2. Réduction de l'oxygène dissous [38]

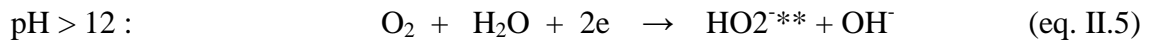
Pendant le processus de corrosion caverneuse, la réaction anodique (dissolution du métal) et la réaction cathodique (réduction de l'oxygène de l'eau oxygénée ou du proton) ont lieu en même temps. La réaction anodique se produit dans la région confinée (à l'intérieur de la piqûre) par contre la réaction cathodique à lieu à la surface exposée au milieu.

Lors de la réaction cathodique sur un échantillon métallique en milieu aqueux, les réductions de l'oxygène dissous (O_2), de l'eau oxygénée (H_2O_2) et du proton (H^+) se produisent dans des domaines de potentiel et de pH variables généralement, on prend surtout en compte, dans les conditions normales, la réduction du proton (avec dégagement d'hydrogène) en milieu acide, et la réduction de l'oxygène dissous en milieu neutre et alcalin.

II.4.2.1. Réactions de réduction de l'oxygène et de l'eau oxygénée

Les réactions de réduction de l'oxygène dissous, en l'absence d'eau oxygénée, s'écrivent en fonction du pH :

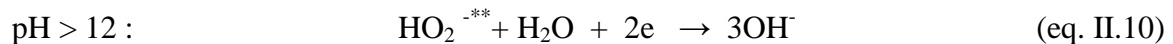
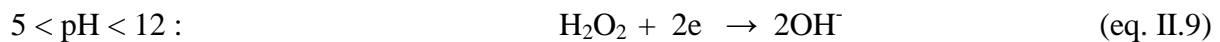
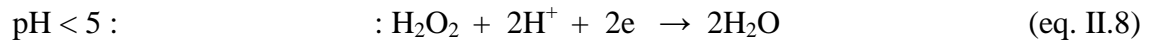




Pour le système $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$, le potentiel d'équilibre, dans le cas de la solution saturée en oxygène sous la pression atmosphérique, est donné par :

$$E_{\text{eq}} / \text{ENH} = 0,69 \text{ V} - 0,058\text{pH} - 0,029 \log[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{eq. II.7})$$

En ce qui concerne la réduction de l'eau oxygénée, les réactions théoriquement possibles sont:



Pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, le potentiel d'équilibre est donné par :

$$E_{\text{eq}} / \text{ENH} = 1,77 \text{ V} - 0,058\text{pH} + 0,029 \log[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{eq. II.11})$$

En fait, la réaction de réduction de l'eau oxygénée est plus lente que la réduction de O_2 , et, d'autre part, dans le domaine de potentiel étudié, l'eau oxygénée se dismute en eau et oxygène, selon :



II.4.2.2. Mécanismes de réduction de l'oxygène dissous

Les états de surface métallique, par exemple la présence de films, leur composition et leur épaisseur, sont des paramètres qui influencent le mécanisme de la réduction de l'oxygène.

L'oxygène dissous est réduit selon deux mécanismes différents en milieu neutre qui dépendent de la nature de la surface métallique. Cela signifie que le processus de réduction de l'oxygène met en jeu 2 ou 4 électrons (eq. II.3 et II.4). Lorsque la réduction de l'oxygène est un processus à deux électrons (eq. II.3), les produits de la réaction de réduction sont le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ion OH^- . Dans l'autre cas (processus à quatre électrons), seuls les ions OH^- sont formés (eq. II.4).

Le Bozec et al ont étudié la réaction de réduction de l'oxygène dissous sur les aciers inoxydables AISI 904L (super austénitique) et 316L (austénitique), dans l'eau de mer naturelle. Ils ont prétraité les échantillons de manière à obtenir différents états de surface, à savoir une surface polie, une surface pré réduite, une autre passivée électro chimiquement et une dernière traitée chimiquement. Ils ont constaté que la pré réduction conduit à une surface favorable à la réduction de l'oxygène et le traitement chimique de décapage par HF- HNO_3

induit une surface peu réactive à cette même réduction. En ce qui concerne le mécanisme de la réduction de l'oxygène, la réaction à quatre électrons a lieu principalement sur la surface « pré réduite ».

Sur la surface « polie », les deux mécanismes (à deux et quatre électrons) se présentent simultanément. Pour la surface « passivée », les réductions de l'oxygène dissous et des oxydes ferriques en surface, se produisent en même temps à certaines valeurs de potentiel, mais dans ce cas, le courant induit par la réduction de l'oxygène est beaucoup moins important que celui observé sur les surfaces pré réduite ou polie. Lors d'une polarisation cathodique, la réduction de l'oxygène sur la surface passivée est donc fonction du temps et du potentiel appliqué.

II.5. Cinétique électrochimique de corrosion et de passivation [42]

L'interprétation du travail effectué nécessite la compréhension des phénomènes qui ont lieu à la surface du métal dans la corrosion cavernueuse et par piqûres.

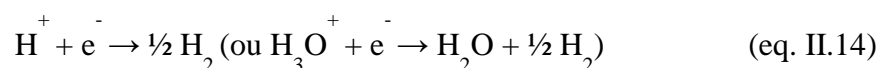
La variation des conditions expérimentales a mené à des changements de pH, que l'on retrouve dans plusieurs études et qui sont synthétisés dans cette section reprise des travaux de Young-Pil KIM [42].

Lorsqu'un métal se dissout dans un milieu, sa surface est le siège d'une réaction anodique qui correspond à l'oxydation des atomes métalliques, c'est-à-dire dans le cas du fer :



Où z est la valence du métal.

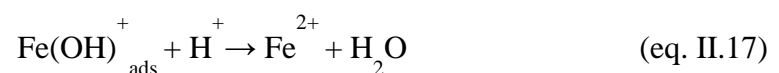
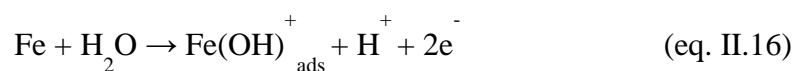
En milieu acide, la réaction cathodique correspond à :



et en milieu neutre aéré :



La réaction anodique (eq. II.1) se décompose en fait en plusieurs réactions intermédiaires. Dans le cas du fer, les espèces intermédiaires de la réaction anodique en milieu aqueux sont des espèces hydroxylées qui sont adsorbées sur la surface. Des mécanismes simples ont été proposés :



Lorsque le métal est au potentiel d'abandon dans la solution, l'intensité de la réaction anodique (i_A) est égale à celle de la réaction cathodique (i_K) en valeur absolue. Le potentiel pris par le métal est appelé potentiel de corrosion (E_{corr}) ou encore potentiel libre ou potentiel d'abandon. Le courant global, $i_G = i_A + i_K$, s'annule au potentiel de corrosion. Si le métal est polarisé positivement ($E - E_{corr} > 0$), la réaction de dissolution anodique sera prépondérante. L'intensité de cette réaction dépend aussi bien du potentiel appliqué entre le métal et le milieu que du pH de la solution.

II.5.1. Courbes de polarisation des aciers inoxydables

Les courbes de la figure (II.1) illustrent les différents cas de l'évolution du potentiel dans le temps. Cette évolution peut donner une indication sur l'évolution des phénomènes de corrosion ou de passivation.

- Courbe a : le potentiel augmente au cours du temps, c'est le cas d'une passivation, c'est-à-dire, formation d'une couche protectrice passivante.
- Courbe b : le potentiel devient d'abord plus négatif puis tend vers des valeurs plus positives, c'est le cas d'une attaque suivie d'une passivation.
- Courbe c : le potentiel devient de plus en plus anodique, c'est le cas d'une attaque continue du métal.
- Courbe d : le potentiel devient d'abord plus noble puis tend vers des valeurs plus négatives. Il s'agit d'un métal qui se passive mais la couche de passivation formée est instable ; elle se détruit après un certain temps.

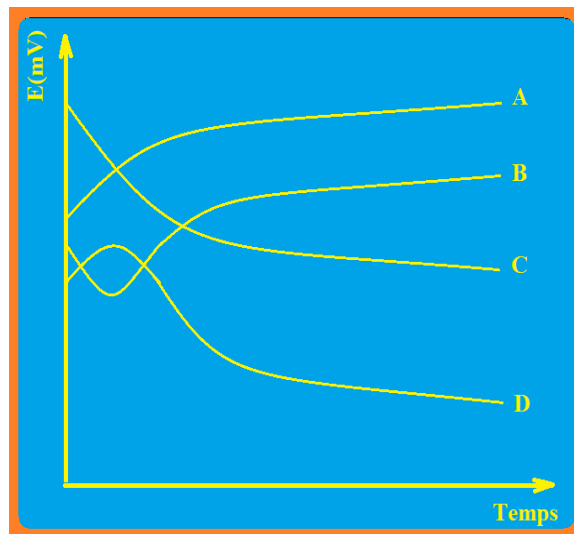


Figure II.1. Courbes de l'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps $E=f(t)$.

II.5.2. Allure de la courbe anodique de polarisation dans le cas d'un inox

La figure ci-dessous indique le tracé de la courbe de polarisation anodique d'un inox sa forme est caractéristique des alliages passivables sur lesquels se forme une couche superficielle qui devient protectrice.

On distingue cinq zones :

- Une zone d'immunité dans laquelle les conditions thermodynamiques de la corrosion ne sont pas réunies.
- Une zone de croissance de la densité de courant : la corrosion devient active
- Une zone de décroissance à partir d'une valeur E_p (potentiel critique de passivation) : le métal commence à se recouvrir de la couche passive, l'intensité du courant de corrosion diminue, zone de pré-passivité
- Une zone de courant faible : le métal est passif.
- Enfin une zone de croissance appelée zone de trans-passivité. La corrosion peut de nouveau s'amorcer.

En règle générale, seules les trois zones principales : activité, passivité et trans-passivité sont mises en schéma.

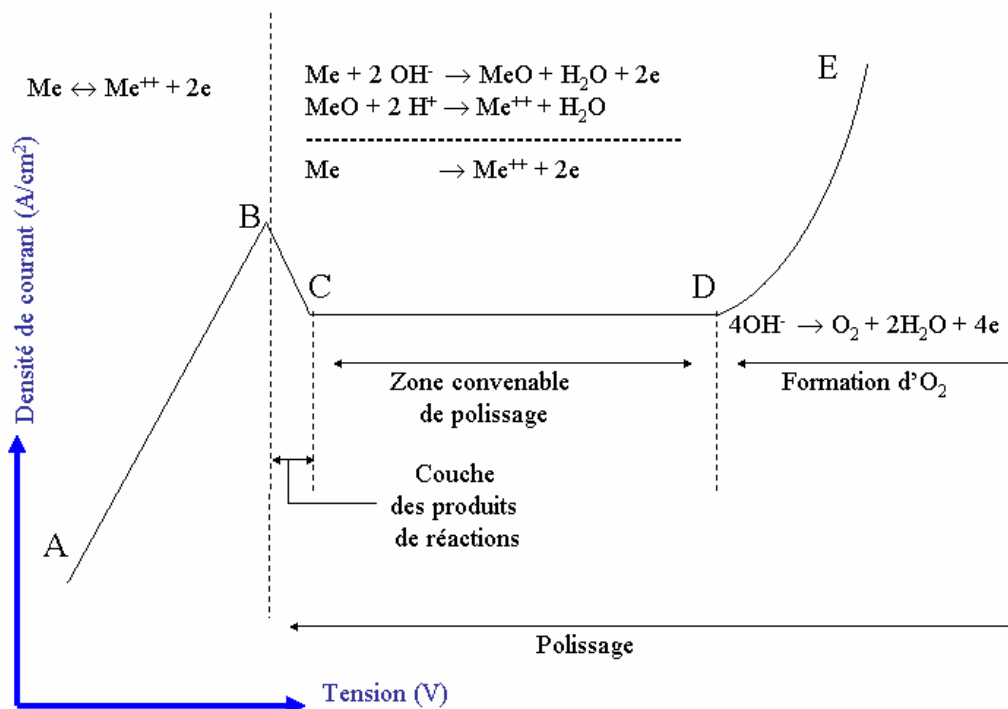
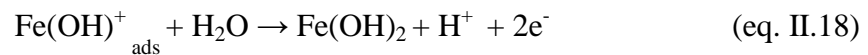


Fig. II.2. Evolution du courant anodique et traduction électrochimique des phénomènes de passivité sur le courbe $i = f(E)$.

En ce qui concerne les aciers inoxydables du type 304 et 316L, lorsque l'on impose progressivement une surtension positive au système, le courant anodique augmente jusqu'à ce que potentiel imposé soit égal au potentiel critique point « B » (E_{crit}) qui est caractérisé par le courant critique (I_{crit}). Au potentiel critique, le courant n'augmente plus et commence à diminuer notablement (fig. II.2) suite à la formation d'une couche constituée par des espèces oxydées, du type :



En fait, dans le cas des aciers inoxydables, ce sont les hydroxydes et oxydes de chrome de l'alliage qui jouent un rôle important voire primordial dans cette passivation puisque la teneur minimale en chrome dans l'alliage pour obtenir une passivation naturelle se situe entre 12 et 18 % selon le milieu ambiant.

Les espèces intermédiaires adsorbées sur la surface conduisent à la formation d'une couche stable d'hydroxydes et cette couche est suffisamment compacte pour que la dissolution du métal soit bloquée. Lorsque E est inférieur à (E_{crit}), c'est-à-dire dans une région appelée la zone de dissolution active, la réaction anodique est l'équation (II.13), elle-même étant la somme des équations (II.16) et (II.17) En revanche, lorsque E est supérieur à (E_{crit}) l'équation (II.18) remplace l'équation (II.5). Dans le domaine prépassif « BC » ($(E_{crit}) < E < E_p$), l'équation (II.17) est remplacée progressivement par l'équation (II.18). C'est la raison pour laquelle le courant diminue dans cette zone. Lorsque $E_p < E < E_{tp}$, « CD » le film se stabilise et la vitesse de corrosion est très faible et constante.

La caractéristique principale d'un acier inoxydable est sa capacité à former une couche mince appelée film passif sur sa surface. Ce film résulte d'un processus continu d'oxydation : ainsi l'oxygène est nécessaire pour que le film passif existe et se maintienne. La formation de ce film empêche la corrosion de se développer.

II.5.2.1. Comportement électrochimique en présence de H_2O_2

Le comportement électrochimique des aciers inoxydables en eaux naturelles a été caractérisé par une augmentation de leur potentiel de corrosion libre. Ce phénomène est fortement lié à la formation d'un biofilm à leur surface.

Plusieurs études ont montré que le biofilm modifie la réaction de réduction de l'oxygène et qu'il agit principalement sur les processus cathodiques.

L'une des hypothèses qui explique le mode d'action du biofilm met en jeu le rôle de certaines bactéries qui utilisent l'oxygène pour former des intermédiaires réactifs. En réalité,

ces bactéries sécrètent des enzymes extracellulaires responsables de la formation de ces espèces réactives. Certaines réactions enzymatiques consistent à réduire l'oxygène de l'air pour former du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) [43].

Ce produit interagit avec la couche passive des aciers inoxydables et affecte fortement leur comportement électrochimique, même dans les milieux faiblement chlorurés. L'étude a été menée dans deux milieux artificiels, simulant les eaux salines naturelles, avec des concentrations différentes en chlorures. Des suivis du potentiel de corrosion libre ainsi que des méthodes potentiométriques ont été utilisés pour simuler le rôle du peroxyde d'hydrogène bioformé.

II.5.3. Formation du film passif

La stabilité du film passif traduit la propriété de résistance à la corrosion d'un alliage. La capacité de résistance est liée à la structure et la composition de ce film. Plusieurs modèles sont proposés impliquant différentes structures et compositions.

II.5.3.1. Modèle d'un oxyde cristallisé

Dans le modèle dit « place exchange model » de Sato et Cohen [44], une couche d'oxygène ou d'eau est adsorbée à la surface du métal et change de place avec les atomes métalliques sous-jacents. La répétition du processus mène à la formation du film passif, avec déshydratation progressive de l'interface film-métal.

II.5.3.2. Modèle d'un oxyde hydraté polymérisé

Ce modèle, le plus couramment adopté, est celui proposé par Okamoto [45]. L'eau joue un rôle important sur la passivation en liant les « chaînes polymères » d'oxyde sur la surface dans une structure amorphe ou semi organisée. Dans les régions où le film n'est pas présent, la production des ions métalliques a lieu avec la formation de l'espèce MOH^+ . Cette espèce est alors « capturée » par les molécules d'eau environnantes et « précipitée » sous forme d'un film solide avec un haut degré d'hydratation. La polarisation anodique ou le vieillissement naturel dans l'eau, conduisent à la déprotonisation progressive du film.

II.5.3.3. Cas particulier des aciers inoxydables

Les films passifs formés sur acier inoxydable sont plus minces que ceux formés sur le fer pur et ont une composition plus complexe. Bien qu'il soit connu que le film formé sur acier inoxydable est enrichi en chrome par rapport au substrat, beaucoup de doutes subsistent

encore au sujet de la composition et de la structure du film, aussi bien que sur le rôle des éléments d'alliage. Pour ce qui concerne la structure du film, les études les plus récentes confirment la présence d'un type d'oxyde duplex avec une couche intérieure enrichie en chrome et une couche externe enrichie en fer [46].

II.5.3.3.1. Modèle de bipolarité

Le modèle décrit précédemment le film comme un redresseur ionique bipolaire. La couche intérieure est constituée par Cr_2O_3 et $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Elle est sélective anionique sous l'effet de la réaction directe du Cr avec H_2O . La couche extérieure riche en Fe, incorpore des ions SO_4^{2-} , ce qui la rend sélective cationique.

Lorsqu'un potentiel anodique est imposé au système, une réaction de déprotonisation a lieu dans la couche interne près de l'interface interne du film duplex, ayant pour résultat la diffusion de proton vers la solution à travers la couche externe. Puisque la couche interne est sélective anionique, il est difficile pour des cations métalliques de quitter le substrat. Par conséquent, les ions O^{2-} provenant de la réaction de déprotonisation s'accumulent à l'interface, puis diffusent vers l'interface film/substrat et conduisent à la formation d'un oxyde déshydraté.

II.5.4. Rupture de la passivité

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

- 1) la germination, au cours de laquelle des sites stables de corrosion se forment sur la surface.
- 2) la propagation, au cours de laquelle ces sites se développent latéralement et en profondeur.

Une repassivation de ces sites peut se produire dans des conditions favorables. C'est pourquoi, certains auteurs distinguent une étape intermédiaire qu'ils appellent étape de piqûres métastables ou étape de pré-piqûration [44]. Bien qu'il y ait un accord général au sujet des mécanismes de l'étape de propagation, des doutes demeurent encore sur les processus menant à la germination des sites de corrosion sur la surface du film passif.

II.5.4.1. Théorie de la dépassivation et de la repassivation

Le film passif est considéré comme un système dynamique dans lequel une compétition a lieu entre la dissolution du métal et la formation du film, c'est-à-dire entre la rupture du film et sa repassivation. La repassivation est freinée par la présence d'ions agressifs ou par le potentiel anodique. Donc, en présence de hautes concentrations en chlorure ou sous une polarisation anodique suffisamment élevée, la repassivation ne peut plus se produire au sein de quelques piqûres ; cela mène au début d'une dissolution locale du métal. [47].

II.6 La corrosion cavernueuse (CC)

II.6.1 Introduction

La corrosion cavernueuse (CC) est un phénomène de corrosion localisée qui se développe dans des zones confinées, telles que les interstices et les recoins, dans lesquels le transfert des espèces est limité à cause de la géométrie du système. Puisqu'elle est aussi de forme insidieuse, la CC est une forme très nuisible de corrosion.

La corrosion cavernueuse a beaucoup de similitudes avec la corrosion par piqûres. Les deux cas sont notamment influencés par le pH, la concentration en ions chlorures et la température [48]. Comme la corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse peut être décomposée en deux processus : l'amorçage et la propagation.

- L'amorçage correspond à une transition de la passivité à la corrosion généralisée dans la région d'une caverne et au développement local d'une chimie agressive.

- La propagation concerne quant à elle, la dissolution métallique et les facteurs la contrôlant [49].

Malgré la similarité de mécanisme pour les deux formes de corrosion, par piqûres et cavernueuse, il existe quelques différences entre les deux [50] :

- les deux formes de corrosion se produisent en milieu chloruré. Cependant, à la différence de la CPP, la corrosion cavernueuse peut se produire aussi en présence d'autres milieux, tels que les milieux acides.

- la CPP peut se produire dans des solutions stagnantes ou circulantes, du moins à faible vitesse. En revanche, la CC, est largement favorisée dans les milieux stagnants.

- la CPP peut apparaître en toutes zones de la surface du métal. Par contre, la CC est limitée aux zones confinées.

- la CC se produit généralement à un potentiel plus faible et avec une durée d'amorçage plus courte que la CPP.

On peut enfin lister de façon non exhaustive les différentes variables que tout modèle décrivant l'amorçage et/ou la propagation de la CC doit prendre en compte: la géométrie de la zone confinée ou du dispositif expérimental de caverne, la composition du milieu, en particulier la teneur en oxygène dissous, et ses caractéristiques physiques, les caractéristiques du film passif, en particulier le courant de passivité, et de manière plus générale les caractéristiques de surface (rugosité), la nature des réactions électrochimiques dans la zone confinée, les modes d'échange entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne, la composition de l'alliage métallique.

II.6.2. Mécanismes d'amorçage de la CC des aciers inoxydables

Quatre modèles différents ont été proposés pour expliquer l'amorçage de la CC [49]:

- la «dissolution passive» menant à une acidification graduée et à la rupture générale du film.

- la dissolution d'inclusions de sulfures causant l'accumulation d'ions thiosulfates facilitant la rupture.

- l'existence d'une chute ohmique RI importante, dans la caverne suite à la désaération du milieu, ce qui conduit le métal à être dans des conditions actives et à la précipitation des produits de corrosion.

- la stabilisation de piqûres métastables par la géométrie de caverne occluse.

Le modèle le plus généralement accepté pour l'amorçage de la corrosion caverneuse des aciers inoxydables est le modèle de la «dissolution passive», d'abord décrit qualitativement [51] puis quantitativement [52][53]. Cependant, dans des études récentes [54][55][56], les hypothèses des auteurs ont évolué, en particulier sur la chimie à l'intérieur de la caverne au cours de la période d'incubation avec les méthodes utilisant les micro électrodes. Ils établissent que ce modèle ne peut pas être applicable de manière générale.

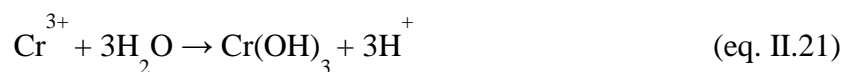
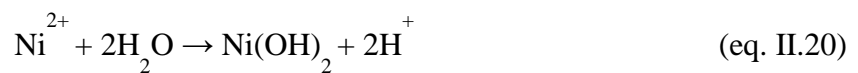
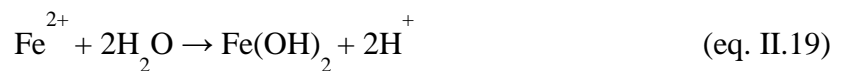
II.6.2.1. Modèle de la « dissolution passive » [52]

Au début du phénomène, la dissolution du métal et la réaction cathodique de réduction de l'oxygène se produisent toutes deux en dehors et dans de la zone de caverne, en milieu neutre chloruré aéré.

Ces deux réactions s'écrivent :



Initialement les cinétiques des réactions anodique et cathodique s'équilibrent sur la surface globale du métal exposé. Mais du fait de la géométrie de la caverne, la teneur locale en oxygène est insuffisamment renouvelée par la diffusion en provenance de l'extérieur de la caverne et une diminution de la concentration en oxygène se produit à l'intérieur de celle-ci. Dans ces conditions, la région à l'intérieur de la caverne se comporte comme anode, et le métal en contact avec l'électrolyte renouvelé se comporte comme cathode. Une accumulation des ions métalliques est alors générée dans la zone confinée, ce qui conduit à un transfert d'ions chlorures vers l'intérieur de la caverne. Simultanément, les réactions d'hydrolyse des chlorures métalliques se produisent et engendrent un abaissement du pH de la solution dans la caverne, avec augmentation de l'agressivité du milieu :



Lorsque l'acidité est telle que le pH du milieu est inférieur au pH de dépassivation, la dépassivation de la surface du métal intervient. La dissolution locale s'accélère, le phénomène est dit « autocatalytique ».

Lott et Alkire [54] ont mesuré la composition de la solution dans une caverne en fonction du temps, pour un acier 304L en milieu 0,1 M NaCl. Ils ont trouvé que le pH dans la caverne est globalement le même que celui de la solution extérieure pendant toute la durée de l'étape d'incubation de la CC. Pendant cette période, le fer se dissout préférentiellement. La composition en ions métalliques de la solution dans la caverne n'atteint la valeur de la composition atomique du métal que quelques heures après de la rupture du film passif.

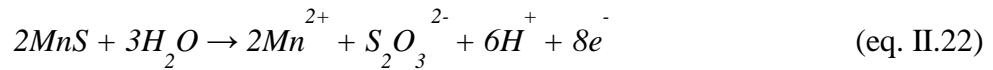
Ces résultats contredisent le modèle qui prévoit une aggravation de l'acidité pendant la période d'incubation due à l'hydrolyse des ions Cr^{3+} , Ni^{3+} et Fe^{2+} . Nash et Kelly [54] ont toutefois prouvé que pendant le début de la propagation, le pH dans la caverne sur un acier 304L ne devenait pas suffisamment faible pour causer la rupture du film passif.

Sridhar et Dunn [56] ont, quant à eux, constaté que le pH avait tendance à chuter brusquement, après une augmentation de courant caractérisant le début de la propagation de la CC et ne subissait donc pas une diminution progressive en fonction du temps. La concentration en ions chlorures dans une caverne varie inversement à celle du pH : une augmentation rapide intervient seulement une fois que la corrosion est amorcée. En conséquence, ces résultats signifient qu'une aggravation significative de l'acidité se produit

dans la caverne après l'amorçage de la CC, contrairement au modèle d'Oldfield qui propose que le pH devient inférieur au pH de dépassivation pendant la période d'incubation, c'est-à-dire avant de la rupture locale du film passif.

II.6.2.2. Modèle basé sur la dissolution d'inclusions

Après avoir défini la chimie de la solution dans une caverne, Lott et Alkire [57][58] ont développé et testé un modèle de l'amorçage de la CC basé sur la dissolution des inclusions de MnS dans la caverne. En provoquant la dissolution anodique d'un échantillon de MnS, ils ont mis en évidence que cette réaction produisait des ions thiosulfates et des protons (eq. II.22), et que la poursuite de l'oxydation électrochimique de MnS pouvait également produire du soufre élémentaire (eq. II.23):



Dans leur modèle, ils considèrent la dissolution d'inclusions uniformément espacées et la «dissolution passive» de l'acier dans la caverne. Le transport de l'espèce ionique peut se produire par transfert et diffusion.

Ces hypothèses sont en accord avec certains résultats qui conduisent à observer qu'il y a peu ou pas de diminution de pH pendant la période d'incubation de la CC. L'amorçage de la CC doit plutôt se produire quand les concentrations en ions chlorure et thiosulfates excèdent une valeur critique provoquant la rupture du film passif. Ce modèle définit correctement quelles conditions peuvent ou ne peuvent pas induire la CC, mais les temps d'incubation prévus sont plus grands que ceux mesurés expérimentalement.

Brossia et Kelly [59] ont analysé la solution extraite d'une caverne sur un acier 304L pendant la période d'incubation de la CC. Ils ont alors constaté que les thiosulfates n'étaient pas présents et les espèces dominantes de soufre étaient plutôt des sulfures (HS^-). Ces résultats confirment que la vitesse de la réaction (II.23) est beaucoup plus grande que celle de la réaction électrochimique (II.22). En conséquence le modèle basé sur la formation d'ions thiosulfates pourrait être simplement modifié pour devenir le modèle basé sur la formation d'ions sulfures.

II.6.2.3. Modèle de la chute ohmique

Pickering et Frankenthal [60][61] ont proposé un mécanisme basé sur l'existence d'une chute ohmique RI pour expliquer l'amorçage de la CC. En effet, la résistance de la solution dans la cavité restreinte géométriquement serait suffisante pour « forcer » le potentiel de l'électrode locale à passer de la zone passive dans la zone active. Dans ce modèle, l'acidification locale accroît simplement le courant et élargit la zone active du métal dans la courbe de polarisation [62].

En ce qui concerne un échantillon de fer dans une solution acide ou alcaline, le courant dans le domaine actif est suffisant pour que le mécanisme de chute ohmique RI fonctionne.

Dans d'autres cas, tels qu'un acier inoxydable dans une solution neutre de chlorures, l'acidification localisée est nécessaire dans la cavité pour conduire au domaine actif. Les ions chlorures accentuent l'agressivité de la solution au sein de la cavité en augmentant le courant passif et en abaissant le potentiel de piqûre [62]. Ces ions augmentent également légèrement le courant dans le domaine actif.

Dans le cas des systèmes où l'acidification locale est indispensable pour augmenter le courant dans le domaine actif et élargir la zone active de la courbe de polarisation, ce modèle présente la même limite que le modèle de la «dissolution passive», à savoir qu'aucun changement local significatif de la chimie ne se produit pendant la période d'incubation de la corrosion caverneuse.

II.6.2.4. Modèle de la piqûre métastable

A partir de l'étude de la chimie de la solution au sein de la cavité, il est généralement considéré que l'amorçage de la CC provoque une modification rapide de cette chimie. En effet, beaucoup de travaux font mention de l'observation de piqûres dans la cavité ainsi que d'espèces à base de soufre, qui sont bien connues pour provoquer ce mode de corrosion [53][62].

Stockert et Boehni [63] proposent un modèle basé sur l'idée que la CC est simplement une forme géométriquement stabilisée de la corrosion par piqûres (CPP). Les piqûres métastables peuvent être stabilisées par la présence d'une couverture poreuse qui provoque une chute ohmique suffisante pour maintenir le bas de la cavité à l'état actif [64][65] et pour agir comme une barrière de diffusion, aidant ainsi à maintenir un milieu local concentré [66]. Si une piqûre métastable est formée dans une crevasse, et même quand sa couverture s'est rompue, la barrière liée à la géométrie de cavité peut alors être suffisante pour stabiliser la

piqûre. La zone voisine de la piqure dans la caverne est alors exposée à l'environnement agressif et une rupture générale peut se produire.

Suleiman et al [67] ont constaté qu'un dépôt d'oxyde de fer déposé sur acier inoxydable génère une situation où les cavernes se développent rapidement. Ils ont également observé que la CC générée sous le dépôt se produit au même potentiel qu'une piqure métastable sur des essais effectués avec des échantillons à la surface desquels aucun dépôt n'était réalisé. Ce résultat confirme le modèle de piqure métastable de la CC décrit par Stockert et Boehni [63].

II.6.3. Influence du milieu corrosif

Tous les modèles de rupture de film passif présentés postulent la présence locale d'ions halogénures, avec un rôle particulier de l'ion Cl^- : la résistance d'un alliage à la CC diminue lorsque la teneur en chlorure du milieu augmente.

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif. L'augmentation de l'acidité et donc de la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peut même provoquer la dissolution d'un film passif déjà formé. On peut définir le pH de dépassivation (pH_d) qui correspond au pH au-dessous duquel le film passif n'est plus stable. La notion de pH_d a été introduite pour évaluer la résistance d'un alliage à la corrosion caverneuse. Dans l'étape d'amorçage de la CC, la dissolution locale du film passif est indispensable.

II.6.4. Moyens d'étude de la CC

Ces moyens sont définis en fonction des objectifs à remplir, que l'on peut ramener à trois principaux [68] :

- obtenir des données sur le comportement des alliages en service
- comparer la susceptibilité de ces alliages vis à vis de la CC.
- avancer dans la compréhension des mécanismes de corrosion et de l'influence des divers paramètres sur ces mécanismes.

Les tests électrochimiques font appel à des techniques plus variées, selon l'étape de développement de la CC que l'on souhaite étudier [68].

Pour l'étape d'amorçage, les paramètres à déterminer sont : le temps d'amorçage (par mesure du potentiel de corrosion, essais galvanostatiques ou potentiostatiques, ou mesures de

résistance de polarisation), le potentiel critique (par essais potentiodynamiques ou potentiostatiques par paliers et mesures de courant), la température critique d'amorçage, le pH de dépassivation ou la teneur critique en ions Cl^- .

On s'intéresse également aux paramètres relatifs à la repassivation : potentiel et température critique de repassivation. Enfin, l'étude de la propagation de la CC nécessite la mise en œuvre de nombreuses méthodes d'essais : mesure directe du courant entre une anode crevassée et une cathode non crevassée, mesure directe du courant entre une petite anode non crevassée en contact avec une solution simulant le milieu dans la caverne, et une grande cathode non crevassée, détermination séparée des courbes de polarisation anodique et cathodique, détermination de la pente du pic de courant anodique en fonction du pH, mesures de résistance de polarisation, modélisation mathématiques.

Dans tous les cas, le type de dispositif de crevasse et l'état de surface de l'échantillon sont des paramètres étudiés.

II.6.5. Conclusion

Les mécanismes de la propagation de la CC paraissent assez bien compris, mais les processus d'amorçage sont encore controversés. Oldfield et al [52] ont développé un mécanisme d'amorçage de la CC. Ils ont proposé que l'augmentation de l'acidité pendant la période d'incubation dans la caverne provoque la rupture locale du film passif. Cependant, selon des travaux plus récents, l'acidité ne devient significative qu'après la rupture du film passif dans la caverne. Lors de la période d'incubation, c'est-à-dire avant l'amorçage de la CC, l'augmentation significative de l'acidité dans la caverne ne se produit pas.

Pickering et Frankenthal [60][61] ont proposé un mécanisme basé sur la présence d'une chute ohmique importante entre l'intérieur et l'extérieur de la caverne. En ce qui concerne les systèmes où un changement significatif de la chimie dans la caverne est indispensable pour appliquer ce modèle, on observe la même limite que celle du modèle d'Oldfield.

La dissolution chimique des inclusions de MnS et la présence de piqûres métastables ont aussi été proposées pour expliquer l'amorçage de CC.

En résumé, l'amorçage de la CC ne peut pas être expliqué par un seul modèle. Par ailleurs, le matériau, le milieu et la forme géométrique sont des paramètres qui sont concernés par tous les modèles proposés. Il nous paraît important d'étudier l'influence de ces divers paramètres sur le mécanisme de développement de la caverne, en particulier sur l'étape d'amorçage.

II.7. Méthodes électrochimiques.

Les méthodes électrochimiques sont basées sur des réactions d'oxydoréductions qui sont le siège d'un échange d'électrons entre l'oxydant et le réducteur

- Ces méthodes sont appliquées dans les dosages chimiques quantitatifs.
- Le point d'équivalence est beaucoup plus facile à déterminer.
- Il apparaît souvent comme un point singulier de la courbe.
- Les courbes $i(E)$ étant des demi-droites, le point d'équivalence est déterminé de façon asymptotique
- La possibilité de travailler avec des concentrations faibles
- La possibilité de travailler en présence d'autres espèces (non électroactives).

Les courbes $\log i = f(E)$ qui représentent la variation du logarithme de la densité de courant en fonction du potentiel présentent deux droites dites "droites de Tafel" (figure I.3.).

II.7.1. Les droites de Tafel

II.7.1.1. Détermination de la vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion peut être déterminée à partir de l'exploitation des courbes intensité-potentiel.

Par construction anode et cathode peuvent être séparées et le courant de corrosion I_{corr} , intensité commune des composantes anodique et cathodique au point de courant nul peut être estimé directement.

Au potentiel d'équilibre correspond le potentiel de corrosion et le courant de corrosion. Les difficultés existantes pour un potentiel redox s'ajoutent à celles liées au fait que E_{corr} est un potentiel mixte.

L'impossibilité de calculer I_{corr} à l'aide de la seule valeur du potentiel de corrosion conduit naturellement à exploiter la forme de la courbe courant-tension au voisinage de ce point, là où les composantes anodiques et cathodiques contribuent de manière appréciable au courant global. La 1ère méthode est une méthode d'extrapolation, la 2ème une méthode locale. Toutes deux reposent sur une forme analytique des relations élémentaires $I = f(E)$: la loi de Tafel.

II.7.1.2. Droites de Tafel

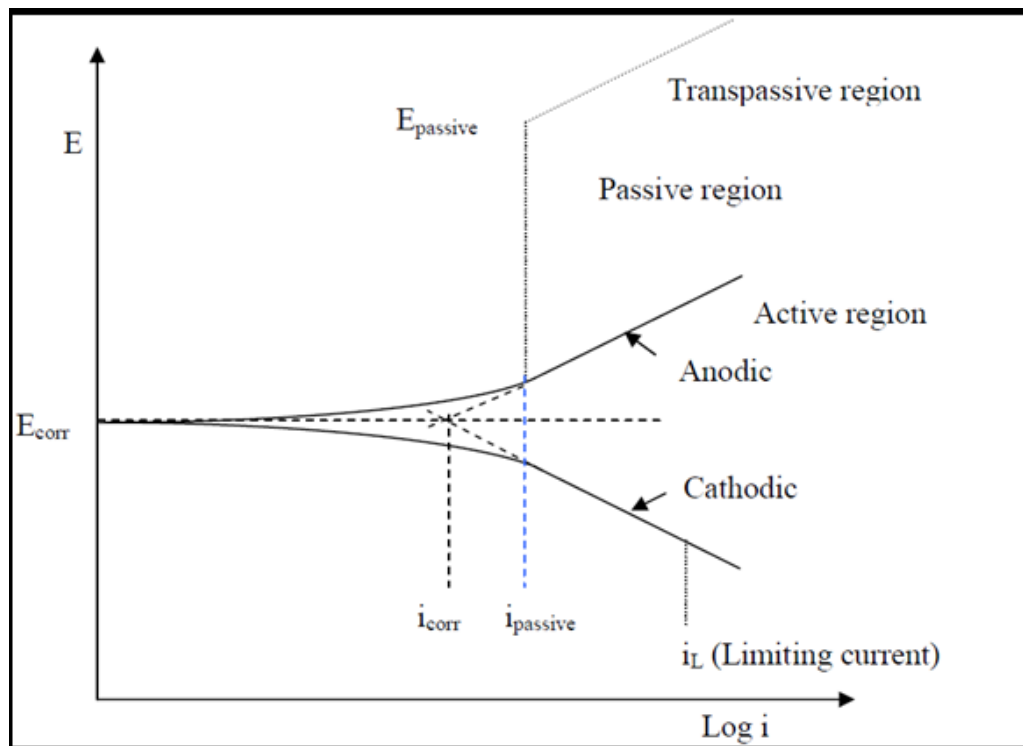


Figure II.3 Diagramme des courbes de polarisation montrant les régions anodiques et cathodiques et la méthode d'extrapolation de Tafel dans l'estimation du potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité du courant de corrosion (i_{corr}) [69].

II.7.2. Principales méthodes électrochimiques

A l'exclusion du potentiel de corrosion qui peut également être mesuré *in vivo*, les mesures sont réalisées *in vitro*.

La validité des résultats obtenus est fortement dépendante des conditions expérimentales dans lesquelles les matériaux dentaires sont testés (nature de l'électrolyte, intervalle de potentiel choisi, vitesse de balayage, degré de polissage de l'échantillon) et il est nécessaire d'en tenir compte dans l'interprétation des résultats.

II.7.2.1. Potentiel de corrosion

La potentiométrie est une méthode qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon (ou potentiel de corrosion : E_{corr}) en fonction du temps. C'est la tension d'un métal ou d'un alliage métallique mesurée par rapport à une électrode de référence lorsque aucun courant ne s'écoule de ou vers cet échantillon. L'unité de mesure est le V/ref.

Les courbes potentiel/temps permettant d'apprécier les modifications de la surface de l'échantillon en fonction du temps d'immersion dans le milieu. Les variations de potentiels de corrosion enregistrées renseignent sur la dégradation, la passivation ou l'immunité d'une surface métallique. Cependant, le déplacement du potentiel de corrosion d'un métal vers des valeurs plus nobles n'est pas toujours corrélé avec une augmentation de la Résistance à la corrosion. Il est donc indispensable de mesurer parallèlement la valeur de l'intensité de courant de corrosion.

II.7.2.2. Courbes intensité-potentiel

Appelées aussi courbes de polarisation globale, ou courbes potentiodynamiques. Elles sont obtenues en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeurs négatives du potentiel) jusqu'au domaine cathodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondante (figure II.4). La vitesse de balayage en potentiel doit impérativement être suffisamment lente pour assurer la réversibilité des réactions. L'allure des courbes renseigne sur les différentes réactions électrochimiques mises en jeu pour des potentiels donnés.

II.7.2.3. Courbe de polarisation : principe de construction [70]

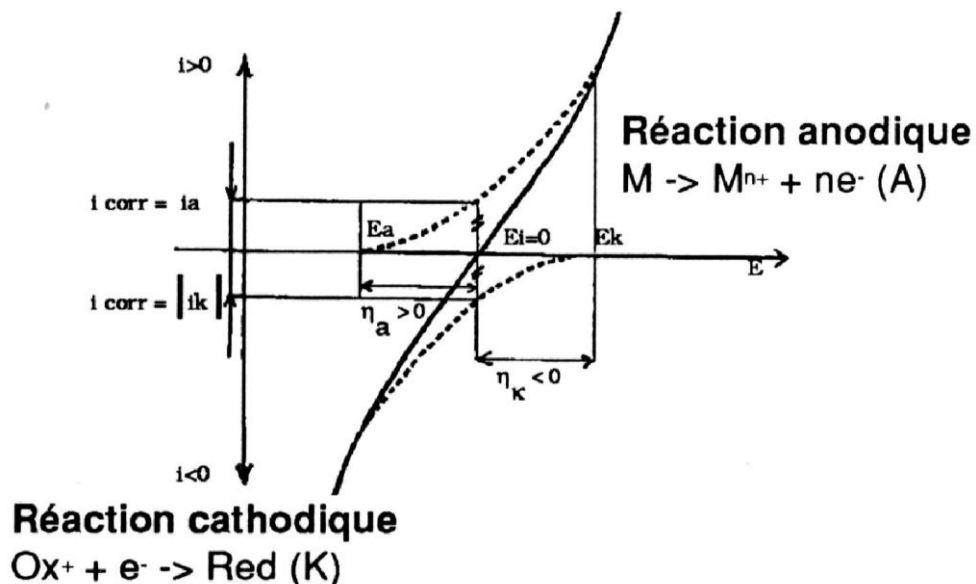


Fig. II.4 : Principe de construction des courbes

II.7.2.4. Courbe de polarisation d'un alliage métallique passivant

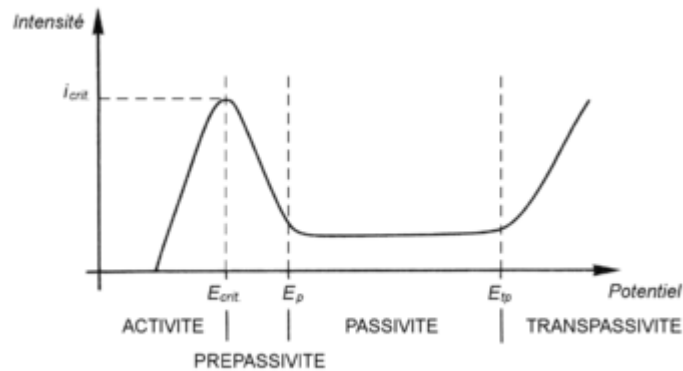


Fig. II.5 : Courbe de polarisation typique d'un acier inoxydable

La figure II.5 représente le courant de dissolution du métal ou alliage passivable en fonction du potentiel électrochimique. Dans le domaine actif du matériau métallique, celui-ci s'accroît lorsque le potentiel augmente, puis à partir d'un potentiel dit critique (noté E_{crit} et appelé potentiel de flade), on observe une chute du courant de dissolution. Ce phénomène manifeste l'apparition du film passif, généralement causé par la formation d'un oxyde protecteur non poreux.

Ce film ralentit le processus de corrosion, soit le transport de matière jusqu'à l'interface métallique, soit le transport d'électrons nécessaire à l'oxydation parce que le film est peu conducteur. À partir du potentiel de passivité (E_p), on observe le «domaine de passivité», zone où le courant varie peu avec le potentiel. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée «potentiel de transpassivité» (E_{tp}), le courant augmente à nouveau rapidement. Le film passif, devenu instable à ce potentiel, est dissout et sa protection disparaît. On a atteint le domaine « transpassif ».

La présence du film passif est aussi liée à un domaine de stabilité en pH. Généralement, le film devient instable vers les milieux acides, en deçà d'un pH qui dépend du matériau, ainsi que vers les milieux très basiques. Les diagrammes thermodynamiques potentiel-pH du métal permettent de prévoir avec une approximation suffisante ces domaines de stabilité.

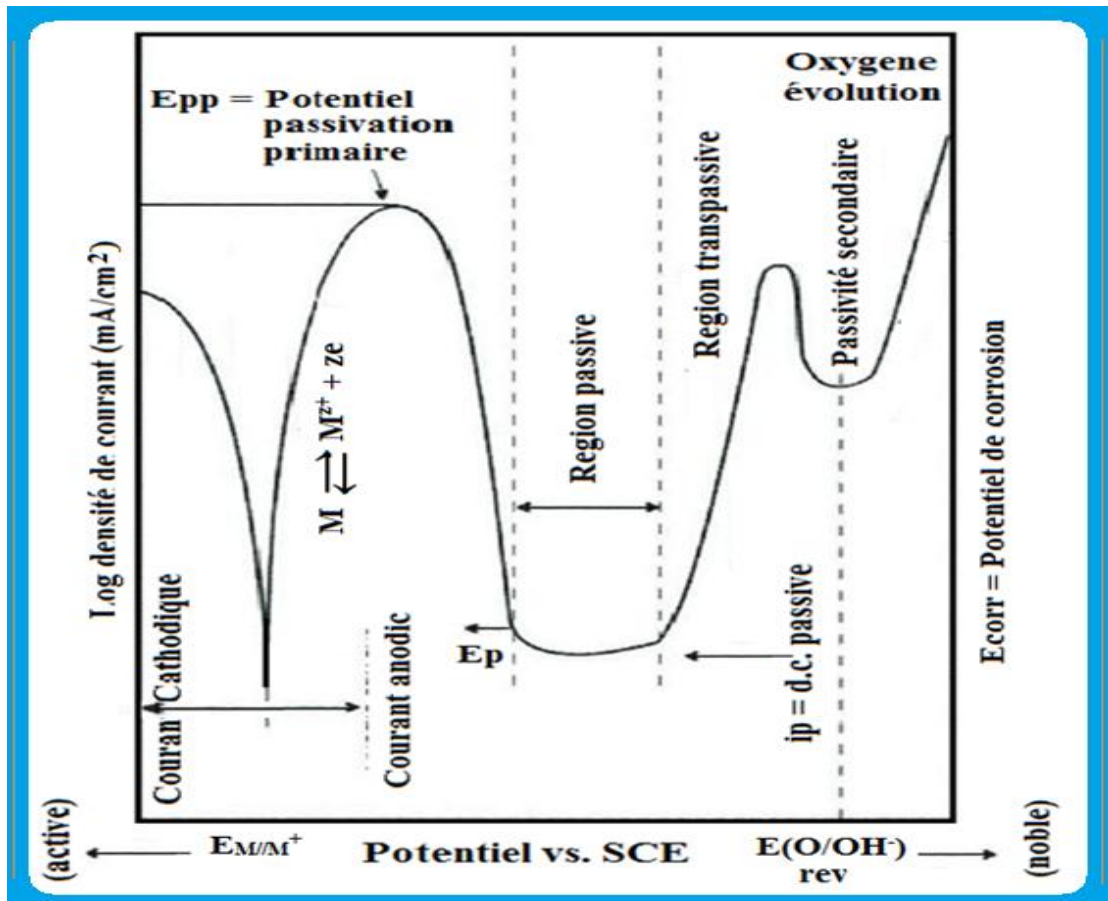


Fig. II.6 : Courbes de polarisation d'un acier qui présente des transitions d'un état actif à un état passif [71].

II.7.2.5. Conclusion

Dans notre étude, ayant utilisé les courbes Intensité/potentiel, les courbes du potentiel libre et l'observation de la morphologie des surfaces, après les tests électrochimiques, nous avons retrouvé la plupart des cas décrits dans ce chapitre.

III. MILIEUX EXPERIMENTAUX**III.1. Introduction**

Le fait d'être des aciers inoxydables, suggère une résistance à la corrosion dans des milieux particulièrement agressifs. Les domaines d'utilisation des aciers 304 et 316L décrits dans le premier chapitre impliquent des milieux aqueux contenant des quantités de chlore non négligeable ainsi que des produits hautement corrosifs sous forme de composés naturels ou de produits utilisés dans des domaines spécifiques.

Les domaines dans lesquels les aciers 304 et 316L sont utilisés, contiennent en plus du chlorure de sodium, des produits de stérilisations, de désinfections ou de nettoyages tels que le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique.

Le peroxyde d'hydrogène est aussi sécrété par l'organisme humain et par des microorganismes marins présents dans les milieux aqueux naturels.

L'acide sulfurique est aussi présent en tant que polluant dans la nature.

Les aciers inoxydables sont rarement en contact avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique concentré sauf s'il s'agit du transport de ces deux produits dans des containers, toutefois les nuances étudiées dans cette thèse ne sont pas utilisées dans ces conditions.

La reconstitution des conditions d'utilisation des aciers 304 et 316L nécessite l'utilisation de solutions de base auxquelles sont ajoutées des quantités de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique appropriées.

Il existe plusieurs types de solution simulant le milieu physiologique humain, pour notre étude nous avons choisi celle qui se rapproche le plus du milieu concerné par les implants 316L. Pour les tests comme substitut au liquide physiologique nous avons utilisé la solution de Hank, une solution constituée de composés chimiques dilués dans de l'eau distillée.

Pour les tests en milieu salin nous avons utilisé des solutions salines composées de Chlorure de Sodium et d'eau distillée.

III.2. Température corporelle

Dans notre corps ont lieu des milliers de réactions biochimiques qui permettent à nos cellules de fonctionner, de se nourrir, et d'utiliser l'énergie alimentaire, de fabriquer nos hormones etc. Toutes ces réactions biochimiques sont «accélérées» par des petits

catalyseurs appelés enzymes. Chaque enzyme est spécifique à une seule réaction biochimique.

Ces enzymes sont faites pour fonctionner de manière optimale à des températures comprises entre 35 et 37,6 °C. En dessous ou au dessus de cet intervalle de température, il y a disfonctionnement et cela peut nuire au corps humain.

Dans l'hypothalamus (au niveau du cerveau) la température corporelle est contrôlée à travers des mécanismes qui réagissent et maintiennent notre température aux environs de 37°C. La transpiration est l'un de ces mécanismes qui régule la température lorsque nous avons trop chaud. Tous les organismes vivants qui fonctionnent comme nous, en maintenant une température corporelle constante sont appelés «homéothermes».

A l'extérieur, le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique sont présents à des températures ambiantes qui dépendent de l'environnement (sécrétion dans les eaux naturelles et pluies acides, réseaux chauffés etc.). Ils sont aussi utilisés ou présent dans des processus où la température peut varier entre des valeurs de l'ordre de quelques degrés à des températures très élevées.

III.3. Le pH du milieu

Le pH des solutions joue un rôle très important dans la corrosion des aciers inoxydables. Dans le corps humain, le pH est plus au moins neutre, il devient acide dans des conditions particulières d'inflammation et peut atteindre une valeur de 5.

La solution utilisée pour simuler le milieu physiologique a un pH de 7,4.

Les pH des solutions salines sont notés tels quels (7,2 à 0,9%, 8,3 à 3,5%).

Les pH des électrolytes dans tous les tests de polarisation sont relevés avant et après chaque test sans aucun ajustement.

III.4. Solution de Hank

III.4.1. Définition

Généralement la solution de Hank est disponible et est fabriquée par des institutions spécialisées qui l'a commercialise. La solution de Hank connu sous le nom de HBSS (Hank's buffered salt solution) est une solution très délicate à fabriquer.

Pour notre étude, nous avons été contraints à la fabriquer nous-mêmes.

Les étapes décrites ci-dessous sont exécutées minutieusement.

Tableau III.1 : Composition de la solution de Hank

Compound	Composition (g/l)
NaCl	8.00
KCl	0.40
CaCl ₂	0.14
NaHCO ₃	0.35
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0.06
KH ₂ PO ₄	0.06
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.06
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.1
Glucose	1.00

Tableau III.1. Composition de la solution de Hank

III.4.2. Etapes de fabrication de la solution de Hank

Chaque Stock est fabriqué, puis sont regroupés les premiers mélanges puis la solution finale.

Toutes les solutions sont stockées à une température de 4°C.

Solution de Hank (HBSS): preparation des Stocks

Stock 1

1. On dissous dans 90 ml d'eau distillée H₂O
 - 8,0 g NaCl
 - 0,4 g KCl
2. On tope à 100 ml avec de l'eau distillée H₂O

Stock 2

1. On dissous dans 90 ml d'eau distillée H₂O
 - 0,358 g Na₂HPO₄ (anhydrous)
 - 0,60 g KH₂PO₄
2. On tope à 100 ml avec de l'eau distillée H₂O

Stock 3

1. On ajoute 0,72 g CaCl₂ à 50 ml d'eau distillée H₂O

Stock 4

1. On ajoute 1,23 g MgSO₄·7H₂O à 50 ml d'eau distillée H₂O

Stock 5

1. On ajoute 0,35 g NaHCO_3 à 10ml d'eau distillée H_2O

Solution de Hank (HBSS) : Préparation des Premix

Combinaisons des solutions dans l'ordre

10,0ml Solution 1

1,0ml Solution 2

1,0ml Solution 3

86,0ml distillé H_2O

1,0ml Solution 4

Solution de Hank (HBSS) finale

9,9ml Hank's Premix

0,1ml Stock5

Avant son utilisation la solution est agitée dans un agitateur pendant 10 minutes.

III.5. Solutions Salines

Les solutions salines sont constituées d'eau distillée contenant du Chlorure de Sodium.

Nous avons choisis :

- Une solution de 9g l^{-1} de NaCl , équivalente aux solutions salées utilisées dans le biomédicale (Sérum sale isotonique à 0,9%).

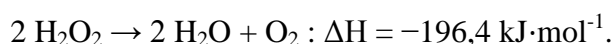
- Des solutions de 20g l^{-1} , 25g l^{-1} et 35g l^{-1} de NaCl sont utilisées à titre comparatif pour approfondir l'investigation sur le comportement de la couche passive des aciers inoxydables dans différents milieux chlorurés.

III.6. Le peroxyde d'hydrogène

III.6.1. Introduction

Le peroxyde d'hydrogène aussi appelé eau oxygénée, est un composé chimique de formule H_2O_2 . C'est un liquide clair incolore possédant de fortes propriétés oxydantes. Son potentiel d'oxydation est de 1,8 V.

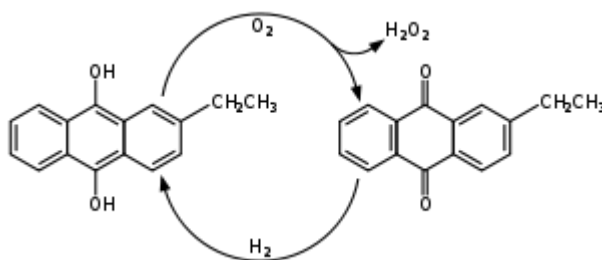
C'est un agent de blanchiment efficace, utilisé comme désinfectant et jadis comme ergol oxydant (comburant) pour l'aéronautique et l'astronautique, Le peroxyde d'hydrogène existe naturellement chez les êtres vivants comme sous-produit de la respiration cellulaire. Tous les organismes aérobies possèdent des enzymes, appelées *peroxydases*, qui catalysent la dismutation de H_2O_2 en H_2O et O_2 :



III.6.2. Production peroxyde d'hydrogène

III.6.2.1. Production industrielle du peroxyde d'hydrogène

Historiquement, le peroxyde d'hydrogène est préparé par l'électrolyse d'une solution aqueuse d'acide sulfurique ou de bisulfate d'ammonium (NH_4HSO_4), suivie par l'hydrolyse du peroxodisulfate $S_2O_8^{2-}$ formé.



Actuellement, le peroxyde d'hydrogène est produit presque exclusivement par l'autooxydation de la 2-alkyl anthrahydroquinone en 2-alkyl anthraquinone (procédé anthraquinone (en)). Les industriels utilisent plus particulièrement les dérivés 2-éthyle ou 2-amyle. La plupart des procédés industriels utilisent le barbotage d'air comprimé à travers une solution d'un dérivé dihydroxyanthracène, le dioxygène réagissant avec les protons labiles des groupements hydroxyles pour donner le peroxyde d'hydrogène, donnant ainsi le dérivé anthraquinone.

Le peroxyde d'hydrogène est ensuite extrait et le dérivé anthraquinone est réduit par le dihydrogène en présence d'un catalyseur métallique pour redonner le dérivé dihydroxyanthracène, le cycle pouvant ainsi être répété.

Ce procédé est aussi connu sous le nom de procédé Riedl-Pfleiderer, et a été découvert en 1936. En 2005, la production mondiale de peroxyde d'hydrogène atteignait 2,2 millions de tonnes.

III.6.2.2 Densité des solutions de peroxyde d'hydrogène

La concentration des solutions de peroxyde d'hydrogène est parfois indiquée en volumes ; une solution à x volumes correspond au dégagement de x litres d' O_2 par la décomposition d'un litre de solution.

III.6.2.3. Production du peroxyde d'hydrogène dans le corps humain

Le peroxyde d'hydrogène est aussi impliqué dans le métabolisme des protéines, des glucides, des lipides, des vitamines, des minéraux, ou l'immunité de tout autre système [72].

Le peroxyde d'hydrogène est produit par toutes les cellules de l'organisme, pour de nombreuses raisons physiologiques. Les granulocytes produisent le H_2O_2 en tant que première ligne de défense contre les bactéries, les levures, les virus, les parasites, et la plupart des champignons. Il est impliqué dans une voie métabolique qui fait appel aux différents types d'enzymes oxydés.

III.6.2.3.1. Production cellulaire du peroxyde d'hydrogène

III.6.2.3.1.1. Introduction

Le peroxyde d'hydrogène est un produit normal du métabolisme aérobie (chez l'humain, le foie produit 6,48 grammes de peroxyde d'hydrogène par jour) formé lors de nombreuses réactions catalysées par des oxydases (enzymes qui catalysent les réactions oxydatives dans la destruction des acides aminés et des graisses en radicaux libres et en peroxyde d'hydrogène). Le peroxyde d'hydrogène ainsi formé est décomposé rapidement en oxygène et en eau par une enzyme, la catalase. Cette enzyme a une activité plus élevée au niveau du duodénum, du foie, de la rate, du rein, du sang, des membranes muqueuses ainsi que dans les tissus très riches en vaisseaux sanguins. Son activité est moins forte au niveau du cerveau, de la thyroïde, des testicules et des tissus conjonctifs.

Des études ont montré la sécrétion du peroxyde d'hydrogène par organe du corps humain. [73]. En utilisant des indicateurs de H_2O_2 les estimations suivantes ont été établies.

1. le substrat le plus efficace, détecte l' H_2O_2 à un débit de 0.5nmol/min par mg de protéine à l'état 4.
2. Les peroxysomes complétées avec de l'acide urique génèrent extraperoxisomal H_2O_2 à une vitesse (8.6-16.4nmol/min par mg de protéine) qui correspond à 42 à 61% de la vitesse d'oxydation de l'acide urique.
3. Des fractions microsomales produisent H_2O_2 (jusqu'à 1.7 nmol/min par mg de protéine) dans une proportion de 0,71 - 0.86mol de H_2O_2 /moles de NADP (+) au cours de l'oxydation du NADPH. H_2O_2 est également généré (25.6%) au cours de l'oxydation du NADH microsomale (0,06-0.025mol de H_2O_2 / mole de NAD (+)).
4. Estimation des taux de production de H_2O_2 dans des conditions physiologiques peut être faite sur la base des débits avec les fractions isolées.

Finement, la valeur indicative de 90nmol de H_2O_2 /min par g de foie à 22 °C sert d'approximation grossière pour évaluer l'impact biochimique de H_2O_2 sur le métabolisme cellulaire.

III.6.2.4. Production naturelle du peroxyde d'hydrogène

La production naturelle de H_2O_2 en milieu marin dépend du milieu et des biofilms qui se fixent sur la surface de l'acier inoxydable et qui sont responsables de la génération du peroxyde d'hydrogène.

III.6.2.5. Utilisation du peroxyde d'hydrogène

- Le peroxyde d'hydrogène sert essentiellement au blanchiment de la pâte à papier (environ deux tiers du volume produit dans le monde). Les pâtes blanchies peuvent être chimiques, mécaniques ou recyclées.
- Dans le domaine de l'environnement pour le traitement des eaux, des sols et des gaz (désulfuration, de Nox, etc.).
- le Traitement des eaux :
 - Traitement des eaux résiduaires urbaines :

La désulfuration au peroxyde d'hydrogène en réseau et sur station est une des principales utilisations du peroxyde d'hydrogène dans ce domaine. La réaction conduit à du soufre colloïdal ou du sulfate en fonction de la valeur du pH.

Le peroxyde constitue également une excellente source d'oxygène pour pallier des carences en oxygène sur des traitements biologiques (son caractère biocide ne se manifeste que pour des dosages élevés).

Destruction sélective des bactéries filamenteuses (antibulking).

- Production d'eau potable :

Les propriétés désinfectantes sont mises à profit pour les traitements de désinfection des canalisations et réservoirs d'eau potable avant mise en service ou lors d'opérations de maintenance.

Traitements par oxydation à l'aide des systèmes O_3/H_2O_2 ou H_2O_2/VU mis en œuvre seuls ou couplés à un traitement sur charbons actifs sont très bien adaptés à l'élimination de polluants organiques divers dans des eaux de nappes (composés aromatiques, organochlorés...)

Eliminer des résiduels d'ozone ou de chlore, composés sur lesquels il réagit rapidement et quantitativement.

- Traitement des eaux résiduaires industrielles :

Hormis les utilisations précédentes que l'on peut retrouver en industrie (désulfuration dans les raffineries, en agro-alimentaire, dans les tanneries et l'industrie papetière etc.) le peroxyde d'hydrogène permet de résoudre de nombreux problèmes de pollution :

- Elimination des cyanures (industrie du traitement de surface des métaux et dans l'industrie chimique).
- Elimination du chlore dans des effluents (principalement de l'industrie chimique). L'avantage de H_2O_2 dans ce domaine est de ne pas apporter de salinité complémentaire comme le font les réducteurs habituellement utilisés et d'offrir la possibilité de réduire une éventuelle pollution organique (la réaction avec le chlore génère des espèces oxydantes très réactives).
- Activation de l'eau oxygénée par des ions ferreux (procédé FENTON): permet l'élimination de la DCO réfractaire soit :

En pré-traitement pour transformer de la DCO réfractaire en DCO biodégradable,

En traitement principal.

Ou en traitement tertiaire de finition pour atteindre les valeurs de rejet imposées. Dans ce dernier cas, d'autres modes d'activation peuvent être envisagés (ozone ou VU).

Le procédé FENTON a été développé dans des domaines industriels variés au cours de ces dernières années.

- Traiter des problèmes spécifiques comme la réduction du chrome VI en chrome III, la transformation du ferrocyanure en ferricyanure ou encore l'élimination des nitrites (dans des conditions définies).

- *Traitement des sols* :

Le peroxyde d'hydrogène peut être utilisé de deux manières, en réactif d'oxydation avec la mise en œuvre d'un procédé type FENTON ou comme source d'oxygène dans la "bioremediation" in situ en particulier pour l'élimination des hydrocarbures.

- Naturellement sécrété par le corps humain, il inhibe la synthèse de pigments colorés, dont la mélanine et est responsable du blanchissement des cheveux. Il peut servir (à basse concentration, environ 5 %) à décolorer les poils et cheveux, d'où l'expression « *blonde peroxydée* ». Il est utilisé en coiffure comme fixateur pour achever une permanente.

- la Pharmacopée : antiseptique local \ hémostatique local (Bactéricide, Fongicide, Virucidie), l'utilisation de peroxyde d'hydrogène comme stérilisant a rapidement été considéré comme une alternative efficace à l'oxyde d'éthylène, et a de fait été largement utilisé dans l'industrie pharmaceutique.

- Désinfectant pour un traitement local (code ATC : A01AB02 peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)). Le nettoyage des plaies par l'eau oxygénée doit être prompt, car celle-ci endommage les nouvelles cellules. Elle est cependant réputée être efficace contre le tétanos, dont la bactérie est essentiellement anaérobie et contre indiqué pour les bactéries aérobies (ex : staphylocoque).

- la Synthèse de dérivés peroxydés, de composés oxygénés, par exemple les acides peroxy-carboxyliques (PCA) qui sont des oxydants très utilisés en tant qu'agents de désinfection et de blanchiment; et en chimie organique.

- Combiné avec l'urée sous forme de peroxyde de carbamide $\text{CH}_6\text{N}_2\text{O}_3$, le peroxyde d'hydrogène sert au blanchiment dentaire.

- Il entre dans la composition de certains traitements en dermatologie.

- la Stérilisation de matériel et d'emballage agro-alimentaire, vaporisé à haute température, il sert à stériliser les emballages alimentaires composites, juste avant l'incorporation de leur contenu (liquides UHT tels que lait, jus de fruits, etc.).

- L'eau oxygénée a été utilisée pendant plusieurs années comme révélateur d'hémoglobine en police scientifique. Aujourd'hui ce test n'est plus utilisé en médecine légale car des techniques plus précises existent. Cette découverte a été faite par le chimiste allemand Christian Schönbein (1799-1868).

- C'est aussi un désinfectant pour la culture hydroponique et l'oxygénation des racines.
- Le peroxyde d'hydrogène est aussi utilisé lors de la fabrication d'explosifs peroxydés tel que le peroxyde d'acétone.
- À haute concentration, il peut servir de comburant pour la propulsion de fusées. En se décomposant dans le réacteur il fournit le dioxygène nécessaire à la combustion des combustibles auxquels il est associé. Il a la particularité de pouvoir être aussi utilisé seul comme monergol (par exemple dans les rocketsbelts, ou encore dans l'avion fusée X-15 pour les APU, la turbopompe et les Verniers). Dans ce dernier cas, c'est la décomposition exothermique du peroxyde d'hydrogène concentré, initiée dans la chambre du réacteur par contact avec un catalyseur, qui génère un jet d'oxygène et de vapeur d'eau à 600 °C.

- **Les applications industrielles de l'eau oxygénée**

Au niveau industriel, elle est principalement utilisée pour désancrer les vieux papiers et pour blanchir la pâte à papier. Recyclées, mécaniques ou chimiques, la pâte blanchie grâce à l'eau oxygénée représente aujourd'hui les 2/3 du volume total de papier fabriqué dans le monde. On fait aussi appel à l'eau oxygénée dans le traitement des eaux usées et des eaux potables. Elle est nécessaire dans la fabrication d'agents de blanchiment des divers types de produit de lessive.

L'eau oxygénée permet aussi de blanchir les textiles synthétiques et naturels des industries de textiles. Le nettoyage des plaques de silicium dans la microélectronique nécessite aussi le recours à cette eau. Dans l'industrie alimentaire, elle est utilisée en tant qu'agent de stérilisation et antiseptique pharmaceutique. L'eau oxygénée peut même intervenir dans le lancement des fusées ou dans la production d'explosifs peroxydés comme le TATP.

- **Les applications de l'eau oxygénée dans notre vie quotidienne**

De par sa composition chimique d'eau et d'oxygène, l'eau oxygénée constitue un produit biodégradable et sans effet néfaste pour l'environnement. De par ses propriétés biocides, elle nettoie en profondeur les dents peut même être utilisé pour faire des bains de bouche ou pour nettoyer les lentilles de contact. Cette eau peut aussi servir dans la dermatologie pour désinfecter les plaies. Elle élimine certaines taches dans la lessive et sert à blanchir le linge. Elle peut aussi stériliser les emballages alimentaires, notamment celles du lait et des jus de fruits, à condition toutefois qu'elle soit vaporisée à une température élevée.

Dans le jardin, l'eau oxygénée est réputée dans l'oxygénation des différentes racines ainsi que dans la désinfection de la culture hydroponique. Dans le domaine de la coiffure, cette eau peut servir dans la coloration mais aussi dans la décoloration des cheveux et des poils. Elle est même retrouvée dans les fixateurs utilisés essentiellement dans la finition d'une permanente. Dans tous les cas, pour chaque utilisation de l'eau oxygénée correspond une quantité ou un dosage bien précis à respecter afin d'aboutir aux résultats escomptés.

▪ L'eau oxygénée dans le corps humain

Le peroxyde d'hydrogène est naturellement secrété par le corps humain. Il s'y forme grâce à l'action d'oxydases, soit l'association de l'oxygène avec divers composés organiques qui sont symbolisés par l'annotation RH₂. Ces derniers sont issus du métabolisme. Ce peroxyde d'hydrogène obtenu intervient ensuite dans l'inhibition de la synthèse de la mélanine et de tout autre pigment coloré pour éviter la coloration des cheveux et de la peau. En effet, ces pigments sont responsables des cheveux de l'homme qui blanchissent au fil des années. Cette application eau oxygénée se fait donc tout naturellement au niveau du corps humain.

Ce peroxyde d'hydrogène est toutefois assez toxique pour les cellules de l'homme. Aussi, il est vite décomposé. Dans cette décomposition, c'est la catalase qui agit pour réduire le peroxyde d'hydrogène en eau et en oxygène. Ce phénomène est observable lorsque de l'eau oxygénée est étalée sur une plaie ouverte. La mousse qui est constatée lors de ce contact avec le sang témoigne de la décomposition de l'eau oxygénée et du dégagement de l'oxygène.

• Inflammation dans le corps humain

L'inflammation est l'une des premières réponses du système immunitaire contre une infection ou une irritation. L'inflammation est induite par des facteurs chimiques relargués par les cellules abimées et permet d'établir une barrière efficace contre la dissémination d'éventuels agents infectieux, et d'initier les processus de réparation tissulaire après l'élimination des agents pathogènes.

L'inflammation est induite par les cellules initialement présentes dans la plupart des tissus, comme les macrophages, les cellules dendritiques, les histiocytes, les cellules de Kupffer ou les mastocytes. Ces cellules expriment à leur surface des récepteurs de reconnaissance de motifs moléculaires. Ces récepteurs reconnaissent des molécules,

appelées motifs moléculaires associés aux pathogènes, qui sont exprimées par les organismes microbiens, mais distinctes des molécules de l'organisme.

Au début d'une infection, d'une brûlure, ou d'une altération des tissus, la reconnaissance de motifs moléculaires associés aux pathogènes par les récepteurs de reconnaissance de motifs moléculaires exprimés par ces cellules conduit à leur activation et à la sécrétion de différents médiateurs responsables des signes cliniques de l'inflammation (douleur, rougeur, chaleur et gonflement).

Les facteurs chimiques produits durant l'inflammation (histamine, bradykinine, sérotonine, leucotriènes et prostaglandines) augmentent la sensation de douleur, induisent localement la vasodilatation des vaisseaux sanguins et le recrutement de phagocytes, en particulier les neutrophiles.

Les neutrophiles peuvent également produire des facteurs solubles contribuant à la mobilisation d'autres populations de leucocytes. Les cytokines produites par les macrophages et les autres cellules du système immunitaire inné constituent un relai de la réponse immunitaire. On compte, parmi ces cytokines, le $TNF\alpha$, HMGB1, et l'interleukine-1.

▪ Cellules du système immunitaire inné

Les cellules immunitaires innées comprennent les cellules NK, les granulocytes (mastocytes, éosinophiles et basophiles) et les phagocytes (macrophages, neutrophiles et cellules dendritiques), et agissent en identifiant et en éliminant les pathogènes pouvant être infectieux.

Les macrophages :

Les macrophages (du grec *macro-*, gros et *-phagein*, manger), sont de grosses cellules qui sont différenciées dans les tissus à partir des monocytes circulants dans les vaisseaux sanguins. La reconnaissance de motifs microbiens par les récepteurs situés à la surface des macrophages conduit à la phagocytose et à la destruction des agents infectieux par le processus de burst oxydatif et la production de radicaux libres de l'oxygène. Les macrophages produisent également des chimiokines, permettant le recrutement d'autres cellules sur le site de l'infection.

III.6.2.6. Décomposition du peroxyde d'hydrogène

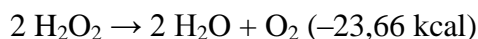
Le peroxyde d'hydrogène se décompose dans une réaction exothermique de dismutation en eau et dioxygène dans des proportions dépendantes de la température, de la concentration de la présence d'impuretés et de stabilisants. Il est décomposé par beaucoup de substances, dont la plupart des métaux de transition et leurs composés, des composés organiques, la poussière, etc. Répandre du peroxyde d'hydrogène sur une substance inflammable peut provoquer un embrasement.

L'utilisation d'un catalyseur (comme le dioxyde de manganèse, le permanganate de potassium, l'argent, ou une enzyme telle que la catalase) augmente considérablement le taux de décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ce phénomène produit un dégagement d'oxygène intense ainsi qu'une forte chaleur. Les récipients de stockage doivent être constitués d'une matière compatible comme le polyéthylène ou l'aluminium et nettoyés de toute impureté (un procédé appelé passivation).

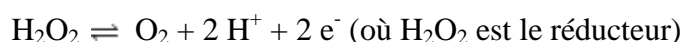
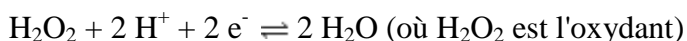
La réaction de dismutation est lente et les solutions aqueuses de peroxyde d'hydrogène peuvent être conservées longtemps sous certaines conditions. L'eau oxygénée commerciale dite "stabilisée" contient des agents permettant de complexer ou d'adsorber les impuretés en solution. Celles-ci catalysent la dismutation et accélèrent la décomposition de la solution, parfois violente. Pour empêcher ceci, des agents stabilisants variés peuvent être utilisés, tels des phosphates, stanates ou silicates de sodium, de l'acide phosphorique ou bien encore de l'acétanalide.

La dismutation met en évidence les propriétés oxydantes et réductrices du peroxyde d'hydrogène. La dismutation peut être décrite comme une réaction entre H_2O_2 oxydant et H_2O_2 réducteur.

La réaction de dismutation



Elle est composée des deux demi-équations d'oxydoréduction suivantes :



Le peroxyde d'hydrogène a aussi été utilisé comme monergol. Dans les années 1930 et 1940 Hellmuth Walter en fut le pionnier. Cependant, son utilisation dans les torpilles a été abandonnée dans la plupart des marines pour des raisons de sécurité.

III.6.2.7. Stérilisation par le peroxyde d'hydrogène H₂O₂

La stérilisation au H₂O₂ est effectuée à basse pression, ce procédé est non toxique et les températures utilisées sont généralement comprises entre +6°C et +60°C. Elle utilise du peroxyde d'hydrogène vaporisé pour réduire le niveau des agents infectieux. L'élément H₂O₂ est introduit dans le récipient vaporisateur, chauffé par RF et alimenté dans la chambre principale à vide par génération de plasma. Ce processus est préféré pour une stérilisation sur des produits qui ne peuvent pas résister à la chaleur de la stérilisation par autoclave, par ex. les plastiques et les éléments médicaux fragiles. Les principaux paramètres physiques à surveiller sont la pression (1-20 hPa), l'énergie de RF, la concentration de H₂O₂ et la température (45-55°C).

La durée du processus peut varier selon les produits à stériliser, mais les cycles typiques sont généralement de 1 à 2 heures, ce qui fait préférer cette méthode de stérilisation à basse température par rapport à d'autre comme la méthode à l'ETO.

La stérilisation au peroxyde d'hydrogène est entièrement sécurisée et respectueuse de l'environnement. Pendant et après le processus de stérilisation, ce procédé génère uniquement de la vapeur d'eau donc aucun résidu toxique. Les consommables ne sont ni explosives, inflammables ou toxiques.

Les stérilisateur au peroxyde d'hydrogène présentent néanmoins quelques inconvénients. Etant donné que le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort, il peut y avoir des problèmes de compatibilité de matériaux comme par exemple les produits de papier. Ce processus appelé cellulosique ferait en sorte que le peroxyde d'hydrogène serait complètement absorbé par le papier.

III.6.2.8. Le peroxyde d'hydrogène en médecine**III.6.2.8.1. Propriétés principales**

Le peroxyde d'hydrogène est un biocide très répandu pour la désinfection et la stérilisation ainsi que comme antiseptique. Ce produit est disponible sur le marché dans une large gamme de concentration allant de 3 à 90%. Son action dépend de plusieurs facteurs. Des concentrations d'au moins 10 à 30% sont nécessaires pour obtenir un effet sporicide significatif [74]. La température exerce un effet remarquable sur l'activité sporicide des peroxydes.

A température ambiante le peroxyde d'hydrogène est un sporicide très lent, mais son activité est significativement accrue si la température augmente de 10°C. Il a tendance à

être instable et sa décomposition est augmentée en présence de métal, de sels, de lumière et de chaleur. Son activité est influencée par le pH, les solutions acides lui sont favorables.

L'acide peracétique est considéré comme un meilleur biocide que l' H_2O_2 et est également présenté comme plus «sûre». L'activité de l'acide peracétique est un peu réduite par la présence de matière organique. Il est plus actif à pH 5 qu'à pH neutre. Une combinaison d'acide peracétique et d' H_2O_2 peut aussi être utilisée comme solution désinfectante.

L' H_2O_2 est considéré comme respectueux de l'environnement (rapide dégradation en eau et oxygène). L'acide peracétique à de hautes concentrations peut être un co-carcinogène et cause, à des concentrations de 1% ou supérieures, des tumeurs de la peau chez la souris [75].

III.6.2.8.2. Efficacité pour l'inactivation des micro-organismes:

Le peroxyde d'hydrogène a la capacité d'inactiver de nombreuses bactéries [76], des virus [77], des levures, des champignons et des spores bactériens [78]. D'une manière générale il est plus efficace contre les bactéries gram-positives que contre les gram-négatives.

Des temps de contacts et des concentrations plus élevées sont nécessaires pour obtenir une action sporicide. L'effet sporicide augmente significativement lorsque le peroxyde d'hydrogène est utilisé sous sa forme gazeuse. L'acide peracétique présente une activité sporicide, bactéricide, virucide et fongicide à de faibles concentrations (< à 0.3%). Il est considéré comme un biocide plus efficace que l' H_2O_2 [75].

III.6.2.8.3. Effets sur le matériel (équipement médical)

L' H_2O_2 et l'acide peracétique sont très corrosifs à des concentrations de 10% ou plus pour certains métaux comme l'aluminium ou le laiton. Le caoutchouc et le textile peuvent également être endommagés à des concentrations utiles pour la désinfection.

La concentration usuelle pour l'usage antiseptique est de 3 %. La concentration s'exprime également en volume d'oxygène dégagé par le volume de solution. La solution à 3% est dite à 10 volumes.

III.6.2.8.4. Solution faiblement antiseptique.

Le peroxyde d'hydrogène est plus actif sur les bactéries à Gram négatif que sur les bactéries à Gram positif, Il est également actif sur Mycobacterium tuberculosis à des concentrations de 6% à 10% (30 volumes), Son activité sur les mycobactéries atypiques reste mal connue, A température ambiante, il est lentement sporicide. Il possède une activité lente sur les levures et les virus. Exerce, par l'effervescence, une action mécanique de nettoyage ne convient pas à la désinfection du matériel médico-chirurgical inactivé par les matières organiques (protéines, sang, pus)

C'est aussi un antiseptique local à usage externe (pour la peau). Il est préconisé pour le nettoyage à visée antiseptique de la peau érodée et des petites plaies.

III.6.2.8.5. Peroxyde d'hydrogène dans des stérilisateur [79]

Cette méthode peut être recommandée pour la stérilisation des dispositifs médicaux réutilisables qui ne peuvent être stérilisés par la vapeur d'eau saturée et l'oxyde d'éthylène, sous réserve de l'utilisation d'indicateurs biologiques à chaque cycle, dans des conditions validées. Il est important de s'assurer de la compatibilité des dispositifs médicaux avec cette méthode de stérilisation.

Faisant appel aux propriétés destructrices des micro-organismes du peroxyde d'hydrogène, par diffusion, ou avec adjonction de phases de plasma, à des températures de l'ordre de 45°C.

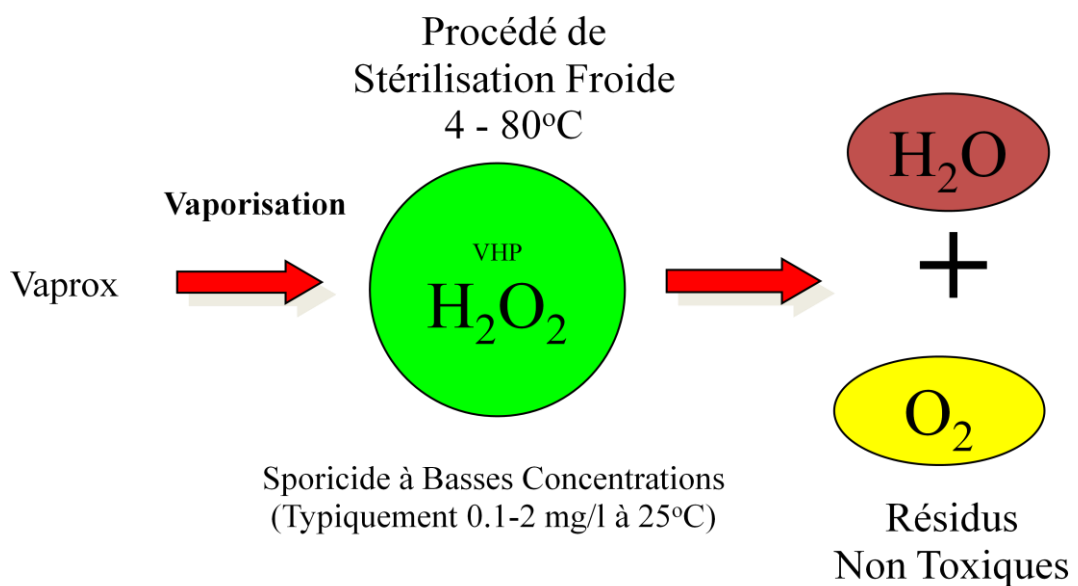


Fig.III.1 : Exemple de la méthode de la méthode de STERRAD

Un vide initial quasi total est réalisé dans la chambre et une petite quantité de solution aqueuse de H_2O_2 (à 58 - 59,5 %) y est injectée et vaporisée sous l'effet du vide et de la température réchauffée aux alentours de 45 °C; la concentration minimum en H_2O_2 est de 6 mg/L.

La diffusion du gaz s'effectue dans la chambre autour des articles à stériliser et s'accompagne d'une remontée de la pression. Après réalisation d'un nouveau vide qui facilite la pénétration de l'agent stérilisant à l'intérieur des emballages, la phase plasmique est générée grâce à l'application d'une énergie électrique produite par radiofréquences.

III.6.2.8.6. Propriétés physiques.

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 pur 100 % ($M=34,01$ g/mol), n'existe pas dans le commerce (caractère explosif) :

- Liquide sirupeux, bleuâtre, à odeur "nitreuses"
- Densité à 4°C = 1,465
- Température de fusion = -0,89 °C
- Chaleur de fusion = 367.64 kJ/kg (au point de fusion)
- Température de solidification = vers -2 °C
- Température d'ébullition = 151,4 °C
- Chaleur spécifique d'évaporation = 46,65 kJ/mole

Nous trouvons dans le commerce :

- H_2O_2 à 3% (en poids ou m/m),
- H_2O_2 à 10 volumes,
- H_2O_2 à 100 volumes,
- H_2O_2 à 30% environ ou 110 volumes (le "Perhydrol"),
- H_2O_2 à 35% (m/m),
- H_2O_2 à 50% (m/m),
- H_2O_2 à 70% (m/m).

La Dilution ne devrait être effectuée qu'avec des eaux douces chimiquement pures (absence de matières organiques et métalliques).

III.6.2.8.7. Caractéristiques générales des solutions de H₂O₂

Caractéristiques des produits industriels courants

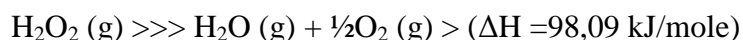
% H ₂ O ₂	30	35	50	70
Titre (volume)	110	130	200	300
Densité à 20°C en Kg/m ³	1110	1130	1200	1290
Point de fusion (°C)	-20	-33	-51	-39
Point d'ébullition (°C, 1 atm)	106	108	114	125
Chaleur de décomposition à 25°C en kj/mol	-95	-95,2	-95,4	-96,2

Tableau III.2. Caractéristique de l'H₂O₂ par rapport à la concentration

Les monoergols tels que l'eau oxygénée sont des molécules "instables". On obtient, par passage sur un catalyseur, une réaction de décomposition ou dismutation avec émission d'un gaz pouvant être éjecté.

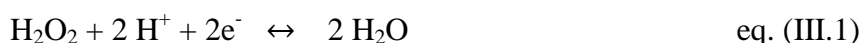
A température ordinaire, H₂O₂ est instable et se décompose facilement, avec libération d'oxygène O₂.

Équation de dismutation de l'eau oxygénée :



En fait, les deux demi-équations électroniques d'oxydoréduction sont les suivantes :

(H₂O₂ / H₂O et couple associé : O₂ / H₂O₂)



(1 = H₂O₂ oxydant, 2 = H₂O₂ réducteur). >> potentiels standard des couples oxydoréducteurs :

(mV = millivolts)



La dismutation est catalysée, entre autres, par les sels dissous (en milieu homogène), ce qui explique la relation entre la stabilité des solutions et la minéralisation de l'eau.

Par ailleurs, l'eau oxygénée peut être considérée comme un acide faible. Le maximum de stabilité se situe entre des valeurs de pH de 3,5 et 4,5

Les réactions d'oxydations peuvent être violentes, voire explosives, avec un certain nombre de composés organiques : acétone, alcools...mais aussi avec le papier, le bois, la paille ou les textiles, qui sont susceptibles de s'enflammer spontanément.

III.6.2.8.8. Stockage.

Le peroxyde d'hydrogène et ces solutions aqueuses sont généralement stockés dans des récipients en aluminium (qui doit être d'une pureté égale ou supérieure à 99,5%) ou en acier inoxydable.

Certaines matières plastiques sont compatibles avec H_2O_2 (<50%) :

- le polyéthylène : il existe le polyéthylène basse densité (PEBD) dit aussi linéaire, ou le polyéthylène haute densité (PEHD),

- le polychlorure de vinyle (PVC) : plutôt fretté polyester,

- le Téflon ou polytétrafluoroéthylène (PTFE) : polymère vinylique, sa structure (mais pas son comportement) est aussi similaire à celle du polyéthylène.

- Le verre teinté peut être utilisé pour de petits volumes.

Les récipients sont munis d'orifices de respiration.

III.7. Acide sulfurique**III.7.1. Historique [80]**

A la fin du XI^e siècle vitriol apparaît pour désigner le sulfate de fer. Forme syncopée de vitrioleum (littéralement « huile de verre »), le mot vitriolum désigne au Moyen Âge et à la Renaissance diverses substances d'aspect huileux ou vitreux, liquides ou solides, le futur acide sulfurique n'étant que l'une d'entre elles. Au XV^e siècle, on obtenait l'acide sulfurique en distillant du sulfate ferreux hydraté, ou vitriol de fer, avec du sable.

La fabrication du dihydrogène par action de l'acide sulfurique sur du fer est connue depuis longtemps. L'alchimiste du XVI^e siècle, Paracelse, entrevoit le dihydrogène qu'il produit par réaction entre le vitriol et le fer. En 1603, Théodore de Mayerne enflamme le dihydrogène obtenu par le même moyen. À partir de 1783, date de leur invention, les ballons à gaz utiliseront entre autres gaz, du dihydrogène produit par réaction de l'acide sulfurique sur des copeaux de fer.

III.7.2. Introduction

L'acide sulfurique, appelé jadis huile de vitriol ou vitriol, est un composé chimique de formule H₂SO₄. C'est un acide minéral dont la force (pK_a = -3,0) est seulement dépassée par quelques superacides. Il est miscible à l'eau en toutes proportions, où il se dissocie en libérant des cations hydronium :



L'acide sulfurique est un produit industriel de première importance, qui trouve de très nombreuses applications, notamment dans les batteries au plomb pour les voitures et autres véhicules, le traitement des minerais, la fabrication des engrais, le raffinage du pétrole, le traitement des eaux usées et les synthèses chimiques.

Issu de l'hydratation du trioxyde de soufre SO₃, lui-même résultant de l'oxydation naturelle du dioxyde de soufre SO₂ dans l'atmosphère terrestre où il est un polluant notoire, l'acide sulfurique est présent dans les pluies acides ; on le trouve également dans les nuages de la planète Vénus.

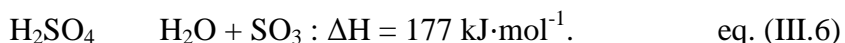
III.7.3. Propriétés physique et chimique**III.7.3.1. Propriétés physiques [80].**

L'acide sulfurique pur est un liquide visqueux, incolore et inodore. Diverses impuretés le colorent souvent en jaune brun. Sa concentration est encore parfois exprimée

en degrés Baumé (symbole « °Bé »), qui mesurent en fait la densité du liquide, laquelle varie sensiblement en fonction de teneur en acide sulfurique.

Masse volumique de la solution aqueuse en fonction de sa concentration.

Il peut être produit avec une pureté pratiquement égale à 100 %, mais il tend à libérer du trioxyde de soufre en se rapprochant de son point d'ébullition de 610 K (337 °C), où il donne de l'acide à 98,3 % correspondant à l'azéotrope avec l'eau en vertu de l'équilibre



Presque tout l'acide sulfurique s'est décomposé en eau et trioxyde de soufre à 450 °C. À température plus élevée, la décomposition du trioxyde de soufre se poursuit en oxygène et dioxyde de soufre



C'est à la concentration de l'azéotrope qu'il est le plus stable, et c'est entre 95 et 98 % (soit $[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 18 \text{ mol/l}$) que l'acide sulfurique dit « concentré » est distribué commercialement, avec une masse volumique de l'ordre de $1\,830 \text{ kg/m}^3$, soit 66 °Bé.

Lorsqu'il est destiné à être employé comme électrolyte pour batterie au plomb, l'acide est dilué à une concentration de 29 à 32 % (soit $[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 4,2 \text{ à } 5 \text{ mol/l}$), avec une masse volumique de $1\,250 \text{ à } 1\,280 \text{ kg/m}^3$, soit environ 30 °Bé.

III.7.3.2. Propriétés chimiques [81]

Formule brute : $\text{H}_2\text{SO}_4 \quad 98,078 \pm 0,006 \text{ g/mol}$

Masse molaire : H 2,06 %, O 65,25 %, S 32,69 %,

III.7.3.3. L'acidité

L'acide sulfurique est un diacide, dont la première fonction acide est forte :



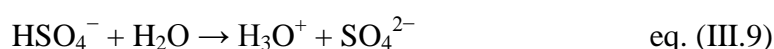
Seules quelques substances sont encore plus acides que l'acide sulfurique : on les appelle superacides. Ce sont essentiellement l'acide trifluorométhanesulfonique HSO_3CF_3 , l'acide magique $\text{HSO}_3\text{F}\cdot\text{SbF}_5$ et surtout l'acide fluoroantimonique HSbF_6 .

Les sels de l'acide sulfurique sont des hydrogénosulfates tels que KHSO_4 et NaHSO_4 , et des sulfates tels que CuSO_4 et $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

III.7.3.4. Réactions

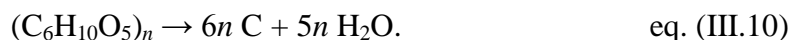
III.7.3.4.1. Réaction avec l'eau

L'hydratation de l'acide sulfurique est très exothermique. On procède en versant l'acide dans l'eau, et non l'inverse, afin de contrôler la protonation de l'eau en utilisant l'acide comme facteur limitant



En raison du caractère thermodynamiquement très favorable de l'hydratation de l'acide sulfurique, celui-ci est utilisé industriellement comme agent de dessiccation, notamment dans l'agro-alimentaire pour produire des fruits secs.

Cet effet est si marqué que l'acide sulfurique peut brûler les matières organiques en ne laissant que le carbone, par exemple avec l'amidon :



L'eau libérée par cette réaction est absorbée par l'acide sulfurique, et il ne reste qu'un résidu carboné. La cellulose du papier, lorsqu'elle est attaquée par de l'acide sulfurique, prend un aspect carbonisé sous l'effet d'une réaction similaire. Sur du coton, l'acide sulfurique, même dilué, a un effet moins spectaculaire mais qui conduit malgré tout à la destruction du tissu.

III.7.3.4.2. Avec les sels

L'acide sulfurique peut également être employé pour déplacer des acides plus faibles de leurs sels, ce qu'on observe par exemple lors de la formation d'hydrogénosulfate de sodium à partir d'acétate de sodium en libérant l'acide acétique :

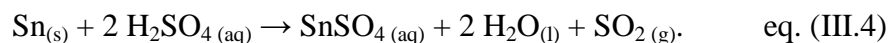


De façon similaire, on peut produire de l'acide nitrique en faisant réagir de l'acide sulfurique sur du salpêtre et précipiter l'hydrogénosulfate de potassium qui en résulte :



III.7.3.4.3. Avec les métaux

L'acide sulfurique attaque les principaux métaux usuels en donnant un sulfate métallique par libération d'hydrogène. L'acide dilué attaque le fer, l'aluminium, le zinc, le manganèse, le magnésium et le nickel, mais seul l'acide concentré et chaud peut attaquer l'étain et le cuivre, tandis que le plomb et le tungstène ne sont pas attaqués. L'attaque de l'étain par l'acide sulfurique libère du dioxyde de soufre plutôt que de l'hydrogène, contrairement à ce qu'il en est pour les autres métaux :



Ces deux schémas réactionnels sont emblématiques : l'acide sulfurique concentré et chauffé agit généralement comme un agent oxydant, tandis que l'acide dilué agit plutôt comme un acide typique, ce qui explique que l'acide chaud concentré libère de l'eau et du dioxyde de soufre en formant des sels avec le cuivre, le zinc et l'étain, alors que l'acide dilué libère de l'hydrogène en formant le sel.

III.7.3.5. Utilisations et sources d'émission

L'acide sulfurique est le produit chimique le plus largement utilisé dans l'industrie. Parmi ses nombreuses applications et ses divers marchés finaux figurent notamment l'essence sans plomb, les batteries d'automobiles, le blanchiment du papier et du sucre, le traitement de l'eau, les agents de sulfonation, les fibres de cellulose, les engrais, la fabrication de l'acier, les colorants, les acides aminés intermédiaires et la régénération des résines échangeuses d'ions.

La fabrication des engrais, superphosphates et sulfate d'ammonium, est le premier consommateur, avec une demande voisine du tiers de la production. Ce principal emploi n'est pas près de connaître un ralentissement compte tenu des immenses besoins à satisfaire dans ce domaine. L'industrie chimique l'utilise en chimie minérale, synthèse organique,

produits fluorés. On peut également citer l'industrie des pigments minéraux ; l'industrie du pétrole l'utilise pour le raffinage. Enfin, parmi les activités les plus diverses utilisant l'acide sulfurique, citons les industries textiles et alimentaires, le décapage métallurgique, la préparation des détergents et celle des explosifs.

L'acide sulfurique est de loin le plus utilisé des produits chimiques industriels. Il est utilisé en grande quantités dans :

- la fabrication d'engrais, dont les superphosphates et les phosphates d'ammonium
- le lessivage des minerais non-ferreux, notamment le cuivre
- le décapage en sidérurgie et le nettoyage de surface dans la production d'acier
- la fabrication de pigments dont le dioxyde de titane
- la production d'acide chlorhydrique et d'acide fluorhydrique
- le raffinage du pétrole, que ce soit lors de procédés de purification ou d'alkylation
- l'industrie des pâtes et papiers
- l'industrie des explosifs
- la production de détergents, comme agent de sulfonation
- la production de matières premières pour l'industrie des polymères, tels que le caprolactame et le méthacrylate de méthyle
- l'industrie des textiles synthétiques, dont la rayonne.

D'autres types d'industries spécialisées l'utilisent en volume moins important dont :

- l'électrodeposition, dans les bains d'électrolytes
- l'électronique pour la fabrication de composants telles que les puces
- la fabrication d'accumulateurs (batteries) au plomb, où il sert d'électrolyte
- l'industrie pharmaceutique et les laboratoires, où il sert de réactif et d'agent acidifiant.

III.7.3.6. Les pluies acides [82]

La pollution et les pluies acides ont des effets négatifs sur les habitats naturels. Nous savons tous que l'eau est un élément essentiel à la vie. Les pluies sont importantes puisqu'elles remplissent nos lacs, nos rivières ainsi que tous les autres bassins d'eau. C'est d'ailleurs ceux-ci qui nous fournissent l'eau domestique et industrielle. Aujourd'hui, ces pluies sont empoisonnées par la pollution atmosphérique, ce qui diminue la qualité de l'eau.

Dans l'atmosphère, les émissions d'oxydes de soufre provenant de l'utilisation des combustibles fossiles ou des éruptions volcaniques, sont converties en trioxyde de soufre

qui en présence d'humidité forme un brouillard d'acide sulfurique, l'un des composants du smog. Dans les épisodes aigus de smog, la concentration en brouillard d'acide sulfurique a pu atteindre $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$. $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à Los Angeles dans les années 50 et de $678 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à Londres en 1962.

Une pluie normale est légèrement acide. Les deux principaux polluants responsables des pluies acides sont le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote. Ces polluants sont généralement des résidus de combustion de charbon, de pétrole et de gaz (dioxydes de soufre), de carburants et d'engrais (oxydes d'azote).

Plus précisément, ils proviennent des centrales thermiques qui utilisent du charbon, des fonderies de nickel et de cuivre et des véhicules automobiles. Lorsque ces deux gaz sont en suspension, ils se transforment par réaction chimique avec les vapeurs d'eau.

Le dioxyde de soufre devient de l'acide sulfurique et les oxydes d'azote (NOx) deviennent de l'acide nitrique.

Ces gaz restent en suspension jusqu'à ce qu'il y ait des précipitations. Celles-ci vont laver l'atmosphère et tous les endroits qui reçoivent les précipitations seront probablement pollués. Il est important de mentionner que ces gaz peuvent se déplacer dans l'atmosphère.

Le stockage de l'acide sulfurique concentré se fait dans des récipients en acier inoxydable ou en acier au carbone. Le verre est utilisé pour les petites quantités protégé par une enveloppe extérieure.

Matériaux non compatibles : les métaux légers et alliages (en présence d'humidité).

IV. MATERIELS ET METHODES

L'étude expérimentale tient compte de toutes les conditions dans lesquelles les aciers inoxydables 304 et 316L et 316L (1,4404) sont utilisés.

Des mesures du potentiel libre sont réalisées dans les mêmes conditions d'utilisation des aciers.

Des tests de polarisation $I = f(E)$ sont réalisés et des micrographies de la morphologie de la surface et des piqûres sont prises et analysées pour chaque cas étudié.

Des tests de traction ont été réalisés sur l'acier inox 304 après de longues périodes d'immersion dans différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène.

Dans un souci de faire en sorte que le contenu de cette thèse puisse être utilisé à bonne échéance et d'assurer la reproductibilité des résultats sur l'étude pratique de la corrosion des aciers inoxydables en milieu aqueux, nous avons décrit minutieusement le matériel utilisé, les étapes de préparation des échantillons et des solutions et les paramètres utilisés dans les tests.

L'organisation de ce chapitre comprend deux parties,

La première partie décrit les aciers utilisés, la méthode d'élaboration des échantillons et leurs préparations.

La deuxième partie présente les conditions expérimentales, l'équipement et les procédures expérimentales.

IV.1. MATERIELS

IV.1.1. Acier inoxydable 316L Biomédical

L'acier inoxydable 316L utilisé comme implant orthopédique à priori et est classé comme biomatériau. Nous allons le tester dans les mêmes conditions biologiques.

IV.1.1.1. Réalisation des échantillons 316L

Les échantillons en acier inoxydable 316L sont obtenus à partir d'une plaque de fixation 14 trous DCP récupérée, suite à sa rupture, après 18 mois d'implantation (fig. IV.1).



Fig. IV.1 : Implants fracturés après implantation

L'acier inoxydable 316L a été analysé et sa composition est donnée dans le tableau IV. 1.

Tableau IV. 1. Composition de l'acier inoxydable 316L

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
% masse	0,02	0,69	1,62	0,04	0,001	18,03	13,94	2,69	Bal

IV.1.1.2. Préparation des échantillons

Des échantillons de 0,5 cm de large sont découpés perpendiculairement à la longueur de la plaque (perpendiculaire à la ligne de rupture).

Sur la face opposée à celle qui va être étudiée, une connexion électrique (fil multibrins de section 0,25mm) est soudée à l'étain. La continuité électrique est vérifiée avant l'enrobage.

Le fil électrique est introduit dans un tube en polyéthylène de 10 cm de longueur du côté de la soudure. Le tube sert de support rigide (Fig. IV.2).



Fig. IV.2 : Echantillon 316LSS prêt à être utilisé.

Les échantillons sont enrobés, à froid, dans de la résine Epoxy, à l'exception de la surface exposée à l'électrolyte. La surface de la face exposée est de $0,9 \text{ cm}^2$.

La connexion électrique et le tube sont noyés dans la résine de manière à éviter tout contact avec l'électrolyte.

La figure IV.3 représente la surface exposée d'un échantillon d'acier inoxydable prêt à être utilisé dans les tests de polarisation.



Fig. IV.3 : Echantillon en acier inoxydable 316L enrobé.



Fig. IV.4: Interface acier/Epoxy

Les échantillons sont polis sur une polisseuse mécanique rotative à jet d'eau du type MECAPOL P 251 (figure IV.5)



Fig. IV.5 : Polisseuse mécanique MECAPOL P 251

Le polissage est réalisé avec du papier au carbure de silicium de grade 600, 1200, 2000 et 2400. Un dernier polissage est effectué pour éliminer le maximum de petites rayures avec un papier Rhynoory red plus 2400. Le résultat obtenu est une surface finie à l'état miroir. Les opérations de polissage sont contrôlées par un microscope métallographique Nikon EPIPHOT (figure IV.6). Les micrographies des échantillons polis sont enregistrées individuellement.



Fig. IV.6 : Microscope, inverted metallograph, objectives: 5X, 10X, 20X, 40X eyepieces: 10X with microflex AFX11 photo system.

IV.1.2. Acier inoxydable 316L (1,4404)

L'acier inoxydable 316L (1.4404) est utilisé dans les circuits de refroidissement et dans la charpente métallique. Il sera aussi annoté 316L (cr) dans le reste de l'étude afin de le différencier de l'acier 316L des implants biomédicaux.



Fig. IV.7 : Echantillon 316L (cr) à l'état brut

IV.1.2.1. Réalisation des échantillons 316L (1,4404)

Des bandes de 14 mm de largeur sont découpées à froid d'une tuyère de 80 mm de diamètre dans le sens de la longueur. Puis en carré de 14 mm de coté. L'épaisseur des échantillons est de 2 mm.

Sa composition chimique est donnée dans le tableau IV.2.

Eléments	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Co	Mo	Ti	Si
% w/w	0.038	0.7	1.66	0.01	0.012	17.3	11.4	0.25	2.57	0.01	0.7
Eléments	Cu	N	B	Al	Fe						
% w/w	0,044	0,066	0,0036	0,006	Bal						

Tableau IV.2: Composition chimique de l'acier inoxydable 316l (cr)

IV.1.2.2. Mise en forme des échantillons

Les échantillons sont arrondis manuellement sur la polisseuse mécanique avec du papier SIC 180. Le diamètre obtenu permet le montage facile de l'échantillon sur le porte échantillon de la cellule et se pose sur le joint d'étanchéité assurant un contact permanent sur tout son pourtour.

IV.1.2.3. Polissage des échantillons 316L (cr)

Les échantillons 316L (cr) sont polis de la même manière que ceux en acier 316L biomédical.

IV.1.3. Acier inoxydable 304

L'acier inoxydable 304 est utilisé dans l'agroalimentaire. Il est testé dans des conditions similaires à celles utilisées couramment dans l'industrie, la charpente métallique, les instruments et ustensiles.

IV.1.3.1. Réalisation des échantillons 304

Une barre en acier inoxydable 304 de diamètre 14 mm est utilisée pour la réalisation des échantillons. Sa composition chimique est donnée dans le Tableau IV.3

Eléments	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Mg	Fe
% masse	0,05	17,95	8,01	0,4	1,2	0,0	0,02	-	Bal

Tableau IV.3: Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304.

A partir de la barre inoxydable des échantillons de 12 mm de longueur sont découpés à froid à l'aide d'une scie mécanique sous lubrifiant.

IV.1.3.2. Redressage des surfaces

Les surfaces sont rectifiées sur la polisseuse mécanique. Le polissage est effectué à l'aide d'un dispositif que nous avons conçu spécialement pour contenir l'échantillon dans un plan verticale perpendiculaire à la surface de coupe. Une pression uniforme est appliquée sur la surface. Le papier utilisé est de granulométrie 180 et 400.

IV.1.3.3. Polissage des échantillons 304

Chaque échantillon est poli sur la face en contact avec l'électrolyte de la même manière que pour l'acier 316L avec du papier au carbure de silicium de grade 600, 1200, 2000 et jusqu'à 2400 pour les tests de comparaison les aciers inoxydables 316L et 316L (cr).

L'acier inoxydable 304 à sa réception présente un état de surface tel que normalement utilisé. Afin de mieux faire ressortir l'influence des milieux dans lesquels ils sont testés, un état miroir (proche de celui de l'acier inoxydable 316L) est obtenu en procédant au polissage minutieux avant les tests.

Nous notons toutefois que l'état poli a tendance à donner à l'échantillon une meilleure résistance à la corrosion.

La figure IV.8 représente un échantillon en acier 304 prêt à être testé.



Fig. IV.8 : Echantillon en acier inoxydable 304

IV.1.4. Représentation de la surface des échantillons 316L et 304 et 316L (cr)

Les images optiques des échantillons 316L, 316L (cr) et 304 (figures IV.9, IV.10, IV.11, IV.12, IV.13 et IV.14) sont obtenue à partir du microscope optique Nikon Epiphot.

a) Image de la surface de l'acier inoxydable 316L (X 50)



Fig. IV.9 : Echantillon comme reçus



Fig. IV.10 : Echantillon après polissage

b) Image de la surface de l'acier inoxydable 316L (cr) (X200)

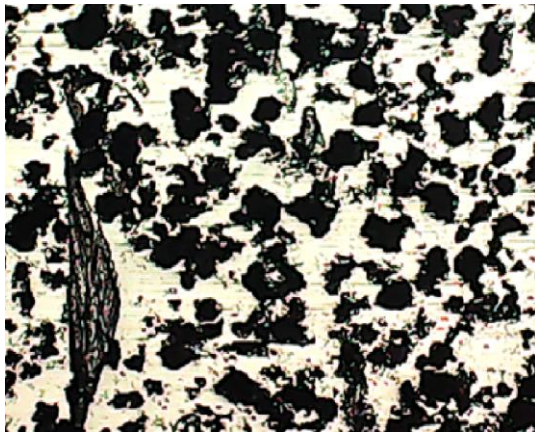


Fig. IV.11 : Echantillon comme reçus



Fig. IV.12 : Echantillon après polissage

c) Image de la surface de l'acier inoxydable 304 (X 50)



Fig. IV.13 : Echantillon comme reçus



Fig. IV.14 : Echantillon après polissage

Remarque N°1 :

La surface de l'échantillon non poli présente des stries bien plus importantes dans tous les sens tandis que l'échantillon poli présente des stries orientées suivant les sens de rotation du polissage.

Dans le but d'être le plus proche possible des conditions réelles d'utilisation des échantillons en acier inoxydable et de pouvoir noter clairement tout changement de surface, nous jugeons l'état de surface, des échantillons des tests poli à 2400, représenté sur les micrographies comme satisfaisant pour procéder aux différents tests de corrosion.

Remarque N°2 :

Avant chaque test de polarisation nous exécutons un polissage jusqu'à obtenir une image identique.

IV.1.4.1. Micrographie optique de l'acier inoxydable 316L

Sur un échantillon avant polarisation, après avoir procédé à une attaque chimique (10 g de FeCl_3 , 30 ml HCl , 120 ml H_2O) pour une période de 1 min 30 sec (a) et 2 min (b) et 2 min 40 sec (c). La surface de l'acier 316L, de différentes zones, est représentée dans les figures IV.15, IV.16 et IV.17.

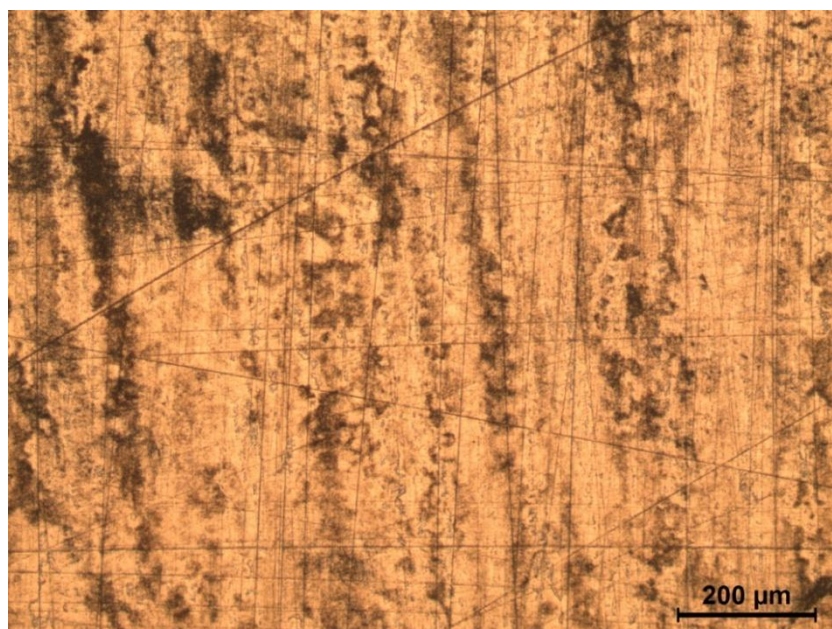


Fig. IV.15 : Micrographie optique de l'acier 316L (a)

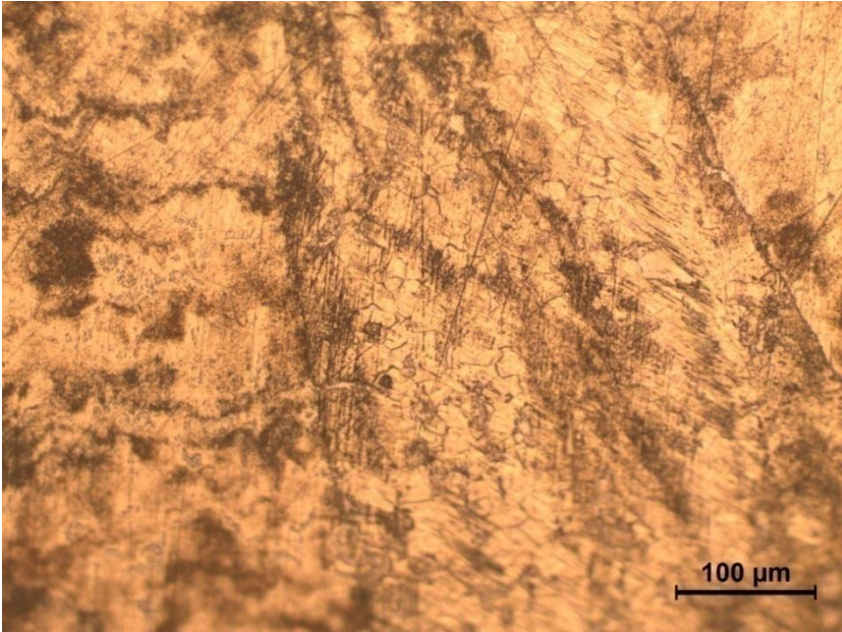


Fig. IV.16 : Micrographie optique de l'acier 316L (b)

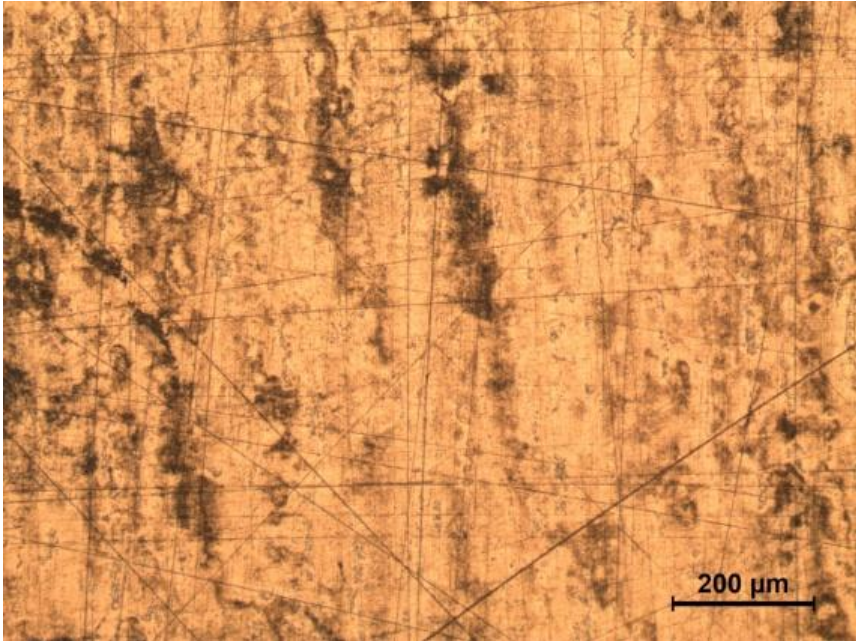


Fig. IV.17 : Micrographie optique de l'acier 316L (c)

IV.1.4.2. Structure métallographique de l'acier inoxydable AISI 304, à la réception



Fig. IV.18 : Micrographie optique de l'acier 304 (X500)

IV.1.5. Equipements**IV.1.5.1. Dégraissage et séchage des échantillons**

Les échantillons 316L, 316L (cr) et 304 après polissage sont dégraissés dans un appareil à ultrasons Bandelin SONOREX RK 100 (figure IV.18) puis rincés à l'eau distillée et séchés dans un séchoir à air chaud du type CONTROLAB METASRV MGO 143.M (figure IV.19). Finalement avant utilisation, ils sont rincés à l'acétone pendant trois (03) minutes et séchés dans un courant d'air froid.



Fig. IV.19 : Appareil à ultrasons de dégraissage



Fig. IV.20 : Séchoir Controlab.

IV.1.5.2 Equipement de pesé, agitateur et pH-mètre

Une balance électronique de précision du type SARTORIUS BL 60 S est utilisé pour la pesé de toutes les substances utilisées dans la composition des électrolytes. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique du type KMO 2 electronic (figure IV.21). Le pH est mesuré par un pHmètre du type PHM210 STANDARD pH METER MeterLab (figure IV.22).



Fig. IV.21 : Balance de précision et agitateur magnétique.



Fig. IV.22. pH-mètre PMH 210

IV.1.6. Equipement expérimental

IV.1.6.1. Dispositif expérimental

Un potentiostat Voltalab PGP 201 Potentiostat/Galvanostat est utilisé avec une cellule électrochimique. Les potentiels de corrosion et les densités de courant de corrosion sont calculés directement des courbes de polarisation par le Voltalab™ 21 software.

Un bain Marie électrique relié à la cellule thermostatée contrôle la température de la solution et régule la température de l'expérience (figure IV.23).



IV.23. Dispositif expérimental

La cellule électrochimique est composée de trois électrodes : Une électrode de référence au calomel saturé $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ (SCE), une contre électrode en platine et l'électrode de travail (figure IV.24 (a) et (b)).

IV.1.6.2. Porte échantillons

L'échantillon en acier inoxydable 316L découpé à partir de la plaque de fixation interne possède des dimensions et une forme qui ne permettent pas son adaptation au porte échantillon du dispositif. En plus de l'enrobage auquel nous avons pris soin de donner une forme circulaire et la connexion électrique rigidement gainée parallèle à la surface exposée. Nous avons conçu notre propre porte échantillon en tenant compte des dispositions normalisées de la cellule en utilisant une électrode en platine de 3 cm de longueur.

L'échantillon en acier inoxydable 304 par le choix des dimensions de la tige utilisée, nous avons utilisé le porte échantillon livré avec la cellule avec une électrode en platine de 5

cm de longueur. Pour l'acier 316L Wnr : 1,4404 nous avons utilisés le même porte échantillon que pour l'acier 304.

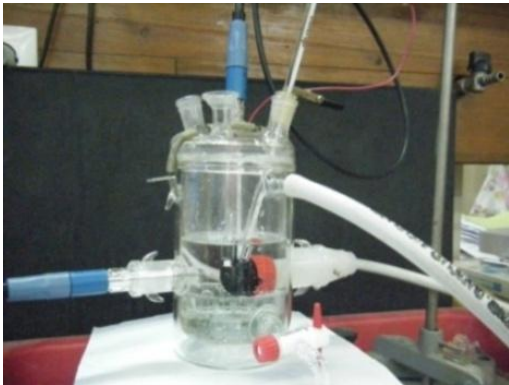


Fig. IV.24 (a) : Cellule acier 316L



Fig. IV.24 (b) : Cellule acier 304

IV.2. METHODES

IV.2.1. La température

IV.2.1.1 La température du corps humain

Une immersion dans une solution de Hank à 37 °C est considérée comme une immersion dans un état biologique normal.

Un état inflammatoire élève la température qui peut aller jusqu'à 42°C. Dans ces conditions, une intervention pour faire baisser la température ou l'ajout d'antibiotiques modifie le milieu.

Les températures choisies dans cette thèse sont donc la température corporelle normale 37°C et 42°C température extrême en état fébrile. Les températures sont régulées par courant d'eau chauffée à partir d'un thermostat à circulation du type JULABO PARATHERM U1 M (figure IV.25).



Fig. IV.25 : Thermostat à circulation relié à la cellule thermostatée

IV.2.1.2. Températures externes ambiantes

Généralement les opérations impliquant le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique comme désinfectants et nettoyeurs se déroulent à température ambiante ou à des températures entre 35 et 55°C dans les machines à laver industrielles. Lors des tests de laboratoire (climatisé), la température ambiante moyenne relevée avoisine les 25°C.

Les opérations de stérilisation et de nettoyage se font à des températures plus élevées de l'ordre de 50°C et plus selon les dispositifs utilisés.

Pour les tests dont l'immersion est supérieure à 72h une étuve du type « Heraeus Equipment » est utilisé (0-300°C) (figure IV.26).



Fig. IV.26 : Etuve pour maintien de la température.

IV.2.2. Facteur temps

La durée selon laquelle les échantillons sont en contact avec l'électrolyte joue un rôle important sur le comportement de l'acier inoxydable vis-à-vis de la corrosion.

De même que l'action du peroxyde d'hydrogène a tendance à s'estomper avec le temps, et que le temps d'inflammation est variable dans les conditions biologiques.

En milieu naturel, le peroxyde d'hydrogène est secrété régulièrement ou rajouté en quantité contrôlée, les tests de polarisation sont réalisés immédiatement après l'immersion pour le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique.

Un choix minutieux de la période d'immersion est fait, afin de reconstituer fidèlement les conditions d'utilisation de chaque acier inoxydable.

IV.2.2.1. Temps d'immersion

Les immersions de courte durée sont décrites comme le moment où nous avons une situation inflammatoire qui ne dure pas plus de 72 heures à température corporelle élevée. Lorsque les échantillons sont immergés dans la solution de Hank à 37 °C pour des durées supérieures à 72h, elles sont considérées comme des immersions de longue durée.

Pour les tests hors du corps humain, les tests de polarisations ont pour la plupart été réalisés après des immersions immédiates à température ambiante. Ce choix est dicté par le

fait que l'acier inoxydable utilisé à l'extérieur n'est pas confiné dans un milieu où les conditions demeurent constantes pour un laps de temps connu.

Le contact des aciers inoxydables avec le peroxyde d'hydrogène ou l'acide sulfurique peut être instantané, de concentrations différentes, de durée variable et cyclique.

IV.2.3. Etat de surface des échantillons

Les échantillons sont utilisés dans tous les tests après un polissage. Tous les échantillons ont suivis la même procédure de polissage afin d'uniformiser les conditions de test.

Les surfaces sont nettoyées, et dégraissées.

Un même échantillon est réutilisé suite à un test après avoir été nettoyé et repoli et toutes traces du test précédent effacées (piqures et dégradation de la surface).

L'utilisation du papier SIC180 est souvent nécessaire lorsque les piqures sont profondes et la surface très endommagée.

IV.2.4. Electrolytes

L'électrolyte utilisé pour les tests est composée d'eau distillée à laquelle nous ajoutons des composés chimiques (NaCl, H₂O₂ et H₂SO₄ etc.) afin de simuler les fluides sécrétés ou constituants les environnements appropriés. Pour les tests de l'acier 316L biomédical, nous avons choisi d'utiliser la solution de Hank pour simuler le milieu physiologique telle décrite dans le Chapitre III.

Les solutions salines de substitution 9g/l NaCl équivalente au sérum salé et d'autres solutions composées de 20g/l, 25g/l, 30g/l et 35g/l de NaCl à titre comparatif des milieux chlorurés, que l'on retrouve dans différents environnements, sont utilisées comme solution de base aux électrolytes.

IV.2.4.1. Le peroxyde d'hydrogène

Les concentrations de peroxyde d'hydrogène utilisée est difficilement assimilable aux quantités générées par l'organisme humain ou les biofilms déposés sur l'acier inoxydable dans les eaux naturelles. L'utilisation de l'H₂O₂ dans les opérations de nettoyage, de désinfection, de stérilisation etc. est difficilement quantifiable dans ces conditions au niveau de la surface de l'acier. Se basant sur la littérature et certaines références des quantités appropriées sont utilisées.

IV.2.4.1.1. Utilisation du peroxyde d'hydrogène

Différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène, utilisées dans les expériences, sont diluées à partir de peroxyde d'hydrogène à 50% w/w pour les concentrations à 10%.

Les concentrations plus faibles sont obtenues à partir d'un flacon de 1 litre à 9% w/w (30V H₂O₂).

Le peroxyde d'hydrogène est dilué dans de l'eau distillée.

IV.2.4.1.2. Irrigation et stérilisation**IV.2.4.1.3. Irrigation**

Une solution H₂O₂ à 3% p/p a été utilisée pour simuler l'irrigation comme décrite dans la littérature [83].

IV.2.4.1.4. Stérilisation

Les méthodes de désinfection et de stérilisation appliquées aux échantillons, (Nous préférons ne pas utiliser le terme «stérilisation» des échantillons dans notre étude, ce qui nécessite plus de soin, d'attention et de technique que ceux que nous avons utilisé), ont été simplifiées comme suit :

Stérilisation à 10% de H₂O₂ réalisée par immersion des échantillons dans la solution à 10% pendant 20 mn à 50 ° C puis séchés à l'air chaud pendant 10 min.

La désinfection est réalisé par immersion dan une solution de H₂O₂ à 6% pendant trois minutes.

Les échantillons soumis à ces procédures sont identifiées comme des échantillons traités.

IV.2.4.1.5. Concentrations de peroxyde d'hydrogène

De nombreux documents décrivent les différentes façons d'évaluer le stress oxydatif comme la mesure de la production de radicaux libres (pro oxydant), mesurant les capacités de défense (anti-oxydant) ou par l'évaluation du trouble biochimique en espèces résultant d'un déséquilibre dans la pro oxydant équilibre / anti-oxydant.

Différentes études en microbiologie, biochimie et de bactériologie donnent des valeurs approximatives de génération de H₂O₂ dans le corps humain.

Ces valeurs sont estimées à la suite de la simulation du stress oxydatif, la sécrétion de H₂O₂, en réponse à l'inflammation et des valeurs de référence dans des études biochimiques. [83], [84], [85].

Comme une approximation de la quantité de H_2O_2 présente, nous avons ajouté respectivement à la solution de Hank: 1,0; 1,5; 2,0; 4,0 et 100 nmol /g de solution.

En équivalence pour des raisons pratiques dans la manipulation du peroxyde d'hydrogène, ces quantités correspondent à des sous graduations en μl et ml d'une seringue calibrée utilisée en médecine.

IV.2.4.1.6. Dilution du peroxyde d'hydrogène

A partir d'une solution de 50% pour fabriquer une solution de 200 ml à 10%

$$m' = 50\% \quad d = 1,2 \text{ M} = 34,1 \text{ g/mol}$$

$$\rho = m/v \rightarrow m = \rho v$$

$$1,2 * 1000 = 1200 \text{ g} \rightarrow \text{masse de } \text{H}_2\text{O}_2 = 600 \text{ g}$$

$$\eta = 600 / 34,1 = 17,6 \text{ mol}$$

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2$$

$$17,6 * V = 100 / 34,1 * 200$$

$V = 32,4 \text{ ml}$ de H_2O_2 à 50% à prélever et à compléter dans une fiole pour porter à 200 ml de solution à 10% H_2O_2

D'où par similitude :

$$9 * V = 6 * 200 \text{ pour } 200 \text{ ml à } 6\% = 133,3 \text{ ml à prélever}$$

$$9 * V = 3 * 200 \text{ pour } 200 \text{ ml à } 3\% = 66,6 \text{ ml à prélever}$$

$$9 * V = 1 * 200 \text{ pour } 200 \text{ ml à } 1\% = 22,3 \text{ ml à prélever}$$

Résumé :

Pour 200 ml à 10% prélever 32,4 ml de H_2O_2 à 50%

Pour 200 ml à 6% prélever 133,3 ml de H_2O_2 à 9%

Pour 200 ml à 3% prélever 66,7 ml de H_2O_2 à 9%

Pour 200 ml à 1% prélever 22,3 ml de H_2O_2

IV.2.4.2. L'acide sulfurique

Lorsqu'il est destiné à être employé comme électrolyte pour batterie au plomb, l'acide est dilué à une concentration de 29 à 32 % (soit $[\text{H}_2\text{SO}_4] \approx 4,2$ à 5 mol/l), avec une masse volumique de 1250 à 1280 kg/m^3 , soit environ 30 °Bé.

Le pH de l'acide avoisine l'unité, celui des pluies acides les plus fortes est d'environ 2 à 3 sur l'échelle de pH, les pluies légèrement acides ont un pH entre 3 et 5.

La figure IV. 27 shématise le pH de la pluie acide par rapport aux pH de certains milieux acides à titre comparatif.

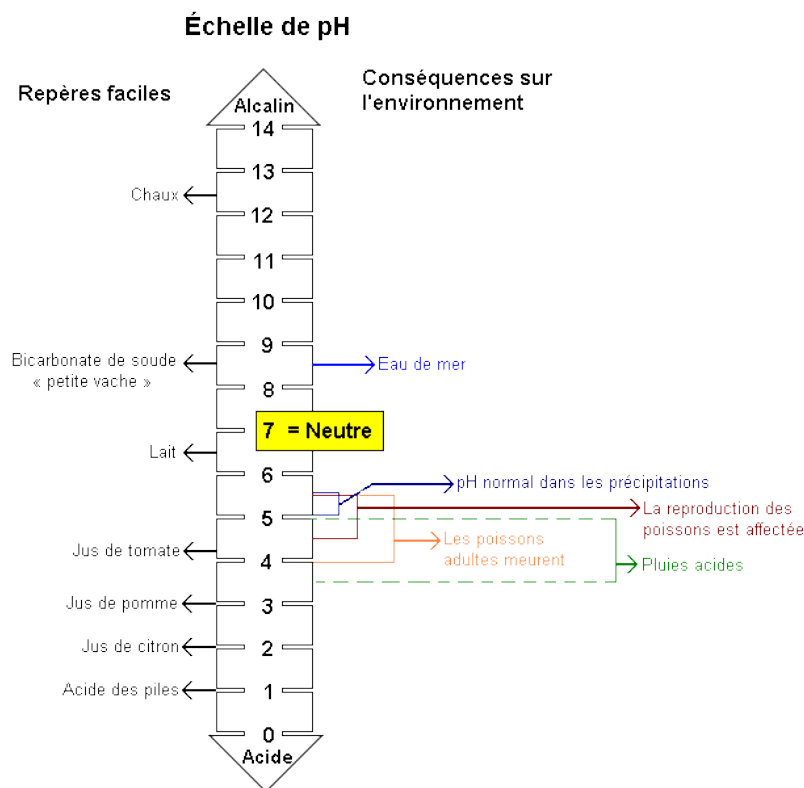


Fig. IV. 27. Echelle de pH des composés chimiques et des milieux naturels.

L'acidité des pluies peut accélérer l'érosion naturelle de nombreux matériaux, notamment calcaires, ainsi que la corrosion de certains métaux.

IV.2.4.2.1. Les acides de nettoyage

Les acides sont utilisés pour leurs pouvoirs détartrant et désincrustant. Ils servent en effet essentiellement pour dissoudre des dépôts minéraux provenant de l'eau (carbonate de calcium) et des substances alimentaires (phospholipides et calcium du lait, acide oxalique des végétaux, tannins, etc.).

Les acides minéraux les plus couramment utilisés pour leurs propriétés détartrantes et désincrustantes sont l'acide chlorhydrique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, l'acide sulfurique et l'acide sulfamique. Tous ces acides sont corrosifs et oxydants même pour l'inox.

IV.2.4.2.2. Utilisation de l'acide sulfurique

D'après les quantités et les pH que l'on retrouve couramment dans la nature et dans l'utilisation des acides, à partir d'un flacon de un litre d'acide sulfurique utilisé dans les batteries, des concentrations d'acide sulfurique appropriées sont puisées pour tous les tests.

IV.2.4.2.3. Concentrations de l'acide sulfurique

Au milieu salin sont ajoutées des concentrations de 0.149, 0.074 et 0.037 mmole de H_2SO_4 .

Item que pour le H_2O_2 ces quantités correspondent à des sous graduations en μl et ml de la seringue calibrée utilisée en médecine.

IV.2.4.2.4. Equivalence des mesures de quantité d' H_2O_2 et de H_2SO_4

a) 01 (06,25 μl), 02 (12,50 μl) et 04 (25 μl) nmole/g de H_2O_2 .

b) 0.149 (06,25 μl), 0.074 (12,50 μl) et 0.037 (25 μl) mmole de H_2SO_4 .

IV.2.5. Méthodes potentiostatiques**IV.2.5.1.** Introduction

Les tests potentiostatiques sont effectués afin d'évaluer et de comparer les courants, les potentiels de corrosion et les potentiels de rupture.

Les échantillons sont testés dans des conditions similaires à celles utilisées in vivo et in vitro.

Après les tests de polarisation, les variations de la morphologie de la surface de l'échantillon sont enregistrées.

IV.2.5.2. Procédure expérimentale

Pour tous les tests, une solution de 200 ml d'électrolyte est utilisée, dans les cellules électrochimiques, ce qui assure le recouvrement de l'échantillon d'au moins 15 mm.

L'électrolyte est composé de la solution de Hank ou d'une solution saline dans lesquelles sont ajoutées différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène et/ou d'acide sulfurique à des températures choisies.

Nous avons aussi tenu compte de la procédure de stérilisation de l'implant, du temps d'immersion de l'implant dans les médias reconstitués et la simulation de la sécrétion de petites quantités de H_2O_2 dans les conditions inflammatoires, en tenant compte des changements de la température corporelle.

Différents cas ont été analysés et plusieurs tests ont été effectués afin d'évaluer le comportement à la corrosion des aciers inoxydables 316L, 316L (cr) et 304.

IV.2.5.3. Méthodes électrochimiques

Nous avons utilisé deux méthodes électrochimiques :

- La mesure du potentiel libre (OCP) a été effectuée pour deux cas différents de l'acier 316L, l'un après immersion immédiate de l'échantillon et l'autre après le traitement de l'échantillon dans des solutions de peroxyde d'hydrogène.

Pour les aciers 316L (cr) et 304 les mesures du potentiel d'abandon sont faites après immersion immédiate dans l'électrolyte contenant du peroxyde d'hydrogène et/ou de l'acide sulfurique.

- Les tests potentiostatiques :

a) Pour l'acier inoxydable 316L ont été réalisés avec différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène dans la solution de Hank à la température du corps humain.

b) Pour l'acier inoxydable 316L (cr) et 304 les tests ont été réalisés avec différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène et/ou d'acide sulfurique dans des solutions salines.

Afin de ne pas exclure la possibilité d'une présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique en même temps, des tests ont été réalisés dans des conditions particulières.

Les tests de polarisation ont été effectués avec trois (03) gammes de balayage du potentiel appliqué ; au début des tests à partir de -1000 mV/SCE à +2000 mV/SCE à une vitesse de 10 mV/min, puis à de -700 mV/SCE à +1500 mV/SCE pour l'acier inoxydable 316L et de -800 mV/SCE à +800 mV/SCE pour l'acier 304. Et finalement une vitesse de balayage de 5 mV/min a été adoptée pour l'acier 316L (cr) et 304.

La température de l'électrolyte pour les tests dans la solution de Hank est étroitement contrôlée. Les tests concernant les environnements extra biologiques sont conduits à température ambiante.

Le pH des électrolytes est relevé sans aucun ajustement.

IV.2.5.4. Micrographies optiques.

A l'aide d'un microscope, inversé métallographe, Nikon EPIPHOT et AxioImager.A2m Carl Zeiss, les micrographies de la morphologie de la surface exposée des échantillons ont été enregistrées après chaque test de polarisation.

IV.3. Tests de traction

IV.3.1. Introduction

Ces tests ont été réalisés dans le but de compléter l'étude sur la fragilisation par le peroxyde d'hydrogène, en testant des échantillons ayant été en contact de solutions salines contenant différente concentration de H_2O_2 .

Le choix du matériau a été dicté par la disponibilité de l'acier, la forme et les dimensions de la pièce à l'état brut avec la possibilité d'être transformée en éprouvette pour tests de traction.

Pour ces raisons seul l'acier inoxydable 304 disponible sous forme de barre a été utilisé.

IV.3.2. Fabrication des éprouvettes en Acier 304

Le matériau brut est importé, sous forme de barre de 15 mm de diamètre et 2,0 m de longueur.

L'usinage des éprouvettes de traction a été réalisé, au niveau de l'entreprise de construction mécanique de *Khenchela* (ECMK). Les dimensions de l'éprouvette sont représentées sur la figure IV.28.

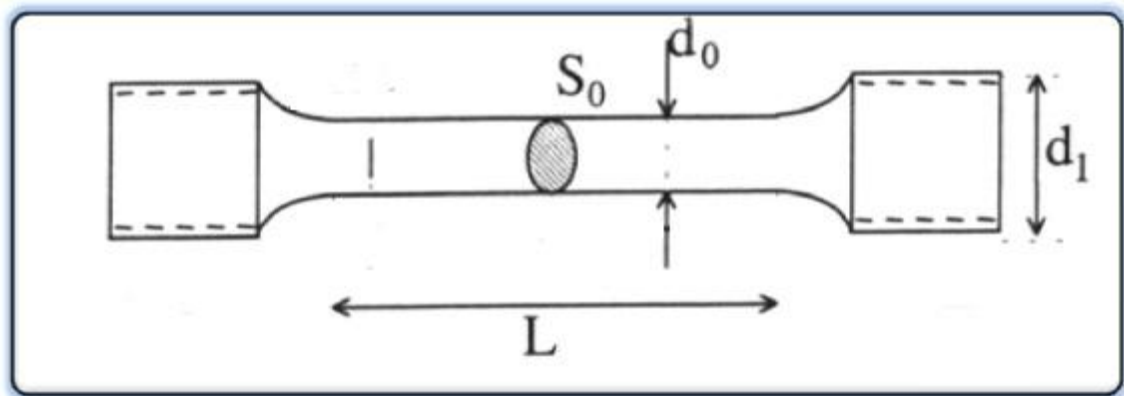


Fig. IV.28 : Dimensions de l'éprouvette de traction

Avec :

$$d_0 = 9.9 \text{ mm}$$

$$L = 80 \text{ mm}$$

$$d_1 = 15 \text{ mm}$$

$$S_0 = 76.97 \text{ mm}^2$$

Une fois les éprouvettes usinées, elles sont polies avec du papier abrasif SIC 1000 et 1200.

La figure IV.29 montre une éprouvette en acier inoxydable 304 avant les tests de traction.



Fig. IV.29 : Epreuve de traction en acier inoxydable 304.

IV.3.3. Principe de l'essai de traction

L'éprouvette est fixée aux extrémités, elle est alors étirée à vitesse constante, et on relève la force de traction nécessaire en fonction de l'allongement

Cet essai permet de tracer une courbe dite de traction à partir de laquelle les caractéristiques suivantes peuvent être déduites :

- la déformation élastique en fonction de la force appliquée d'où on peut déduire, connaissant les dimensions de l'éprouvette, le module d'Young.
- la limite élastique souvent notée R_e , ou bien la limite d'élasticité à 0,2% $R_{e0.2}$.
- la déformation plastique.
- la résistance à la traction ou tension de rupture, souvent notée R_m , qui est la contrainte maximale atteinte en cours d'essai (Fig. IV.30).

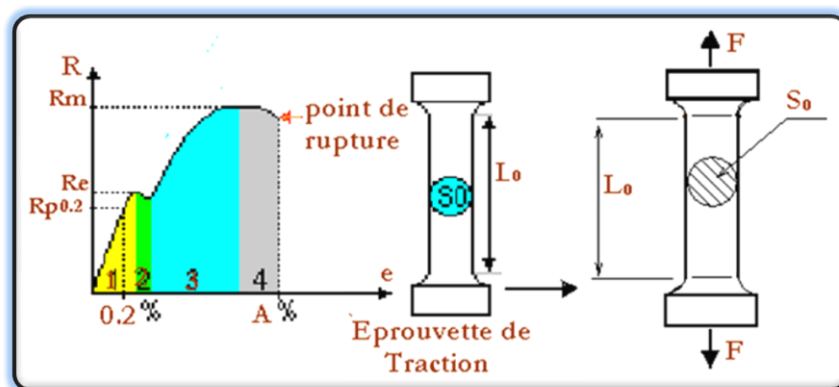


Fig. IV.30 : Diagramme de traction $R=f(e)$.

L_0 : Longueur initiale,

S_0 : Section initiale,

D_0 : Diamètre initial.

Pour une éprouvette conventionnelle :

$$L_0 = 5,65 \times \sqrt{S_0}$$

Selon le matériau, la température et la vitesse de déformation, la courbe peut avoir différentes formes. Les différentes grandeurs que l'on peut relever sont (Fig. IV.31):

- R : contrainte / Force,
- R_m : contrainte maximale avant rupture,
- R_e : limite apparente d'élasticité,
- $R_{p0.2}$: allongement relatif, usuellement noté ε .

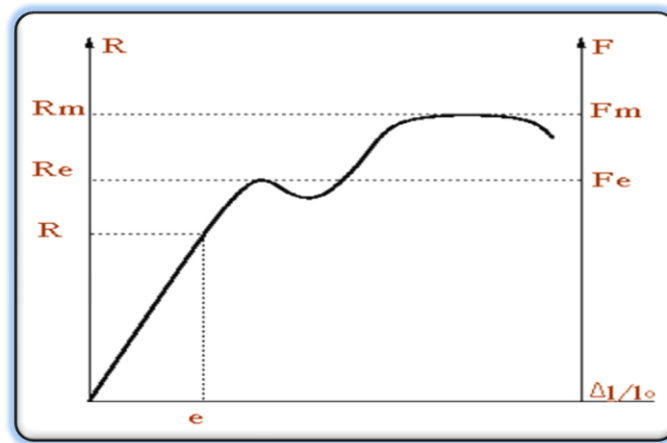


Fig. IV.31 : Diagramme de traction d'un matériau ductile.

Lorsqu'il n'est pas possible de déterminer la limite apparente d'élasticité on définit une limite conventionnelle $R_{p,0.2}$ correspondant à un allongement relatif $\Delta l/l_0 = 0.2\%$ (Fig. IV.32).

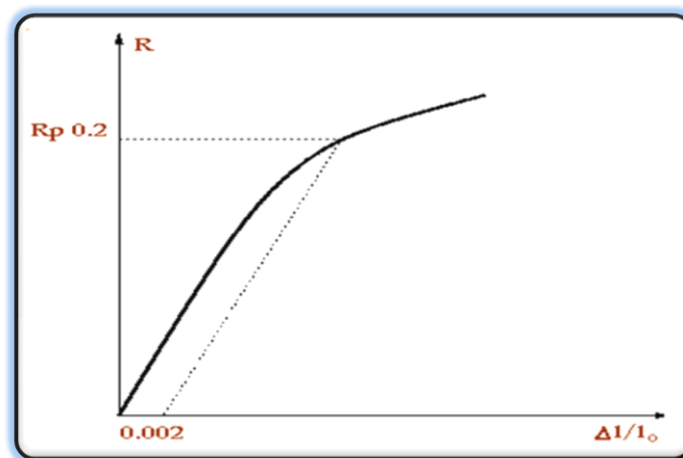


Fig. IV.32 : Représentation de la limite conventionnelle $R_{p,0.2}$.

IV.3.4. Caractéristiques nominales ou apparentes

- Limite d'élasticité :
$$R_e = \frac{F_e}{S_0}$$

- Résistance à la traction (ou résistance à la rupture) :
$$R_m = \frac{F_m}{S_0}$$

- Allongement à la rupture :
$$A\% = 100 \frac{L_f - L_0}{L_0}$$

Dans cette expression, L_0 et L_f sont respectivement les longueurs initiale et finale après rupture.

- Striction à la rupture :
$$Z\% = \frac{S_0 - S_f}{S_0}$$

Dans cette expression, S_0 et S_f sont respectivement les sections initiale et finale après rupture.

- Module de Young :
$$E = \frac{d\sigma}{d\varepsilon}$$

représenté par la pente de la courbe dans sa partie linéaire.

- Coefficient de Poisson :
$$\nu = \frac{(d_0 - d)/d_0}{(L - L_0)/L_0}$$

avec :

- d_0 et d , respectivement le diamètre initial et le diamètre sous charge;
- L_0 et L la longueur initiale et la longueur sous charge;
- ν est défini dans le domaine élastique.

Les valeurs ci-dessus sont dénommées apparentes, car elles se réfèrent à la section initiale de l'éprouvette ; les valeurs dites vraies, sont également calculées, basées sur les sections effectivement mesurées à l'allongement considéré. A partir de ces valeurs réelles, une courbe de traction dite rationnelle est tracée. Cette courbe met en évidence le phénomène d'écrouissage.

IV.3.5. Dispositif de traction

Les tests de traction ont été réalisés à l'université de Jijel sur une machine de traction universelle (figure IV.33).



Figure IV.33- Machine universelle de traction.

V. RESULTATS ET DISCUSSIONS

V.1. Mesure du potentiel libre de l'acier inoxydable 316L

Par la méthode du potentiel d'abandon (potentiel libre, OCP), les effets du peroxyde d'hydrogène sur la couche passive des implants ont été testés de deux manières différentes. Le premier cas concerne l'évolution du potentiel pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène (Fig. V.1). Dans le deuxième cas, les surfaces sont traitées au peroxyde d'hydrogène avant les tests d'OCP (Fig. V.2).

V.1.1. OCP de l'acier inoxydable 316L dans des solutions avec différentes concentrations de H_2O_2 sans immersion.

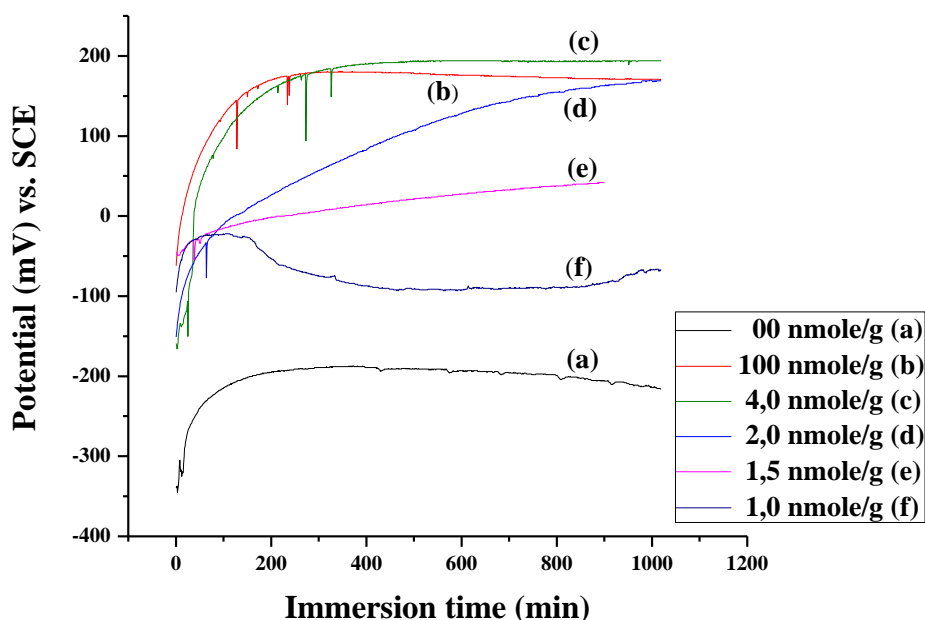


Fig. V.1. Courbes OCP de l'acier inoxydable 316L dans la solution de Hank pour différentes concentrations de H_2O_2

La figure V.1 montre que pour toutes les courbes, le potentiel augmente de manière positive, ce qui caractérise la construction d'un film passif immédiatement après l'immersion dans la solution.

Nous remarquons qu'il y a une meilleure stabilité pour la courbe (a) dans la solution sans H_2O_2 de même que pour celle avec des concentrations élevées (04 et 100 nmole/g).

V.1.2. OCP de l'acier inoxydable 316L traité dans des solutions avec différentes concentration de H_2O_2

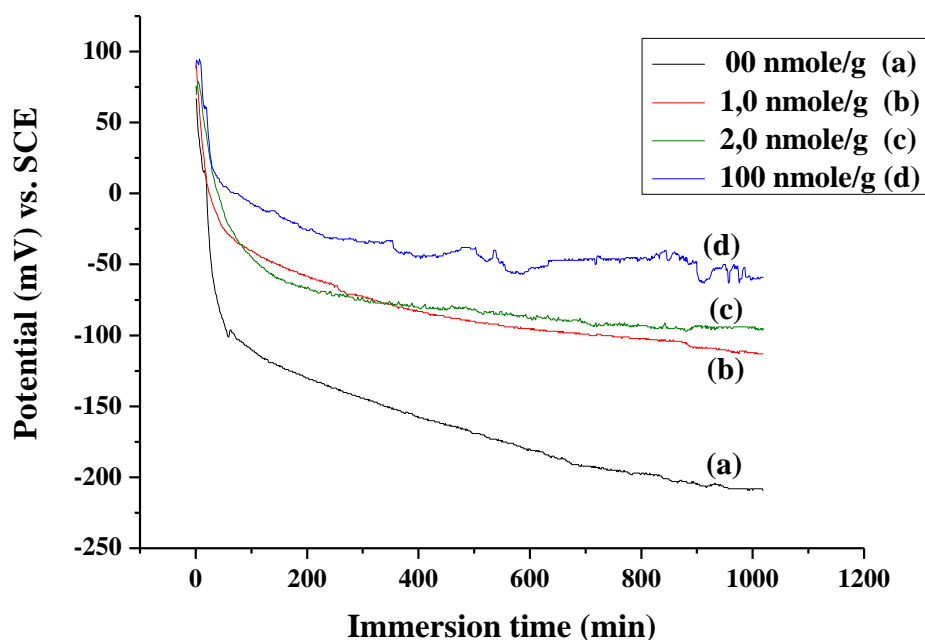


Fig. V.2. Courbes OCP de l'acier inoxydable 316L dans la solution de Hank pour différentes concentrations de H_2O_2 après 20 min d'immersion dans du H_2O_2 10% puis dans H_2O_2 3%.

Les courbes de la figure V.2 montrent que le potentiel libre augmente avec l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans la solution de Hank.

Après traitement de la surface des échantillons avec du peroxyde d'hydrogène, la surface est anoblée et dans ce cas au lieu de la construction du film passif, nous remarquons sa destruction puis la couche passive recommence à se former.

Les tests ont été refaits plusieurs fois pour les concentrations élevées et nous avons obtenus le même schéma de potentiel instable. Nous supposons que la stabilité de la couche passive peut avoir lieu avec l'estompé des effets du peroxyde d'hydrogène avec le temps.

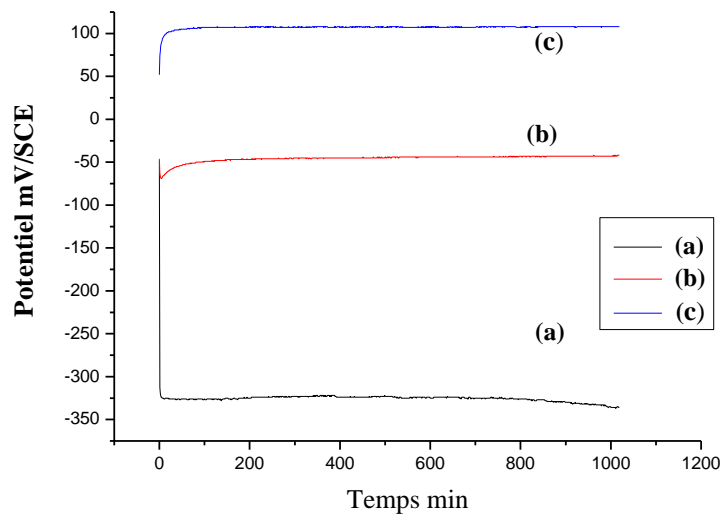
V.1.3. Courbes OCP de l'acier 316L après 48h d'immersion dans la solution de Hank.

Fig. V.3. Courbes OCP de l'acier inoxydable 316L dans la solution de Hank (a) sans H_2O_2 , (b) avec $8,33\mu l H_2O_2$ et (c) avec $12,5\mu l H_2O_2$.

D'après la figure V.3, le potentiel d'abandon de l'acier 316L dans la solution de Hank après une durée d'immersion sans peroxyde d'hydrogène (a) baisse rapidement puis se stabilise à une valeur plus négative que celles de courbes avec du H_2O_2 .

Lorsque la concentration de peroxyde d'hydrogène augmente, le potentiel augmente positivement pour les courbes (b) avec $8,33\mu l H_2O_2$ et (c) $12,5\mu l H_2O_2$ respectivement.

La quantité de peroxyde d'hydrogène 01 nmole/g ($8,33\mu l$) et 02 nmole/g ($12,5\mu l$) sont des quantités infiniment petites ce qui explique qu'avec le temps d'immersion l'acier est anoblié et la couche passive jouit d'une bonne stabilité.

V.2. Potentiel libre de l'acier inoxydable 304

V.2.1. OCP de l'acier inoxydable 304 dans différentes concentration de NaCl

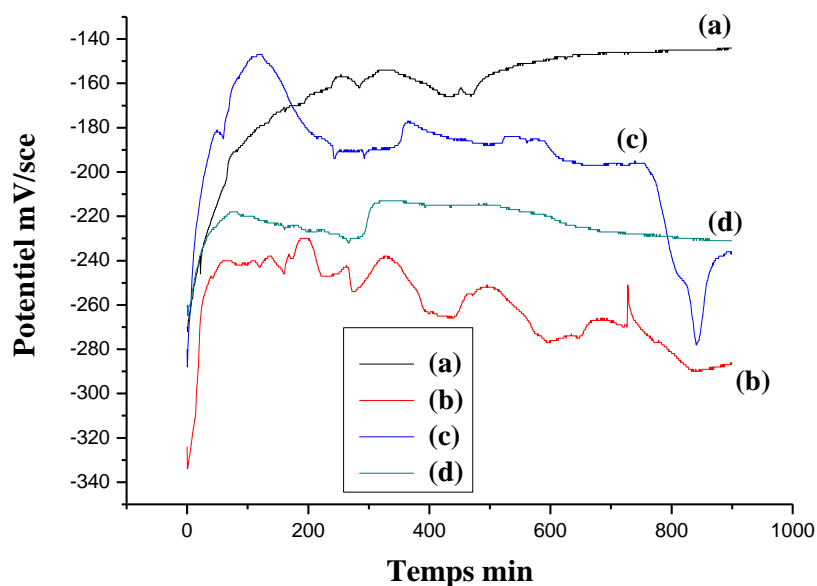


Fig. V.4. Courbes OCP de l'acier inoxydable 304 dans des solutions de (a) 0,9% NaCl, (b) 20g/l NaCl (c) 25g/l NaCl et (d) 35g/l NaCl pour différentes concentrations de H_2O_2 .

Les courbes du potentiel d'abandon de la figure V.4 sont instables à l'exception de la courbe avec la plus faible concentration de NaCl (9g/l). Elle a le potentiel de corrosion le plus positif. Sans aucun doute cela est due à la concentration des ions chlorures affectant respectivement la stabilité de la couche passive.

V.2.2. OCP de l'acier inoxydable 304 dans des solutions avec de fortes concentrations de H_2O_2 .

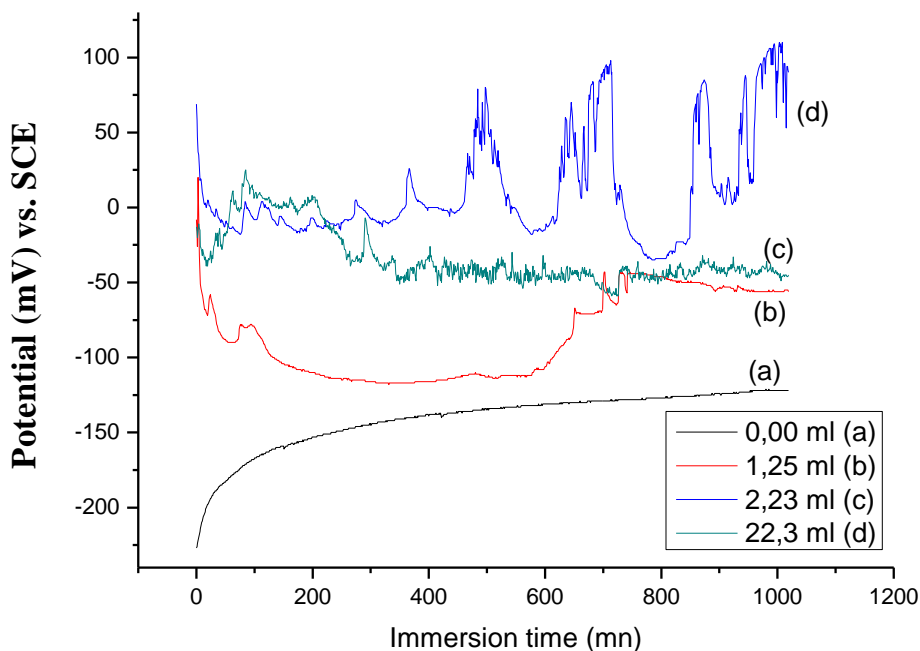


Fig. V.5. Courbes OCP de l'acier inoxydable 304 dans une solution à 0,9% NaCl pour différentes concentrations de H_2O_2 .

Les courbes de potentiel libre pour l'acier inoxydable 304 montrent qu'en absence d' H_2O_2 le potentiel croît rapidement et a tendance à se stabiliser (courbe(a)). Ce qui est la représentation typique de la formation d'un film d'oxyde protecteur.

En introduisant du peroxyde d'hydrogène à des concentrations supérieures à celle utilisées pour l'acier 316L (figure V.3). Pour la courbe(b), nous remarquons une diminution progressive du potentiel d'abandon signe de la destruction du film protecteur qui avec le temps a tendance à se reconstituer (stabilisation du potentiel suivie d'une augmentation du vers des valeurs plus positives).

L'augmentation de la concentration du H_2O_2 (courbes(c) et (d)), maintient le potentiel à des valeurs moins négatives. Mais le potentiel dans ces cas là est instable dans le temps ce qui signifie que la couche de passivation est très fragile ou n'arrive pas à s'établir.

V.2.3. OCP de l'acier inoxydable 304 dans des solutions avec différentes concentrations de NaCl contenant du H_2O_2 ou du H_2SO_4 .

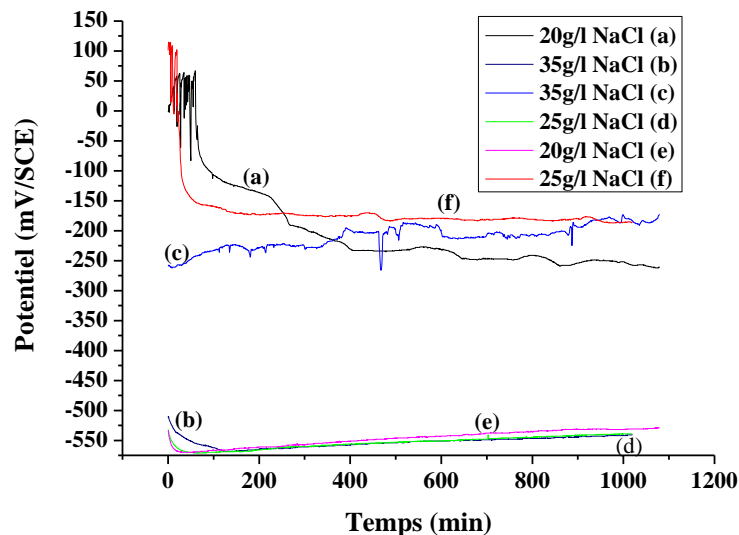


Fig. V.6 : Courbes OCP de l'acier inoxydable 304 dans différentes concentrations de NaCl en présence de 02 nmole de H_2O_2 ((a), (c) et (f)) et 0.074 mmole de H_2SO_4 ((b), (d) et (e)).

D'après la figure V.6 les potentiels d'abandon de l'acier inoxydable 304 dans les solutions de H_2SO_4 sont plus négatifs que ceux des solutions contenant du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). La différence est en moyenne de 350 mV/SCE. Ceci montre que le peroxyde d'hydrogène shift le potentiel de corrosion vers des valeurs positives par contre l'acide sulfurique l'abaisse négativement.

Les courbes obtenues pour la même concentration de H_2SO_4 , (e), (b) et (d), dans différentes concentrations de NaCl présentent le même profil et des potentiels très proches en fonction du temps.

Par contre celles en présence de H_2O_2 (a), (c) et (f), pour différentes concentrations de NaCl, les potentiels sont différents et présentent des fluctuations.

Dans les deux cas, nous avons une destruction du film passif au début puis une tendance à une stabilité du potentiel à l'exception de la courbe pour une concentration de 3,5% NaCl.

V.2.4. OCP de l'acier inoxydable 304 dans une solution à 09 g/l NaCl avec différentes concentrations de H_2SO_4 et H_2O_2 .

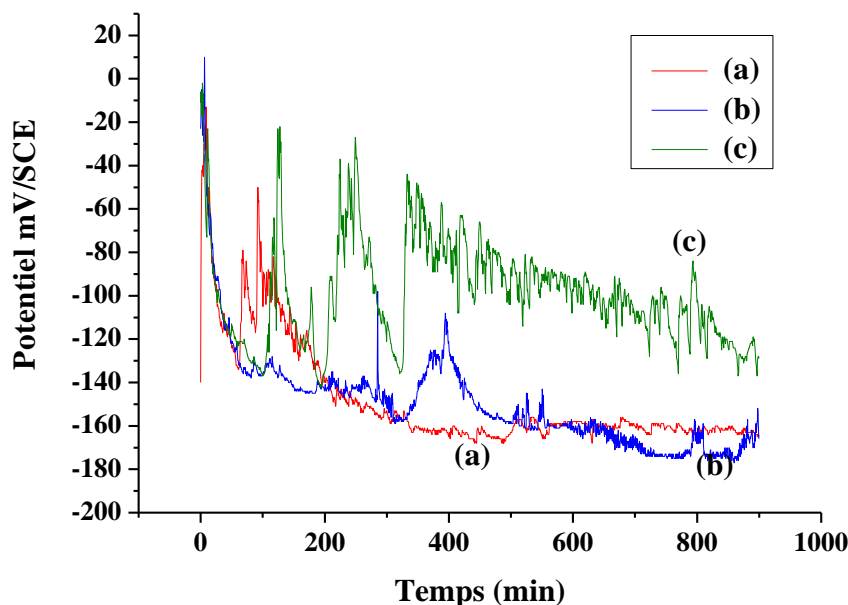


Fig. V.7. Courbes OCP de l'acier 304 dans des solutions de 9g/l NaCl contenant du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique : (a) $12,5\mu\text{l } H_2O_2 + 12,5\mu\text{l } H_2SO_4$; (b) $6,25\mu\text{l } H_2O_2 + 12,5\mu\text{l } H_2SO_4$; (c) $12,5\mu\text{l } H_2O_2 + 6,25\mu\text{l } H_2SO_4$.

La courbe (c) avec une concentration d'acide sulfurique inférieure à celle de l'eau oxygénée présente un potentiel d'abandon plus positif mais moins stable que celles à quantités égales (a) ou avec moins de peroxyde d'hydrogène (b).

Ce qui confirme l'effet anoblissant de l'eau oxygénée (H_2O_2) mais déstabilisant pour la couche passive.

D'un autre côté, l'acide sulfurique baisse le potentiel de corrosion et a tendance à former une couche de protection qui se superpose mais qui ne lui confère pas une protection plus efficace.

D'après les courbes, le potentiel de l'acier 304 dans la solution contenant $12,5\mu\text{l } H_2O_2 + 12,5\mu\text{l } H_2SO_4$ a tendance à se stabiliser dans le temps. Avec un potentiel compris entre les potentiels des autres courbes, ceci ne peut être expliqué que par un effet de complémentarité pour construction d'une couche passive plus épaisse et étanche protégeant mieux l'acier 304 ou par une neutralisation mutuelle des effets des deux oxydants vis-à-vis de leurs agressions respectives sur la couche passive.

V.2.5. Courbes OCP de l'acier inoxydable 304 et 316L (1,4404) dans différentes concentrations de NaCl, de H₂O₂ et de H₂SO₄.

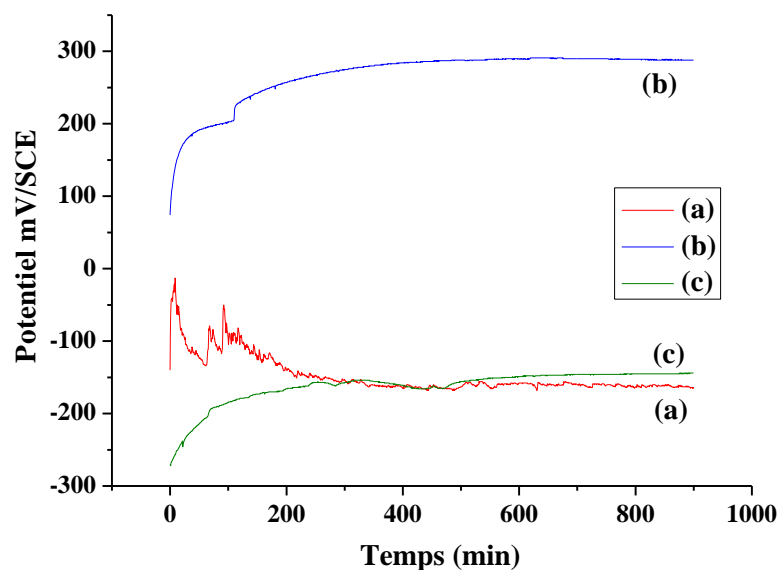


Fig. V.8. Courbe OCP de l'acier 304 (a) et 316L (1,4404) (b) dans une solution de 9g/l NaCl avec 12,5µl H₂O₂ + 12,5µl H₂SO₄ et (c) solution à 9g/l NaCl à T ambiante.

Le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique à volume égale agissent sur la couche passive des aciers inoxydables 304 et 316L (1,4404) de manière opposée.

Pour l'acier 316L (1,4404) les deux oxydants contribuent à la construction de la couche passive et élèvent le potentiel d'abandon.

Pour l'acier 304, nous avons la destruction de la couche passive avant sa reconstitution fragile (instabilité du potentiel).

V.3. DISCUSSION

D'après les tests effectués, les potentiels d'abandon donnent une lecture claire des effets du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique sur le comportement de la couche passive des aciers inoxydables 316L et 304.

Indiscutablement le peroxyde d'hydrogène anoblit l'acier ce qui est caractérisé par le déplacement du potentiel libre vers de valeurs plus positives. Le déplacement est proportionnel à l'augmentation de la concentration.

Nous remarquons qu'avec le temps, les effets anoblissant du peroxyde d'hydrogène diminuent (légère baisse du potentiel figure V.1 courbe(b)). Cela laisse supposer l'affaiblissement du film passif ou sa rupture comme cité dans la littérature [86].

En extrapolant les deux courbes (a) des figures V.1 et V.2 (électrolyte sans H_2O_2) les potentiels convergent vers la même valeur, après un temps d'immersion supérieur à 1000 minutes, montrant une condition électrochimique stable à la surface. Nous avons un comportement similaire pour les petites concentrations, tandis que pour les solutions avec des concentrations de peroxyde d'hydrogène plus élevées, la différence entre les potentiels est de 250 mV/SCE respectivement pour les mêmes concentrations.

Dans tout les cas de figure, le contact du peroxyde d'hydrogène avec l'acier inoxydable avant immersion ou lorsqu'il est en solution, influe sur la qualité de la couche passive donc sur sa stabilité quelque soit la concentration.

L'acier inoxydable 316L biomédical a tendance à tirer un meilleur avantage de la présence de H_2O_2 en augmentant positivement son potentiel libre en plus d'une meilleure stabilité de la couche passive comparativement à l'acier inoxydable 304.

Pour l'acier inoxydable 304, la stabilité de la couche passive est inversement proportionnelle à la concentration du peroxyde d'hydrogène.

L'ajout d'acide sulfurique déplace le potentiel d'abandon vers des valeurs plus négatives. Quelque soit la concentration de NaCl, le potentiel atteint est celui dicté par la concentration de H_2SO_4 (-500 mV/SCE).

Nous obtenons ensuite une stabilité du potentiel avec une légère augmentation vers des valeurs plus positives. (L'observation optique de la surface révélera la formation d'une couche d'oxyde à la surface de l'échantillon).

Nous pouvons conclure que le déplacement des potentiels est dicté par l'ajout du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique et que l'importance du déplacement du potentiel dépend de leurs concentrations.

De même que la présence de peroxyde d'hydrogène anoblie l'acier 304 les courbes présentent un potentiel plus noble mais instable tandis que l'acide sulfurique l'a rendu moins noble avec un potentiel plus stable.

Nous pouvons conclure que si le peroxyde d'hydrogène est consommé et s'il n'est pas renouvelé en permanence, la couche passive de l'acier inoxydable de nouveau exposée au milieu dans lequel l'acier évolue en subira les effets.

Un constat important émane de la figure V.8, qui montre que la combinaison d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène anobli l'acier inoxydable 316L (1,4404) (+290mV/SCE) avec une couche passive très stable, par contre pour l'acier 304 le potentiel après une augmentation immédiate au début du test, chute d'environ 100mV/SCE et reste instable. De même que pour l'acier 304 en présence de ces deux acides combinés, la couche passive a du mal à s'établir quoique le potentiel est proche de celui de l'acier inoxydable 304 dans une solution à 9 g/l de NaCl avec un profil beaucoup plus stable.

V.4. RESULTATS POTENTIODYNAMIQUES

V.4.1. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 316L biomédical

V.4.1.1. Courbes de polarisation dans la solution de Hank

Dans les tests potentiostatiques, l'échantillon est immergé pendant 30 minutes afin d'obtenir un potentiel libre stable ensuite, la polarisation est lancée.

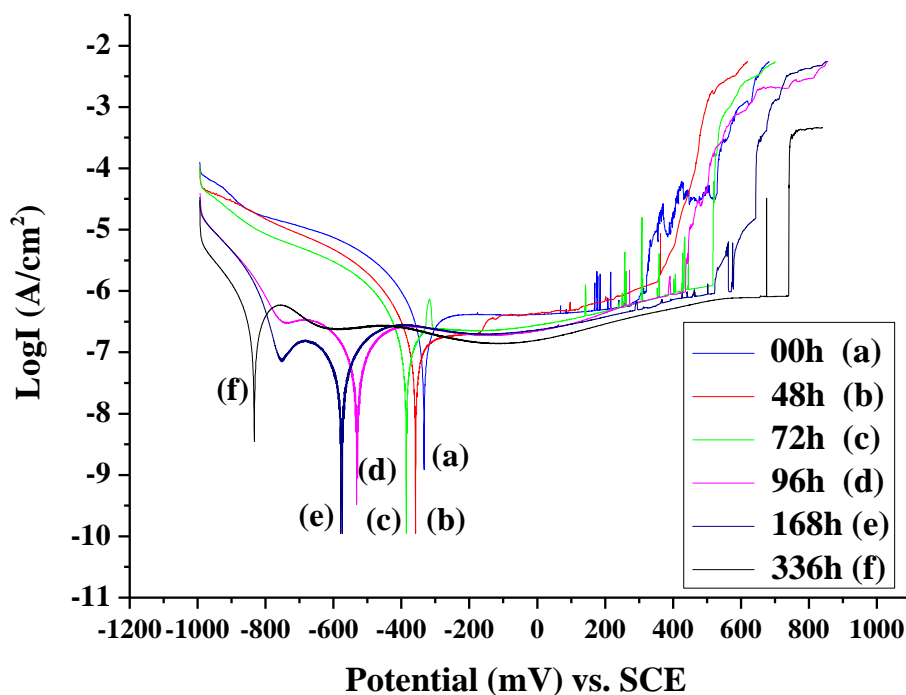


Fig. V.9. Courbes de polarisation de l'acier 316L dans la solution de Hank pour différents temps d'immersion.

La figure V.9 montre des régions passives importantes s'étalant de -830 mV/SCE à +750 mV/SCE pour une immersion de 14 jours comparativement de -335 mV/SCE à +320 mV/SCE pour une polarisation après immersion immédiate.

Le potentiel de corrosion (E_{CORR}) se déplace vers des valeurs plus négatives quant le temps d'immersion augmente, ceci confirme l'agressivité de la solution de Hank qui affecte la couche passive de l'acier inoxydable 316L.

Les valeurs des pH relevées avant et après polarisation dans les solutions de Hank pour différents temps d'immersion, montrent une légère augmentation, ce qui peut expliquer la formation d'un film protecteur stable conduisant à un domaine de passivité important (Tableau V.1).

Tableau V.1 : Valeurs du pH avant et après polarisation dans la solution de Hank.

Immersion Time (h)	00	48	72	96	168	336
Initial pH	7,35	7,35	7,30	7,44	7,35	7,30
Final pH	7,35	7,39	7,35	7,97	7,43	7,35

Tableau V.1. Valeurs du pH avant et après polarisation dans la solution de Hank

A titre comparatif, nous avons testé l'acier inoxydable dans de l'eau distillée pour les même temps d'immersion dans le but de faire ressortir les effets de la solution de Hank en fonction des temps d'immersion.

Les faibles variations du pH pour les solutions de Hank (tableau 1) et celles mesurées dans l'eau distillée (moyenne avant les tests est de 6,69 et après polarisation 6,65) sont faibles et se situent autour du pH neutre.

Pour les mêmes périodes d'immersion, les différences des potentiels de corrosion et des courants de corrosion entre les deux milieux respectifs sont importantes comme le montrent les valeurs obtenues à partir des droites de Tafel.

Pour une immersion de 14 jours

Dans l'eau distillée : $I_{corr} = 0.0716 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $E_{corr} = -243.3 \text{ mV/SCE}$.

Dans la solution de Hank : $I_{corr} = 0.1945 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ et $E_{corr} = -833.9 \text{ mV/SCE}$.

V.4.1.2. Courbes de polarisation de l'acier 316LSS dans l'eau distillée

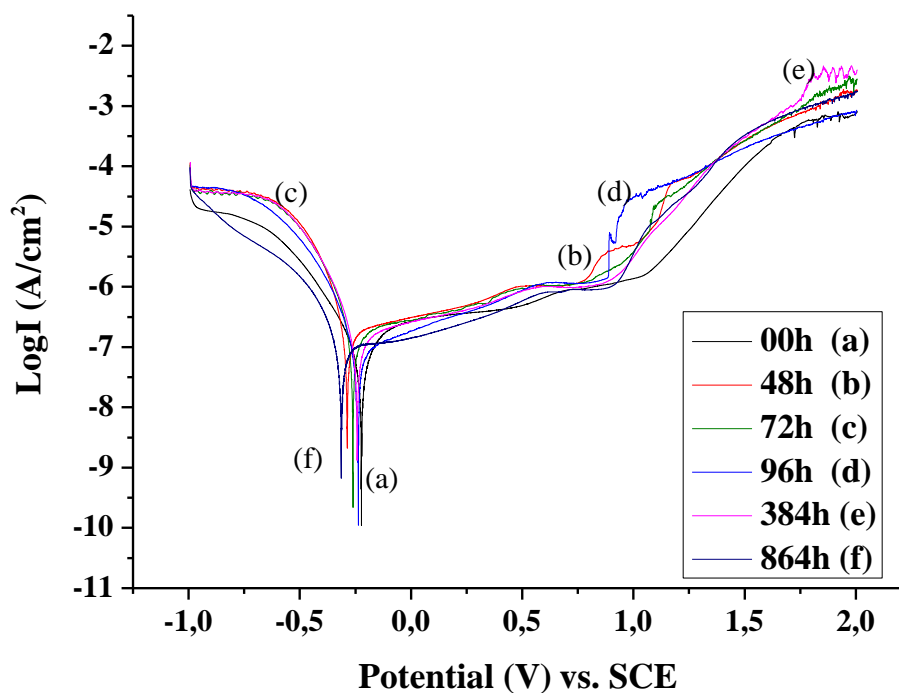


Fig. V.10. Courbes de polarisation de l'acier 316L dans l'eau distillée pour différents temps d'immersion à 37°C.

D'après la figure V.10, nous notons que les potentiels de corrosion pour différents temps d'immersion se situent entre -220 mV/SCE (00 h immersion) et -320 mV/SCE (864h d'immersion).

Contrairement aux courbes obtenues dans la solution de Hank, les courbes de polarisation obtenues dans l'eau distillée suivent le même itinéraire et les potentiels de corrosion sont très proches quelque soit le temps d'immersion.

V.5. Courbes de polarisation de l'acier 316L dans la solution de Hank pour différentes concentration de H_2O_2 .

V.5.1. Courbes de polarisation pour 00 heure d'immersion

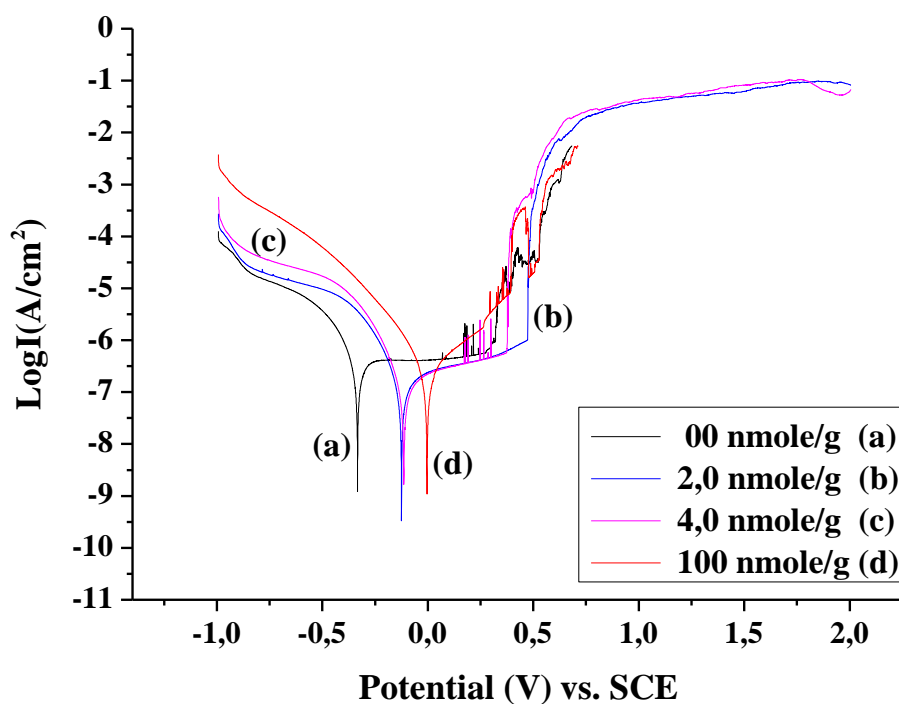


Fig. V.11. Courbes de polarisation pour 00h immersion à 37°C avec 0.0, 2.0, 4.0 et 100 nmole/g de H_2O_2 .

Les courbes de polarisation présentent des potentiels plus positifs en présence de peroxyde d'hydrogène en comparaison avec celles sans H_2O_2 (Fig. V.9). Ceci s'explique par l'effet anoblissant du peroxyde d'hydrogène sur les aciers inoxydables.

Par contre les potentiels de rupture se sont déplacés vers des valeurs moins positives comparativement aux courbes de polarisation dans la solution de Hank sans peroxyde d'hydrogène. Il y a apparition de pics qui sont l'amorçage de piqûres.

V.5.2. Courbes de polarisation pour 48 heures d'immersion

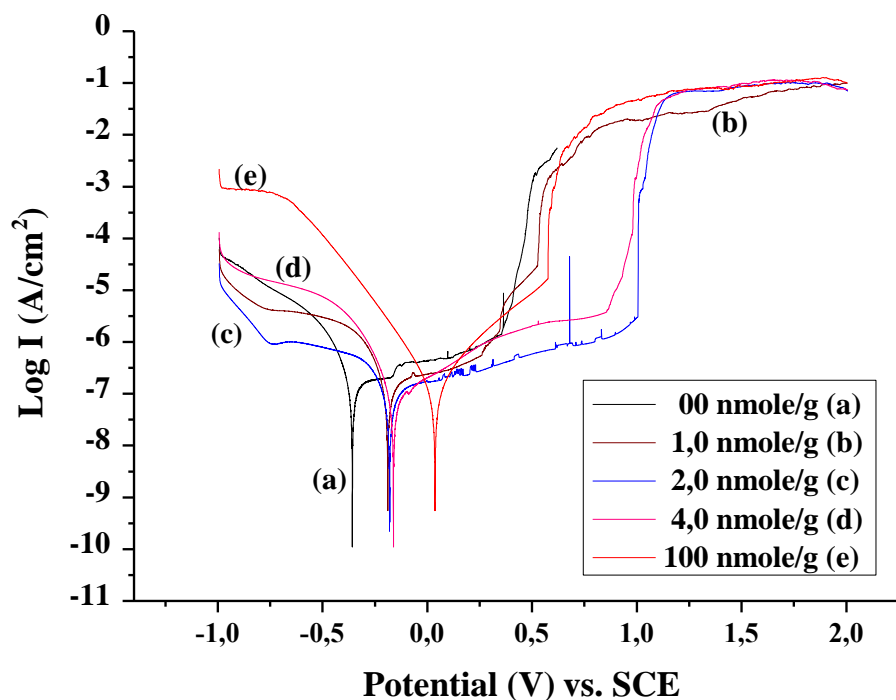


Fig. V.12. Courbes de polarisation pour 48h d'immersion à 37°C avec 0.0, 2.0, 4.0 et 100 nmole/g de H_2O_2 .

Après 48 heures d'immersion, les potentiels de rupture surviennent à des valeurs différentes selon la concentration de H_2O_2 . Les potentiels de rupture les plus positifs +855 mV/SCE et 1000 mV/SCE correspondent aux concentrations de 04 et 02 nmole/g de H_2O_2 respectivement (Fig. V.12).

D'après les figures V.12 et V.13, contrairement aux courbes de polarisation immédiate, pour des temps d'immersion de 48 et 72 heures, les domaines de passivation augmentent proportionnellement aux temps d'immersion pour les concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène.

Ceci peut s'expliquer par le fait de la construction d'un film passif plus résistant à la surface de l'acier inoxydable exposée plus longtemps à une concentration plus élevée de H_2O_2 .

V.5.3. Courbes de polarisation après 72 heures d'immersion

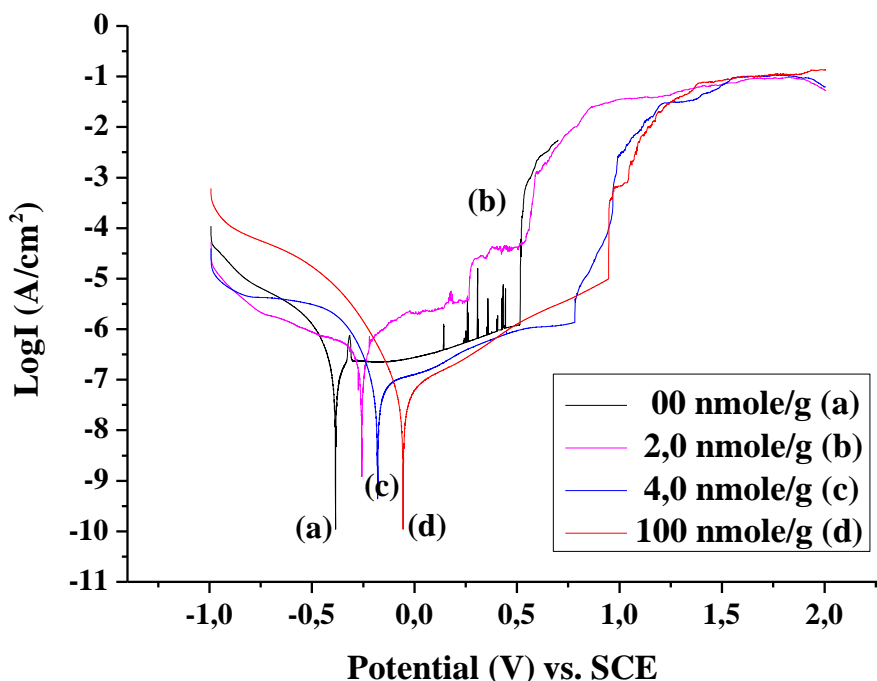


Fig. V.13. Courbes de polarisation pour 72h d'immersion à 37°C avec 0.0, 2.0, 4.0 et 100 nmole/g de H_2O_2 .

Nous retrouvons le même sens de déplacement du potentiel de corrosion que pour les courbes de polarisation des figures V.11 et V.12.

Les tests potentiodynamiques pour des immersions de 00h, 48h et 72h à 37°C dans la solution de Hank montrent que pour les petites concentrations de peroxyde d'hydrogène, les potentiels sont regroupés dans la région négative entre le potentiel de corrosion dans la solution de Hank sans H_2O_2 et le potentiel de corrosion de la plus grande concentration (100 nmole/g) qui se situe aux alentours de 00 mV/SCE.

Dans les figures V.11, V.12 et V.13, les courbes correspondantes à la concentration élevée de peroxyde d'hydrogène (100 nmole/g) montrent le déplacement du potentiel de rupture vers des valeurs plus positives lorsque le temps d'immersion augmente.

Les courbes de polarisation pour les concentrations de 02 et 04 nmole/g de H_2O_2 obtenues présentent une baisse du potentiel de rupture avec l'augmentation du temps d'immersion.

V.6. Courbes de polarisation de l'acier 316L dans la solution de Hank pour différents temps d'immersion.

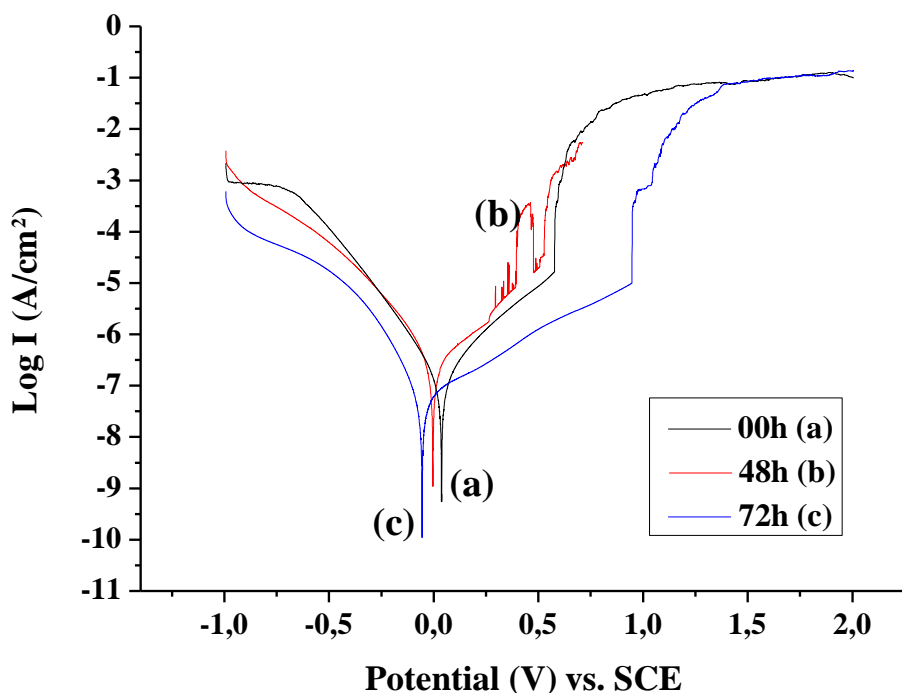


Fig. V.14. Courbes de polarisation de l'acier 316L dans 100nmole/g de H_2O_2 pour des temps d'immersion de 00, 48, 72 heures.

Pour la concentration de 100 nmole/g de H_2O_2 , et des temps d'immersion de 48 et 72 heures, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives et le domaine de passivation est plus grand.

Cela peut être expliqué par atténuation des effets anoblissant du peroxyde d'hydrogène avec le temps et la reprise du comportement agressif de la solution de Hank.

Des courbes de polarisation des figures V.11, V.112, V.13 et V.14, nous pouvons conclure que la concentration et le temps d'exposition de l'acier inoxydable au peroxyde d'hydrogène influent sur l'étendue du domaine passif et le déplacement du potentiel de rupture.

V.7. Effets de l'addition de petites quantités de peroxyde d'hydrogène

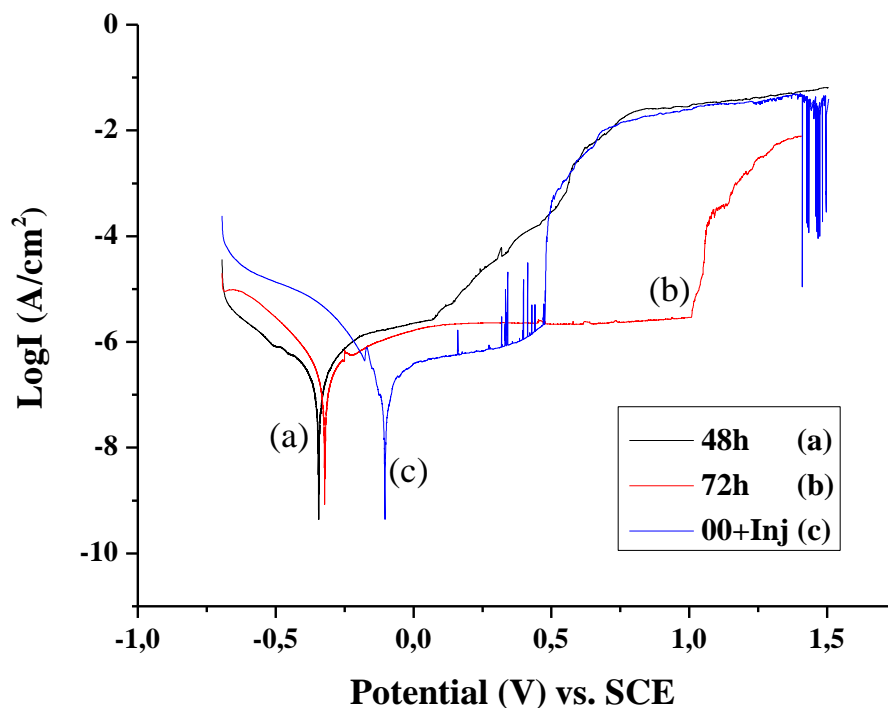


Fig. V.15. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans la solution de Hank à 37°C avec 01 nmole/g de H_2O_2 pour des immersions de 48h (a), 72h (b) et (c) avec addition de 01 nmole/g chaque 45 min.

Dans ce cas là, les courbes(a) et (b), sont utilisées comme références afin de faire ressortir les effets de l'addition de quantités égales à la concentration initiale en fonction du temps.

La courbe présente un potentiel de corrosion plus positif après polarisation due à l'accumulation des quantités de peroxyde d'hydrogène. A chaque ajout de 01 nmole/g de H_2O_2 apparait un pic du courant de corrosion. Le potentiel de rupture apparait immédiatement après la troisième addition et bien avant celui correspondant au potentiel de rupture de l'immersion de 72 heures.

Nous notons qu'après polarisation, la surface de l'échantillon présente une surface très endommagée. Le pH de l'électrolyte après polarisation est descendu à 2,5.

Les tests ont été répétés plusieurs fois et à chaque fois nous obtenons des courbes ayant le même profil et des morphologies de surface identiques.

V.8 Effets du traitement de la surface de l'acier avec du peroxyde d'hydrogène avant polarisation.

Nous avons simulés la désinfection et la stérilisation des implants en traitant les surfaces comme décrit dans la procédure expérimentale.

V.8.1. Courbe de polarisation sans immersion

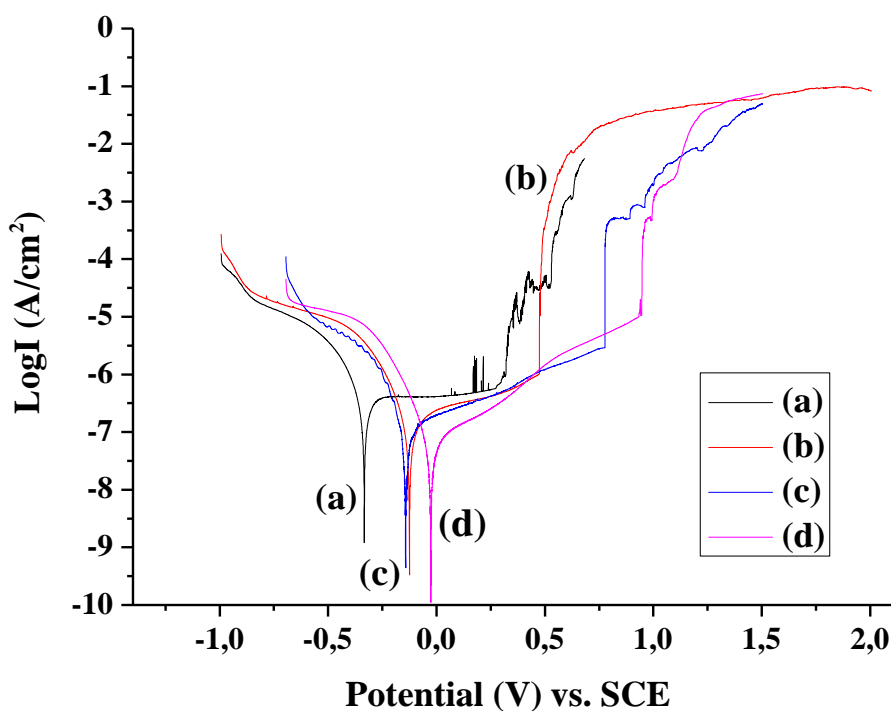


Fig. V.16. Courbes de polarisation dans des solutions de Hank à 37°C sans immersion; (a) échantillon non traité sans H₂O₂ dans la solution de Hank, (b) non traité + 04 nmole/g de H₂O₂ dans la solution de Hank, (c) traité sans H₂O₂ dans la solution de Hank et (d) traité + 04 nmole/g de H₂O₂ dans la solution de Hank.

D'après la figure V.16, les potentiels de corrosion des courbes (b) (-126 mV/SCE) et (c) (-143 mV/SCE) sont proches, par contre les potentiels de rupture (+473 mV/SCE) courbe (b) et (+776 mV/SCE) pour la courbe (c) sont très éloignés. Ceci a engendré des domaines de passivité différents.

De ces observations, nous pouvons conclure que le peroxyde d'hydrogène en contact avec la surface de l'échantillon hors de la solution a un effet anoblissant plus important et permet à une couche passive plus efficace de s'établir.

En comparant la courbes (a), aux courbes (b) et (c) le potentiel de la courbe (a) est plus négatif que ceux des deux autres courbes par le fait que les surfaces ont été en contact avec le peroxyde d'hydrogène directement ou dans la solution ont été anoblies.

La courbe (d) présente un potentiel de corrosion et un potentiel de rupture plus positifs qui s'explique par contact prolongé de la surface avec le peroxyde d'hydrogène, la première fois pendant le traitement et la deuxième fois dans la solution.

V.8.2. Courbe de polarisation après 10 jours d'immersion

Les courbes(1) et (3) ont été reprises à titre comparatif. Les échantillons ont tous été traités au peroxyde d'hydrogène, les courbes(1) et (3) ont été testées dans la solution de Hank sans immersion préalable, sans H_2O_2 pour la courbe(3), en présence de H_2O_2 pour la courbe (1). L'échantillon de la courbe(2) a été testé dans la solution de Hank sans H_2O_2 après une période d'immersion de 10 jours.

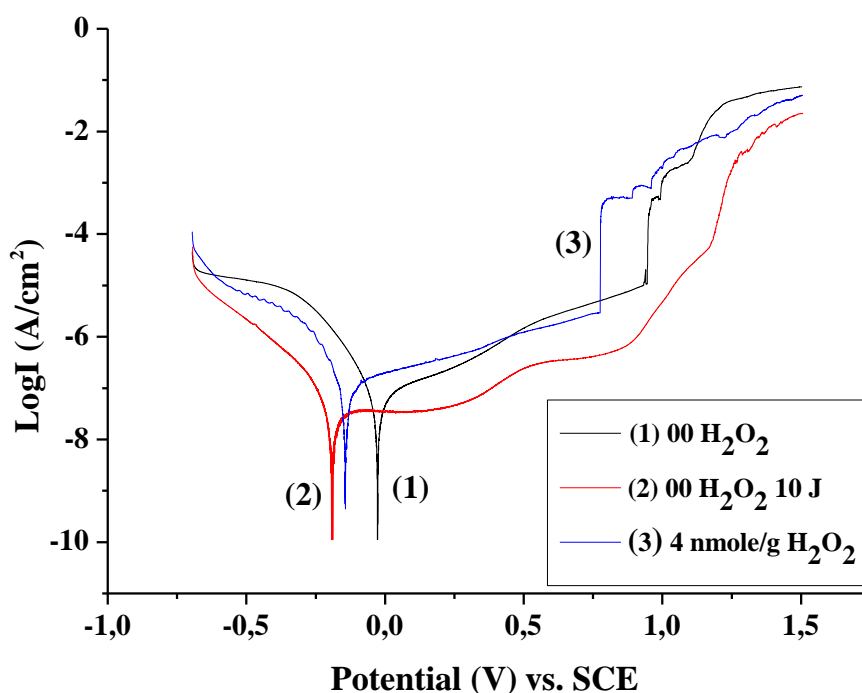


Fig. V.17. Courbes de polarisation dans la solution de Hank à 37°C (1) et (3) sans immersion, (2) après 10 jours d'immersion dans la solution de Hank sans H_2O_2 .

La courbe(2) présente un potentiel de corrosion plus négatif, son allure est identique à celles des courbes de polarisation des l'acier inoxydable 316L dans l'eau distillée après des périodes d'immersion (sans peroxyde d'hydrogène).

V.9. Effets de la température

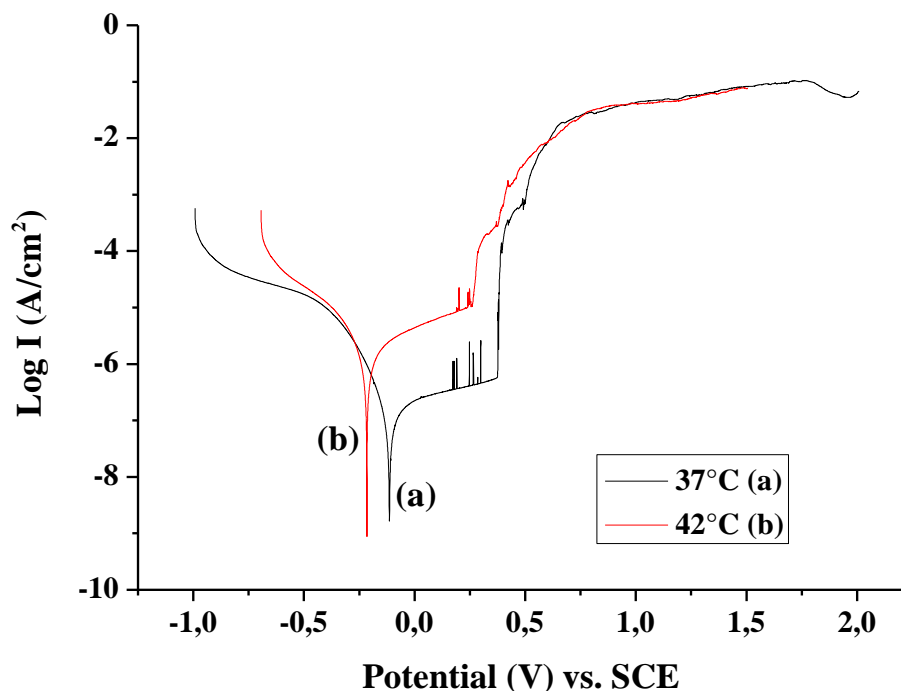


Fig. V.18. Courbes de polarisation dans des solutions de Hank à 37°C et 42°C en présence de 04 nmole/g de H_2O_2

Les courbes de la figure V.18 montrent que l'augmentation de la température de quelque degrés (de 37°C à 42°C) déplace le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 316L vers des valeurs plus négatives (de -114 mV/SCE à -216 mV/SCE) accompagné d'une importante élévation de la densité du courant de corrosion (de $0,0915 \mu A/cm^2$ à $0,9002 \mu A/cm^2$).

Ceci peut être par expliquer par le fait que l'élévation de la température augmente l'activité des espèces dans l'électrolyte résultant à une augmentation du taux de corrosion.

V.10. DISCUSSION

Les résultats des tests de polarisation ont montrés que le peroxyde d'hydrogène a un effet anoblissant sur l'acier inoxydable 316L biomédical en agissant sur la couche passive. Par contre cet effet n'assure pas la stabilité dans le temps de la couche passive formée.

Les tests ont montrés que la quantité de peroxyde d'hydrogène, le temps de contact ainsi que la température sont des facteurs importants.

Les procédés tels que la stérilisation, qui mettent l'acier inoxydable 316L directement en contact avec le peroxyde d'hydrogène et la présence du peroxyde d'hydrogène dans le milieu où est utilisé l'acier inoxydable n'ont pas le même effet sur la couche passive.

En plus des cycles de stérilisation [86] qui assurent une meilleure couche passive (épaisse et stable), le peroxyde d'hydrogène à forte concentration comparativement à celles secrétées dans le corps humain ne peut que contribuer à son renforcement.

Par contre dans le milieu physiologique des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène mènent inévitablement à la destruction du film passif et à une corrosion par piqûres importante.

Les quantités de peroxyde d'hydrogène testées, relativement petites par rapport à celles recommandées par la littérature pour la sécrétion, ont affectés la stabilité de la couche passive représentée en conséquence par des potentiels de ruptures différents.

De même que la simulation de la stérilisation (échantillons traités) les potentiels de corrosion se sont déplacés de -333 mV/SCE vers des valeurs plus positives -143 mV/SCE dans la solution de Hank et bien plus positivement (-27 mV/SCE) lorsque testés dans la solution de Hank contenant 02 nmole/g de H₂O₂ comme décrit dans la littérature [87].

De ces résultats, en faisant varier, la concentration du peroxyde d'hydrogène, la température et le temps d'immersion, montrent combien il est important de connaître la quantité de H₂O₂ en contact en permanence avec la surface de l'implant et particulièrement dans les conditions inflammatoires.

D'où le besoin de pouvoir déterminer quantitativement le peroxyde d'hydrogène présent, son maintien, son élimination par les réactions biologique (sécrétion et catalase par les enzymes) dans les conditions normales et inflammatoires.

V.11. Courbes de polarisation de l'Acier inoxydable 304

V.11.1. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée

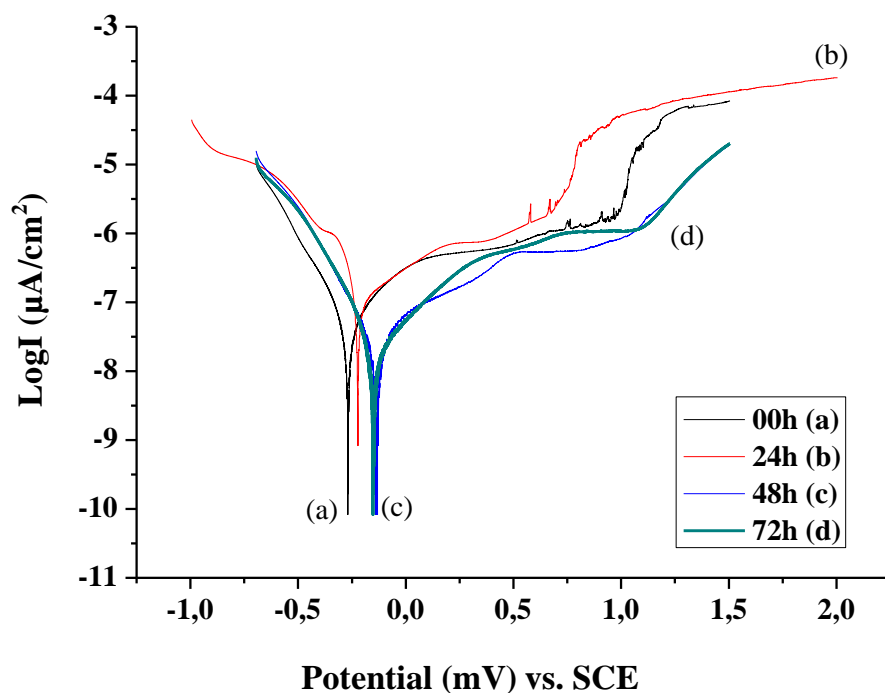


Fig. V.19. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304, T ambiante, dans l'eau distillée sans H₂O₂, pour 00, 24, 48 et 72 heures d'immersion.

Les courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 présentent un profil identique à celui de l'acier 316L, biomédical dans le même milieu, avec des potentiels de corrosion rapprochés et négatifs. Aucun potentiel de rupture n'est évident mis à part des perturbations et une augmentation du courant de corrosion à environ 1000 mV/SCE quelque soit le temps d'immersion.

V.11.1. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée en présence de peroxyde d'hydrogène.

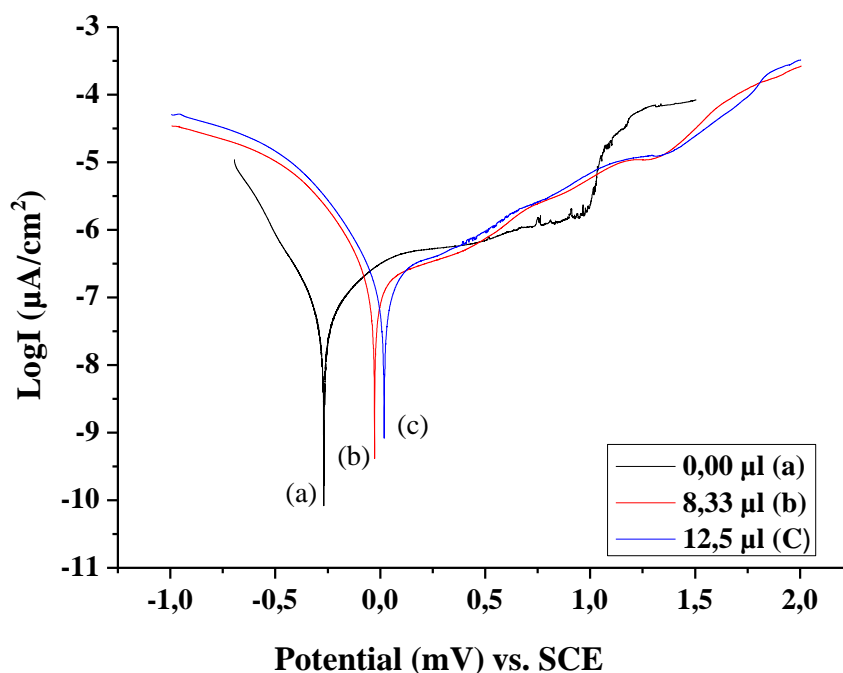


Fig. V.20. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304, 00h d'immersion, T ambiante, dans de l'eau distillée pour 00 ; 8,33 et 12,5 μl de H_2O_2 .

L'ajout de petites quantités de peroxyde d'hydrogène (figure V.20) a déplacé le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304 proportionnellement vers des valeurs plus positives. Par contre l'allure des courbes a changé présentant une pente plus douce vers 1000 mV/SCE avec une augmentation graduelle du courant de corrosion comparativement aux courbes de la figure V.19. Ce qui peut être expliqué par le renforcement de la couche passive par le peroxyde d'hydrogène.

V. 12. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution saline contenant du peroxyde d'hydrogène.

V.12.1. Courbes de polarisation pour des petites concentrations de H_2O_2

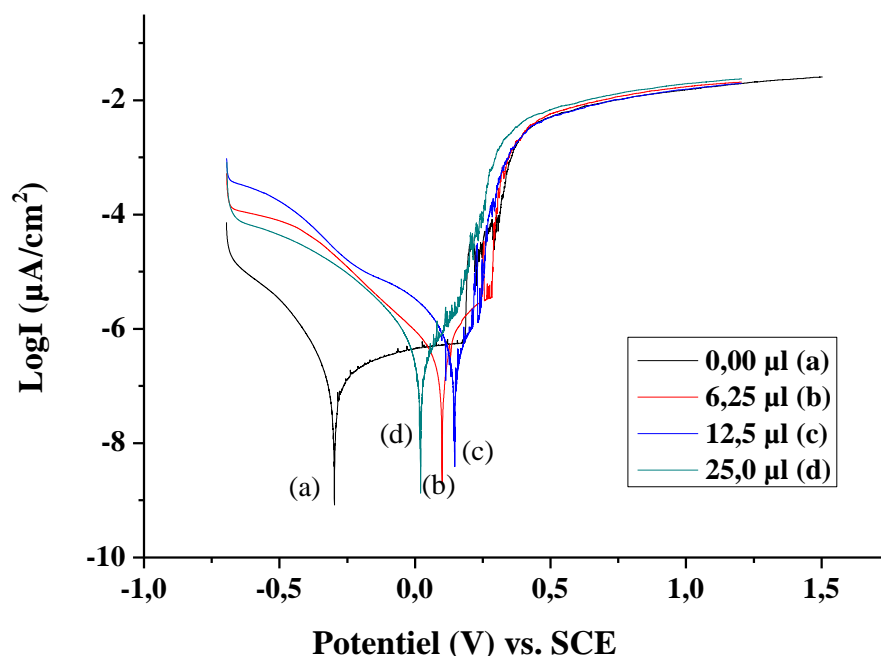


Fig. V.21. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304, 00h d'immersion, dans 9g/l de NaCl pour 00; 6,25; 12,5 et 25 μ l de H_2O_2 ; T ambiante.

D'après la figure V.21, les courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 dans une solution représentant du sérum salé à 0,9% en présence de peroxyde d'hydrogène (b), (c) et (d) présentent des potentiels de corrosion de valeurs positives. Suivis d'une zone active perturbée (initiation de piqûres) avec une augmentation du courant et sans aucun domaine passif contrairement à la courbe (a) polarisée sans H_2O_2 qui présente un domaine passif ($E_{\text{corr}} - E_p = 600 \text{ mV/SCE}$).

Ceci montre les effets de l'augmentation des concentrations du peroxyde d'hydrogène en présence de NaCl.

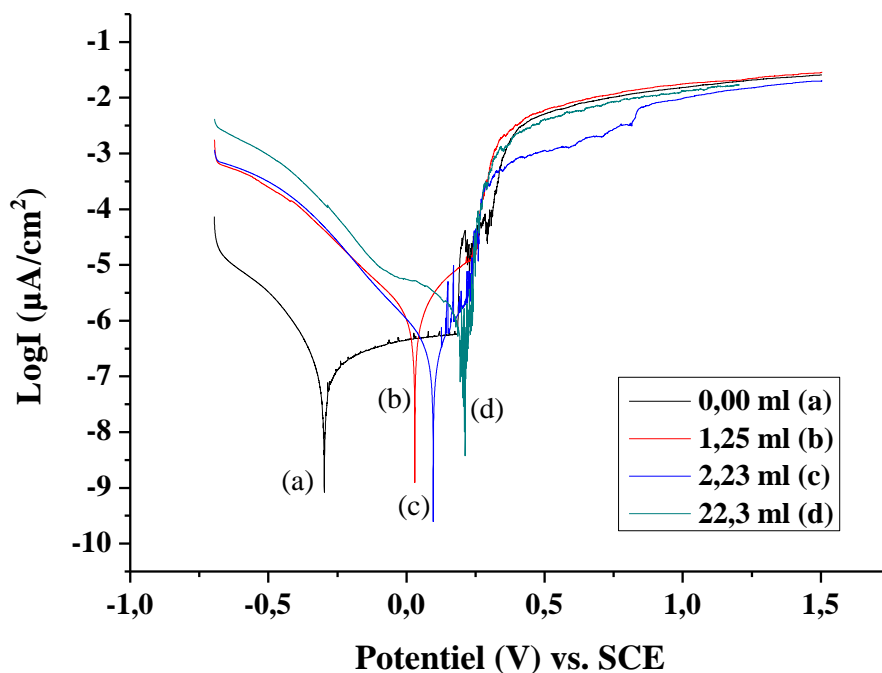
V.12.2. Courbes de polarisation pour des concentrations élevées de H_2O_2 

Fig. V.22. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304, 00h d'immersion, température ambiante, dans 9g/l de NaCl pour 00 ; 1,25 ; 2,23, et 22.3 ml de H_2O_2 .

D'après la figure V.22, en augmentant la concentration de peroxyde d'hydrogène, les potentiels de corrosion ne sont pas plus positif que pour les concentrations des tests de la figure V.21, mais une augmentation importante de la densité de courant se manifeste, ce qui laisse supposer une corrosion par piqures importante $E_P = E_{piq}$.

Le passage se fait directement d'une zone très active vers le domaine transpassif.

V.12.3. Effet de la température sur l'acier inoxydable 304 pour des concentrations élevées de H_2O_2 dans une solution de 9g/l de NaCl à 37°C.

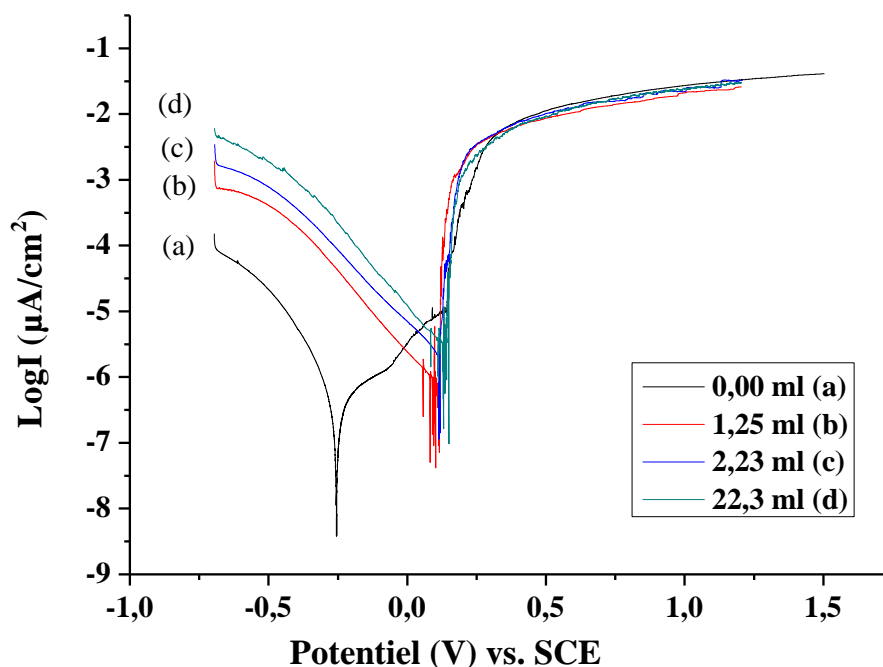


Fig. V.23. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304, 00h d'immersion, T 37°C, dans 9g/l de NaCl, pour 00 ; 1,25 ; 2,23 et 22.3 ml de H_2O_2 .

La figure V.23, montre que :

- Le domaine de passivité de la courbe de polarisation de l'acier inoxydable sans H_2O_2 est affecté par l'élévation de la température de 25°C à 37°C présentant une valeur moindre du potentiel de piqûre et une augmentation progressive de la densité de courant.

- Pour la même augmentation de température, les courbes de polarisation en présence de peroxyde d'hydrogène ne présentent aucun domaine passif mais des pics de courant dévoilant une attaque par pique importante à des potentiels très proches quelque soit la concentration de peroxyde d'hydrogène.

Tableau V.2. Potentiels et courant de corrosion des courbes de la figure V.23.

Courbe	g/l NaCl	ml H_2O_2	E_{CORR} mV/SCE	I_{CORR}	E_p mV/SCE
(a)	09	0,00	-255,6	0,2279 $\mu A/cm^2$	+143
(b)	09	1,25	+ 63,3	0,0084 mA/cm ²	+118
(c)	09	2,23	+114,0	0,0067 mA/cm ²	+114
(d)	09	22,3	+130,4	0,018 mA/cm ²	+150

Tableau V.2. Potentiels et courants de corrosion extrapolés des droites de Tafel. Des courbes de polarisation de l'acier 304 à température ambiante.

V.12.4. Effet du temps d'immersion sur l'acier inoxydable 304 pour des concentrations élevées de H_2O_2 dans une solution de 9g/l NaCl à 37°C.

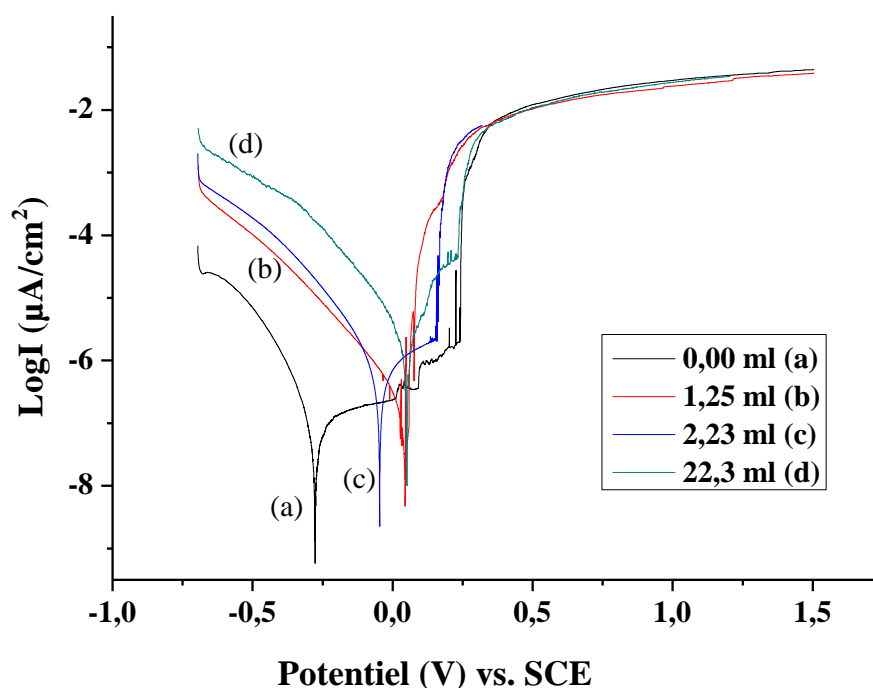


Fig. V.24. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 après 48h d'immersion à 37°C dans 9g/l de NaCl pour 00 ; 1,25, 2,23 ; et 22,3 ml de H_2O_2 .

Comparativement à la figure V.23, les courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 après 48 heures d'immersion dans des conditions de tests identiques, nous notons la réapparition de domaines de passivation caractérisant la reconstitution de la couche passive et/ou le recouvrement de la surface de l'échantillon de produits de corrosion constituant une légère barrière entre l'électrolyte et la surface.

Ce dépôt facilement détachable peut en quelque sorte freiner le processus de corrosion par piqûres en empêchant l'amorçage de nouvelles piqûres et la germination sur la surface (cathodique). Sans toutefois interrompre le développement et la dissolution à partir de l'intérieur des piqûres.

V.13. Interprétation des courbes de polarisation de l'acier 304

Le peroxyde d'hydrogène a le même effet anoblissant sur l'acier 304, néanmoins, le résultat n'est pas aussi favorable pour les concentrations élevées, le résultat est plus destructeur que protecteur.

Le peroxyde d'hydrogène dévie le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304 vers des valeurs positives.

Les courbes de polarisation pour les concentrations élevées de peroxyde hydrogène montrent une piqûration immédiate sans aucun domaine passif, le passage se fait immédiatement vers la zone de transpassivité.

L'élévation de la température de 25°C à 37°C réduit dramatiquement le domaine de passivation de l'acier inoxydable quelque soit la concentration de H₂O₂.

Dans les solutions à 37°C contenant du NaCl, avec les concentrations élevées de H₂O₂, l'augmentation du temps d'immersion déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs négatives laissant réapparaître des domaines passifs courts. Ces domaines de passivité sont courts et instables probablement due à l'amorçage de piqûres.

Dans les conditions de test choisies, la couche passive de l'acier inoxydable 304 est déstabilisée voire complètement détruite, ce qui explique le passage du potentiel de corrosion à une région de transpassivation.

V.14. Courbes de Polarisation de l'acier 304 dans des solutions salines contenant du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique.

Les aciers inoxydables 316L et 304 lors de leurs utilisations diverses sont fréquemment en contact avec du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique, souvent dans des solutions contenant du chlore en quantités non négligeables.

Les tests de polarisations réalisés tiennent compte de plusieurs concentrations de NaCl et des concentrations de H₂O₂ et de H₂SO₄ réellement présentes dans la nature ou dans des procédés industriels.

V.14.1. Courbes de Polarisation de l'acier 304 dans des solutions salines

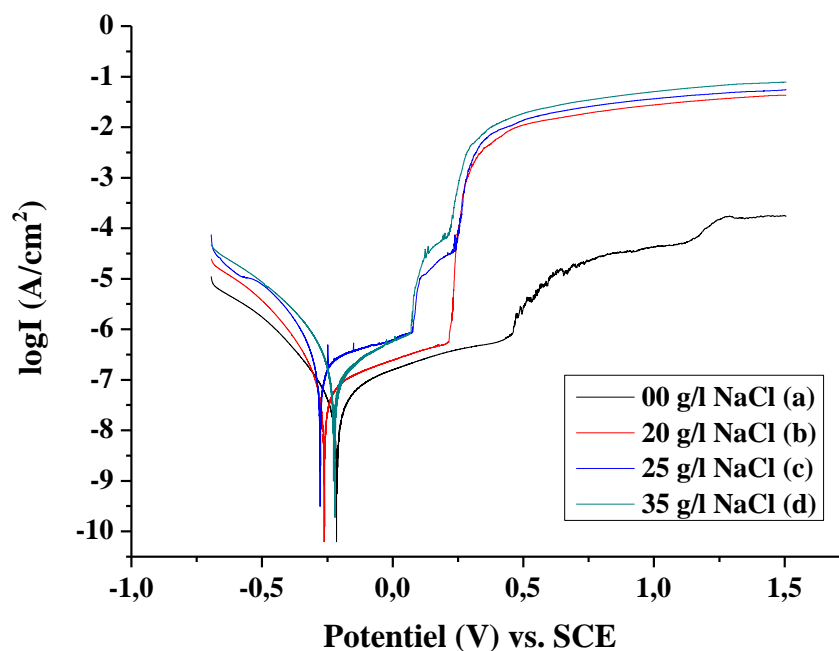


Fig. V.25. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 dans de l'eau distillée avec 00, 20, 25 et 35 g/l de NaCl

En ajoutant 20, 25 et 35 g/l de NaCl à de l'eau distillée, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives. La différence entre ces potentiels n'est pas très importante, toutefois, nous notons l'apparition de potentiel de rupture pour les courbes de polarisation dans les solutions salines. Les densités de courant varient en fonction de la concentration du NaCl. Le domaine passif quant à lui est inversement proportionnel à la concentration de NaCl.

V.14.2. Courbes de Polarisation de l'acier 304 dans de l'eau distillée contenant du peroxyde d'hydrogène et de l'acide sulfurique

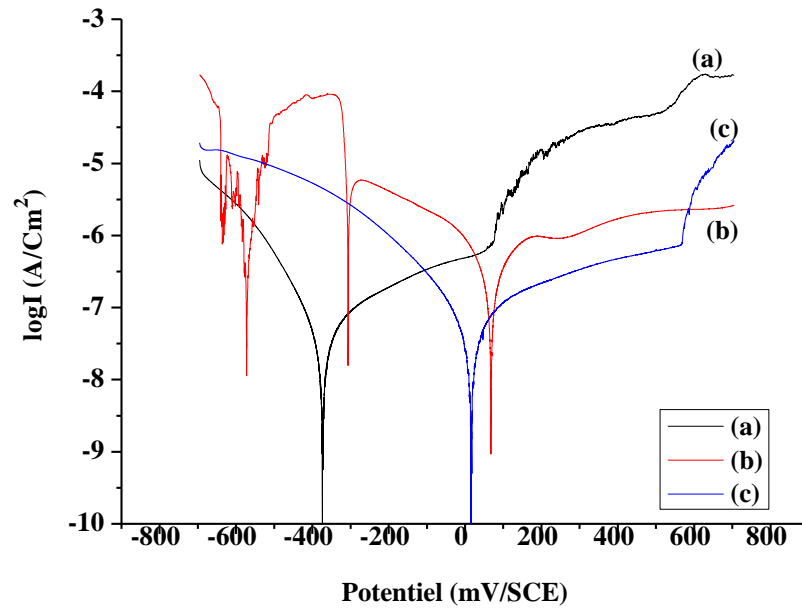


Fig. V.26. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée (a), avec 0.074 mmole de H_2SO_4 (b), 02 nmole/g de H_2O_2 (c)

D'après la figure V.26, comparativement au potentiel de corrosion (-380 mV/SCE) de la courbe de polarisation de l'acier 304 dans une solution d'eau distillée, le E_{CORR} , se déplace vers des valeurs plus positives (courbe (c)), quant sont ajoutées 02 nmole/g de H_2O_2 et vers de valeurs plus négative en présence de 0.074 mmole de H_2SO_4 (courbe (b)).

Les deux courbes ayant des potentiels de corrosion différents l'acide sulfurique et le peroxyde d'hydrogène contribuent tout de même à l'anoblissement de l'acier inoxydable 304. Les mécanismes sont totalement différents, l'acide sulfurique participe à la formation de deux paliers de repassivation suivi d'un troisième palier sans potentiel de rupture.

Après les deux paliers de repassivation, le domaine passif de la courbe qui correspond à l'acide sulfurique semble se stabiliser.

Le peroxyde d'hydrogène quant à lui shift le potentiel de corrosion positivement et maintient un domaine passif assez important interrompu au potentiel de rupture (+590 mV/SCE) pour ensuite basculer dans le domaine transpassif.

Ceci fait ressortir tout de même le caractère anoblissant de ces deux composés hautement corrosifs sur l'acier inoxydable 304.

V.14.3. Courbes de Polarisation de l'acier 304 dans une solution d'acide sulfurique concentré.

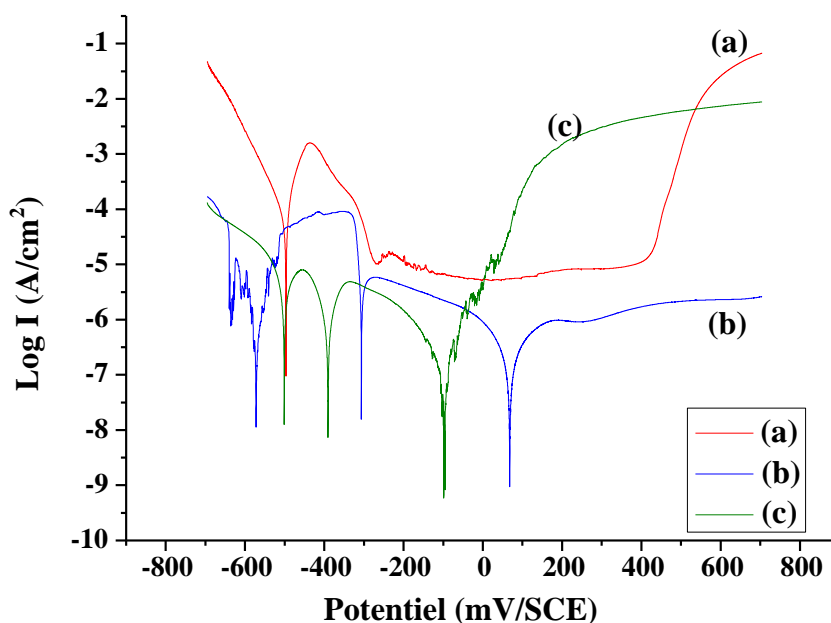


Fig. V. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans (a) 5M/l d'acide sulfurique, (b) 12,5 μ l H_2SO_4 et (c) 9g/l NaCl + 12,5 μ l H_2SO_4 à température ambiante et 00h d'immersion

Nous retrouvons dans la courbe (a) le comportement typique d'un acier inoxydable dans un milieu acide comme décrit dans le chapitre II, la courbe (b) avec une concentration plus petite d'acide sulfurique dans de l'eau distillée subit l'effet anoblissant de l'acide avec un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus négative que la courbe (a).

La présence de NaCl élimine le palier de passivation finale par la destruction de la couche passive et le passage au domaine transpassif.

En déduction aux observations de l'allure des courbes des figures précédentes, des tests sont réalisés en faisant varier les concentrations de chlorure de sodium, de peroxyde d'hydrogéné et d'acide sulfurique.

V.14.4. Courbes de Polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de NaCl dans une solution contenant du peroxyde d'hydrogène.

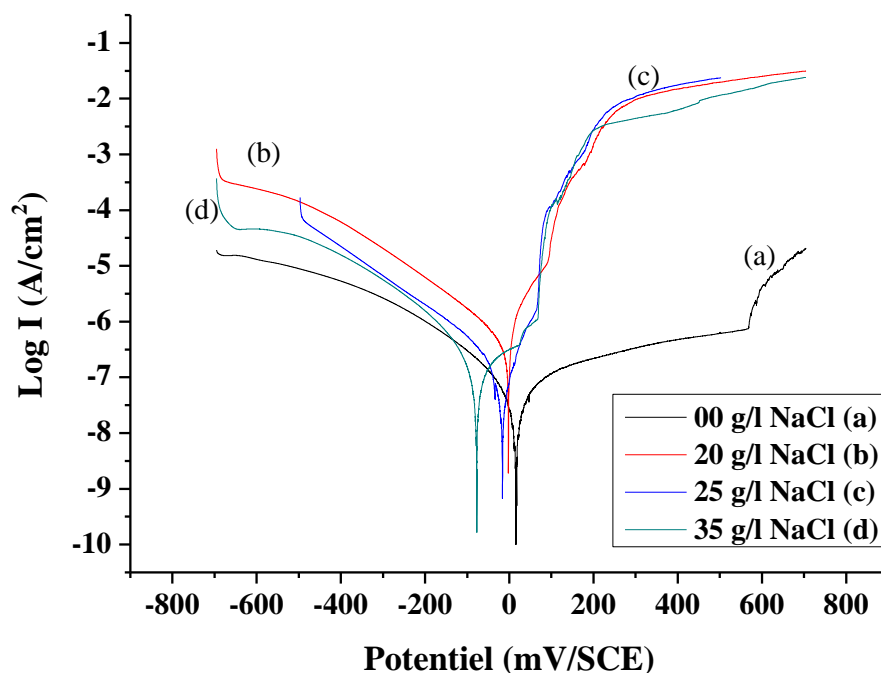


Fig. V.27. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 0.2 nmole/g de H_2O_2 à température ambiante pour 00, 20, 25 et 35 g/l de NaCl.

D'après la figure V.27, les courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 suite à l'ajout de 0.2 nmole/g de peroxyde d'hydrogène, les potentiels se sont déplacés vers des valeurs plus positives (aux environs de 0 mV/SCE comparativement aux potentiels -250 mV/SCE de la figure V.25).

L'augmentation des quantités de NaCl shift respectivement le potentiel vers des valeurs plus négatives. Comparativement à la courbe sans NaCl, nous constatons une atrophie importante des domaines passifs et une augmentation des densités du courant de corrosion.

V.14.5. Courbes de polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de NaCl dans une solution contenant de l'acide sulfurique.

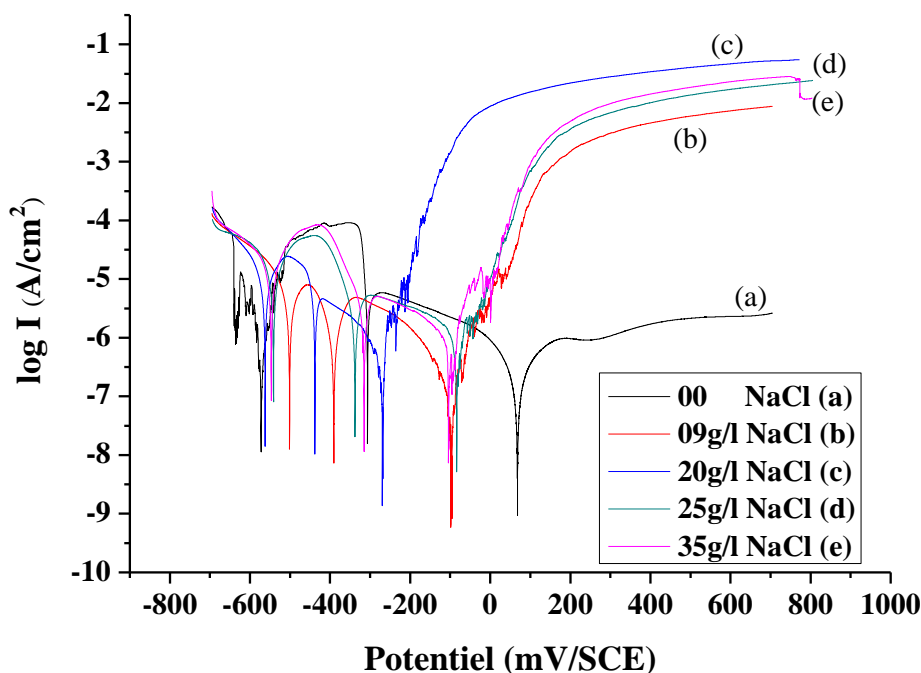


Fig. V.28. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 0,074 mmole de H_2SO_4 à Température ambiante pour 00, 20, 25 et 35 g/l de NaCl

D'après la figure V.28, les courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304 pour une concentration choisie de 0,074 mmole de H_2SO_4 montrent que pour des concentrations de NaCl de 9, 20, 25 et 35 g/l de NaCl, le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus négatives respectivement.

Toutes les courbes présentent deux paliers de repassivation sur l'intervalle des valeurs négatives de polarisation. Les courbes (b), (c), (d) et (e), obtenues dans les solutions salines passent au domaine transpassif final avec l'apparition d'une zone d'activité très importante, accompagnée d'une importante augmentation de la densité de courant.

La courbe (a) de l'acier 304 testé seulement avec de l'acide sulfurique montre un domaine passif stable sans potentiel de rupture.

V.14.6. Courbes de Polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de H_2SO_4 dans une solution contenant 20 g/l NaCl.

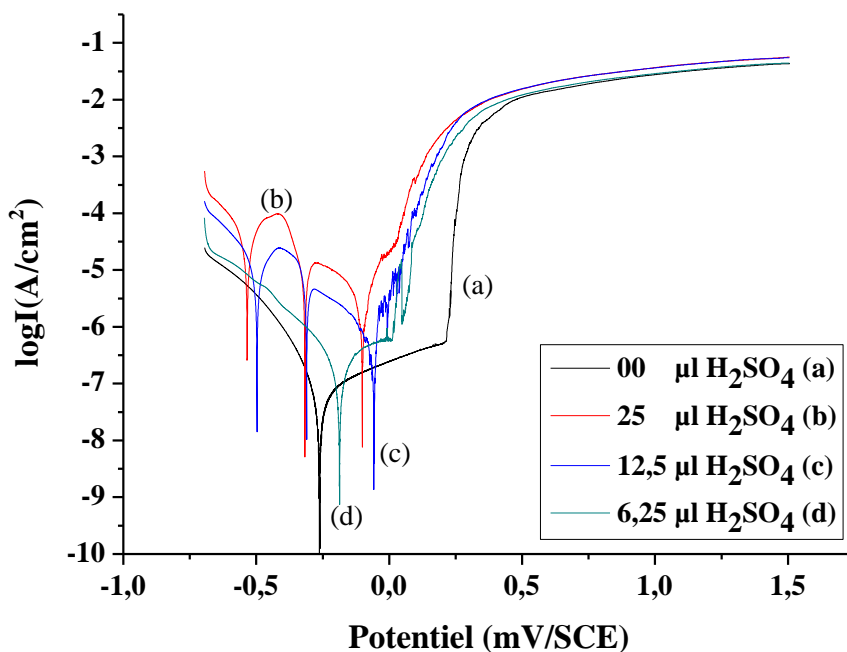


Fig. V.29. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 20g/l NaCl à température ambiante pour 0,149 ; 0,074 et 0,037 mmole de H₂SO₄.

En ajoutant les concentrations de 0,149; 0,074 et 0,037 mmole de H₂SO₄ le potentiel de corrosion de l'acier 304 se déplace vers des valeurs plus négatives à l'exception de la courbe (d) en comparaison avec la valeur du potentiel de corrosion de la courbe obtenue sans H₂SO₄.

La courbe sans acide sulfurique présente le palier de passivation le plus important (courbe (a)) avec un potentiel de rupture de +250 mV/SCE. Nous remarquons aussi que pour les valeurs de 0,074 et 0,149 mmole (courbes (b) et (c)), nous avons une zone active juste après le potentiel de corrosion avec augmentation de la densité de courant.

La courbe (d) correspondant à la plus faible concentration d'acide sulfurique présente toujours un domaine passif et une élévation de la densité de courant moindre.

V.14.7. Courbes de Polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de H₂O₂ dans une solution contenant 20 g/l NaCl.

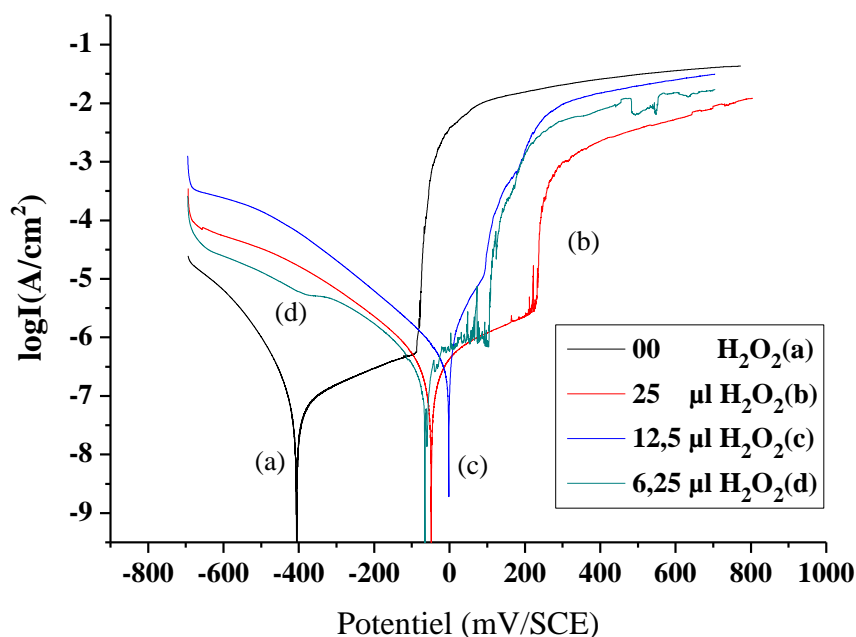


Fig. V.30. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 20g/l NaCl à Température ambiante pour 01, 02 et 04 nmole/g de H_2O_2 .

Pour des concentrations de 01, 02 et 04 nmole/g de H_2O_2 le potentiel de corrosion de l'acier 304 se déplace vers des valeurs plus positives comparait au potentiel de corrosion obtenu pour la courbe avec 20g/l de NaCl.

La courbe avec 04 nmole/g (25 μ l) de H_2O_2 présente un palier de passivation plus important avec un potentiel de rupture de +280 mV/SCE comparativement aux courbes obtenues avec des concentrations de H_2O_2 inférieures et qui présentent en plus des pics et un domaine plus actif.

Nous pouvons déduire que pour une concentration de NaCl de 20g/l, plus la concentration de peroxyde d'hydrogène diminue plus la couche passive est instable.

V.14.8. Courbes de Polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de H_2SO_4 dans une solution contenant 25 g/l NaCl.

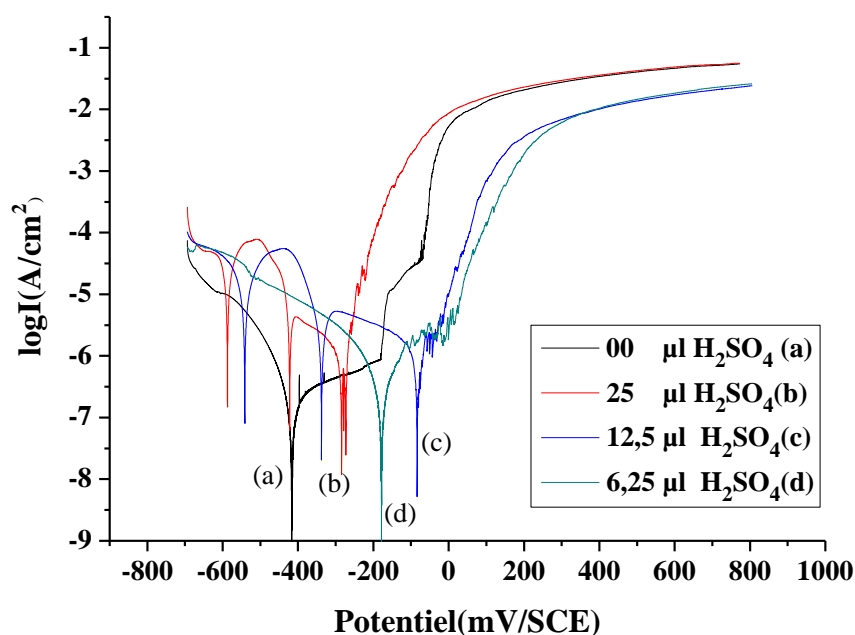


Fig. V.31. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 25 g/l NaCl à Température ambiante pour 0,149; 0,074 et 0,037 mmole de H₂SO₄.

Pour différentes concentrations de H₂SO₄, 0,149 et 0,074 mmole le potentiel de corrosion se déplace vers des potentiels plus négatifs comparativement à celui de la courbe sans acide sulfurique.

Les courbes des concentrations élevées présentent une zone d'activité immédiate après le potentiel de corrosion tandis que la courbe avec 0,037 mmole d'acide sulfurique présente un étroit domaine passif perturbé et un potentiel plus positif qui peut s'expliquer par la constitution d'un film constitué de produits de corrosion adhérent à la surface.

V.14.9. Courbes de Polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de H₂O₂ dans une solution contenant 25 g/l NaCl.

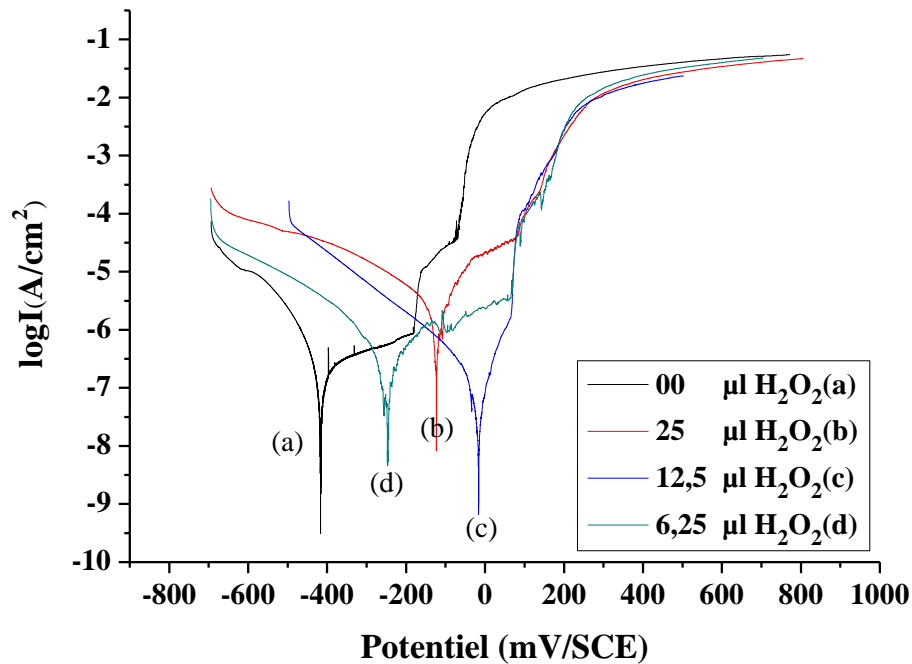


Fig. V.32 : Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 25 g/l NaCl à Température ambiante pour 01, 02 et 04 nmole/g de H₂O₂.

D'après la figure V.32, le potentiel de corrosion (-400 mV/SCE) de la solution contenant 25 g/l NaCl, l'ajout des concentrations de H₂O₂ (01, 02 et 04 nmole/g) a anobli le métal et shift le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives. Comparativement à la courbe avec 01nmole/g (6,25µl H₂O₂) de H₂O₂ (courbe (d)), les autres courbes présentent des domaines de passivation plus courts et instables.

V.14.10. Courbes de Polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de H₂SO₄ dans une solution contenant 35 g/l NaCl.

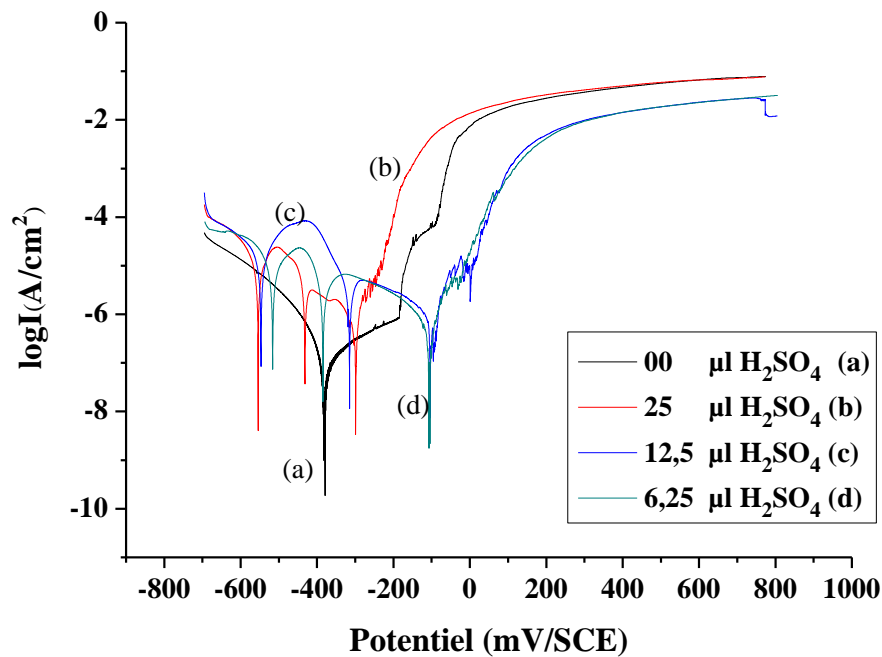


Fig. V.33 : Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 35 g/l NaCl à Température ambiante pour 0,149; 0,074 et 0,037 mmole de H₂SO₄.

D'après la figure V.33, le potentiel de corrosion de l'acier 304 dans une solution de 35g/l de NaCl est de -400mV/SCE, en ajoutant des concentrations de 0,149; 0,074 et 0,037mmole de H₂SO₄ le potentiel se déplace vers des valeurs plus négatives comprises entre -500 et -600 mV/SCE (courbe (b)), -110 mV/SCE (courbe (d)) et -100 mV/SCE (courbe (c)).

Les courbes présentent des domaines de repassivation suivis par des zones d'activités avant de passer au domaine transpassif.

V.14.11. Courbes de Polarisation de l'acier 304 pour différentes concentrations de H₂O₂ dans une solution contenant 35 g/l NaCl.

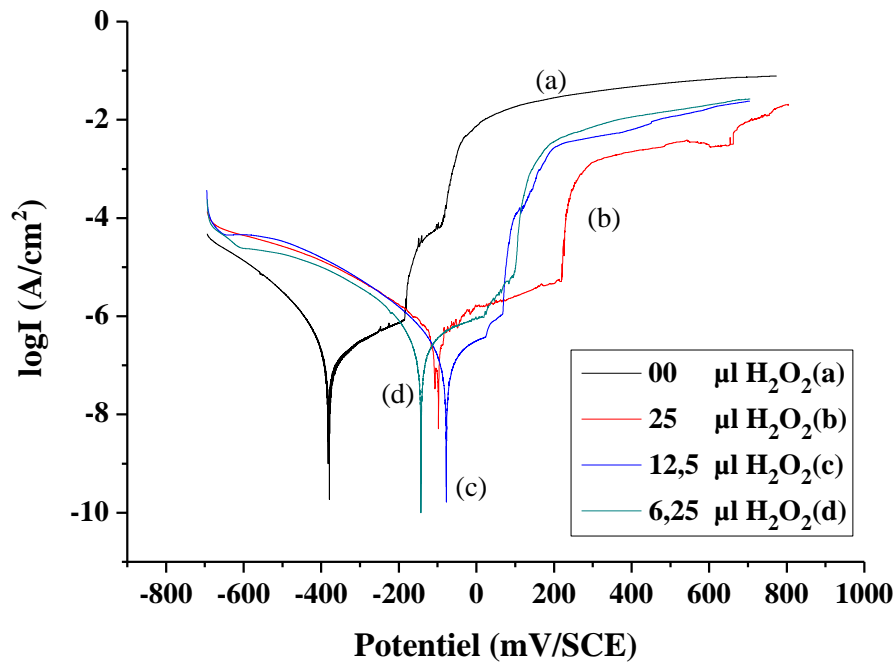


Fig. V.34 : Courbes de polarisation de l'acier 304 dans 35 g/l NaCl à Température ambiante pour 01, 02 et 04 nmole/g de H₂O₂.

En ajoutant des concentrations de 01, 02 et 04 nmole/g de H₂O₂ le potentiel de corrosion se déplace vers des valeurs plus positives comparativement à celles sans peroxyde d'hydrogène.

La figure V.34, montre que toutes les courbes présentent un domaine passif atrophié avec une augmentation graduelle de la densité de courant. Le domaine le plus important étant celui correspondant à la concentration de 04nmole/g de peroxyde d'hydrogène.

V.14.12. Synthèse du comportement de la couche passive de l'acier 304

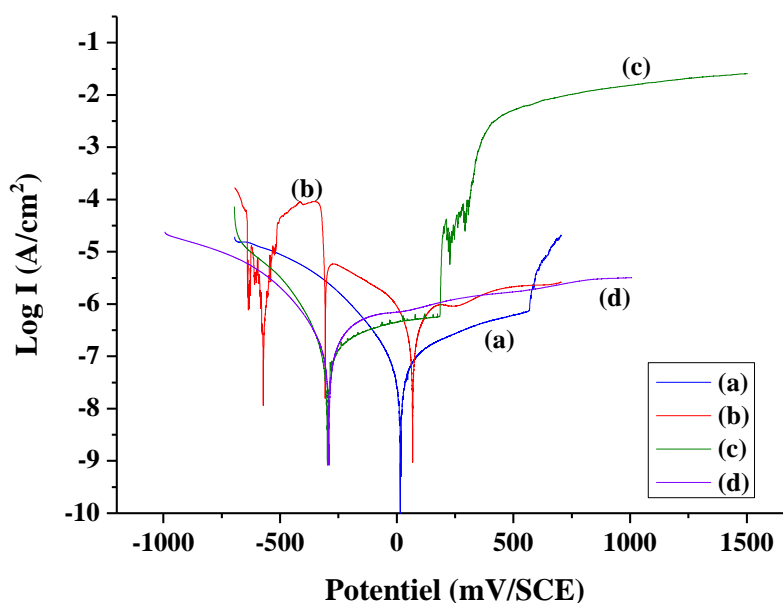


Fig. V.35 : Courbes de polarisation de l'acier 304 : (a) 12,5 μl H_2O_2 , (b) 12,5 μl H_2SO_4 , (c) 9g/l NaCl et (d) eau distillée à Température ambiante et 00h d'immersion.

Tableau V.3. Potentiels et courant de corrosion des courbes de la figure V.35.

Courbe	g/l NaCl	ml H_2O_2	E_{CORR} mV/SCE	I_{CORR}	E_p mV/SCE
(a)	-	12,5 μl H_2O_2	+15,4	0,0725 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	+ 570
(b)	-	12,5 μl H_2SO_4	-572	0,8301 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-
(c)	09	-	-297,6	0,0514 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	+186
(d)	-	-	-291,5	0,0754 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	-

Tableau V.3. Potentiels et courants de corrosion extrapolés des droites de Tafel. Des courbes de polarisation de l'acier 304 à température ambiante.

La figure V.35, récapitule les effets des espèces corrosives sur la couche passive. Le peroxyde d'hydrogène déplace positivement le potentiel de corrosion (+15,4 mV/SCE) (courbe (a)). L'acide sulfurique déplace le potentiel vers des valeurs plus négatives (-571 mV/SCE) (courbe(b)). Dans une solution de 9g/l de NaCl (courbe(c)), le potentiel de corrosion est de -297,6 mV/SCE comparativement au potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304 dans une solution déminéralisé sans H_2O_2 ni H_2SO_4 (-291,5 mV/SCE) (courbe(d)).

Nous remarquons que les potentiels de piqûre n'existent que pour les solutions contenant du NaCl et du peroxyde d'hydrogène faisant ressortir l'agressivité des ions chlorure sur la couche passive de l'acier 304 caractérisée par un domaine passif plus court et une élévation de la densité de courant plus importante. De même que l'effet du peroxyde d'hydrogène sur la stabilité de la couche passive.

Les courbes de polarisation dans l'acide sulfurique et dans l'eau distillée présentent un domaine passif très important. La courbe (d) est caractéristique de la protection de l'acier inoxydable dans un milieu non agressif, tandis que la courbe (b) montre après un potentiel de corrosion très négatif deux palier de repassivation suivis d'une baisse importante de la densité de courant, puis finalement à des valeurs positives, apparaît un domaine passif stable.

V.14.12.1. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution à 09 g/l NaCl avec différentes concentrations de H₂O₂.

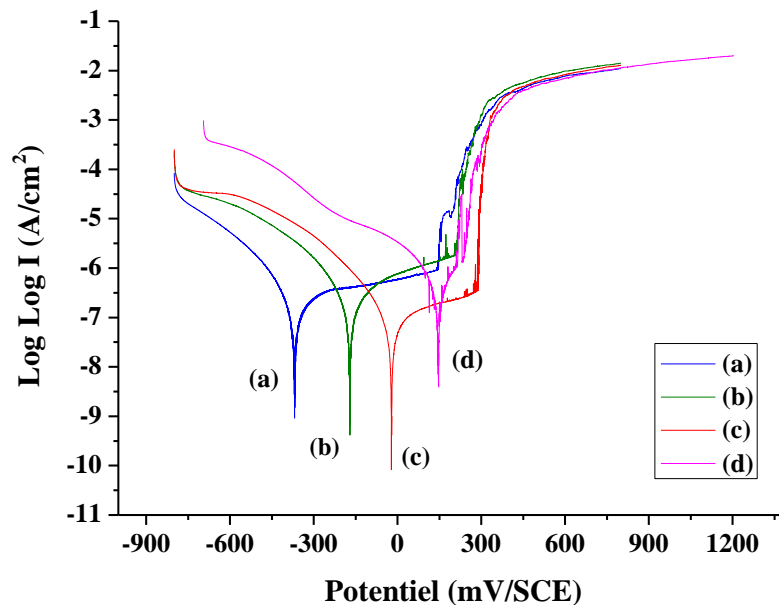


Fig. V.36 : Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution 9g/l NaCl avec : (a) 00 μ l H₂O₂, (b) 03,30 μ l H₂O₂, (c) 06,25 μ l H₂O₂, et (d) 12,5 μ l H₂O₂, à température ambiante et 00h d'immersion.

Tableau V.4. Potentiels et courant de corrosion des courbes de la figure V.36.

Courbe	g/l NaCl	ml H ₂ O ₂	E _{CORR} mV/SCE	I _{CORR}	E _P mV/SCE
(a)	09	00,00 µl H ₂ O ₂	-369,1	0,0537 µA/cm ²	+145
(b)	09	03,23µl H ₂ SO ₄	-171,5	0,0609 µA/cm ²	+215
(c)	09	06,25µl H ₂ SO ₄	-22,50	0,0166 µA/cm ²	+285
(d)	09	12,50µl H ₂ SO ₄	+145,2	0,1556 µA/cm ²	+220

Tableau V.4. Potentiels et courants de corrosion extrapolés des droites de Tafel. Des courbes de polarisation de l'acier 304 à température ambiante et 00h d'immersion.

V.14.12.2. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution à 35 g/l NaCl avec différentes concentrations de H₂SO₄.

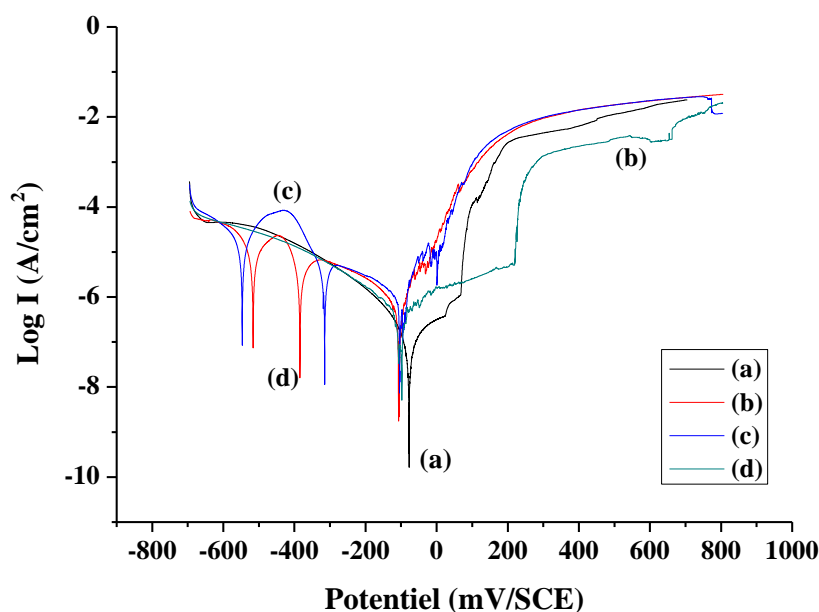


Fig. V.37. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution 35g/l NaCl avec : (a) 00 µl H₂SO₄, (b) 25,00 µl H₂SO₄, (c) 12,50 µl H₂SO₄, et (d) 06,25 µl H₂SO₄, à température ambiante et 00h d'immersion.

En augmentant la quantité d'acide sulfurique, nous remarquons que les domaines de repassivation s'élargissent (courbe (d)) et courbe (c)). Puis disparaissent pour donner naissance à un seul domaine de passivation (courbe (b)).

Le passage direct vers le domaine transpassif est aussi remplacé par une zone perturbée pour la concentration de 12,5 μl H_2SO_4 (courbe (c)) pour donner naissance à un domaine passif plus important pour la concentration de 25 μl H_2SO_4 . Le domaine passif est plus important que celui de la courbe contenant 35g/l NaCl sans acide sulfurique.

V.14.12.3. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution à 9 g/l NaCl avec des concentrations égales de H_2O_2 et de H_2SO_4 .

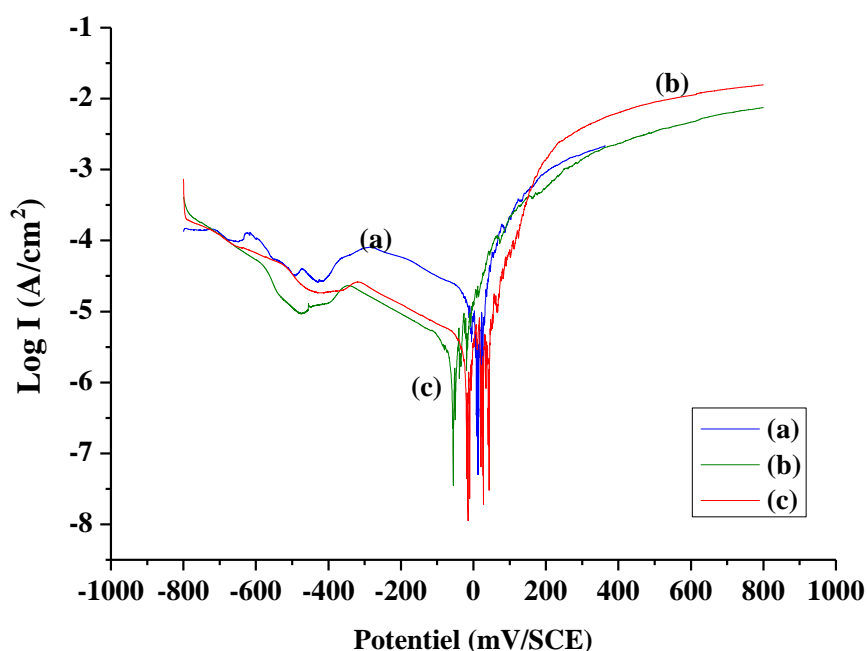


Fig. V.38. Courbes de polarisation de l'acier 304 dans une solution de 9g/l NaCl avec : des concentrations égales de H_2O_2 et H_2SO_4 : (a) 25,00 μl ; (b) 12,5 μl ; et (c) 06,25 μl à température ambiante et 00h d'immersion.

Le tableau V.5 donne les valeurs spécifiques des courbes extrapolées des droites de Tafel

Courbe	g/l NaCl	H_2O_2 + H_2SO_4	E_{CORR} mV/SCE	I_{CORR}	E_p mV/SCE
(a)	09	25,00 $\mu\text{l}(x2)$	9,7	0,0245 mA/cm ²	+27
(b)	09	12,50 $\mu\text{l}(x2)$	-56,5	0,0015 mA/cm ²	-20
(c)	09	06,25 $\mu\text{l}(x2)$	-11,4	0,0036 mA/cm ²	+45

Tableau V.5. E_{CORR} , I_{CORR} et E_p de l'acier 304 dans des solutions : (a) 25 μl , (b) 12,5 μl et (c) 06,25 μl d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène.

Nous remarquons que lorsque les quantités des deux oxydants sont égales, les paliers de repassivation des courbes de l'acier 304 disparaissent.

V.15. Courbes de polarisation de l'acier 316L (1,4404).

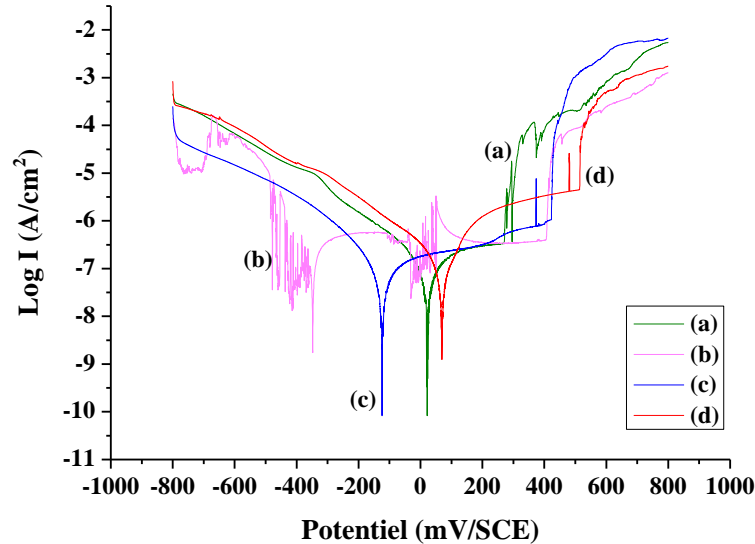


Fig. V.39. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 316L (1,4404) dans une solution de 9g/l NaCl avec : a) 12,5 μ l H₂O₂ + 12,5 μ l H₂SO₄, b) 12,5 μ l H₂SO₄ et c) 12,5 μ l H₂O₂ et (d) 06.25 μ l H₂O₂ + 06.25 μ l H₂SO₄.

D'après la figure V.38, le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 316L (1,4404) dans une solution de 9g/l de NaCl shift de la valeur la plus négative (-568,2 mV/SCE) pour la courbe (b) en passant par une valeur du potentiel de corrosion plus positive (-28,3 mV/SCE) de la courbe (c) puis finalement (+21,6 mV/SCE) pour la courbes (a) et (d) respectivement.

Ce comportement est en parfaite harmonie avec les résultats obtenus pour les tests de potentiel libre et le comportement des aciers 316L et 304 en présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique.

V.15.1. Courbes de polarisation de l'acier 316L (1,4404) dans une solution à 9 g/l NaCl avec des égales de H₂O₂ et de H₂SO₄.

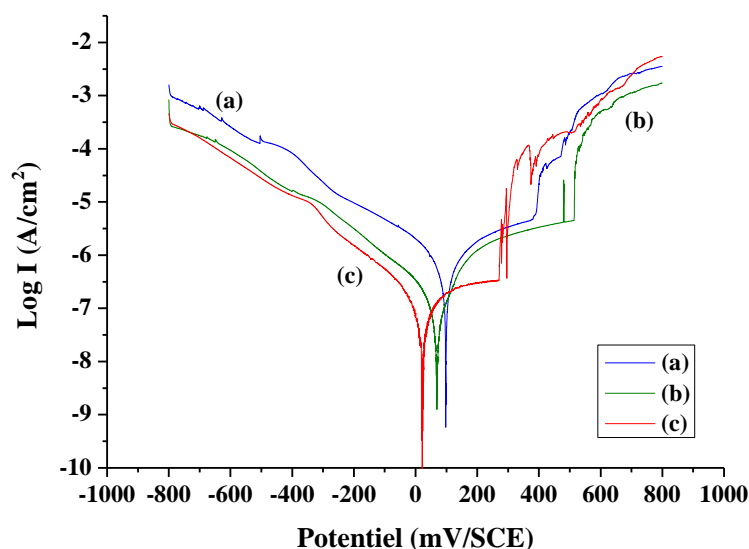


Fig. V.40 Courbe de polarisation de l'acier 316L (1,4404) dans des solution de H₂O₂ et H₂SO₄ en quantités égales : (a) 25,0 μ l; (b) 6,25 μ l et (c) 12,5 μ l.

Les courbes de la figure V.40 montrent l'effet anoblissant de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène, présents en même temps dans le milieu, sur l'acier inoxydable 316L (1,4404), en déplaçant le potentiel de corrosion vers des valeurs positives.

Nous remarquons que la plus petite concentration favorise un domaine passif plus large, ce qui peut s'expliquer par le fait que la quantité de H₂O₂ est moindre ce qui donne une couche passive plus stable.

Tableau V.6. Valeurs spécifiques extrapolées des droites de Tafel des courbes des courbes de polarisation de l'acier 316L (1,4404).

Courbe	g/l NaCl	ml H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄	E _{CORR} mV/SCE	I _{CORR}	E _P mV/SCE
(a)	09	25,00 μ l(x2)	+97,5	0,2036 μ A/cm ²	+395
(b)	09	06,25 μ l(x2)	+68,1	0,0393 μ A/cm ²	+525
(c)	09	12,50 μ l(x2)	+21,3	0,0326 μ A/cm ²	+270

Tableau V.6 E_{CORR}, I_{CORR} et E_P de l'acier 316L (1,4404) dans des solutions : (a) 25 μ l, (b) 06,25 μ l et (c) 12,5 μ l.

V.16. DISCUSSION

Les potentiels de rupture des courbes qui correspondent aux concentrations de 01 et 02 nmol/g de H_2O_2 et 0,037 mmole H_2SO_4 et 0,074 mmole de H_2SO_4 pour toutes les concentrations de NaCl sont très proches (figure V.36 et figure V.37).

Pour les concentrations de 02 nmol/g de H_2O_2 et 0,074 mmole de H_2SO_4 , qui correspondent à 12,5 μ l, l'augmentation de la quantité de NaCl shift le potentiel de corrosion vers des valeurs plus négatives.

Le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique en l'absence de NaCl ont un effet anoblissant sur l'acier 304.

Les courbes pour les tests contenant du H_2SO_4 , présentent des domaines de repassivation à l'exception de celles contenant 0,037 mmole H_2SO_4 pour les concentrations de 20 et 25 g/l de NaCl.

Pour toutes les courbes de polarisation avec une concentration de 0,074 mmole de H_2SO_4 le potentiel de corrosion est plus positif que ceux des autres concentrations quelque soit la teneur en NaCl.

La présence de H_2O_2 ou de H_2SO_4 dans une solution contenant du chlorure de sodium a tendance à éliminer le domaine de passivité de l'acier inoxydable 304, avec une augmentation rapide de la densité de courant correspondante à une zone d'activité intense avec dissolution du métal dans la solution.

Le déplacement du potentiel de corrosion dans les solutions contenant du chlorure de sodium en présence d'acide sulfurique n'est pas proportionnel à la concentration contrairement à l'évolution du potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304 en présence de peroxyde d'hydrogène.

Finalement les concentrations de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique qui correspondent à des volumes de 12,5 μ l soit 02nmole/g de H_2O_2 et 0,074 mmole de H_2SO_4 , (figure V.36 et V.37), agissent de manière opposée sur la couche passive de l'acier inoxydable 304 en présence de chlorure de sodium pour des concentration de H_2O_2 supérieures à 12,5 μ l le domaine de passivation a tendance à disparaître tandis que pour la même quantité de H_2SO_4 un domaine passif commence à s'établir et les domaines de repassivation disparaissent avec un déplacement positif du potentiel de corrosion.

Finalement l'addition des mêmes quantités de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique shift toujours les potentiels de corrosion vers des valeurs plus positive, les paliers de repassivation et de passivation de l'acier 304 n'existent plus. Et laissent place à

des zones perturbées où à lieu sans aucun doute un amorçage et une propagation de piqûres très important comme le confirme les micrographies prises après polarisation.

Les tests de l'acier 316L (1,4404) confirme et complète dans l'ensemble le comportement de la couche de passivation des aciers de la série 316L dans chacun des milieux contenant du NaCl et/ou du peroxyde d'hydrogène et/ou de l'acide sulfurique. Ils ont permit de mettre en valeur la nécessité de bien connaître quantitativement les espèces agressives co-existantes et de comprendre le mécanisme de protection ou de destruction de la couche passive qui peut en émaner.

V.17. Présentation de l'état de surface des échantillons

Surface des échantillons, avant polarisation, observées par Microscope optique après polissage (Sic 2400).



Fig. V.41. Etat de surface de l'acier 316L

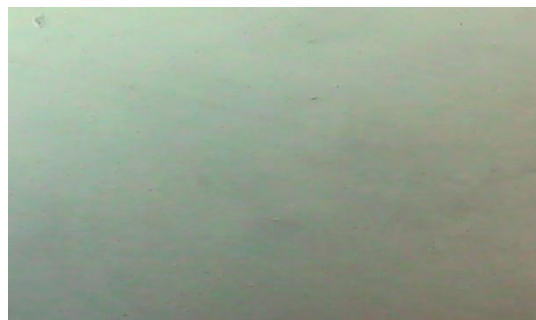


Fig. V.42. Etat de surface de l'acier 304

V.17.1. Comparaison des états de surfaces des aciers 316L et 304 avant et après polarisation dans 04 nmole/g de peroxyde d'hydrogène.

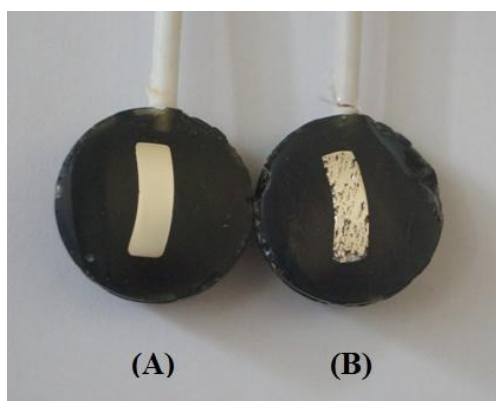


Fig. V.43. Echantillon 316L



Fig. V.44. Echantillon 304



Fig. V.45. Echantillon 316L (cr)

Les figures V.43 et V.44 montrent l'état de surface de l'acier inoxydable 316L et 304 après polarisation immédiate dans 04 nmol/g de H_2O_2 .

D'un état de surface sans pique, (Fig. V.43(A)) de l'échantillon en acier 316L et l'échantillon de droite (Fig. V.44) de l'acier 304, après polarisation, apparaissent des piqûres et une légère coloration sur la surface des deux échantillons. La coloration de la surface est due à un résidu de produits de corrosion et/ou aux espèces chimiques polarisées légèrement collées à la surface. Ils sont très facilement détachables de la surface (simple rinçage sous le jet d'une pissette).

V.17.2. Surface de l'acier 304 après polarisation dans 0.074 mmole d'acide sulfurique.



Fig. V.46. Etat de surface après polarisation



Fig. V.47. Etat de surface après nettoyage

Les figures V.46 et V.47 montrent l'état de surface de l'acier inoxydable 304 après polarisation immédiate dans 0.074 mmole de H_2SO_4 et après nettoyage de la surface à l'aide d'une brosse en nylon.

La couche d'oxyde formée après polarisation adhère fermement à la surface et nécessite un brossage rigoureux sous un jet d'eau afin d'être éliminée (Fig. V.46). Sous la couche d'oxyde apparaissent des piqûres assez importantes qui sont recouvertes en profondeur du même produit de corrosion difficilement détachable comme le montre la figure V.47.

V.17.3. Couleur de l'électrolyte

V.17.3.1. Electrolyte après polarisation de l'acier inoxydable 304, contenant du peroxyde d'hydrogène.



Fig. V.48 Couleur de l'électrolyte après polarisation de l'acier 304 dans 9 g/l NaCl, 04 nmole/g H₂O₂, à température ambiante.

V.18. DISCUSSION

L'état de surface de l'échantillon après polarisation est une source d'informations très importante pour comprendre et évaluer les changements de l'interaction avec l'environnement.

Les informations utiles concernent le nombre de piqures leur répartition sur la surface polarisée c'est-à-dire la dégradation de la surface, le produit de corrosion présent à la surface.

Dans les cas étudiés, nous avons rencontré trois cas bien différents.

Le premier cas concerne les aciers inoxydables 316L et 304 polarisés dans des électrolytes constitués d'eau distillée, d'eau distillée et de NaCl, d'eau distillée et du peroxyde d'hydrogène, d'eau distillée plus du NaCl et du peroxyde d'hydrogène.

Pour tous les tests de polarisation, les produits de corrosion n'adhèrent pas à la surface mais dissolvent dans la solution ce qui lui donne une coloration marron (Fig. V.48).

Le deuxième cas est celui de la polarisation de l'acier inoxydable 316L (1,4404) dans une solution contenant du NaCl et de l'acide sulfurique, sur la surface de l'échantillon apparaissent des piqures avec une légère coloration mais la solution demeure claire.

Le dernier cas concerne l'échantillon en acier inoxydable 304 polarisé dans une solution contenant du NaCl et de l'acide sulfurique, après polarisation l'électrolyte conserve une couleur claire et limpide par contre la surface de l'échantillon est recouverte

d'une couche d'oxyde noirâtre très adhérente à la surface. Dans ce cas les produits de corrosion ne dissolvent pas dans la solution et restent collés sur la surface (Fig. V.46).

Cette couche qui se forme à la surface change le comportement de l'acier vis-à-vis de la corrosion dans le milieu. L'oxyde collé à la surface de l'échantillon lui confine une barrière (couche protectrice) qui l'isole vis-à-vis de la solution ce qui explique l'absence d'un potentiel de rupture après une forte activité à la surface de l'échantillon.

V.19. Résultats Optiques

V.19.1. Introduction

La corrosion par piqûres et crevasses peut être caractérisée par plusieurs méthodes et notamment la polarisation, qui donnent des valeurs physiques au phénomène de corrosion.

Les changements de la morphologie de la surface sujette à la corrosion est aussi un moyen de porter un jugement sur les modifications réelles qu'encourt la surface de l'acier exposée au milieu dans lequel il est appelé à évoluer.

Dans notre étude, nous avons utilisé l'observation de la surface comme un moyen de montrer qu'a lieu effectivement un changement de la morphologie de la surface de l'échantillon en raison de la corrosion, par piqûres, dans un milieu déterminé, rendu plus agressif par la présence de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique.

Des images prises par microscopie optique ont été enregistrés pour chaque test effectué.

Sur toutes les micrographies enregistrées, nous retrouvons des similitudes d'un échantillon à un autre ou d'une zone à une autre sur le même échantillon mais jamais une exacte reproduction de l'image après polarisation.

Seulement les images des aciers inoxydables avant polarisation montrent des topographies de surface identiques.

Vu le nombre de variables, et l'étendue des combinaisons des paramètres, une sélection de micrographes a été effectuée en prenant les plus expressives dans chaque cas.

Les microscopes utilisés nous ont donné la possibilité d'observer jusqu'à 04 agrandissement (X 50, X 100, X 200 et X 400), par zone par échantillon.

Pour certains cas, après observation, lorsque la surface d'un l'échantillon présente des morphologies différentes importantes, plusieurs zones sur le même échantillon sont enregistrées et commentées.

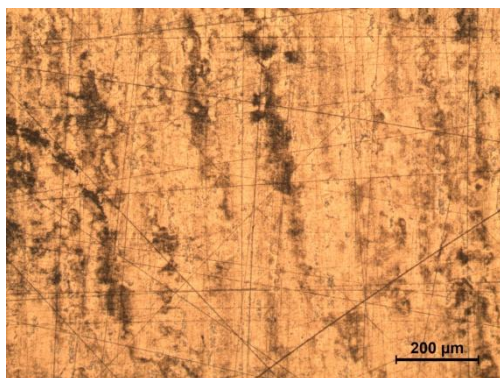
V.19.2. Moyens d'observations utilisés

Les microscopes optique décrits dans le chapitre IV ont été utilisés dans cette partie de l'étude.

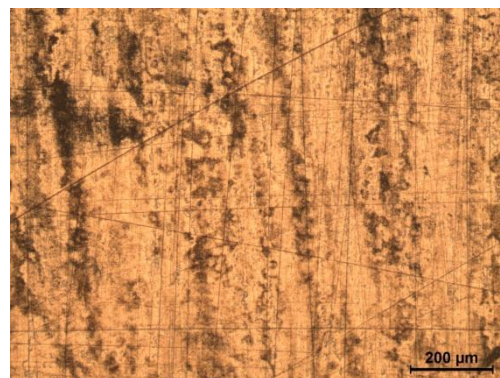
Nous avons aussi utilisé des microscopes ayant un agrandissement X 1000 afin de mieux interpréter certaines morphologies de surface avant et après polarisation.

V.20. Micrographie optique.

Etat de surface de l'échantillon 316L avant polarisation (micrographies prises dans le laboratoire de matériaux de l'université de La Rochelle) après attaque de 1 min 30 sec dans 10g de FeCl_3 + 30ml HCl + 120 ml H_2O .



(a) Zone 1 (X 1000)



(b) Zone 2 (X 1000)

Fig. V.49 Surface de l'acier inoxydable 316L biomédical après attaque chimique (X1000).



Fig. V.50(a). Alignement des pics d'un échantillon polarisé dans 04 nmole/g H_2O_2 , T 37°C (X100)



Fig. V.50(b). Alignement des pics d'un échantillon traité, polarisé dans 02 nmole/g H_2O_2 , T 37°C (X50)



Fig. V.50(c) Alignement des piqures d'un échantillon polarisé dans 2 nmole/g H_2O_2 , immersion 96h, T 37°C (X 50)



Fig. V.50(d) Alignement des piqures d'un échantillon traité dans 100 nmole/g H_2O_2 , immersion 72h, T 37°C (X100)

Pout tous les tests nous avons le même schéma qui montre un alignement des piqures et qui ne suivent pas le sens des egratignures de polissage. Le reste de la surface présente des piqures éparpillées sur toute la surface, figures 50(e) and (f).



Fig. V.50(e). Échantillon Re-poli après polarisation, 96h immersion dans 100nmoles/g H_2O_2 , T 37°C (X200)



Fig. V.50(f) Piqures d'un échantillon polarisé dans 4 nmole/g H_2O_2 immersion 96h, T 37°C (X 50)

V.21. Etat des surfaces et dépôts.

Après polarisation, les surfaces sont rincées à l'eau distillée puis séchées avant la prise des micrographies.

Les figures 50(a), (b), (c), (d), (e) et (f) montrent les piqures et l'état de surface des échantillons après polarisation dans la solution de Hank contenant du peroxyde d'hydrogène.



Fig. V.51(a) Etat de surface après polarisation dans 100 nmole/g H_2O_2 24h immersion, T 37°C (X50)



Fig. V.51(b) Etat de surface après polarisation dans 4 nmole/g H_2O_2 24h immersion, T 37°C (X100)

Malgré que les piqûres sont de morphologies différentes, le pourtour des piqûres et la texture des surfaces est similaire (Fig. 51(a), (b) and (c)).



Fig. V.51(c). Etat de surface après polarisation dans 100 nmole/g H_2O_2 00h immersion, T 37°C (X200)



Fig. V.51(d) Etat de surface (nettoyée) après polarisation dans 00 nmole/g H_2O_2 , 00h immersion, T 37°C (X400).

Après polarisation, la surface présente des piqûres de dimensions et de formes différentes entourées par des zones colorées (figures V.51(a), (b) et (c)), une couche bleue à proximité des piqûres et une couche brunâtre clair couvrant le reste de la surface.

Seuls quelques petits points de produit de corrosion sont observés (Fig. V.51(c)). Les produits de corrosion ne collent pas à la surface de l'échantillon, mais sont dissous dans la solution.

Dans de nombreux cas, comme sur la figure V.51(d), lorsque la surface est nettoyée et les dépôts complètement éliminés, apparaît une multitude de petits trous autour de la piqûre principale déployés en cercles réguliers qui mèneront à l'élargissement de la piqûre.

V.22. Micrographies de l'acier 316LSS dans la solution de Hank

Afin de pousser l'étude encore plus loin, des micrographies optiques de la surface d'un échantillon polarisé dans la solution de Hank avec 100nmol/g H_2O_2 , 00h immersion et T37 °C, sont prises avec un microscope AxioImager.A2m Carl Zeiss X500, à un point aléatoire sur la surface d'un échantillon (Fig. V.52 (a) et Fig. V.52(b)).

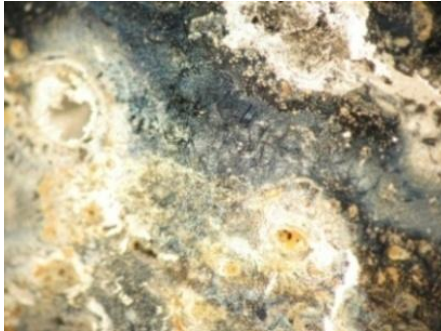


Fig. V.52(a). Etat de surface observée (X100)

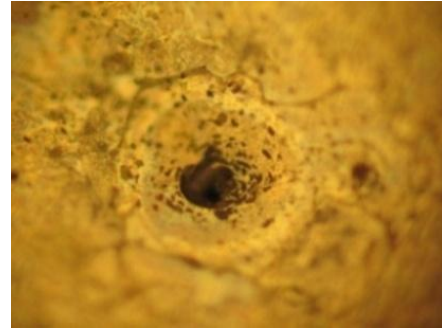


Fig. V.52(b). Vue d'une piqûre de la surface de l'échantillon (X500)

La figure V.52(a) montre la disposition de plusieurs petits trous brunâtres. Une observation plus précise (figure V.52(b)) montre la piqûre entourée de produit de corrosion sur lequel on peut voir la même disposition de petites piqûres comme le montre la figure V.50(d). La disposition des petites piqûres autour d'une piqûre principale peut être une information utile sur le mécanisme et la direction de l'élargissement de la piqûre.

V.23. Observations sur les micrographies

La corrosion par piqûres peut être déterminée par la polarisation cyclique. Cependant, dans notre étude, nous avons utilisé l'observation de la surface comme un moyen de montrer que nous avons effectivement un changement de morphologie de la surface de l'échantillon en raison de la corrosion. En fonction de la concentration de H_2O_2 dans la solution de Hank, nous avons remarqué deux textures différentes :

- Pour des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène et lorsque le potentiel de polarisation est réglé à 2000 mV/SCE, nous avons une corrosion par piqûres sévère et une topographie de surface de 316L similaire à celles liées à des travaux antérieurs [87].

La surface de l'échantillon est couverte de piqûres en plus d'un alignement directionnel particulier comme le montrent les figures 50(a), (b), (c) et (d). Ceci peut s'expliquer par le fait que la corrosion par piqûres est plus susceptible de se produire et se propager dans les zones de défauts macroscopiques et autour des joints de grains.

- Pour les faibles concentrations, la surface des échantillons montrent une disposition aléatoire des piqûres de tailles différentes, comme indiqué sur les figures 50(e) et 49(f) ce qui est une morphologie typique de la surface de l'acier 316L SS, en présence de chlorure, comme décrit dans la littérature.

V.24. Micrographies de l'acier inoxydable 316L.**V.24.1.** Micrographies après polarisation de l'acier inoxydable 316L.

L'état de surface de l'acier inoxydable, après polarisation, sont très proches de celles décrites dans plusieurs articles (Fig. V.53 et V. 54).

V.24.1.1. Micrographes après OCP de l'acier inoxydable 316L dans une solution contenant du peroxyde d'hydrogène.

X 50



X 400



Fig. V.53. Micrographie de l'acier 316L après les tests potentiostatiques dans de l'eau distillée + 12,25 µl H₂O₂.

La surface présente quelques piqures sans importance, probablement présente avant le test.

V.24.1.2. Micrographes après de polarisation de l'acier inoxydable 316L dans une solution contenant NaCl.

X 200



(a)

X 200



(b)

Fig. V.54. Micrographie de l'acier 316L après les tests potentiostatique dans du NaCl, (a) 9g/l et (b) 35g/l.

Tous les tests OCP et de polarisation dans des solutions contenant une faible concentration de NaCl présente une surface avec quelques piqures et une légère coloration brunâtre.

V.25. Micrographies de l'acier 304.

Les figures suivantes représentent les micrographies prises après chaque test de polarisation de l'acier inoxydable 304.

Plusieurs agrandissements de la texture ont été utilisés ainsi que des images de plusieurs zones sur un même échantillon.

Les micrographies sont accompagnées de commentaires expliquant l'état de surface et toutes autres observations utiles.

V.25.1. Micrographies après OCP de 16 h. dans une solution d'eau distillé + H_2O_2 12,25 μ l. à Température ambiante 22°C.

X 200



X 400



Fig. V.55. Micrographie de potentiel libre de l'acier 304 dans l'eau distillée avec 12,25 μ l de H_2O_2

Nous remarquons l'apparition de petites piqûres éparpillées sur toute la surface.

V.25.2. Micrographies de l'acier 304 dans une solution de 9g/l NaCl.

X 50



X 200



Fig. V.56. Micrographie de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée avec 9g/l NaCl, 00h immersion à Température ambiante.

Nous avons un exemple de début de développement d'une piqûre avec l'apparition d'un cercle régulier tout autour qui donnera naissance à des cercles de couleur arc en ciel au fur et à mesure que la piqûre se développe.

V.25.3. Micrographies de l'acier 304 dans une solution de 9g/l NaCl après 48h d'immersion.

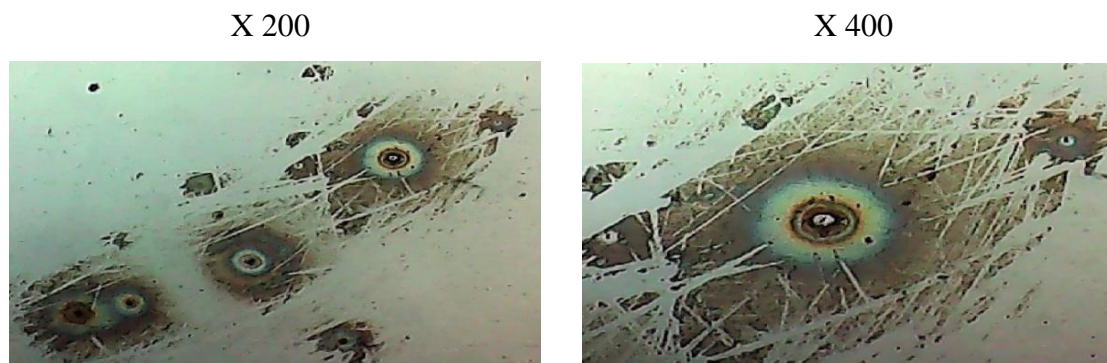


Fig. V.57. Micrographie de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée avec 9g/l NaCl, 48h immersion à Température ambiante.

Les surfaces présentent des piqures éparpillées avec une couleur bleue sur presque toute la surface.

Nous notons aussi des cercle de couleurs bleues claires et légèrement foncé, marron, noire et au fond de la crevasse un reflet brillant.

Mis à part quelques piqures éparpillées le reste de la surface est intacte.

V.25.4. Micrographies de l'acier 304 dans une solution de 9g/l NaCl après 48h d'immersion à 37°C.

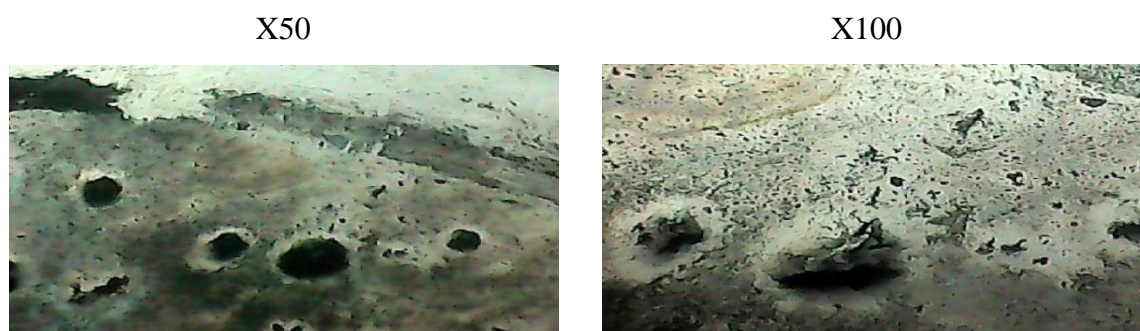


Fig. V.58. Micrographie de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée avec 9g/l NaCl, 48h immersion à T37°C.

Suite à la polarisation toute la surface de l'échantillon est recouverte de piqure et d'une couleur légèrement marron en quelques endroits. Ceci s'explique par le simple fait que l'élévation des températures augmente l'activité des réactions de corrosion.

V.25.5. Micrographies de l'acier 304 dans une solution de 9g/l NaCl après 48h d'immersion à 37°C avec 1,25ml de peroxyde d'hydrogène.

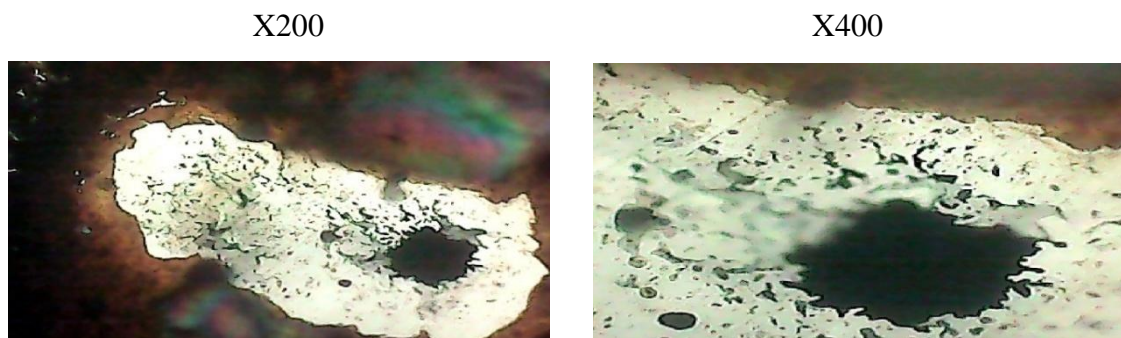


Fig. V.59. Micrographie de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée avec 9g/l NaCl, 48h immersion à T37°C en présence de 1,25ml de H₂O₂.

Nous remarquons une piquuration sévère de toute la surface en plus de quelques piqures de dimensions importantes. Le reste de la surface est recouvert de produit de corrosion à l'exception de la proximité de la piqûre de la piqure. Nous notons aussi une couleur bleue qui est le résultat des espèces chimiques présentes polarisées. Le produit de corrosion est facilement détachable. La solution est de couleur marron.

V.25.6. Micrographies de l'acier 304 dans une solution de 9g/l NaCl après 48h d'immersion à 37°C avec 22,3 ml de peroxyde d'hydrogène.

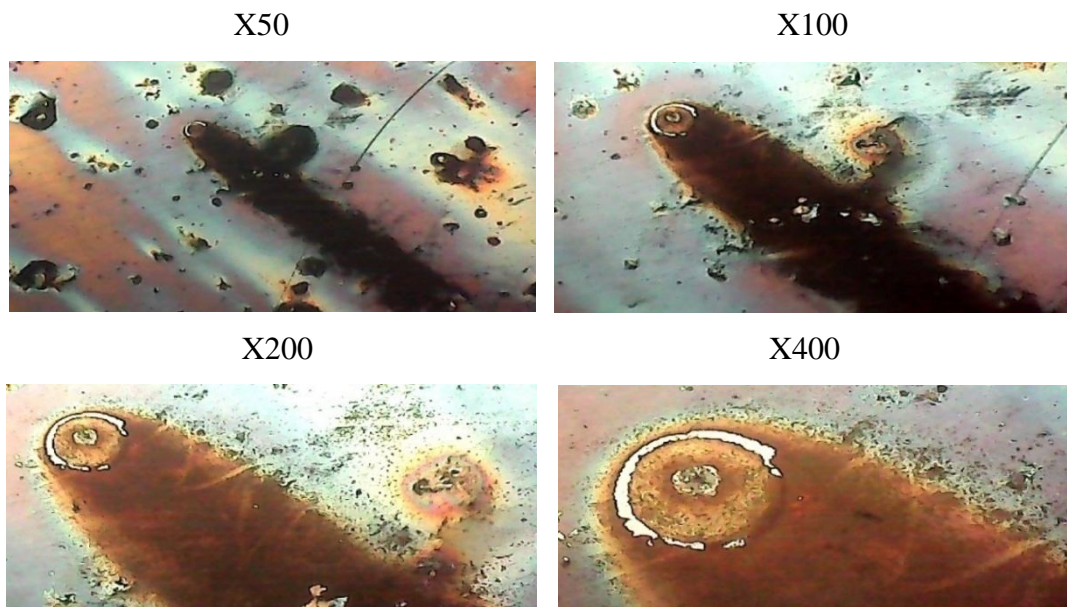


Fig. V.60. Micrographie de polarisation de l'acier 304 dans l'eau distillée avec 9g/l NaCl, 48h immersion à T37°C en présence de 22,3 ml de H₂O₂.

Les figures V.59 et V.60 représentent l'état de surface de l'acier inoxydable 304 dans une solution de 9g/l de NaCl en présence de fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène.

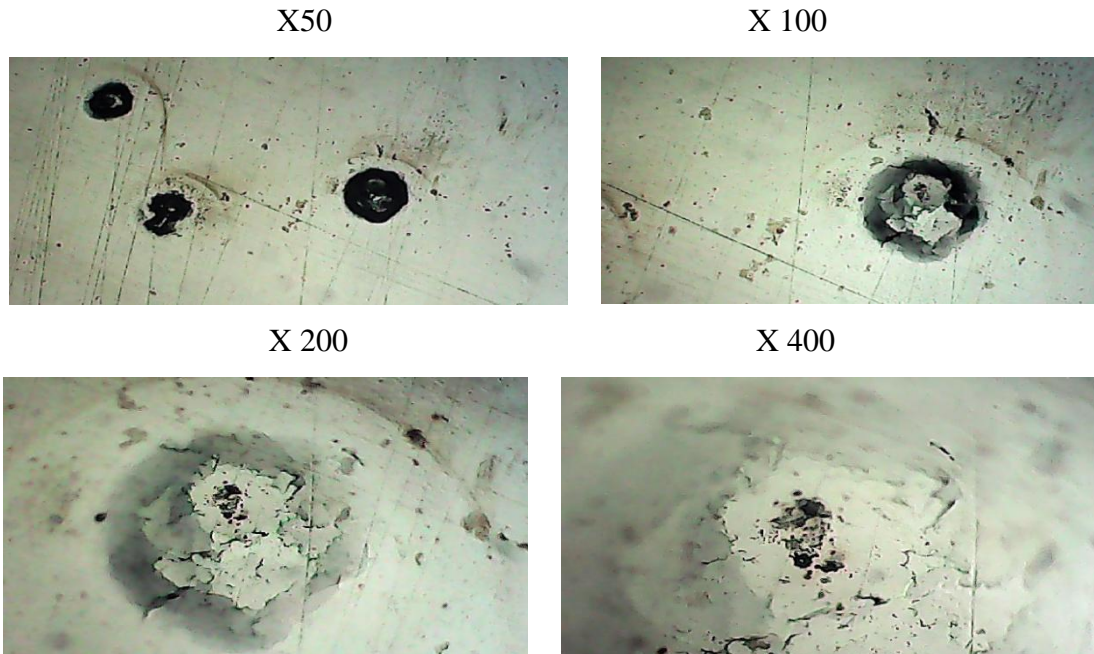
La topographie des piqûres se résume en des piqûres individuelles éparpillées de manière aléatoire. En plus d'un mécanisme de déversions du produit de corrosion dans la solution. Après nettoyage de la surface les piqûres sont représentées dans la figure V.61



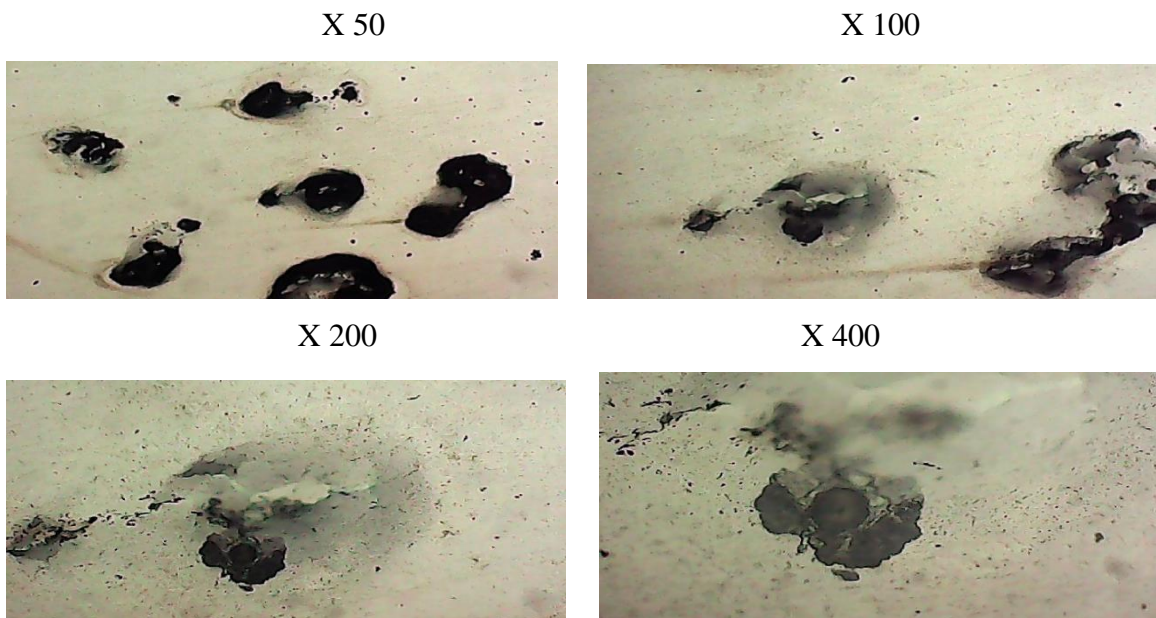
Fig. V.61. Micrographies des piqûres après nettoyage de la surface et repolissage (SIC 2400).

V.26. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans des solutions contenant différentes concentrations de NaCl à température ambiante pour 00h d'immersion.

V.26.1. Micrographies après polarisation dans une solution de 9g/l NaCl.



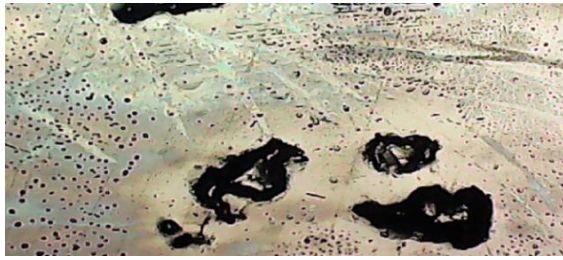
V.26.2. Micrographies après polarisation dans une solution de 20g/l NaCl.



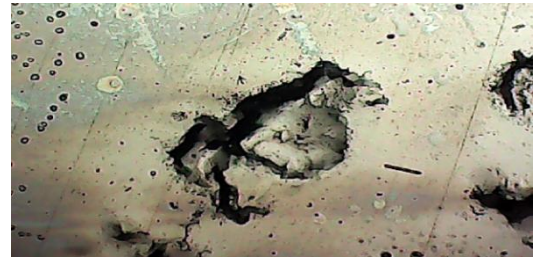
V.26.3. Micrographies après polarisation dans une solution de 25g/l NaCl.

La solution est devenue opaque avec un dépôt de corrosion au fond de la cellule.

X 50



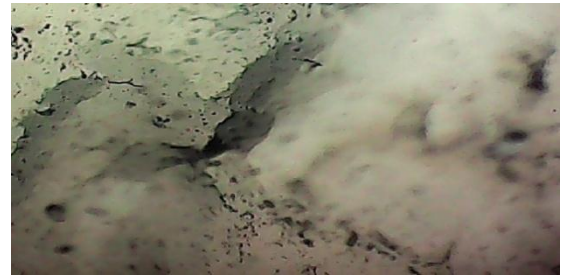
X 100



X 200

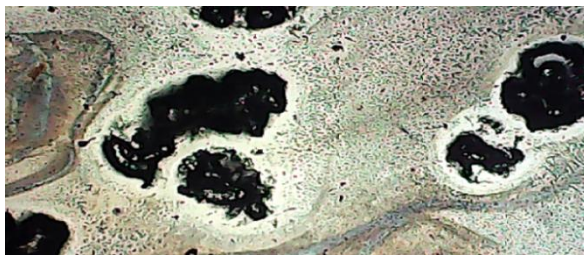


X 400



V.26.4. Micrographies après polarisation dans une solution de 35g/l NaCl.

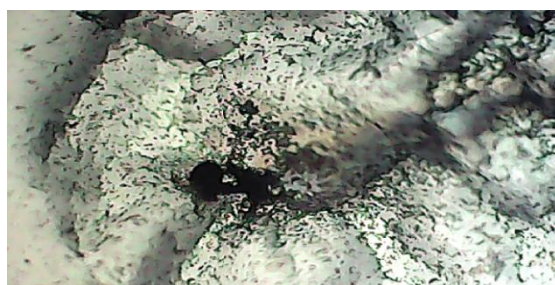
X 50



X 100



X 200



X 400



V.26.5. Discussion

En augmentant la teneur en NaCl, le nombre de piqûre augmente, un nombre important sont des piqûres bien développées, le rets de la surface est recouvert de piqûres de différents dimensions et moins profondes.

V.27. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl avec différentes concentrations de H₂O₂ à température ambiante pour 00h d'immersion.

V.27.1. Micrographies après polarisation dans une solution de 25µl H₂O₂ (X50).



V.27.2. Micrographies après polarisation dans une solution de 12,5µl H₂O₂.

X 50



X 100



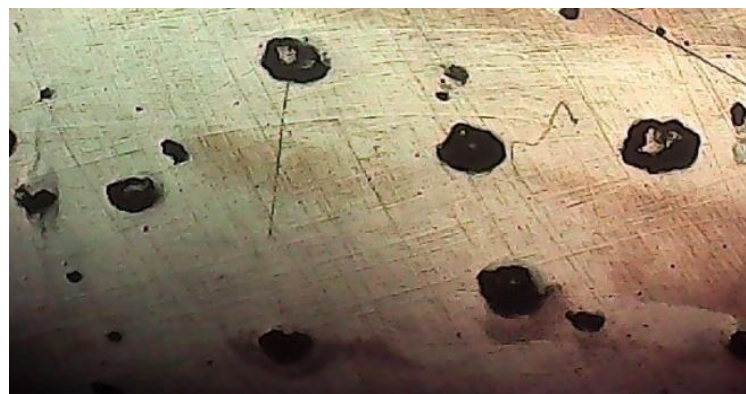
X 200



X 400



V.27.2. Micrographies après polarisation dans une solution de 06,25µl H₂O₂. (X50).



Les figures montrent que le nombre de piqûres augmente en nombre et en dimension lorsque la concentration de peroxyde d'hydrogène.

Pour la concentration de 04nmol/g (12,5µl) H₂O₂, en plus de piqûres de dimensions importantes, une multitude de piqûres plus petites recouvrent toute la surface. Nous notons aussi la présence d'une coloration de la surface pour tous les cas étudiés dans du peroxyde d'hydrogène.

V.28. Polarisation de l'acier 304, 9g/l NaCl + 0.149 mmole (25µl) H₂SO₄.

X 50



X200

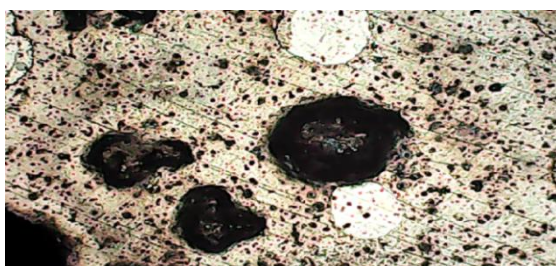


Après polarisation dans l'acide sulfurique, la surface présente des piqûres profondes aux bords saillants. Nous pouvons noter qu'à l'extérieur de la piqure, proche de la bouche, l'absence de micro piqûres, ce qui n'est pas le cas pour le peroxyde d'hydrogène.

V.29. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution à 25 µl H₂SO₄ avec différentes concentrations de NaCl à température ambiante pour 00h d'immersion.

V.29.1. Micrographies après polarisation dans une solution de 35 g/l NaCl et 25 µl H₂SO₄.

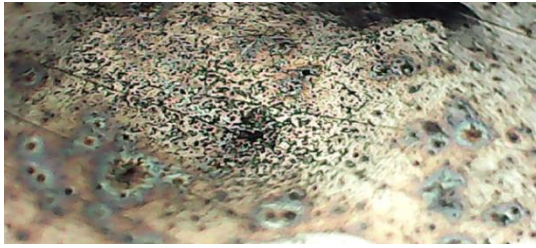
X 50



X 100



X 200

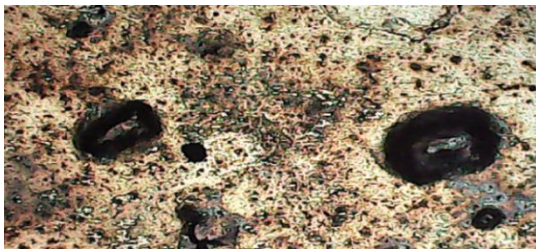


X 400



V.29.2. Micrographies après polarisation dans une solution de 25 g/l NaCl et 25 μ l H₂SO₄.

X 50



X 100



X 200



X 400



V.29.3. Micrographies après polarisation dans une solution de 20 g/l NaCl et 25 μ l H₂SO₄.

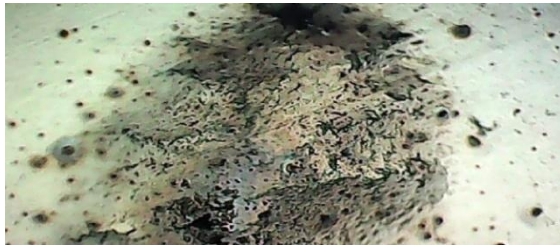
X 50



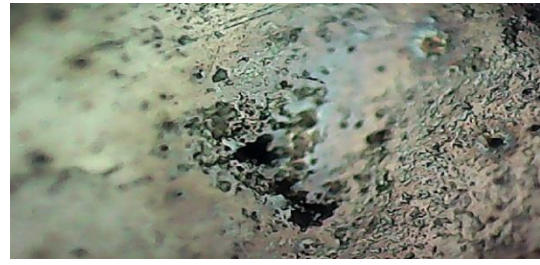
X 100



X 200



X 400



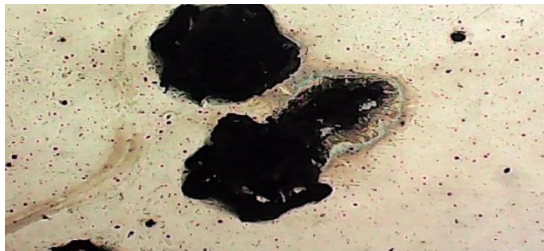
V.29.4. Discussion

L'électrolyte après polarisation est restée limpide, par contre la surface est recouverte de produit de corrosion de couleur marron qui adhèrent à la surface.

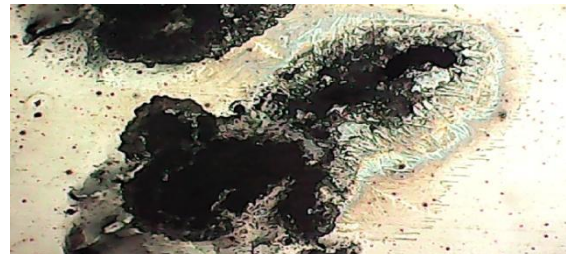
Plus la concentration de NaCl est importante plus la piquation de la surface est sévère. Pour le cas de 35g/l, pour des concentrations de 25µl et de 12,5 µl les piqûres moyennes se développent et forme une seule piqure voire une crevasse de dimensions importante

V.30. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution avec 12,5 µl H₂SO₄ à une concentration de 35g/l NaCl à température ambiante pour 00h d'immersion.

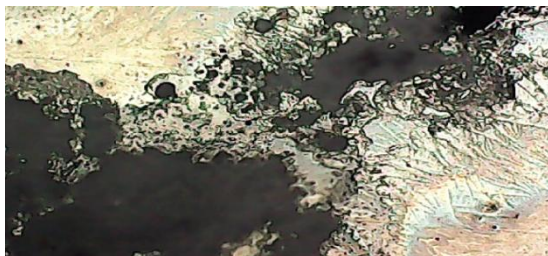
X 50



X 100



X 200

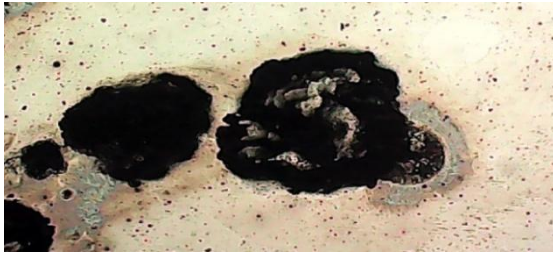


X 400

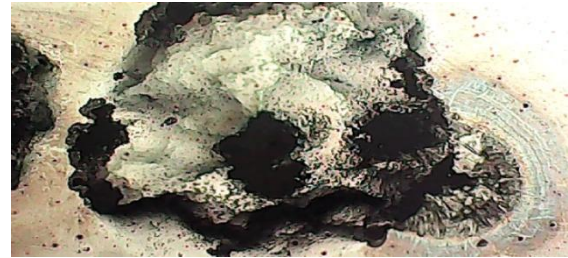


Zone 2

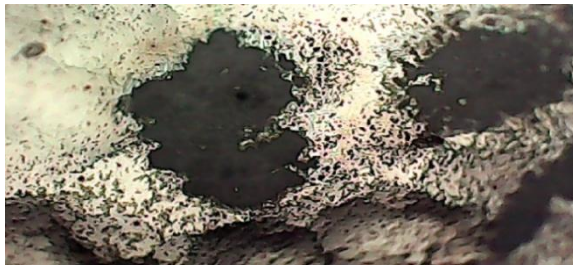
X 50



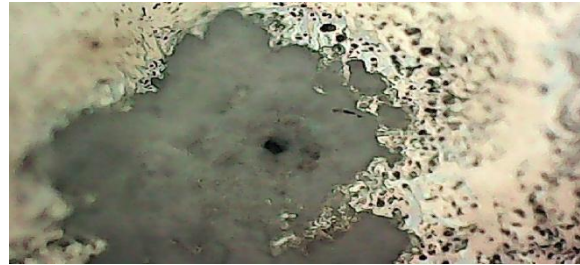
X 100



X 200

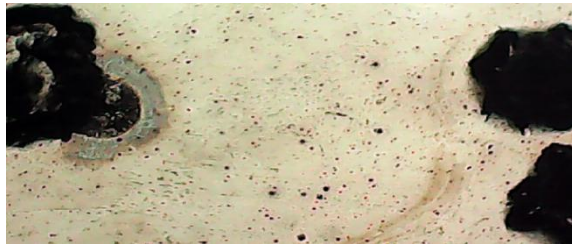


X 400

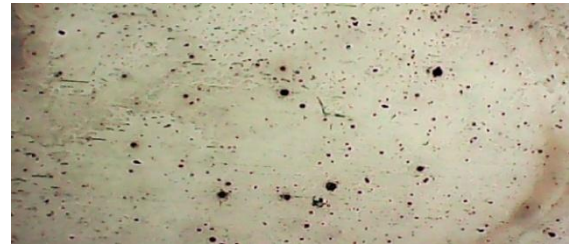


Zone 3

X 50



X 100



X 200



X 400



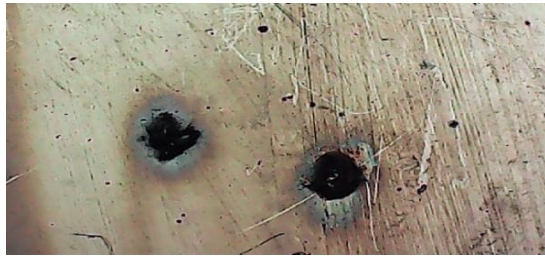
V.30.1. Discussion

Dans ce cas particulier, la surface de l'acier présente plusieurs morphologies aussi révélatrice l'une que l'autre qui laisse supposé une non homogénéité de la surface, du film passif ou de la solution entraînant des réactions locales différentes.

Une collection intéressante de micrographies que l'ont retrouve individuellement dans la plupart des cas étudiés.

V.31. Micrographie de l'acier inoxydable 316L (1,4404) après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl et 12,5 µl H₂O₂ à température ambiante pour 00h d'immersion.

X 50



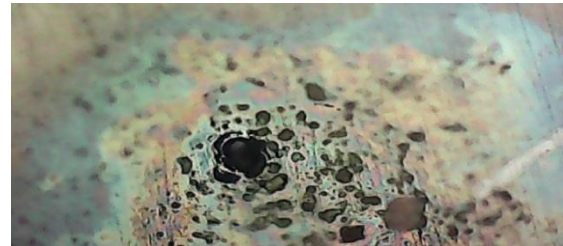
X100



X200



X400



V.32. Micrographie de l'acier inoxydable 316L (1,4404) après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl et 12,5 µl H₂SO₄ à température ambiante pour 00h d'immersion.

X50



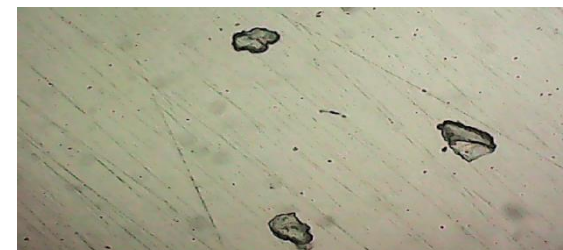
X100



X200



X400



V.32.1. Discussion

Nous retrouvons des similitudes avec l'état de surface et la morphologie des piqûres de la surface de l'acier 316L biomédical polarisé dans des solutions contenant du peroxyde

d'hydrogène. Soit une coloration bleue proche de la bouche de la piqure encerclée d'une coloration marron claire qui recouvre le reste de la surface. De même que les petites piqures s'étalent tout autour en s'écartant de la bouche de la piqure principale. Les piqures principales sont profondes et aucun produit de corrosion n'est visible à la surface.

Pour la polarisation en présence de la même quantité d'acide sulfurique, la surface ne présente aucune piqure importante et la surface est recouverte d'une légère couleur sombre probablement celle de l'oxyde formé à la surface résultant à l'anoblissement par l'acide sulfurique.

V.33. Micrographie de l'acier inoxydable 304 après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl avec une combinaison à volume égale d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène à température ambiante pour 00h d'immersion.

V.33.1. Micrographies après polarisation dans une solution avec 6,25 µl H₂SO₄ et 6,25 µl H₂O₂. Nous avons différentes morphologies de la surface.

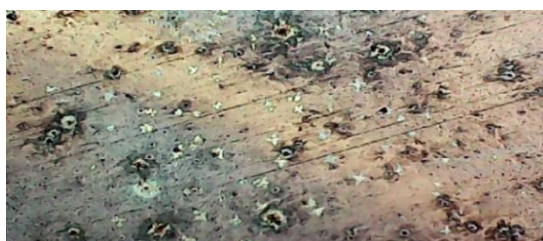
X 50



X100



X200



X400

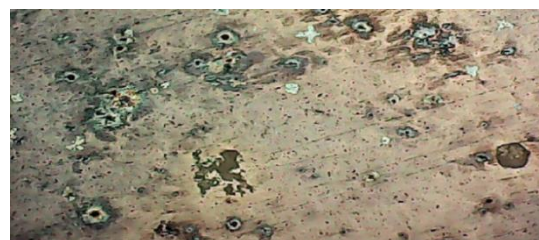


Zone 2

X200



X400



Zone3

X400



X400

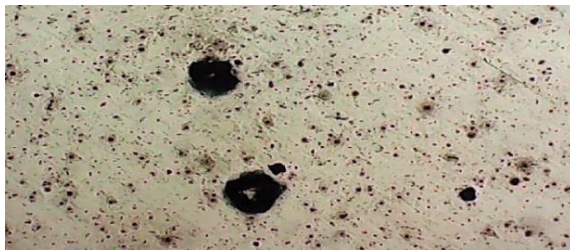


V.33.2. Micrographies après polarisation dans une solution avec 12,5 µl H₂SO₄ et 12,5 µl H₂O₂.

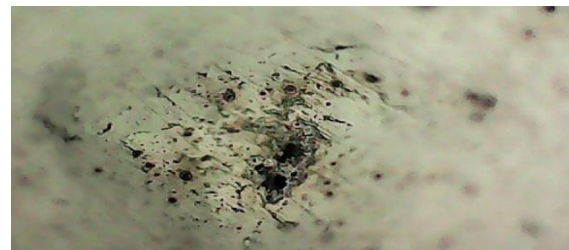
Nous avons deux types de morphologies de la surface exposée.

Zone 1

X 50



X 400

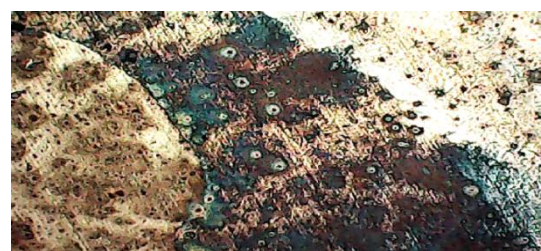


Zone 2 Micrographies prises aux bords de l'échantillon

X 50



X 100



X 200



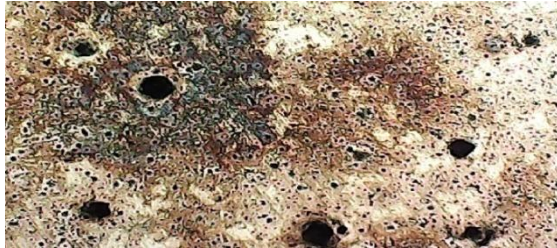
X 400



V.33.3. Micrographies après polarisation dans une solution avec 25 µl H₂SO₄ et 25 µl H₂O₂.

La solution est restée claire mais toute la surface est recouverte de piqûres.

X 50



X 100



X 200



X 400



Zone 2

X 50



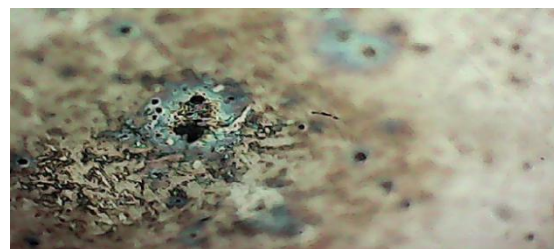
X 100



X 200



X 400



Discussion

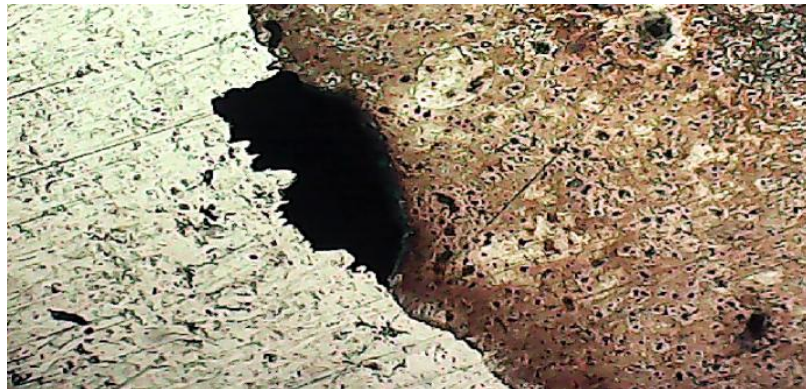
La surface de l'acier polarisée dans la solution contenant 6,25µl de chaque substance est très hétérogène, avec un nombre restreint de piqûres le reste de la surface est recouvert de petites piqûres en voie de développement. La surface est recouverte de produits de

corrosion à l'exception de la proximité des piqûres qui est recouverte d'un film de couleur bleue identique à celui présent dans la polarisation de l'acier 316L en présence de peroxyde d'hydrogène.

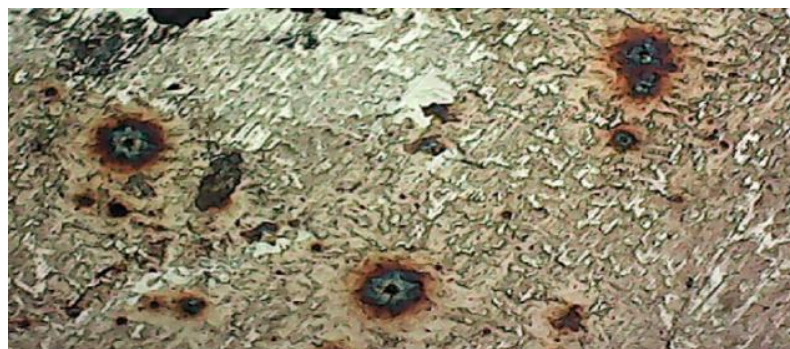
Lorsque la quantité est de 12,5µl pour chaque oxydant, la surface de l'échantillon après polarisation présente des zones claires avec des tâches marron qui sont des piqûres recouvertes sur le pourtour de produits de corrosion collés à la surface et d'autres zones sombres avec des piqûres aux abords clairs avec des produits de corrosion au centre très proches de l'ouverture de la piqûre.

Les micrographes pour des quantités de 25µl des produits oxydants, la surface est totalement recouverte de petites piqûres en plus de piqûres très importantes dont la morphologie est une piqûre sombre dont le pourtour est de couleur marron caractéristique d'une dépôt de produits de corrosion éparpillées tout autour se trouvent des petites piqûres encerclée par des espèce chimiques polarisées de couleur bleue. Finalement au fond de la piqûre (agrandissement 400) nous retrouvons le même cercle de couleur bleue autour de l'orifice principal.

V.33.4. Détails de la surface de l'acier 304 polarisée dans 25µl de H₂O₂ et 25µl de H₂SO₄



Cette micrographie (X 50) montre la couche des produits de corrosion qui recouvre la surface exposée (marron) comparativement à la surface non exposée.



Sur la micrographie (X400), immédiatement à proximité de l'ouverture nous retrouvons les cercles bleus qui caractérisent la présence des effets du peroxyde d'hydrogène. Nous avons un deuxième cercle ceinturant le premier qui est un dépôt des produits de corrosion résultant de l'attaque de l'acide sulfurique.



Morphologie d'une piqûre moyenne probablement amorcée par le H_2O_2 , ceci peut être justifié par la présence de la coloration bleue autour de son ouverture principale.

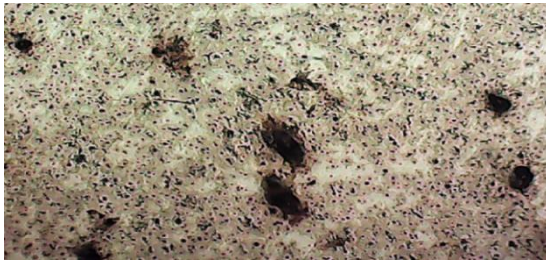


Piqûre causée probablement par l'acide sulfurique, nous remarquons que la coloration bleue est distante de l'ouverture principale et que la couleur de la proximité de la bouche de la piqûre est marron. Une autre hypothèse plausible est l'amorçage de la piqûre sous l'effet de peroxyde d'hydrogène puis la reprise de la dissolution du métal par l'acide sulfurique dont le dépôt de corrosion recouvre en partie les espèces polarisées de couleur bleue.

La coloration bleue est présente autour des petites piqûres à la périphérie de l'ouverture principale.

V.33.5. Détails d'une pique après polarisation dans des quantités de 25 μ l respectivement d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène.

X 50



X 100



X 200



X 400

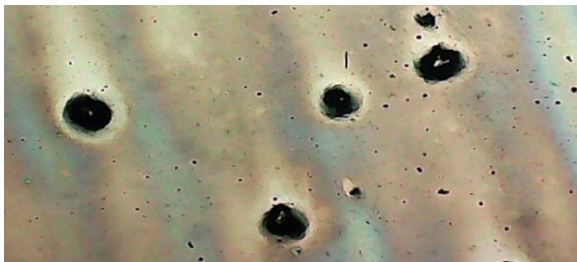


De l'état de surface qui à priori semble être constitué que de produits de corrosion résultant de la présence d'acide sulfurique (X50), l'observation rapprochée du fond de la pique (X400), dévoile la présence de cercles bleus autour de micro piques identiques à ceux observés lors de la polarisation dans du peroxyde d'hydrogène.

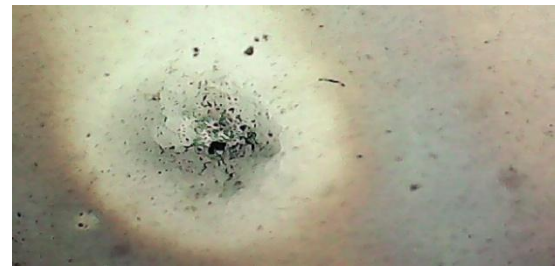
V.34. Micrographie de l'acier inoxydable 316L (1,4404) après polarisation dans une solution à 9g/l NaCl avec de l'acide sulfurique et du peroxyde d'hydrogène à température ambiante pour 00h d'immersion.

V.34.1. Micrographies après polarisation dans une solution avec 12,5 µl H₂O₂ et 6,25 µl H₂SO₄.

X 50



X 200



V.34.2. Micrographies après polarisation dans une solution avec 6,25 µl H₂O₂ et 6,25 µl H₂SO₄.

X 50



X 200



V.34.3. Micrographies après polarisation dans une solution avec 25 µl H₂O₂ et 25 µl H₂SO₄.

X50



X100



X200



X400



Discussion

Les micrographies de l'acier 316L (1,4404) dans 12,5 μl de H_2O_2 et 6,25 H_2SO_4 présentent une surface avec une morphologie identique à celle de l'acier inoxydable 316L biomédical polarisé dans une concentration de H_2O_2 , caractérisée par quelques piqûres profondes et une coloration bleue et brunâtre de la surface.

Par contre les micrographies des polarisations dans des solutions avec des quantités égales d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (6,25 μl H_2O_2 /6,25 μl / H_2SO_4 et 25 μl H_2O_2 /25 μl / H_2SO_4) montrent un état de surface avec quelques petites piqûres sans importance et une légère coloration marron et bleuâtre respectivement.

Ceci confirme l'allure des courbes de polarisation et la présence d'un film passif bien établi.

V.35. Morphologie des piqûres des différents aciers inoxydables après polarisation (X400)

a) Micrographie d'une piqûre sur l'acier 304 en présence de H_2O_2 .

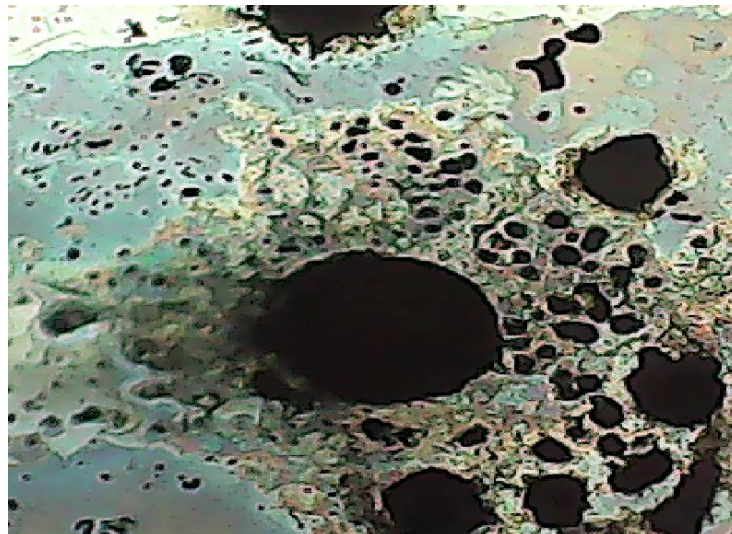


Fig. V.62. Détail d'une piqûre sur l'acier 304, Immersion immédiate, 9 g/l NaCl, 4mmole (25 μl) H_2O_2 , à température ambiante.

Nous remarquons tout autour de la bouche de la piqûre une multitude de micros piqûres qui s'éloignent aléatoirement. Ce qui semble probable que l'élargissement de la piqûre se fait à l'intérieur avec un effondrement de la voute au fur et à mesure que les micros piqûres grandissent.

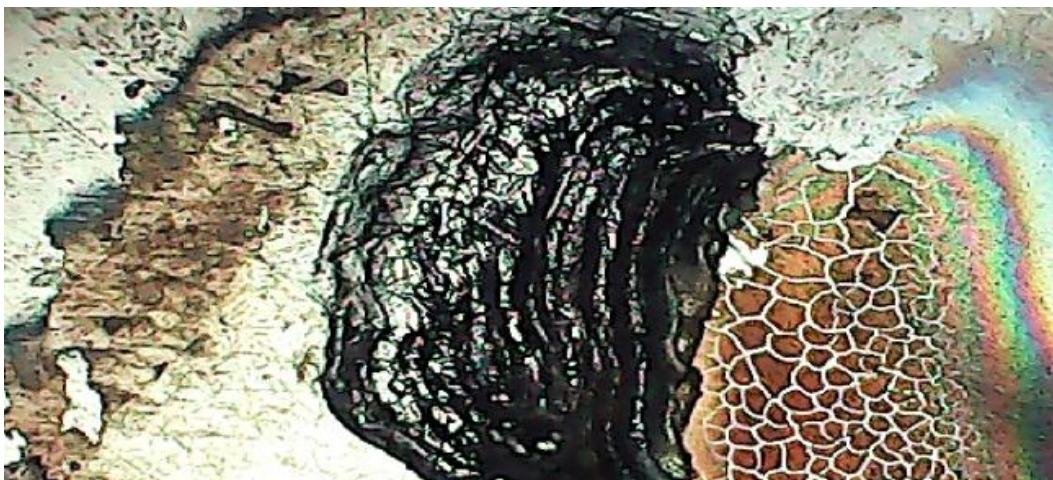
b) Micrographie d'une piqûre sur l'acier 304 en présence de H_2SO_4 

Fig. V.63. Détail d'une piqûre sur l'acier 304, Immersion immédiate, 9 g/l NaCl, 0.149 mmole (25 μ l) H_2SO_4 .

Sur la micrographie de la figure V.63, nous remarquerons la présence de micro piqûres se rapprochant de la bouche de la piqûre principale ce qui inévitablement mènera à la détérioration des bords causant l'élargissement de l'extérieur.

c) Micrographie d'une piqûre sur l'acier 316L (1,4404)

X 200



X400



Fig. V.64. Détail d'une piqûre sur l'acier 316L (1,4404), Immersion immédiate, 9 g/l NaCl, 12 μ l H₂O₂, à température ambiante.

D'après la micrographie, la morphologie de la piqûre présente des bords étagés clairs avec un reflet métallique, sans aucun produit de corrosion. La forme des bords ressemble beaucoup aux mines à ciel ouvert caractérisée par un enlèvement successif couche après couche.

Ce mécanisme est plus que probable vu la présence au fond d'une couche de produits de corrosion craquelée qui en migrant hors de la piqûre font laisser une surface nue non protégée qui va à son tour s'oxyder et se dissoudre.

V.36. DISCUSSION

D'après les micrographies des surfaces des échantillons en acier inoxydable 304 après polarisation nous avons noté les points suivants :

Les surfaces sont recouvertes de piqûres dont l'importance dépend de la concentration de l'acide sulfurique ou du peroxyde d'hydrogène, plus la concentration est élevée plus les piqûres sont nombreuses et profondes.

La morphologie des piqûres diffère de l'acide sulfurique au peroxyde d'hydrogène, par la présence de micros piqûres étalées vers l'extérieur de la piqûre pour le H₂O₂ et vers l'intérieur pour le H₂SO₄. Toutefois nous supposons que le mécanisme d'élargissement de la piqûre principale se fait par l'agrandissement des micros piqûres qui mène à l'affaissement ou l'érosion des parois des parois.

Après nettoyage, dans la plupart des cas les surfaces présentent des piqûres profondes. Le fond des piqûres dans le cas du H₂SO₄ est recouvert d'une couche sombre

(produit de corrosion) tandis que pour le cas du H_2O_2 , le fond de la pique présente des zones claires et brillantes.

La surface de l'acier inoxydable 304, dans tous les cas étudiés, est affectée par le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique. Elle est de plus en plus endommagée avec l'augmentation des concentrations de l'un ou l'autre ou des deux.

La surface de l'acier 316L (1,4404) est moins affectée comparativement à l'acier 304.

Toutefois la présence de peroxyde d'hydrogène ou d'acide sulfurique détruit la couche passif ce qui permet un amorçage de piques dont l'importance dépend des concentrations de oxydants présents.

L'addition des deux oxydants en quantités égales favorise la formation et la stabilité de la couche passive de la surface qui ne présente aucune piqûre importante.

La morphologie des piques est une source importante de renseignements pour comprendre leur mécanisme d'élargissement et la propagation. D'après les figures V.62 et V.63, les micros piqûres, après polarisation dans le peroxyde d'hydrogène, ont tendance à s'écarter de manière aléatoire de la bouche de la pique principale, contrairement aux micros piqûres dans la solution d'acide sulfurique qui semblent se regrouper de manière ordonnée autour de la bouche principale de la piqûre.

Ceci peut être expliqué, dans le cas de l'acide sulfurique, par la présence de la couche des produits de corrosion qui adhère à la surface et l'isole, limitant l'amorçage de nouvelles piqûres aux zones proches de la bouche de la piqûre. Pour le cas du peroxyde d'hydrogène, les produits de corrosion dissolvent dans l'électrolyte laissant la surface avoisinant la piqûre nue d'où l'amorçage et la propagation d'autres micros piqûres.

V.37. TESTS DE TRACTION**V.37.1. Introduction**

Ces tests ont été introduits en complément aux méthodes de caractérisation électrochimique dans le but de confirmer l'influence du peroxyde d'hydrogène en solution saline sur la corrosion des aciers inoxydables.

V.37.2. Conditionnement des éprouvettes avant les tests.

Les éprouvettes sont immergées dans des solutions salines constituées d'eau distillée et de 9g/l de NaCl.

Les éprouvettes ont été encapsulées dans des bouteilles étanches pendant une période de 21 jours. Ce qui laisse sous entendre que l'air donc l'oxygène n'a pas été renouvelée de même que la quantité de peroxyde d'hydrogène est limitée aux quantités introduites avant la fermeture des bouteilles.

Chaque bouteille contenant 25 cl de solution saline et des concentrations respectives de 22,3 ml, 2,23 et 1,25 ml de H₂O₂ (Figure V.65).



Fig. V. 65. Eprouvettes immergées dans les solutions avec différentes concentrations de H₂O₂

Après 21 jours d'immersion, les éprouvettes sont retirées quelques minutes avant le test, rincées à l'eau du robinet puis avec de l'eau distillée et séchées (figure V.65).



Fig. V.66. Epreuve rincées et séchées après 21 jours d'immersion

V.37.3. Essais de traction

Les essais de traction ont été effectués sur une machine de traction type Zwick à l'université d'Annaba. La vitesse de déformation est fixée à 5mm/mn. Elle est équipée d'un système numérique lié à un ordinateur qui permet de tracer les courbes de traction et fournir les résultats tels que charge maximale, allongement à la rupture, etc. la figure V.67 montre les éprouvettes après les essais de traction.



Fig. V.67. Photos des éprouvettes après les tests de traction.

V.37.3.1. Diagramme de traction

Les valeurs mesurées directement lors d'un essai de traction sont :

- 1- Contrainte élastique
- 2- Contrainte maximale
- 3- Contrainte de rupture
- 4- Déformation

Les éprouvettes de traction ont été immergées dans différentes solutions et repérées de la manière suivante:

- 1/- TR0 --- LIBRE
- 2/- TR01 --- SS+1.25 H2O2
- 3/- TR02 --- SS+2.23H2O2
- 4/- TR03 --- SS+22.3 H2O2
- 5/- TR04 --- SS+1.25 H2O2+4X25 UL
- 6/- TR05 --- SS+1.25 H2O2 à 37°C
- 7/- TR06 --- S+1.25 H2O2+4X25 UL

Tous les essais ont donné des résultats typiques (sans exception). À première vue le matériau semble présenter de domaine élastique, ensuite passe en régime plastique qui est le stade de déformation plastique.

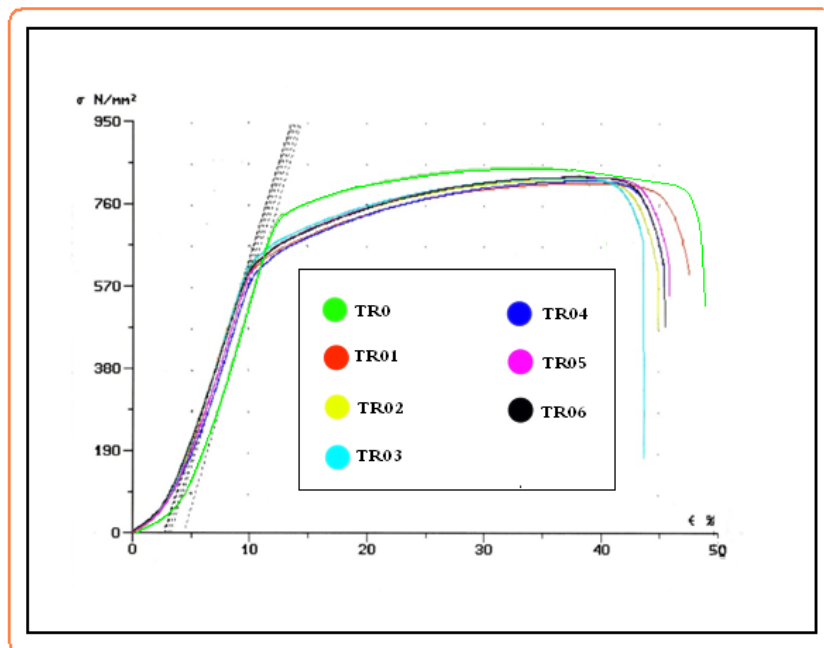


Fig. V.68. Diagramme de traction de l'acier inoxydable 304

La figure V.68 présente la superposition de toutes les courbes de traction obtenues. Nous constatons une légère différence entre l'allure des courbes de traction dans les solutions par rapport à celle qui est testée sans immersion.

Tableau V.8. Résultat des caractéristiques mécaniques de l'acier AISI 304

Dimensions (mm)		Code	Caractéristiques mécaniques			Equipement d'essai
			Elasticité Re(MPa)	Résistance Rm (Mpa)	Allongement $\epsilon\%$	
Larg/dim	Ep					
Ø 9,9 mm	-	TR0	708,6	848,8	38,805	ZWICK 100 KN
Ø 9,9 mm	-	TR1	593,7	818,4	37,50	ZWICK 100 KN
Ø 9,9 mm	-	TR2	604,4	817,0	33,75	ZWICK 100 KN
Ø 9,9 mm	-	TR3	615,4	822,5	32,50	ZWICK 100 KN
Ø 9,9 mm	-	TR4	591,0	813,5	33,75	ZWICK 100 KN
Ø 9,9 mm	-	TR5	609,0	823,3	35,00	ZWICK 100 KN
Ø 9,9 mm	-	TR6	604,8	823,1	35,00	ZWICK 100 KN

Tableau V.8 : Récapitulation des résultats des tests de traction de l'acier inoxydable 304

V.37.4. DISCUSSION

Suite aux immersions de l'acier inoxydables dans des solutions salines avec différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène nous avons constatés :

- Sur les fonds de bouteilles, sont apparus des dépôts de produit de corrosion. L'importance du dépôt augmente avec la concentration du peroxyde d'hydrogène.
- Les éprouvettes présentent des piqûres dont certaines sont profondes.
- Les piqûres ne sont pas localisées au même endroit sur tous les échantillons, mais leurs emplacements varient d'une éprouvette à une autre. Ceci nous permet de dire que suite à leur élaboration, aucune contrainte résiduelle n'influence leur comportement à la corrosion par piqûres.

Finalement au moment où cette thèse est rédigée, des éprouvettes sont immergées depuis 10 mois et seront testées après une période de 18 mois. Le constat actuel est le dépôt de corrosion, sur le fond des conteneurs.

Ces travaux seront proposés pour une future publication.

DISCUSSION GENERALE

L'orientation de l'étude doit son caractère particulier au fait que les milieux dans lesquels les aciers évoluent ne peuvent être modifiés ou contrôlés.

Le milieu biologique obéit aux lois et exigences de la nature et sa biochimie reste dans beaucoup de cas non élucidé ou incompréhensible. Une intervention qui modifierait ses mécanismes enzymatiques s'avérerait impossible ou serait une catastrophe.

En milieu naturel, des réactions chimiques de tous genres ont lieu. Elles n'obéissent qu'aux lois de la nature mais en même temps subissent des exactions humaines comme la pollution difficilement contrôlable.

Devant notre incapacité d'influencer ou de contrôler ces milieux il est plus convenable de mieux les comprendre et de s'y adapter.

Dans le cas des aciers inoxydables se serait agir en amont et faire en sorte d'en tirer un maximum d'avantages en leur donnant des caractéristiques qui les protégeraient contre ces milieux qui comme le montre notre étude ne peuvent être ignorés.

Tests du potentiel libre :

Le comportement de l'acier inoxydable 316L biomédical en milieu biologique, en présence de peroxyde d'hydrogène pour les tests de potentiel libre se résume par une augmentation positive du potentiel. Cette augmentation est proportionnellement à la concentration mais n'assure pas la stabilité de la couche passive comme décrit par O. Lavigne [86]. Par contre les faibles concentrations donnent naissance à un film passif plus stable.

Le traitement de surface avec du peroxyde d'hydrogène anobli la surface mais lorsque l'acier inoxydable est en contact avec le milieu biologique, la couche passive est détruite puis se reconstruit au fur et à mesure, Plus la concentration de H_2O_2 est importante plus le potentiel tend vers des valeurs plus positives mais est de plus en plus instable.

L'augmentation de la concentration de NaCl diminue la valeur du potentiel de corrosion et déstabilise encore plus la couche passive.

En présence de peroxyde d'hydrogène quelque soit la concentration, le potentiel libre augmente vers des valeurs plus positives et son instabilité croît lorsque la concentration de H_2O_2 augmente (figures V.4 et V.5). En présence d'acide sulfurique, le potentiel de l'acier inoxydable 304 shift vers des valeurs très négatives mais présente une stabilité que l'on retrouve quelque soit la concentration (figure V.6).

DISCUSSION GENERALE

Le potentiel libre de l'acier inoxydable 304 dans des solutions salines en présence de H_2O_2 et de H_2SO_4 présente trois allures différentes ; lorsque la quantité de peroxyde d'hydrogène est supérieure à celle de l'acide sulfurique, le potentiel est très instable, dans le cas inverse le potentiel est plus négatif et moins instable. Lorsque le peroxyde d'hydrogène et l'acide sulfurique sont présents à volumes égaux, le potentiel d'abandon est plus stable que pour les autres cas.

Dans tous les cas les potentiels libres sont décroissants au début et ont tendance à évoluer vers un potentiel moins perturbé (figure V.7).

L'acier 316L (1,4404) en présence de peroxyde d'hydrogène ou d'acide sulfurique ou des deux oxydants en même temps présente des potentiels libres qui augmente avec le temps, ce qui montre la construction d'un film passif pour tous les cas. Ils atteignent une stabilité ce qui montre l'effet anoblissant de ces oxydants sur l'acier inoxydable. La présence de H_2O_2 et de H_2SO_4 conduit à la construction d'un film passif meilleur, qui se caractérise par un potentiel plus positif et plus stable, comparativement aux autres cas.

Tests de polarisation :

Les résultats des tests de polarisation, confirment que le peroxyde d'hydrogène a un effet anoblissant sur les implants en acier inoxydable, mais n'assure pas la stabilité de la couche passive formée.

Les tests de polarisation menés sur l'acier inoxydable 316L biomédical montrent que la quantité de peroxyde d'hydrogène en contact avec l'implant, le temps du contact, ainsi qu'une petite augmentation de la température ($5^\circ C$) sont des facteurs importants dans le comportement de la couche passive de l'acier.

Les quantités de H_2O_2 utilisées sont petites par rapport à la valeur de la sécrétion biologique estimée et recommandée par la littérature (100nmol/g), l'effet sur la couche passive est donc représenté par le déplacement des potentiels de rupture. Le traitement des échantillons déplace le potentiel de corrosion de -333 mV/ECS (Ecorr de 316L non traité polarisée dans une solution de Hank sans peroxyde d'hydrogène) à une valeur plus positive (-143 mV / ECS) et lorsque les tests sont menés dans une solution de Hank à 2,0 nmole/g de H_2O_2 , le potentiel de corrosion de l'échantillon traité se déplace encore vers des valeurs plus positives (-27 mV/SCE) comme décrit dans la littérature.

A partir de ces résultats, faire varier la concentration de H_2O_2 , la température et le temps d'immersion, montre combien il est important de savoir combien de peroxyde

d'hydrogène est présent dans le voisinage de la surface de l'implant dans des conditions inflammatoires.

L'acier 304 a montré que dans des solutions salines, il est très susceptible à la corrosion par piqûre et l'ajout de peroxyde d'hydrogène constitue un facteur aggravant.

En présence de peroxyde d'hydrogène, malgré le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives, le domaine de passivation a tendance à être réduit voire même disparaître laissant place à une activité intense accompagnée d'une forte dissolution du métal dans la solution.

En présence d'acide sulfurique, le potentiel de corrosion shift vers des valeurs très négatives et apparaissent des paliers de repassivation qui finalement aboutissent à la formation d'une couche de produit de corrosion qui colle à la surface créant une barrière qui freine mais n'arrête pas le processus de corrosion. En conséquent les potentiels de rupture eux aussi disparaissent pour laisser place à un palier passif.

Les courbes de polarisation de l'acier 304 en présence de H_2O_2 et de H_2SO_4 en quantités égales montre un comportement particulier qui est caractérisé par une augmentation des potentiels de corrosion, la disparition partielle des zones de repassivation et l'élimination des domaines passifs par une augmentation brusque de la densité de courant et un passage au domaine transpassif.

Les tests de polarisation de l'acier 316L (1,4404) confirme le déplacement des potentiels vers des valeurs plus négatives en présence de H_2SO_4 et de l'anoblissement en présence de H_2O_2 .

Contrairement à l'acier 304, les paliers de repassivation disparaissent tandis que les domaines passifs existent toujours et leurs importances dépendent des quantités des deux oxydants dans le milieu.

Micrographies :

Plusieurs méthodes d'évaluation de la corrosion par piqûres sont utilisées cependant l'observation de l'état de surface permet de mieux comprendre et porter un jugement sur la sévérité et les conséquences physiques sur le matériau lui même.

Dans notre étude, nous avons utilisé l'observation de la surface comme un moyen de montrer que nous avons effectivement un changement de la morphologie de la surface des aciers inoxydables. En fonction de la concentration de H_2O_2 dans la solution de Hank, nous avons remarqué deux textures différentes :

DISCUSSION GENERALE

- Pour des concentrations élevées de peroxyde d'hydrogène et lorsque le potentiel de polarisation est mis en place à 2000 mV, nous avons une corrosion par piqûres sévère et une topographie de surface de 316L similaire à celles décrites dans des travaux antérieurs.

La surface de l'échantillon est couverte de piqûres en plus d'un alignement directionnel particulier qui peut être expliqué par le fait que la corrosion par piqûres est plus susceptible de se produire et se propager dans les zones de défauts macroscopiques et autour des joints de grains.

- Pour les faibles concentrations, la surface montre des piqûres aléatoires de tailles différentes, ce qui est ressemblé à la morphologie typique de la surface de l'acier inoxydable 316L en présence d'ions chlorure.

L'addition de peroxyde d'hydrogène accentue la dégradation de la surface. Pour les concentrations élevées les produits de corrosion sont dissous dans la solution, ce qui lui donne en fin de test une couleur marron.

En reconstituant les milieux, il est clair que l'acier 316L biomédical ne peut être en contact avec l'acide sulfurique donc aucune comparaison des états de surface ne serait raisonnable.

L'acier inoxydable 304 pour des tests similaires présente un état de surface plus dégradé avec de piqûres profondes mais réparties de manière aléatoire sur la surface ce qui confirme l'absence de défauts macroscopiques favorisant un site plutôt qu'un autre pour l'amorçage des piqûres.

Le nombre de piqûres et la dégradation de la surface augmentent avec l'augmentation de la concentration en NaCl d'une part et du peroxyde d'hydrogène d'autre part ou des deux.

Sur les micrographies (figure V.60), nous pouvons observer l'écoulement des produits de corrosion dans la solution à partir de la piqûre qui dans presque tous les cas étudiés vire à la couleur marron.

L'acide sulfurique considéré comme un oxydant fort à un effet différent sur la passivité de l'acier 304. Les surfaces polarisées présentent un grand nombre de petites piqûres ainsi que des piqûres de dimension importantes en fonction de la concentration d'acide sulfurique utilisée. Pour des petites concentrations de l'ordre d'environ 0.03mmole/l la surface est de couleur légèrement marron, en augmentant la quantité ou la teneur en NaCl, la surface se recouvre d'une couche de produit de corrosion très collant mais sous laquelle les piqûres ayant germées et qui se sont propagées sont toujours en activité.

DISCUSSION GENERALE

Lorsque la couche est nettoyée apparaissent des piqûres profondes et de dimensions importantes dont la forme pour la plupart n'est plus circulaire mais allongées ce qui est probablement le résultat de la fusion de deux piqûres voisines et plus, qui ont fusionné après dissolution du métal qui les sépare.

Les micrographies de l'acier 316L (1,4404) en présence de peroxyde d'hydrogène présentent des morphologies de surface identiques avec l'apparition d'une coloration bleue autour des piqûres due probablement à la polarisation d'espaces chimiques en fonction de la distribution des potentiels autour de la piqûre comme cité dans la littérature [88]. Ceci est considéré comme une caractéristique unique de la morphologie sur les métaux passivables lorsqu'à lieu une corrosion par piqûres après anoblissement.

Plusieurs études définissent le type de piqûres sur les aciers inoxydables et les mécanismes de rupture du film passif. Notre étude nous a permis d'observer quelques cas et d'interpréter objectivement leur morphologie.

En fonction des conditions expérimentales nous avons pu isoler quatre types de piqûres après les tests de polarisation.

Les piqûres suite à une polarisation dans une solution de NaCl (figures V.26) de forme grossièrement circulaires en forme conique avec un fond large recouvert de petites piqûres sans aucun dépôt de produit de corrosion apparent. Le fond, à la lumière du microscope présente des zones claires de couleur métallisée grise et des zones d'un noir mat. La zone noire est généralement une entaille plus profonde ou la continuité de la piqûre qui s'enfonce dans l'acier. La zone grise est l'acier recouvert d'une multitude de micros piqûres. L'ouverture de la piqûre est généralement plus large que le fond.

Le deuxième type caractérise les piqûres observées après polarisation dans une solution de NaCl en présence de peroxyde d'hydrogène. Elles sont entourées de cercles de couleur bleue comme décrit ci-dessus, en plus d'une disposition de micros piqûres autour de l'ouverture principale (figure V.62). La disposition des micros piqûres est aléatoire que se soit pour les aciers 316L ou 304, sur certaines micrographies elles sont plus nombreuses dans une direction que dans les autres ce qui laisse supposer l'élargissement de la bouche de la piqûre dans ce sens et que les autres zones sont soit repassivées soit recouvertes de produits de corrosion.

Finalement, d'après l'observation de la surface, les micros piqûres (figure V.62) semblent avoir perforé la voûte de la piqûre principale ce qui laisse supposer un élargissement de l'intérieur donc une ouverture de dimension inférieure à celle du fond de la piqûre.

DISCUSSION GENERALE

Le troisième type de morphologie est celui des piqûres après polarisation dans une solution de NaCl en présence d'acide sulfurique (figure V.63). En forme conique, l'ouverture est plus large que le fond qui se termine par une zone sombre qui n'est autre que la prolongation de la piqûre dans l'acier. Les bords internes de la piqûre sont recouverts de micros piqûres qui dissolvent le métal des parois de la piqûre principale causant son élargissement.

Finalement en plus des types de morphologies décrites, sur l'acier 316L (1,4404) polarisé dans une solution de NaCl en présence de peroxyde d'hydrogène, la morphologie d'un autre type de piqûre peut expliquer un des mécanismes de développement (figure V.64). Les bords étagés de la piqûre suppose une élimination d'une couche après l'autre du métal et son déplacement hors de la piqure laissant place à la formation d'une nouvelle couche d'oxyde comme nous pouvons le voir au fond de la piqûre. La couche d'oxyde observée est craquelée donc constituée de produits de corrosion en forme de plaques indépendantes séparées par des espaces plus petits de métal nu. Ce qui va créer des zones anodiques et cathodiques qui vont perpétuer et accélérer localement la dissolution du métal.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'évaluer, de cerner et de caractériser les effets d'oxydants présents dans le corps humain et dans la nature sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en utilisant des méthodes électrochimiques et l'observation des micrographies des surfaces.

La méthode du potentiel d'abandon et les tests de polarisation ont été en parfaite harmonie dans la comparaison de l'évolution des potentiels de corrosion pour tous les cas étudiés.

Trois volets complémentaires ont fait l'objet de notre étude expérimentale.

Dans un premier temps, nous avons établi le fait que la présence de peroxyde d'hydrogène dans le corps humain pouvait amorcer la corrosion par piqûres quelque soit sa concentration. De même que la présence de chlorure et de H_2O_2 combinée affecte la stabilité de la couche passive qui se caractérise par une atrophie ou une extension des domaines passifs menant à la variation des potentiels de rupture. Les résultats ont montré que le peroxyde d'hydrogène présent dans l'organisme agit différemment sur la stabilité de la couche passive dépendamment de la concentration, du temps d'exposition et de la variation de la température sous l'effet d'une inflammation locale. La polarisation des échantillons réalisée à partir d'un implant défectueux a fait ressortir un alignement de piqûres qui explique les raisons de la rupture de l'implant ; Thème d'une publication « Electrochemical study of the influence of H_2O_2 on 316L stainless steel implants in Hank's solution at body temperatures » Matériaux & Techniques Volume 102, Numéro 1, 2014 DOI : <http://dx.doi.org/10.1051/mattech/2014005>.

Un constat sur micrographie optique qui pourrait mener à certaines reconsidérations lors de l'élaboration des matériaux implantables. Ce qui nous permet de supposer suite à cette étude que le peroxyde d'hydrogène a initié une série de piqûres qui se sont jointes pour former des crevasses sur la zone affaiblie de l'acier 316L menant à sa rupture en cas de sollicitation mécanique.

Nous avons ensuite reconstitué les milieux extérieurs dans lesquels le peroxyde d'hydrogène est omni présent. Nous avons testé un acier inoxydable du type 304 utilisé dans l'agroalimentaire. Les résultats ont montré que le peroxyde d'hydrogène déstabilise la couche passive et engendre une corrosion par piqûres plus importante que pour l'acier

inoxydable 316L. Par contre nous ne retrouvons pas les alignements observés sur l'acier inoxydable 316L biomédical malgré une corrosion par piqûres plus sévère. Ceci vient conforter le fait que les implants à usage biomédical présentent une défectuosité générée lors d'élaboration mais que l'on ne retrouve pas dans l'acier inoxydable 304 à usage alimentaire malgré une composition chimique qui lui donne une protection contre la corrosion par piqûres inférieure à celle de l'acier 316LSS.

L'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène déplace le potentiel de corrosion vers des valeurs plus positives alors que le domaine passif est complètement atrophié et l'acier passe directement dans un domaine de grande activité qui se caractérise par une subite élévation du courant de corrosion et une détérioration accentuée de la surface de l'acier inoxydable 304, recouverte de piqûres très profondes.

Dans les deux cas, l'augmentation de la température de quelques degrés, accentue la corrosion par piqûres de deux aciers inoxydables.

Les produits de corrosion en présence de peroxyde d'hydrogène dissolvent dans la solution en grande partie lui donnant une couleur marron tandis qu'en présence d'acide sulfurique les produits de corrosion collent à la surface lui prodiguant un revêtement qui toutefois ne stoppe pas la corrosion par piqûres de la surface par le fait que malgré son épaisseur et son adhérence elle n'est pas complètement étanche et ne constitue pas une protection en elle-même.

Finalement, l'étude a porté sur le comportement de la couche passive des aciers inoxydables en présence d'acide sulfurique à titre comparatif. Le fait que ces deux oxydants peuvent coexister dans un même milieu à l'extérieur, nous ne pouvons ignorer une action commune sur la couche passive des aciers inoxydables. Les tests ont révélé un comportement complètement différents de la couche passive par rapport à chaque composé pris séparément et à des combinaisons en variant les concentrations respectives.

Dans tous les cas étudiés, la déstabilisation de la couche passive de l'acier donne naissance à des piqûres de morphologies différentes.

Le peroxyde d'hydrogène donne naissance à une multitude de micros piqûres autour de l'ouverture d'une pique importante tandis que les piques principales dans l'acide sulfurique présentent une multitude de micros piques à l'intérieure de l'ouverture. Dans les deux cas il y aura un élargissement de la pique principale, mais les réactions de corrosions ne sont pas les mêmes ce qui donnera une morphologie de surfaces différentes.

Cette étude nous permet aussi de conclure

L'acier 316L, dans tous les cas étudiés présente un domaine passif dont l'étendue est proportionnelle à la concentration du H_2O_2 .

La couche passive de l'acier 304 est très sensible au peroxyde d'hydrogène et ne se stabilise pas.

Pour des concentrations de peroxyde d'hydrogène de l'ordre de 01mole/g et plus, la surface de l'acier subit une détérioration immédiate causée par des piqûres aléatoires profondes. Le domaine passif est atrophié, la couche passive ne se forme pas et le métal se dissout dans la solution. Ceci confirme l'instabilité et la destruction de la couche passive qui n'arrive pas à se reconstituer en présence de forte concentration de peroxyde d'hydrogène. Le film d'oxyde de chrome qui est le constituant essentiel du film passif n'a pas pu s'établir.

Le contact du peroxyde d'hydrogène avec la surface de l'acier inoxydable modifie le comportement de la couche passive soit en participant à sa construction ou en causant sa destruction tout en contribuant à son instabilité.

La morphologie de la surface des aciers est très affectée par l'action du peroxyde d'hydrogène la présence de crevasses leurs nombres et leurs orientations sont des informations importantes dans l'analyse de l'effet du peroxyde d'hydrogène présent dans leur environnement fonctionnel.

L'acier 304 quant à lui présentant une piqûration éparpillée qui ne laisse supposer aucun sens prédisposé à la rupture.

Les tests entrepris avec un acier inoxydable 316L (1,4404) de composition différente à celle du 316L biomédical, ont confirmé que l'alignement des piqûres est propre à l'acier 316L biomédical.

Un constat important, sur l'acier inoxydable 316L (1,4404) testé dans des solutions salines avec des quantités égales de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique, est l'anoblissement et la préservation d'un domaine passif important. Un comportement que l'on ne retrouve dans aucun des autres cas.

Les résultats obtenus ont montré que la couche passive des aciers inoxydables est très sensible au peroxyde d'hydrogène et à l'acide sulfurique présent dans les milieux dans lesquels ils sont appelés à évoluer. Les quantités, en contact de la couche passive, mises en jeu, affectent différemment sa stabilité.

Les tests de traction ont été menés dans le but de confirmer l'effet du peroxyde sur la fragilisation des aciers amenés à subir en service des contraintes mécaniques dans ces

CONCLUSION

milieux agressifs. Les résultats ont confirmé une fragilisation en présence de peroxyde d'hydrogène.

Ces aciers étant appelés à évoluer dans des milieux où nous ne pouvons pas intervenir et modifier la composition tel que le corps humain ou les écoulements naturels, il est impératif de pouvoir maîtriser la connaissance de ces milieux et de les cerner qualitativement et quantitativement avant d'y introduire un acier inoxydable dont la méthode d'élaboration et la composition chimique seraient à son désavantage. Les tests des aciers inoxydables dans des solutions combinées de peroxyde d'hydrogène et d'acide sulfurique ont montré que pour des concentrations données la protection de l'acier inoxydable est favorisée.

Finalement, les méthodes utilisées, la reproductivité des tests et les résultats obtenus ont permis de mieux comprendre les effets du peroxyde d'hydrogène sur la couche passive des aciers inoxydables. Nous sommes tout à fait conscients que ces tests ne peuvent en eux même constituer une expertise approfondie mais d'après les résultats obtenus, s'ouvre un domaine inexploité sur le comportement de la couche passive des aciers inoxydables en présence de peroxyde d'hydrogène.

PERSPECTIVES

L'expérience acquise en réalisant cette thèse nous encourage à continuer dans ce domaine tout en suggérant des axes intéressants pour de futures investigations.

Si des réponses précises ou des éclaircissements pouvaient être apportés aux nombreuses inquisitions sur le sujet, beaucoup de problèmes concernant les aciers inoxydables pourraient être résolus.

Trois axes principaux sont retenus :

- Un premier axe de recherche concernant les milieux d'évolution des aciers inoxydables et notamment les quantités de peroxyde d'hydrogène présentes dans les milieux où ils sont utilisés en fonction du temps. Des études pour déterminer quantitativement le peroxyde d'hydrogène dans le corps humain au niveau des implants et des biofilms.

D'autres études seraient concernées par la détermination des effets cumulatifs du peroxyde d'hydrogène et d'autres composés comme l'acide sulfurique sur la fragilisation de la couche passive des aciers inoxydables dans les milieux naturels.

- Un deuxième axe aussi important serait de pouvoir déterminer les mécanismes de destruction de la couche passive, son instabilité entretenue, l'amorçage et le développement des piqûres en présence de peroxyde d'hydrogène en utilisant des microélectrodes.

Des études en utilisant plusieurs méthodes de caractérisations et d'analyses qui aideraient à déterminer les types de réactions à la surface et à l'intérieur des piqûres ainsi que les produits de corrosion résultants.

- Finalement, un axe aussi important serait d'étudier les effets mécaniques et électrochimiques combinés sur le comportement des implants et leur résistance à la rupture. Cette étude pourrait s'étendre aux constructions métalliques exposées aux agressions chimiques sous contraintes mécaniques dans les milieux naturels et dans des circuits fermés.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Joseph Buhagiar, André Spiteri, Malcolm Sacco, Emmanuel Sinagra, Hanshan Dong; Augmentation of crevice corrosion resistance of medical grade 316LVM stainless steel by plasma carburizing *Corrosion Science* 59 (2012) 169–178.
- [2] V. Muthukumar, M. Senthil kumar, V. Selladurai, (2013) "Improvement of surface properties of AISI 316L SS by oxygen and helium ion implantation", *Journal of Engineering, Design and Technology*, Vol. 11 Iss: 1, pp.34 – 43.
- [3] S.K. Tiwari, T. Mishra, M.K. Gunjan, A.S. Bhattacharyya, T.B. Singh, R. Singh; Development and characterization of sol–gel silica–alumina composite coatings on AISI 316L for implant applications *Surface & Coatings Technology* 201 (2007) 7582–7588.
- [4] H. Amel-Farзад, M.T. Peivandi, S.M.R. Yusof-Sani; In-body corrosion fatigue failure of a stainless steel orthopaedic implant with a rare collection of different damage mechanisms *Engineering Failure Analysis* 14 (2007) 1205–1217.
- [5] Gunilla Herting , Inger Odnevall Wallinder, Christofer Leygraf; Factors that influence the release of metals from stainless steels exposed to physiological media *Corrosion Science* 48 (2006) 2120–2132.
- [6] Gurappa, I. Characterization of different biomaterials for corrosion resistance under simulated body fluid conditions. *Materials Characterization*, V. 49, p. 73-79, 2002.
- [7] Joshua J. Jacobs, Jeremy L. Gilbert and Robert M. Urban Corrosion of Metal Orthopaedic Implants *J Bone Joint Surg Am.* 1998; 80:268-82.
- [8] Monika Cieslik, Klas Engvall, Jinshan Pan, Andrzej Kotarba, Silane–parylene; Coating for improving corrosion resistance of stainless steel 316L implant material *Corrosion Science* 53 (2011) 296–301.
- [9] P., Palucka, K., Pascual, V., Banchereau, J. (2008); Dendritic cells and cytokines in human inflammatory and autoimmune diseases. *Cytokine & growth factor reviews*, 19 (1), 41- 52. Doi:10.1016/j.cytogfr.2007.10.004.
- [10] Cyril Marconnet, Catherine Dagbert, Marc Roy, Damien Féron; Stainless steel ennoblement in freshwater: From exposure tests to mechanisms *Corrosion Science* 50 (2008) 2342–2352.
- [11] G.K. Triantafyllidis, A.V. Kazantzis, K.T. Karageorgiou; Premature fracture of a stainless steel 316L orthopaedic plate implant by alternative episodes of fatigue and cleavage decoherence *Engineering Failure Analysis* 14 (2007) 1346–1350.
- [12] S. Kannan, A. Balamurugan, S. Rajeswari; H₂SO₄ as a passivating medium on the localised corrosion resistance of surgical 316L SS metallic implant and its effect on hydroxyapatite coatings *Electrochimica Acta* 49 (2004) 2395–2403.
- [13] *Les Aciers Inoxydables* - Les éditions de physique - Editeurs scientifiques P. Lacombe - B. Baroux - G. Beranger.
- [14] Young-Pil Kim Thèse ; Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable austénitique : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Novembre 2003 L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon
- [15] Leif Karlsson, *Stainless Steels Past, Present and Future*. 2004 ESABAB, Gothenburg, Svetsamn p. 47-52.
- [16] Cunat, Pierre-Jean, *Alloying Elements in Stainless Steel and Other Chromium-Containing Alloys*. 2004, International Chromium Development Association: <http://www.euro-inox.org/pdf/map/AlloyingElements>.
- [17] Kruger, J., Passivity, in Uhlig, S *Corrosion Handbook*, R. Winston Revrie, Editor. 2011, John Wiley & sons, Inc. p. 151].
- [18] *The Européen stainless steel development; Pickling and passivating stainless steel; Material and application series Vol. 4, first Edition 2004 ISBN 2-87997-047-4*].

- [19] Qiu, J. H., Passivity and Its Breakdown on Stainless Steels and Alloys Surface and Interface Analysis, 2002. 33(10-11): p. 830-833.
- [20] Dr. Patrik Schmutz Surfaces, Interfaces, and their Applications II Technologies and Corrosion, EMPADübendorf, 2013.
- [21] Singhal, V. Shankar Rao and L. K.; Corrosion Behavior and Passive Film Chemistry of 216l Stainless Steel in Sulphuric Acid. Journal of Materials Science 2009. 44(9): p. 2327-2333.]
- [22] Principales nuances utilisées pour la fabrication des éléments de fixation en aciers inoxydables (NF E 25-033 / NF A 35-602 / NF EN 10088-1 / NF EN 10095 / DIN 267 Teil 11).
- [23] Maha Mehanna thèse Soutenue le 19 janvier 2009 ; Mécanismes de transfert direct en corrosion microbienne des aciers : Application à Geobacter sulfurreducens et à l'hydrogénase de Clostridium acetobutylicum.
- [24] Olsson et Landolt; Passive films on stainless steels—chemistry, structure and growth Electrochimica Acta Volume 48, Issue 9, 20 April 2003, Pages 1093–1104.
- [25] Sabrina JOLY-Marcelin These soutenue le 19/12/2012 ; Etude de la corrosion cavernueuse d'un acier inoxydable martensite : utilisation d'une cellule à couche mince. INP Toulouse SDM, CIRIMAT UMR 5085.2012.
- [26] D. Landolt, Livre Corrosion et chimie des surfaces des métaux PPUR 1993 ISBN 2-8874-345-5.
- [27] F. Dabosi, G. Béranger et B. Baroux – Corrosion localisé – Edition de physique ; janvier 1994. ISBN 2-86883-240-7).
- [28] Francis Dabosi 1994 ; Corrosion localisée ; EDP Sciences : 01/01/1994 EAN13 : 9782868832405 SBN10 : 2868832405
- [29] E. De Vito, P. Marcus (1992); Xps Study Of Passive Films Formed On Molybdenum-Implanted Austenitic Stainless-Steels, 403-408. In Surf. Interface Anal. 19 (1-12). doi.org/10.1002/sia.740190175
- [30] Claire Saulou thèse 2009 titre : Evaluation des propriétés anti-adhésives et biocides de films nanocomposites avec inclusions d'argent, déposés sur acier inoxydable par procédé plasma. Ecole doctorale : Sciences Ecologiques, Vétérinaires, Agronomiques et Bioingénieries de Toulouse. Unité de recherches : UMR5504 CNRS/INSA, UMR792 INRA/INSA.
- [31] G.A. DeQueiroz and D.F. Day; Antimicrobial activity and effectiveness of a combination of sodium hypochlorite and hydrogen peroxide in killing and removing Pseudomonas aeruginosa biofilms from surfaces; Journal of Applied Microbiology 103 (2007) 794–802 ISSN 1364-5072 doi:10.1111/j.1365-2672.2007.03299.
- [32] Malcolm D. Newson; Geomorphological concepts and tools for sustainable river ecosystem management Aquatic Conserv: Mar. Freshw. Ecosyst.12: 365–379 (2002) DOI: 10.1002/aqc.532.
- [33] Khardori N, Yassien M ; Biofilms in device-related infections. (J. Ind Microbiol. 1995 Sep; 15(3):141-7.
- [34] DORLOT, J.M., Bâillon, J.P. et Masounave. J. Des Matériaux 2e édition Ecole Polytechnique de Montréal, 1986, pp. 445-452.
- [35] Z. Ahmad, "Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control", Elsevier, (2006).
- [36] H. Amaya, H. Miyuki, "Mechanism of microbially influenced corrosion (MIC) on stainless steels in natural seawater and the effect of surface treatment on corrosion resistance", Corrosion Engineering 46 (1997), p. 567- 581.

- [37] V. Scotto, A. Mollica, J-P. Audouard, C. Compère, D. Féron, D. Festy, T. Rogne, U. Steinsmo, C. Taxen, D. Thierry, “Seawater Corrosion of stainless steels”, EFC n°19 (ISBN 186125-018-5), The Institute of Material (1996).
- [38] Nathalie LE BOZEC ; Thèse janvier 2000 Réaction de réduction de l’oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilm sur les processus de corrosion; Université de Bretagne Occidentale.
- [39] Natasa Kovačević,1 Boris Pihlar,2 Vid Simon [3] and Ingrid Milošević,4,* The Effect of pH Value of a Simulated Physiological Solution on the Corrosion Resistance of Orthopaedic Alloys Acta Chim. Slov. 2012, 59, 144–155.
- [40] Cardoso M.V., Amaral T., Martini E.M.A. Temperature effect in the corrosion resistance of Ni-Fe-Cr alloy in chloride medium. Corros. Sci. (en ligne), 2008, url: <http://www.sciencedirect.com> (consulté le 23/08/2008).
- [41] Uhlig, R. Winston Revie and Herbert H., Corrosion and Corrosion Control an Introduction to Corrosion Science and Engineering. 4th ed. 2008 New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc.
- [42] Young-Pil Kim Thèse Etude de la corrosion caverneuse d'un acier inoxydable austénitique : utilisation conjointe de l'émission acoustique et des techniques électrochimiques. Novembre 2003 Institut National des Sciences Appliquées de Lyon.
- [43] X. Shi, R. Avci, M. Geiser, Z. Lewandowski; Comparative study in chemistry of microbially and electrochemically induced pitting of 316L stainless steel; Corrosion Science 45 (2003) 2577–2595.
- [44] Sourisseau T. Influence d'éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion par piqûres d'aciers inoxydables austénitiques, Thèse, Grenoble (INPG), 2001]
- [45] Okamoto G. Passive film of 18-8 stainless steel structure and its function, Corrosion Science, 1973, vol. 13, n° 6, pp. 471-489.
- [46] Sakashita M., Sato N. The effect of molybdate anion on the ion-selectivity of hydrous ferric oxide films in chloride solutions, Corrosion Science, 1977, vol. 17, pp. 473-486.
- [47] Dawson J. L., Ferreira M.G.S. Electrochemical studies of the pitting of austenitic stainless steel, Corrosion science, 1986, vol. 26, n° 12, pp. 1009-1026.
- [48] Jakobsen P.T., Maahn E. Temperature and potential dependence of crevice corrosion of AISI 316 stainless steel, Corrosion Science, 2001, vol. 43, pp. 1693-1709.
- [49] Laycock N. J., Stewart J., Newman R. C. The initiation of crevice corrosion in stainless steels. Corrosion Science, 1997, vol. 39, n° 10-11, pp. 1791-1809.
- [50] Ferreira M. G. S., Simoes A. M. P. Passivation and Localized Corrosion In : Ferreira M.G.S., Melendres C.C.A. Eds. Electrochemical and Optical Technique for the Study and Monitoring of Metallic Corrosion, , Dordrecht : Kluwer Academic publishers, 1991, pp. 485-520
- [51] Crolet J. L., Defranoux J. M. Calculation of the incubation time for the crevice corrosion of stainless steels. Corrosion Science, 1973, vol. 13, n° 8, pp. 575-585.
- [52] Oldfield J. W., Sutton W. H. Crevice corrosion of stainless steels I. A mathematical model. Br. Corro. J., 1978, vol. 13, n° 1, pp.13-22.
- [53] Oldfield J. W., Sutton W. H. Crevice corrosion of stainless steels II. Experimental studies. Br. Corro. J., 1978, vol. 13, n° 3, pp.104-111.
- [54] Lott S. E., Alkire R. C. The variation of solution composition during the initiation of crevice corrosion on stainless steel. Corrosion Science, 1988, vol. 28, pp. 479-484.
- [55] Nash B. K., Kelly R. G. Characterization of the crevice solution chemistry of 304 stainless steel, Corrosion Science, 1993, vol. 35, pp. 817 -825.

- [56] Sridhar N., Dunn D. S. Effect of Applied Potential on Changes in Solution Chemistry Inside Crevices on Type 304L Stainless Steel and Alloy 825, *Corrosion*, 1994, vol. 50, pp. 857-873.
- [57] Lott S. E., Alkire R. C. The Role of Inclusions on Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel I: Experimental Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, pp 973-979.
- [58] Lott S. E., Alkire R. C. The Role of Inclusions On Initiation of Crevice Corrosion of Stainless Steel II. Theoretical Studies. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, vol. 136, p 3256-3262.
- [59] Brossia C. S., Kelly R. G. On the role of alloy sulfur in the initiation of crevice corrosion in stainless steel. *In* : P. M. Natishan, R. G. Kelly, G. S. Frankel and R. C. Newman eds. *Proceedings - Electrochemical Society* (1996), 95-15 Critical Factors in Localized Corrosion II Pennington NJ : The Electrochemical society, 1995, pp. 201-217.
- [60] Pickering H. W., Frankenthal R. P. On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel : I Electrochemical studies, *J. Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, pp. 1297-1304.
- [61] Pickering H. W., Frankenthal R. P. J. On the mechanism of localized corrosion of iron and stainless steel : II Morphological studies, *Electrochem. Soc.*, 1972, vol. 119, pp. 1304-1315.
- [62] Cho k., Pickering H. W. Critical factors in localized corrosion, G. S. Frankel and R. C. Newman eds. Pennington NJ : The Electrochemical society, 1992. 407 p.
- [63] Stockert L., Boehni H. Susceptibility to crevice corrosion and metastable pitting of stainless steels. *Mater. Sci. Forum* 1989, vol. 44/45, pp. 313-327
- [64] Frankel G.S., Stokert L., Hunkeler F., Boehni H. Metastable Pitting of Stainless Steel, *Corrosion*, 1987, vol. 43, pp. 429-437.
- [65] Frankel G. S. *Advances in Localized Corrosion*, ed. H. Isaacs, U. Bertocci, J. Kruger and S. Smialowska. NACE, Houston, 1990.
- [66] Pistorius P. C., Burstein G. T. Metastable pitting corrosion of stainless steel and the transition to stability. *Phil. Tran. R. Soc., Lond. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 1992, vol. A341, n° 1662, pp. 531-559.
- [67] Suleiman M., Ragault I., Newman R. C. The pitting of stainless steel under a rust membrane at very low potentials, *Corrosion Science*, 1994, vol. 36, pp. 479-483.
- [68] Ijsseling F.P. *Survey of Literature on crevice corrosion (1979-1998)*. London : IOM communication, 2000, 206 p. ISBN 1-86125-125-4.
- [69] Robert Kelly, John Scully, David Shoesmith and Rudolph Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. 2003, New York Marcel Dekker, Inc.].
- [70] B. Grosgeat, P. Colon Société Francophone de Biomatériaux Dentaires Date de création du document 2009-2010 - © Université Médicale Virtuelle Francophone-]
- [71] Zaki Ahmad, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*; ISBN: 978-0-7506-5924-6 2006 Elsevier Ltd. All rights reserved]
- [72] Daolin Tang,* Yongzhong Shi,* Rui Kang,† Tong Li,‡ Weimin Xiao*,§ Haichao Wang, and Xianzhong Hydrogen peroxide stimulates macrophages and monocytes to actively release HMGB1 *Journal of Leukocyte Biology* Volume 81, March 2007 741doi: 10.1189/jlb.0806540
- [73] Virgínia de Oliveira- Luísa Cyrne, H. Susana Marinho and Fernando Antunes: A Quantitative Study of NF- κ B Activation by H₂O₂: Relevance in Inflammation and Synergy with TNF- α . *The Journal of Immunologie* Vol 178, pp 3893-3902, 2007.
- [74] Gerald McDonnell¹, A. Denver Russell² Antiseptics and Disinfectants: Activity, Action, and Resistance; *Clin. Microbiol. Rev.* January 1999 vol. 12 no. 1 147-179.
- [75] Bock, K.R. and Kuhn, C.W. (1975). *CMI/AAB Descr. Pl. Viruses* No. 141, 4 pp
- [76] Seymour S. Block; *Disinfection, sterilization and preservation* 5^{ième} Edition 2001, ISBN 0-683-30740-1.

- [77] MD. I. A. Ansari and A. K. Datta; An overview of sterilization methods for packaging materials used in aseptic packaging systems; Trans IChemE, Vol 81, Part C, March 2003.
- [78] W.M. Werres, S.E. HenorNc, D.R. Fowrnn, S.H. JoNns, D. Sn,c.w and M. Martin; The destruction of spores of *Bacillus subtilis* by the combined effects of hydrogen peroxide and ultraviolet light; Applied Microbiology 1988,7, 139-140.
- [79] Conseil Supérieur d'Hygiène. Recommandations en matière de stérilisation, 2006, n° 7848/1. N° ISBN: 9076994420.
- [80] N. Bonnard, M-T. Bondeau, D. Largot, S. Malard; Acide Sulfurique Fiche Toxicologique; Inrs 2010.
- [81] Flamminger A, Maibach H, Sulfuric Acid Burns (corrosion and acute irritation): evidence-based overview to management, Cut. Ocul. Tox, 2006, 25, 55-61
- [82] Environnement Canada INCO LTÉE ; L'Abécédaire des pluies acides, ISBN 978-0-919764-65-1
- [83] William A. Rutala, Ph.D., M.P.H, David J. Weber, M.D., M.P.H, and the Healthcare Infection Control Practices Advisory Committee (HICPAC)3. Guideline for Disinfection and sterilization in Healthcare Facilities, 2008.
- [84] G.T. Burstein C. Liu, R.M. Souto, The effect of temperature on the nucleation of corrosion pits on titanium in Ringer's physiological solution. *Biomaterials* 26 (2005) 245–256.
- [85] Conseil supérieur d'hygiène 2006. Recommandation en matière de stérilisation. N° 7878/1 Numéro de série Dépôt légal: D/2006/7795/2 N° ISBN: 9076994420. 2006.
- [86] O. Lavigne, Y. Takeda, T. Shoji, K. Sakaguchi. Generation of hydroxyl radicals by sonochemistry: Effects on the electrochemical behaviour of a 316L stainless steel. *Corrosion Science* 53 (2011) 1079–1085.
- [87] Chun-Che Shih, Yea-Yang Su, Lung-Ching Chen, Chun-Ming Shih, Shing-Jong Lin Degradation of 316L stainless steel sternal wire by steam sterilization. *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 2322–2328.
- [88] N. Aouinaa, F. Balbaud-Célérierc, F. Huet, S. Joiret, H. Perrot, F. Rouillardc, V. Viviera. Initiation and growth of a single pit on 316L stainless steel: Influence of SO_4^{2-} and ClO_4^- anions. *Electrochimica Acta* 104 (2013) 274– 281

RESUME

Le but de cette thèse est d'étudier les effets du peroxyde d'hydrogène sur la couche passive des aciers inoxydables. Nous avons démontré que quelque soit la concentration, la stabilité de cette couche est affectée. Le temps de contact avec l'oxydant, l'augmentation de la température sont des facteurs déterminants qui mènent à la variation du potentiel de corrosion, du potentiel de rupture donc de l'étendue du domaine passif. En testant trois types d'aciers inoxydables nous avons pu confirmer l'effet aggravant du H_2O_2 sur la rupture des implants médicaux lorsque des contraintes résiduelles sont présentes. Dans les milieux extérieurs, le peroxyde d'hydrogène en présence d'acide sulfurique affecte la couche passive dépendamment des rapports des quantités existantes. Le peroxyde d'hydrogène ou l'acide sulfurique en présence d'ions chlorure ont un effet néfaste quelque soit leur concentration. Lorsque les quantités des deux oxydants sont égales en volume, ils ont un effet anoblissant sur les aciers inoxydables 316L testés. Les observations micrographiques corroborent les résultats des tests de potentiel libre et de polarisation. Nous avons pu mettre en évidence les différents mécanismes de propagation et de germination des piqûres dans les électrolytes contenant de peroxyde d'hydrogène et/ou d'acide sulfurique. Toutes ces informations sont d'une grande importance vis-à-vis de la corrosion par piqûres des aciers inoxydables et peuvent servir à titre comparatif dans de futures études.

Summary

The purpose of this thesis is to study the effects of hydrogen peroxide on the passive layer of stainless steels. We have shown that whatever the concentration, the stability of this layer is affected. The time of contact with the oxidant, the increase in temperature are critical factors leading to the change of the corrosion potential, the breakdown potential on which depend the importance of the passive domain. Testing three types of stainless steel, confirm the aggravating effect of H_2O_2 on medical implants rupture when residual stresses are present. In outdoor environments, hydrogen peroxide in the presence of sulfuric acid affects the passive layer depending on the amount of each one of them. The hydrogen peroxide or sulfuric acid in the presence of chloride ions have destructive effects whatever is their concentration. When the amounts of the two oxidants are equal in volume, they have an ennobling effect on tested 316L stainless steel. Micrographic observations corroborate the results of tests of free potential and polarization. We were able to demonstrate different mechanisms of germination and propagation of pitting in electrolytes containing hydrogen peroxide and/or sulfuric acid. These informations are of great importance in pitting of stainless steel and can be used for comparison in future studies.

الخلاصة

الهدف من هذه الرسالة هو دراسة آثار بيرو كسيد الهيدروجين على طبقة خاملة من الفولاذ المقاوم للصدأ. لقد أظهرنا وبرهنا أنه مهما كان التركيز، يتأثر استقرار هذه الطبقة. إن زمن التعرض للأوكسدة والزيادة في درجة الحرارة هما العاملان الحاسمان اللذان يؤديان إلى تغير محتمل للتآكل (الصدأ) والقطع، وبالتالي مجال انهيار المنطقة الخاملة. عند اختبار ثلاثة أنواع من الفولاذ المقاوم للصدأ استطعنا أن نؤكد مدى التأثير الشديد لـ H_2O_2 على تكسر الأجسام الطبية عند وجود الضغوط المتبقية. في الوسط الخارجي (الهواء الطلق)، بيرو كسيد الهيدروجين في وجود حمض الكبريتيك يؤثر على الطبقة الخاملة اعتماداً على نسب الكميات الموجودة. بيرو كسيد الهيدروجين أو حامض الكبريتيك في وجود أيونات الكلوريد يكون لهم تأثير ضار مهما كان تركيزهم. عندما تكون كميات متساوية الحجم من المؤكسدات، يكون لها تأثير جيد (نبيل) على الفولاذ المقاوم للصدأ 316 L المختار. الملاحظات الميكروبيانية تؤكد نتائج اختبارات الكمون الحر والاستقطاب. استطعنا إثبات مختلف الآليات لإنبات وإكثار الثقوب في المحللات الكهربائية التي تحتوي على بيرو كسيد الهيدروجين و / أو حمض الكبريتيك. لكل هذه المعلومات أهمية كبيرة بالنسبة للتآكل بالثقوب على الفولاذ المقاوم للصدأ، كما يمكن استخدامها للمقارنة في الدراسات المستقبلية.