

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR-BATNA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE MECANIQUE



Mémoire

Présenté pour l'obtention du Diplôme de Magister

Spécialité : Mécanique

Option : Science des matériaux

Par : HAMADI Latifa

Thème

*Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et
d'un acier inoxydable*

Soutenu le 13/02/2014

Devant le jury d'examen

BRIOUA	Mourad	Prof.	Univ. Batna	Président
MIHI	Abdelkader	Prof.	Univ. Batna	Rapporteur
BENBOUTA	Rachid	Prof.	Univ. Batna	Examineur
BENTEMAM	Hachemi	MCA	Univ. Biskra	Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE 2013 / 2014

Remerciements

Je tiens à exprimer toute ma gratitude et ma reconnaissance à mon encadreur Pr. A.MIHI d'avoir accepté de diriger ce travail et d'avoir mis à ma disposition tous les moyens qui m'ont permis de mener à terme cette étude et aussi pour ses précieux conseils et ses encouragements.

Je tiens aussi à remercier Pr. M. BRIOUA pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail ainsi que pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.

Mes remerciements vont également au Pr. R. BENBOUA et au Dr. H. BENTEMAM pour s'être intéressés à ce travail et d'avoir bien voulu m'honorer de leur présence dans ce jury.

Mes remerciements s'adressent également à tous ce qui m'ont aidé et m'ont permis de faire aboutir ce travail, en particulier : Mr M. BENAOUF

Que tous ceux qui m'ont aidé d'un simple encouragement, pour réaliser ce travail, et dont je n'ai pu mentionner leurs noms, trouvent ici l'expression de ma reconnaissance très sincère.

Dédicaces

Je dédie ce travail:

*A ma mère, mon père, mon époux et mes enfants qui me sont les
plus chers au monde*

A mes frères et sœurs, à ma famille

A tous mes amis et collègues

A tous ceux qui m'ont aidé à finir ce mémoire.

L.HAMADI

Table de matières

Introduction générale	1
Chapitre I	
Généralités sur la corrosion localisée	
I.1. Introduction	3
I.2. Définition	3
I.3. Formes de la corrosion localisée	3
I.3.1. Hétérogénéité du matériau	3
I.3.1.1. Corrosion galvanique	4
I.3.1.2. Corrosion intergranulaire	4
I.3.1.3. Corrosion sous contrainte	5
I.3.1.4. Corrosion par piqûres	6
I.3.1.5. Corrosion sélective	7
I.3.2. Hétérogénéité du milieu	7
I.3.2.1. Pile de concentration	7
I.3.2.2. Aération différentielle	8
I.3.3. Hétérogénéité à l'interface	9
I.3.3.1. Corrosion-érosion	9
I.3.3.2. Corrosion filiforme	9
I.3.3.3. Corrosion- cavitation	10
I.3.3.4. Corrosion par effet de crevasse	11
I.3.3.5. Corrosion par courants vagabonds	11
I.3.3.6. Corrosion-frottement	11
Chapitre II	
Caractères généraux de la corrosion localisée et moyens de protection	
II.1. Introduction	13
II.2. Caractères généraux de la corrosion localisée	13
III.3. Déroulement des phénomènes de corrosion localisée	14
III.3.1. Cas de corrosion caverneuse	14
II.4. Corrosion localisée de certains métaux et alliages	16
II.5. Quelques méthodes utilisées pour étudier la corrosion localisée	17

II.6. Méthodes de protection contre la corrosion localisée	20
II.6.1. Empêcher la formation de sites locaux préférentiels d'oxydation et de reduction	21
II.6.2. Retarder l'acidification locale	21
II.6.3. Empêcher l'acidification locale	21
II.6.4. Repassiver le métal dans la cavité.	22
II.6.5. Former une couche protectrice dans les cavités acides.	22
II.6.6. Diminuer l'affinité de la corrosion localisée	22

Chapitre III

Procédure expérimentale

III.1. Introduction	24
III.2. Matériaux utilisés	24
III.3. Milieux choisis	25
III.4. Préparation de surface	26
III.5. Techniques de caractérisation	26
III.5.1. Technique de la masse perdue	26
III.5.2. Observation microscopique	27
III.5.3. Polarisation potentiostatique	27

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction	30
IV.2. Méthode de la masse perdue	30
IV.2.1. Résultats	30
IV.2.1.1. Influence du temps d'immersion	30
IV.2.1.2. Influence de la concentration en NaCl et H ₂ SO ₄	34
IV.3. Polarisation potentiostatique	38
IV.3.1. Résultats	38
IV.3.1.1. Influence de la concentration en NaCl et H ₂ SO ₄	38
IV.4. Observations au microscope optique	48
IV.4.1. Milieu NaCl	48
IV.4.2. Milieu H ₂ SO ₄	50
Conclusion générale	52

Perspectives	53
Bibliographie	54

Introduction générale

Introduction générale

Avec le développement industriel et l'utilisation croissante du fer et des aciers, l'oxydation de ces matériaux a nécessité la mise au point de nouveaux alliages toujours plus performants et résistants à la corrosion : les aciers inoxydables en font partie. Au cours des 40 dernières années, de nombreux scientifiques se sont mobilisés pour étudier, comprendre et limiter ces phénomènes de corrosion, dont les enjeux sont énormes. La corrosion concerne en effet toutes les branches des activités industrielles : les principales qui sont touchées sont l'industrie navale, l'industrie aérospatiale, le secteur nucléaire, le transport, le bâtiment, et l'industrie pétrochimique.

La gestion des problèmes de sécurité générés par la corrosion est donc primordiale : par exemple, les matériaux constituant les échangeurs thermiques des réacteurs nucléaires à eau, essentiellement des aciers inoxydables, sont prévus pour durer 40 ans. Qu'advierait-il si les centrales étaient amenées à fonctionner plus longtemps ? Les conteneurs des déchets radioactifs sont métalliques et stockés dans des puits en béton. Quelles seraient les conséquences sur l'environnement en cas de fissures de ces conteneurs ?

Par ailleurs, les enjeux économiques sont considérables, les coûts directs et indirects de la corrosion sont estimés à 2760 milliards de dollars pour l'année 2004. Ces coûts comprennent autant ceux occasionnés par la dégradation directe des matériaux que ceux investis dans la lutte anti-corrosion.

Le coût engendré par la seule corrosion des aciers dans le monde représente 2% du produit annuel mondial, et correspond à la perte de 5 tonnes d'acier par seconde dans le monde.

Une grande partie des sommes d'argent investies dans la lutte anti-corrosion est utilisée pour le développement de nouveaux alliages plus résistants à la corrosion, plus particulièrement à la piqûration et à la corrosion sous contraintes, ces deux formes de corrosion sont en effet plus dangereuses car sournoises et mal contrôlables. Elles sont surtout comprises, du fait de leur complexité. Beaucoup de choses sont connues, grâce aux techniques électrochimiques et aux observations microscopiques (MEB, AFM, MET), mais il reste que les phénomènes régissant l'initiation de la corrosion localisée seront mal cernés, l'élaboration de nouveaux matériaux résistants à ce type de corrosion sera basée sur une démarche semi-empirique, donc longue et coûteuse.

Le thème de recherche entrepris consiste en une étude comparative de la corrosion localisée de deux types d'aciers : un acier ordinaire XC18S et un acier inoxydable 304L. Ce sujet demeure d'actualité, tant son importance est grande dans les domaines d'application de ces aciers.

Cette étude comprend quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, nous présentons une étude générale sur la corrosion localisée.
- Le deuxième est relatif à l'étude des caractères généraux sur la corrosion localisée et les moyens de protection.
- Le troisième chapitre est réservé aux caractéristiques de nos matériaux et les techniques expérimentales utilisées : la technique de la masse perdue, l'analyse de surface et la technique électrochimique.
- Nous exposerons dans le quatrième chapitre les différents résultats obtenus et leur interprétation.
- Enfin, le travail réalisé est parachevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités sur la corrosion

localisée

I.1. Introduction

La corrosion est la dégradation du matériau par réaction chimique ou électrochimique avec l'environnement. Il subit en effet une perte de matière progressive aux points de contact avec le milieu environnant. Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible : elle détruit le matériau et réduit ses propriétés, ce qui le rend inutilisable pour une application prévue. La corrosion peut être soit généralisée sur toute la surface du matériau, soit localisée dans le cas où la réaction de corrosion se déroule à un lieu spécifiquement anodique d'un matériau.

I.2. Définition

La corrosion localisée intervenant sur des sites discrets de la surface d'un métal exposé à un environnement corrosif, elle peut apparaître sous forme de piqûres, fissures, sillons, etc. [1]. En pratique la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement et souvent elle pose beaucoup de problèmes donc, c'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface du métal.

I.3. Formes de la corrosion localisée

La corrosion intervient de façon localisée lorsqu'il existe une hétérogénéité dans le système considéré. Certains classements font référence à la dimension de ces hétérogénéités. Il paraît plus simple de considérer successivement les trois causes possibles d'hétérogénéité :

- Le matériau.
- Le milieu.
- Les conditions physico-chimiques à l'interface.

I.3.1. Hétérogénéité du matériau

En milieu aqueux il existe toujours un manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte du fait des fluctuations moléculaires au sein de la double couche. Selon les conditions, cette hétérogénéité peut s'amplifier et conduire à des vitesses d'attaque différentes selon les zones considérées [2,2'].

Le manque d'homogénéité spatiale à l'interface métal-électrolyte provoque plusieurs formes de corrosion localisée.

I.3.1.1. Corrosion galvanique

Une pile électrochimique est créée lorsque deux métaux de natures différentes sont mis en contact. Un des métaux s'oxyde et se dissout (anode), tandis que sur l'autre métal a lieu une réduction (cathode), et éventuellement formation d'une couche de produits de réaction (des espèces chimiques de la solution se réduisent et se déposent). Un exemple de corrosion galvanique pour un assemblage de tôles, en aluminium et en cuivre, par un rivet sans isolation est montré dans la figure I.1. Le potentiel de dissolution de l'aluminium étant inférieur à celui du cuivre, il y a corrosion.

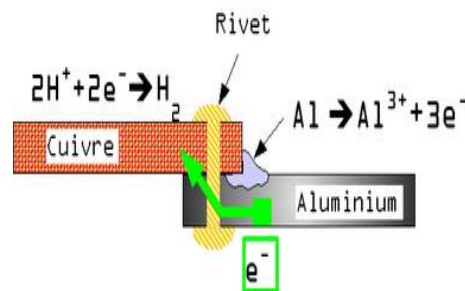


Figure I.1 Exemple de corrosion galvanique.

I.3.1.2. Corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, cette forme de corrosion se manifeste par une attaque localisée aux joints de grains du matériau. Ces derniers en effet constituent des zones désordonnées par rapport au réseau cristallographique plus régulier des grains. Ils contiennent de ce fait de nombreux défauts de structure (lacunes, dislocations) favorables à la précipitation des phases intermétalliques ou de composés métalliques tels que les carbures, ainsi qu'à la ségrégation d'impuretés en solution solide.

En pratique, ce phénomène est surtout associé aux opérations de soudage qui peuvent sensibiliser le métal à quelques millimètres de part et d'autre du cordon de soudure, ainsi que l'érouissage peut contribuer à modifier la cinétique de précipitation ou de ségrégation dans les joints de grains. La figure I.2 montre le joint de grain d'un acier inoxydable sensibilisé [1].

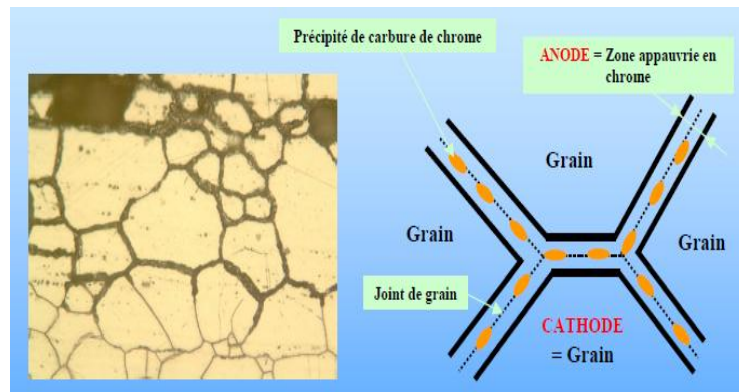


Figure. I.2: Joint de grain d'un acier inoxydable sensibilisé

On peut s'affranchir de ce type de corrosion intergranulaire en utilisant des aciers à bas carbone (moins de 0.03% dénomination L dans l'appellation AISI : 304L, 316L), comme il faut noter que dans les milieux très oxydants, la plupart des aciers inoxydables, même non sensibilisés, subissent une attaque de type intergranulaire, liée cette fois à une ségrégation d'impuretés telles que le phosphore et le silicium. On utilise alors des aciers à forte teneur en silicium (4%) [1].

I.3.1.3. Corrosion sous contrainte

Le processus de corrosion sous contrainte (CSC) ; qui se manifeste par la propagation de fissures dans un grand nombre de métaux et alliages passivables ; est lié à l'application de contraintes mécaniques statiques à un matériau placé dans un environnement susceptible de provoquer des réactions de corrosion localisée sur sa surface initialement recouverte d'un film passif.

Parmi les très nombreux facteurs qui interviennent dans le phénomène de CSC, figurent au premier rang les caractéristiques du métal (structure cristallographique, microstructure du matériau et ses propriétés mécaniques) et du milieu agressif (la température, le pH, la quantité d'oxygène ou de vapeur d'eau en milieu aqueux ou gazeux , la pureté de la solution ...) dans lequel des zones déformées plastiquement sont mises à nu après une période d'incubation pendant laquelle s'initient des fissures [3]. Cette forme de corrosion localisée est caractérisée par l'apparition des fissures intergranulaires (parfois le long des joints de grains) ou transgranulaires dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte (voir figure I.3). Cette dernière peut être d'origine résiduelle (cintrage, écouissage, laminage à froid...), d'origine thermique (dilatation, variation de pression), ou inhérente à la fonction de l'installation (câbles de

ponts suspendus, structures de soutènement...). Les surfaces de rupture présentent un aspect fragile et la perte de matière est généralement très faible [4].

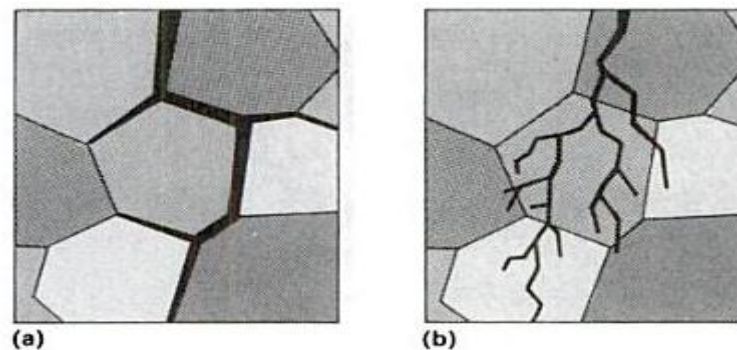


Figure I.3 : Fissuration sous contrainte : a) fissure intergranulaire, b) fissure transgranulaire [5].

I.3.1.4. La corrosion par piqûres

La piqûration se produit sur des métaux passivés en présence d'anions agressifs, les halogènes en particulier. Parmi eux, les ions chlorures causent les problèmes les plus sérieux car ils sont présents dans de très nombreux environnements comme l'eau de mer, le sel sur les routes, dans la nourriture et dans l'industrie chimique. Parmi les quelques rares métaux épargnés par cette sensibilité aux chlorures on note le chrome, d'où son utilisation dans les aciers dits inoxydables [6].

L'agressivité des chlorures est généralement plus élevée que celle des bromures et des iodures, d'autres espèces soufrées peuvent aussi être responsables de la piqûration : H_2S pour les aciers inoxydables [7] et les thiocyanates pour les alliages d'aluminium [8]. L'apparition des piqûres sur l'aluminium a également été constatée dans des solutions contenant des ions perchlorates ou des ions nitrates à haut potentiel [9], un milieu à la fois très acide et très oxydant peut produire des effets similaires [10]. La figure I.4 représente la morphologie de la piqûre d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl.

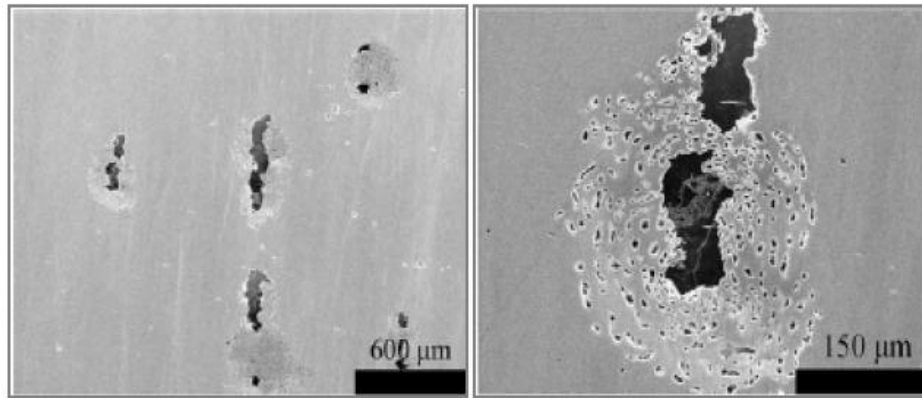


Figure I.4: La morphologie de la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl [11].

I.3.1.5. La corrosion sélective

Pour certains alliages, l'attaque intervient sélectivement sur l'un des constituants (qu'il s'agisse d'une solution solide ou d'un mélange de phase). Les exemples les plus connus sont l'attaque des laitons par la dézincification (attaque sélective du zinc) qui se traduit par l'existence des zones poreuses de cuivre. Cette attaque peut être très localisée (taches) et se propager alors dans l'épaisseur de l'alliage plutôt que latéralement. L'addition d'arsenic, d'antimoine ou de phosphore dans le laiton permet d'éviter le phénomène. Les fontes grises peuvent être le siège d'une dissolution sélective du fer qui conduit à laisser en place une structure poreuse de graphite, d'où le nom corrosion graphitique ou graphitisation donné à cette forme d'attaque qui est favorisée par les sulfates. Dans tous les cas ces attaques sélectives conduisent à modifier profondément les caractéristiques mécaniques du matériau [1].

I.3.2. Hétérogénéité du milieu

Toute variation locale dans la composition du milieu conduira à un effet de couplage galvanique. Assez souvent, la variation du milieu entraînera une variation de l'intensité de la réaction cathodique. C'est notamment le cas des attaques par piles de concentration : d'après la loi de Nernst, le potentiel d'un métal est d'autant plus élevé que la concentration de ses ions dans le milieu est plus grande. Dans ce cas le métal s'attaquera donc préférentiellement dans les zones où la concentration en ions est plus faible (cas d'attaque à l'entrée des crevasses d'alliages cuivreux).

I.3.2.1. Pile de concentration

La corrosion par pile de concentration est un cas très proche de la corrosion galvanique. La différence tient dans le fait qu'il y a corrosion sur une pièce de même métal. Il n'y a pas couplage de deux métaux de natures différentes. Seule la concentration du fluide qui baigne le métal varie en concentration.

Ce type de corrosion a lieu sur une même pièce. Elle a lieu lorsque la composition du milieu varie. En effet, le potentiel électrochimique est déterminé par le couple matériau/milieu, il suffit que l'un des deux varie pour que le potentiel varie. Par exemple, si une pièce dans un courant d'eau présente une cavité, l'eau dans cette cavité stagne et sa composition évolue avec les réactions chimiques d'oxydo-réduction; par ailleurs, l'eau à l'extérieur de la cavité est continuellement renouvelée et garde la même composition, on peut donc avoir une pile qui se crée entre la cavité et l'extérieur de la pièce, donc une corrosion accélérée.

On voit ici qu'une même pièce se comportera de manière différente en eau stagnante et en eau mouvante. Si une canalisation présente un coude franc, le liquide à l'extérieur du coude est moins agité, il stagne, tandis que le liquide à l'intérieur du coude est agité, ce qui peut aussi produire une pile.

I.3.2.2. Aération différentielle

La corrosion par aération différentielle est notamment responsable des attaques survenant juste en dessous de la ligne d'eau pour les coques de navires par exemple, ou sous des gouttes isolées dans le cas d'une condensation sous calorifuge. On peut également la rencontrer sur des structures enterrées dans des sols dont les perméabilités à l'oxygène sont différentes. Dans le cas de matériaux non passivables, la corrosion des zones moins aérées ne peut toutefois jamais dépasser celle des zones aérées.

La figure I.5 illustre quelques exemples de situations pouvant donner lieu à un phénomène de corrosion par aération différentielle.

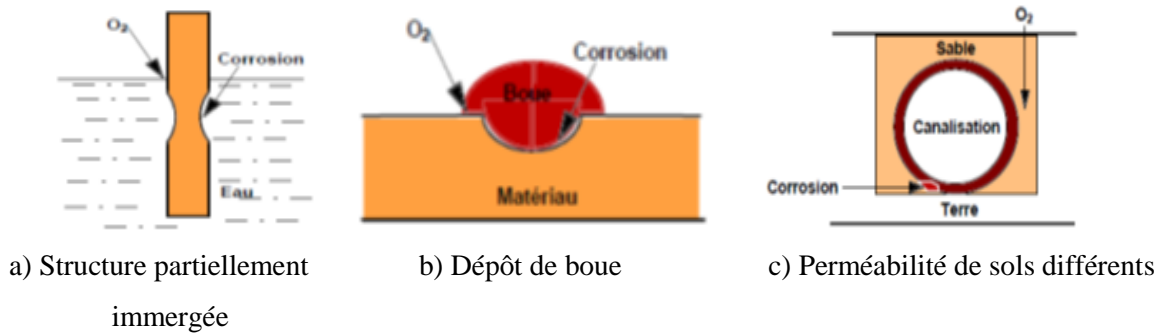


Figure I.5 : Exemples de corrosion par aération différentielle.

Le pH des zones aérées (cathodiques) devient plus élevé suite à la réduction de l'oxygène entraînant la formation d'ions OH^- et contribue à la passivation de l'acier. Dans le cas où le matériau est passivable, la corrosion de la zone moins aérée peut devenir plus forte que celle de la zone aérée.

I.3.3. Hétérogénéité à l'interface

I.3.3.1. Corrosion-érosion

La corrosion-érosion affecte de nombreux matériaux (aluminium, acier...) et est particulièrement connue pour le cuivre en milieu marin. Ce phénomène correspond à une dégradation de la surface sous l'effet de l'impact de particules, de gouttelettes, d'un jet, ou sous l'action d'un écoulement turbulent au voisinage d'un défaut de surface, et conduit à un amincissement local qui revêt souvent l'aspect d'une piqûre allongée. La figure I.6 montre une corrosion-érosion due à de fortes vitesses de circulation du fluide corrosif sur un pointeau de vanne en alliage nickel-cuivre.



Figure I.6 : Corrosion-érosion due à de fortes vitesses de circulation du fluide corrosif (pointeau de vanne en alliage nickel-cuivre).

I.3.6.2. Corrosion filiforme

La corrosion filiforme est avant tout associée à la présence, à la surface du métal, d'un revêtement protecteur (vernis, peinture...) semi perméable à l'oxygène et à l'eau. L'attaque se manifeste par l'apparition de filaments, en relief (soulèvement du vernis), de 0.1 à 1 mm de largeur et de plusieurs centimètres de longueur. Ce phénomène peut affecter divers matériaux (fer, aluminium, magnésium) lorsqu'ils sont placés dans des atmosphères humides (60 à 95% d'humidité) entre 20°C et 35°C. Ici encore il s'agit d'un phénomène d'aération différentielle entre la tête anodique (acidité importante, teneur en oxygène faible) et la queue plus riche en oxygène, où l'on observe une précipitation des produits de corrosion du fait d'un pH alcalin.

La prévention de ce phénomène, qui se rencontre en particulier dans les industries aéronautiques et de l'emballage métallique, consiste à intervenir sur la cause (diminution de l'humidité) ou à utiliser des gammes de revêtements plus résistantes et étanches (primaires au zinc, systèmes multicouches) [1].

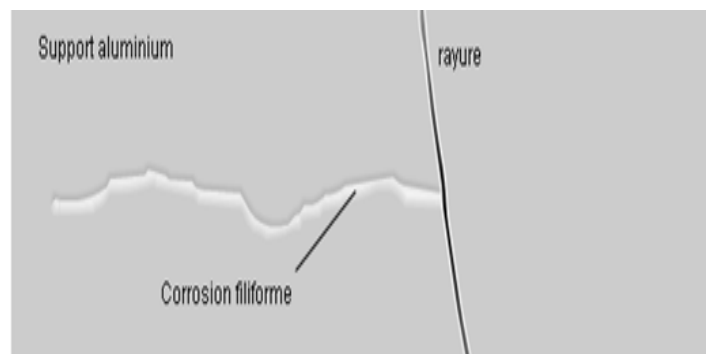


Figure I.7 : Corrosion filiforme d'un support d'aluminium

I.3.3.3. Corrosion-cavitation

La cavitation est un processus mécanique de dégradation : en présence de turbulence, on peut localement créer une chute de pression au sein du liquide qui conduit à la formation de bulles de vapeur. L'implosion de ces bulles provoque des chocs mécaniques répétés sous des pressions très élevées qui entraînent une fatigue du métal et sa dégradation. On conçoit, lorsque le métal est recouvert d'un film passif, que ce dernier soit rapidement détruit et que par suite de dépassements-repassivations successives, on aboutisse à une attaque localisée, la figure suivante présente un exemple de corrosion-cavitation [1].

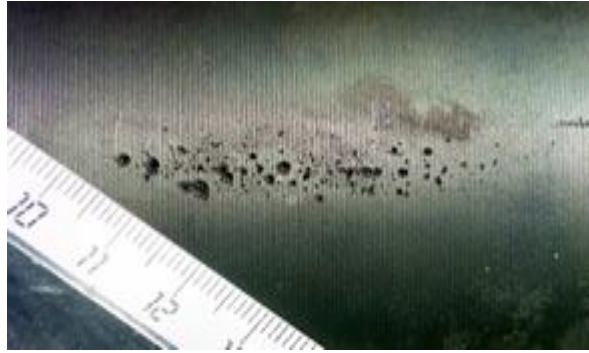


Figure I.8: Cavitation dans une chambre de moteur diesel

I.3.3.4. Corrosion par effet de crevasse

Cette forme de corrosion présente de grandes analogies avec la corrosion par piqûres. Comme cette dernière, elle concerne avant tout les alliages passivables (aciers inoxydables, alliages de titane, d'aluminium...) utilisés dans des milieux aérés ou contenant un oxydant et le plus souvent en présence d'halogénures (chlorures par exemple). Elle se rencontre dans des zones confinées (d'où son nom de corrosion par effet de crevasse) de faible volume et où le milieu est stagnant, telles que les interstices entre deux plaques rivetées, les zones sous dépôts ou les joints comme il est montré dans la figure I.9.



Figure I.9 : Corrosion par crevasse sous un joint

I.3.3.5. Corrosion par courants vagabonds

Il s'agit ici d'un processus de corrosion découlant directement de l'accroissement de la vitesse de corrosion lorsque le courant anodique augmente.

Cette forme de corrosion est localisée sur les zones de sortie de courant du métal vers l'environnement. On la rencontre dans les cas où, par suite d'un dysfonctionnement, un courant électrique est susceptible d'emprunter pour une partie de son parcours un

conducteur ionique : défaut d'isolement de postes de soudage en zone portuaire, rails de retour défectueux en traction électrique, etc.

I.3.3.6. Corrosion-frottement

Ici encore le dommage est essentiellement d'origine mécanique, le processus de corrosion n'intervenant que dans une deuxième étape.

Cette forme de corrosion intervient lorsque deux surfaces métalliques en contact sont sujettes à un déplacement rapide périodique (vibration).

En générale, le phénomène se rencontre en phase gazeuse (gaz, atmosphère) ; il est en particulier fréquent lors des transports de pièces métalliques (voir figure I.10).

Dans un premier temps, il y a formation de débris (les aspérités sont arrachées) de petites tailles (10 à 50nm) qui s'oxydent rapidement. La présence de ces produits de corrosion contribue à dégrader mécaniquement l'interface dont l'aspect est alors modifié : rugosité importante avec des piqûres plus ou moins ouvertes et présence de produits de corrosion, bruns-rouges pour le fer, noirs pour l'aluminium et la plupart des autres métaux. Les remèdes consistent naturellement à éviter le mouvement relatif des pièces ou à interposer des isolants ou des lubrifiants.

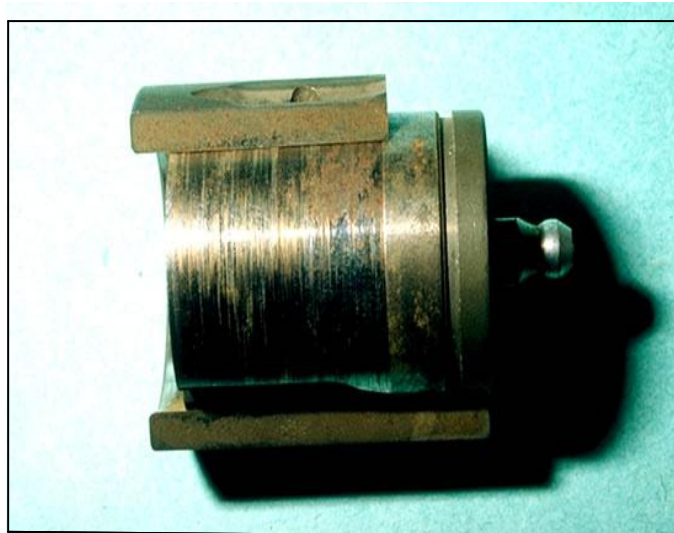


Figure I.10 : Corrosion par frottement d'une pièce.

Chapitre II

Caractères généraux de la corrosion localisée et moyens de protection

II.1. Introduction

Les mécanismes de corrosion localisée des alliages métalliques passivables, au premier rang desquels figurent les aciers inoxydables, déterminent fortement leurs limites d'emploi dans les milieux aqueux chlorurés, pour lesquels ils résistent parfaitement à toute forme de corrosion généralisée. La compréhension des phénomènes en cause constitue donc un maillon essentiel de l'optimisation du choix de ce type de matériau. Pour ce faire, on va détailler dans ce chapitre certains caractères de la corrosion localisée, le déroulement de leurs phénomènes ainsi que les moyens de protection contre cette maladie qui attaque l'état passif du matériau.

II.2. Caractères généraux de la corrosion localisée

La corrosion par piqûres, la corrosion cavernueuse et la corrosion sous contrainte présentent des caractères communs :

- chacun de ces types de corrosion est un défaut de l'état passif. Ils se produisent dans des systèmes métal-environnement passifs, et uniquement dans des conditions où ces systèmes sont passifs.
- chacun de ces types de corrosion présente des géométries locales particulières qui créent un obstacle aux échanges entre la solution présente dans les cavités et celle située en dehors des cavités.

Le mot cavité décrit une piqûre, une caverne, ou une fissure. On parle aussi de cavités occluses pour insister sur le caractère partiellement fermé des cavités de corrosion localisée.

Les échanges sont limités par la géométrie de ces cavités, qui sont partiellement obturées par des dépôts inertes ou par des produits de corrosion, ou qui sont fines et profondes.

Les substances dont les échanges sont limités et qui jouent un rôle important sur la corrosion sont les oxydants (l'oxygène dissous le plus souvent ou d'autres oxydants comme les nitrites ou les thiosulfates), les ions contenus dans la solution (chlorures, sulfates, bicarbonates etc.) et les produits des réactions qui se développent dans les cavités (produits de corrosion) ou en dehors des cavités.

La corrosion localisée se produit dans des systèmes imparfaitement passifs. Un exemple typique est celui des aciers inoxydables en milieu chloruré, où le film d'oxyde de chrome est localement détruit par les chlorures. Un autre exemple est celui du cuivre en présence de certaines eaux de distribution, où le film passif est constitué d'oxydes, de carbonates ou de sulfates de cuivre d'aspect parfois assez hétérogène. Un exemple un peu extrême est celui d'un acier au carbone en eau de mer sur lequel se forment au cours du temps des films passifs moins mauvais à certains endroits qu'à d'autres, et sur lequel certaines formes de corrosion localisée peuvent se développer.

Des exemples pratiques de géométries locales qui créent des cavités favorables au développement de corrosion localisée sont des interstices entre plaques rivetées, boulonnées, sous des rondelles, entre tubes et plaques tubulaires, sous des dépôts de boue, de sable, sous des joints poreux, sous les bords de joints élastomères ou aux bords de pièces enrobées dans des résines métallographiques, des fissures de fatigue, des retassures de laminage ou les bords d'inclusion.

Les réactions qui se produisent dans les cavités occluses et en dehors de ces cavités sont d'emblée différentes en raison de différences d'accès de l'oxygène dissous par exemple. On va voir qu'elles se différencient de plus au fur et à mesure que la corrosion localisée se développe [1].

III.3. Déroulement des phénomènes de corrosion localisée

III.3.1. Cas de corrosion caverneuse

Prenons le cas du fer dans une solution normalement passivante (par exemple 10^{-3} M NaOH + 10^{-3} M NaCl). La passivation est assurée par un film d'oxyde, mais ce film se forme moins facilement dans les cavernes, où l'accès d'oxygène dissous est freiné. Une légère corrosion s'installe dans les cavernes, avec formation d'une concentration locale en fer dissous limitée, selon des réactions telles que :



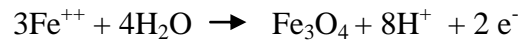
Ou, dans un milieu qui est fortement alcalin au départ :



La poursuite de ces réactions de corrosion conduit à une saturation de la solution des cavernes en fer dissous précipité alors en oxydes ou en hydroxydes, selon par exemple :

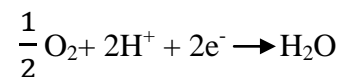


Ou



Les conditions exactes de ces précipitations dépendent du pH, du potentiel d'électrode, des types d'oxydes, de la température et de la forme des cavités. La chose importante est que ces réactions de précipitation produisent une acidification.

Ces réactions d'oxydation sont contrebalancées par des réactions de réduction, le plus souvent la réduction de l'oxygène dissous. Cette réduction se fait de préférence aux endroits où l'oxygène accède facilement, c'est-à-dire en dehors des cavités ; elle produit une alcalinisation selon :



Il s'ensuit que la géométrie d'une cavité crée des sites préférentiels pour les réactions d'oxydation et pour les réactions de réduction. Les sites d'oxydation s'acidifient et les sites de réduction s'alcalinisent. Ceci est un des caractères très importants de la corrosion localisée.

Comme les cavités deviennent de plus en plus acides lorsque la corrosion localisée se développe, la concentration en métal dissous y augmente de plus en plus. Pour maintenir la neutralité électrique dans les cavités, les ions négatifs présents dans la solution diffusent vers ces cavités qui non seulement s'acidifient, mais s'enrichissent aussi en anions présents dans la solution. Dans le cas pratique très fréquent des solutions chlorurées, les cavités s'acidifient et s'enrichissent en chlorure et en cations métalliques. Ceci est un deuxième caractère important de la corrosion localisée [1].

La corrosion localisée ne s'amorce que sur des surfaces passives, mais elle réalise rapidement des conditions locales très particulières qui correspondent à un état actif tout à fait net. Ceci est un aspect général de la corrosion localisée, valable pour tous les métaux et alliages: les conditions de pH, de potentiel et les compositions qui existent dans les cavernes, piqûres et fissures correspondent systématiquement à un état actif du métal ou de l'alliage.

II.4. Corrosion localisée de certains métaux et alliages

Le phénomène de corrosion localisée provoque une dissolution du métal, avec formation des ions de ce métal qui sont stables en l'absence relative d'oxygène (les ions ferreux dans le cas du fer, par exemple). Simultanément, les cavités s'enrichissent en anions. Dans le cas des solutions de chlorures, la concentration en métal dissous et en chlorure dans les cavités évolue vers la saturation du chlorure métallique en question sans cependant l'atteindre. Dans le cas du fer à 25°C, cette concentration maximale correspond à la saturation en $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, soit 4.5M (252g/l de Fe^{++} , et 319 g/l de Cl^-). Le pH minimum dans les cavités est le pH de ces solutions saturées (pH 3.8 dans le cas de FeCl_2). Le métal dans la cavité est actif, et il est polarisé anodiquement par couplage avec le métal en dehors des cavités. Le métal en dehors et au voisinage des cavités est polarisé cathodiquement ; il est partiellement protégé par son couplage avec les cavités voisines [1].

Le tableau II.1 donne les caractéristiques théoriques limites de cavités de corrosion localisée du fer en présence de chlorure et en présence de sulfate, mesurées dans une solution saturée du sel correspondant, en présence du métal.

Tableau II.1 : Caractéristiques théoriques des cavités occluses de corrosion de différents systèmes métal/solution [12].

Métal	Anion	Sel	T (°C)	Concentration de ce sel(M)	pH	E_0 (mV/ E_{NH})
Fe	Cl^-	FeCl_2	25	4.5	3.8	-286
Fe	Cl^-	FeCl_2	100	6.0	1.9	-205
Fe	Cl^-	FeSO_4	100	4.0	4.1	-340

Le tableau II.2 donne des caractéristiques de cavités de corrosion localisée d'autres métaux et alliages mesurées en laboratoire dans des configurations expérimentales où il existe des échanges entre anodes et cathodes locales.

Tableau II.2 : Caractéristiques de cavités de corrosion localisée dans des simulations de laboratoire

Métal (ref)	Solution extérieure	T (°C)	Concentration dans la cavité	pH	E ₀ (mV/ENH)
Cu [13]	eau de ville (20mg/l Cl ⁻)	25	246 mg/l Cl ⁻ 270 mg/l Cl ⁻	3.5	+265
Cu [14]	eau de mer (19mg/l Cl ⁻)	25	18.9 mg/l Cl ⁻	5.3	+156
Cu [14]	eau saumâtre (5.6mg/l Cl ⁻)	25	4.9 mg/l Cl ⁻	4.8	+187
Zn [15]	eau de ville (20mg/l Cl ⁻)	25	1090mg/l Zn ⁺⁺	6.0	-470
Inox [16]	diverses solutions de Cl ⁻	25	jusqu'à 12M Cl ⁻	-0.13 à 3.8	+70 à -320

II.5. Quelques méthodes utilisées pour étudier la corrosion localisée

La présentation de quelques techniques récentes utilisées pour l'étude de la corrosion localisée, les méthodes électrochimiques sont couramment développées au laboratoire car elles constituent, non seulement des méthodes de mesure mais aussi le moyen d'accélérer les phénomènes par rapport aux évolutions naturelles des matériaux. Leur mise en œuvre nécessite la définition des conditions expérimentales selon le type de corrosion étudié.

Pour déterminer les mécanismes de la corrosion localisée par crevasses, un dispositif expérimental a été proposé, une lentille de verre est appliquée sur l'échantillon à l'aide d'un poids. La zone occluse (d'épaisseur variable) est reproductible et on peut déterminer les paramètres physico-chimiques du milieu: pH, concentration en ion Cl⁻, ce dispositif est donné sur la figure II.1.

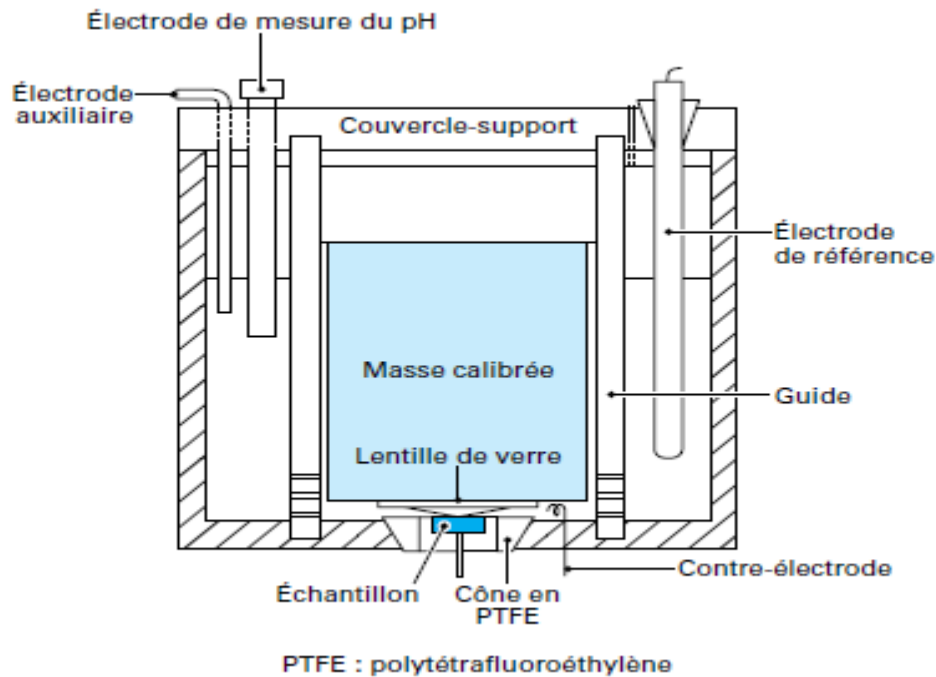


Figure II.1: Cellule d'étude de la corrosion caverneuse.

L'une des principales caractéristiques pour étudier la sensibilité à la corrosion par piqûres est l'existence d'une valeur critique du potentiel du matériau dans son milieu corrosif pour laquelle ce type d'attaque est susceptible de se manifester. Ce concept a été introduit pour la première fois par Brenner mais c'est à Pourbaix en 1963 que revient la distinction entre deux potentiels celui de piqûration et celui de repassivation [17]. Il existe plusieurs méthodes pour déterminer ces deux potentiels caractéristiques [18]. La technique EPR (electrochemical potentiokinetic reactivation) consiste à tracer une courbe à potentiel décroissant à partir du domaine passif et à mesurer la quantité de courant sous le pic d'activité. On obtient ainsi une mesure quantitative de sensibilité à la corrosion intergranulaire.

Dans le cas de la corrosion par piqûres, on détermine sur une courbe de polarisation :

- le potentiel d'amorçage des piqûres E_p .
- le potentiel de repassivation des piqûres E_{rp} , en traçant une courbe retour (balayage vers la zone cathodique) après obtention des piqûres.

La figure II.2 montre un schéma simple de ce type de courbes.

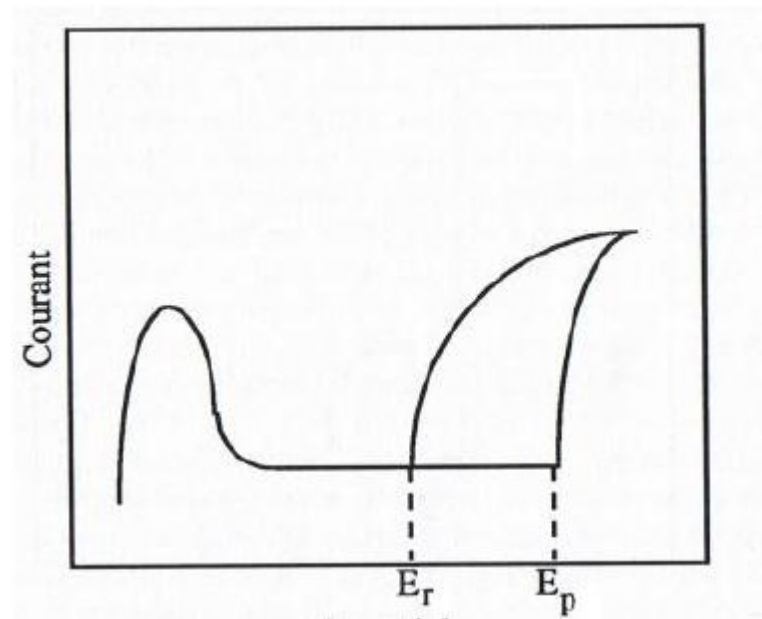


Figure II.2 : Schéma d'une courbe intensité-potentiel [19].

Ces deux potentiels peuvent aussi être déterminés par la méthode galvanostatique qui consiste à appliquer un courant constant. Le potentiel de piqûration correspond à la stabilisation du potentiel suite à la formation de piqûres stables (voir figure II.3).

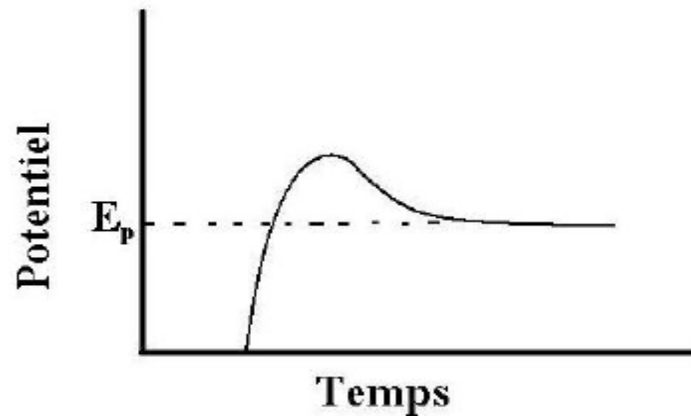


Figure II.3 : Schéma de détermination du potentiel de piqûration par la méthode galvanostatique [19].

Pour des études de corrosion-abrasion, il est nécessaire d'imposer l'écoulement du fluide chargé de particules. Il s'agit souvent d'un jet orienté perpendiculairement à l'échantillon ou d'un dispositif où l'écoulement hydrodynamique est mieux défini (voir figure II.4). Il est possible aussi d'utiliser une électrode tournante [1].

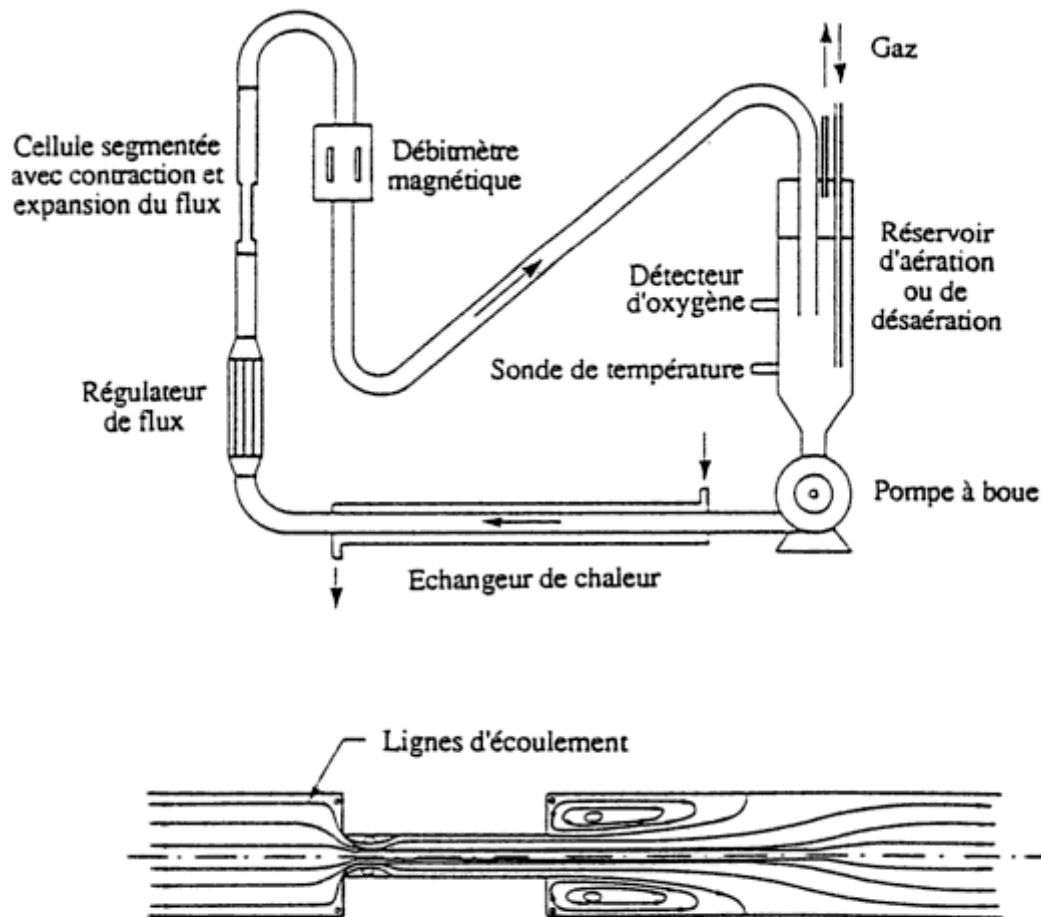


Figure II.4 : Ensemble de mesure de la corrosion-érosion-structure de flux dans la veine liquide [1].

II.6. Méthodes de protection contre la corrosion localisée

Les mécanismes de fonctionnement de la corrosion localisée exposés ci-dessus suggèrent une série de méthodes de protection :

- 1-Empêcher la formation de sites locaux préférentiels d'oxydation et de réduction
- 2- Retarder l'acidification locale.

- 3- Empêcher l'acidification locale.
- 4- Repassiver le métal dans la cavité.
- 5- Former une couche protectrice dans les cavités acides.
- 6- Diminuer ou annuler l'affinité de corrosion dans la cavité.

II.6.1. Empêcher la formation de sites locaux préférentiels d'oxydation et de réduction

Tout recoin dû au dessin des pièces, à des dépôts à des assemblages particuliers est sujet à l'amorçage de la corrosion caverneuse. Des surfaces moins exposées à un brassage intense et uniforme de la solution sont susceptibles d'être des amorces de la corrosion localisée. Dans le cas des aciers inoxydables, une circulation importante et permanente est une condition très importante pour éviter le développement du processus de corrosion localisée. Une grande propreté métallurgique notamment du point de vue des inclusions non métalliques, est également capitale [1].

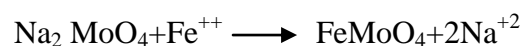
II.6.2. Retarder l'acidification locale

Alcaliniser la solution est peu efficace, le processus d'acidification est capable de neutraliser puis d'acidifier des solutions de NaOH 10^{-1} M par exemple, en quelques heures. Une grande réserve d'alcalinité dans un tampon concentré est plus efficace pour retarder la corrosion localisée qu'une solution d'une base forte. L'effet de retard est déterminé par le rapport entre la réserve d'alcalinité et la quantité de métal corrodé. Ce mode de protection est utilisé avec succès et à peu de frais pour lutter contre la corrosion sous dépôts dans des circuits de chauffage en acier qui sont occasionnellement aérés [1].

II.6.3. Empêcher l'acidification locale

L'acidification locale est inhibée si les ions métalliques précipitent dans les cavités sous une forme autre qu'un oxyde ou un hydroxyde.

Les précipités les moins solubles dans les cavités sont les plus efficaces. Le ferromolybdate de fer exerce ce rôle, et les molybdates doivent en principe être de bons inhibiteurs contre la corrosion localisée. La réaction proposée est [1] :



II.6.4. Repassiver le métal dans la cavité

En principe, une repassivation anodique du fer est possible si la cavité est saturée en FeCl_2 . En réalité, les cavités ne sont pas totalement fermées et une repassivation correcte paraît difficile. On connaît cependant quelques cas de corrosion localisée d'acier inoxydable AISI 316L en milieu chloruré où des additions de nitrate ont permis de stopper la corrosion cavernueuse, dans d'autre cas, des additions de nitrate ont conduit à de cuisants échecs (corrosion sous dépôts de circuits de chauffage central en acier), et une grande prudence et une surveillance stricte sont recommandées pour la mise en œuvre de ce mode de protection [1].

II.6.5. Former une couche protectrice dans les cavités acides

Les éléments qui forment des composés insolubles dans des conditions acides et réductrices sont à priori susceptibles d'apporter une certaine protection. Dans le cas du fer et des aciers, on peut penser au silicium, et peut être au cuivre, à l'antimoine et à l'arsenic, une étude expérimentale [10] a montré que MoO_2 apporte une remarquable protection en milieu acide chloruré concentré, dans des conditions peu ou pas oxydantes. Cet effet du molybdène s'ajoute à celui décrit plus haut. Le tungstène et le silicium ont la propriété très intéressante de former des oxydes en milieu acide. Dans l'ensemble ces oxydes sont des protecteurs et il semble bien que les oxydes inférieurs de tungstène soient particulièrement protecteurs [19], le rôle du tungstène contre la corrosion localisée des aciers inoxydables a été souligné principalement lorsqu'il intervient comme élément d'alliage [20], et peut être moins lorsqu'il est présent comme tungstate dissous WO_4^- [21].

Le cuivre ne se corrode pas dans les conditions de la corrosion localisée du fer et son rôle comme élément d'alliage peut être intéressant, comme dans le cas de certains aciers inoxydables [1].

II.6.6. Diminuer l'affinité de la corrosion localisée

L'affinité de corrosion dans les cavités peut être diminuée, et éventuellement annulée, par une polarisation cathodique légère et donc pour un coût énergétique faible. Le but de cette protection n'est pas de réaliser un état d'immunité de l'ensemble de la structure, comme le fait la protection cathodique classique, mais bien de stopper la corrosion dans les cavités, dans les conditions d'acidité et de concentration qui y règnent.

On réalise cela en abaissant le potentiel de l'ensemble de la structure en dessous d'un potentiel que l'on appelle potentiel de protection contre la propagation de la corrosion localisée. Ce potentiel mesuré à l'extérieur des cavités est tel que les cavités sont polarisées cathodiquement, ce qui diminue leur acidité et leur activité [1]. Le potentiel de protection contre la corrosion localisée défini comme étant le potentiel en dessous duquel la corrosion localisée existante ne progresse plus, est bien réel, même si sa valeur précise dépend de l'état d'avancement de la corrosion localisée, c'est-à-dire du pH, et de la composition de la solution dans la cavité. Ce potentiel de protection est indépendant du pH et de la concentration en chlorure de la solution extérieure [20.21].

Chapitre III

Procédure expérimentale

III.1. Introduction

La complexité des phénomènes de corrosion nécessite l'utilisation d'un très grand nombre de méthodes expérimentales pour estimer le taux de corrosion et la nature des mécanismes qui interviennent au cours de la destruction d'un métal. Pour cette raison, on utilise différentes méthodes telles que les méthodes gravimétriques qui reposent sur la détermination de la perte de masse au cours du temps, et qui reflètent mieux le phénomène de corrosion tel qu'il est à l'état réel. Les méthodes électrochimiques, présentant une sensibilité et une précision remarquables, sont aussi d'une utilisation courante voire indispensable pour l'étude des phénomènes liés à la corrosion.

III.2. Matériaux utilisés

Les matériaux choisis pour cette étude sont l'acier austénitique 304L, obtenu sous forme de disquettes cylindriques de 14mm de diamètre et 8mm d'épaisseur, et l'acier ordinaire XC18S de désignation commerciale BS2, découpé sous forme de plaquettes carrées de 30mm de largeur et 2mm d'épaisseur. La forme des échantillons utilisés dans notre étude est montrée dans la figure III.1.

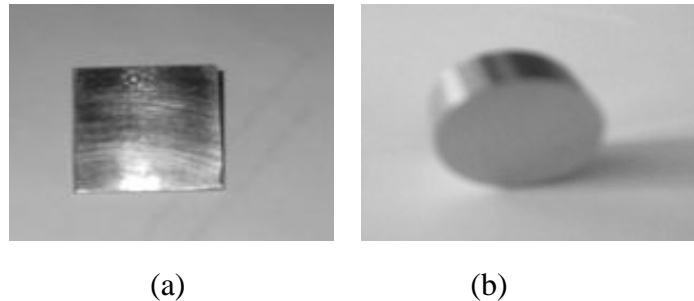


Figure III.1: Forme des échantillons

(a) acier ordinaire et (b) acier inoxydable.

La composition massique pour les deux aciers est donnée dans les tableaux III.1 et III.2

Tableau III. 1: Composition en % massique de l'acier inoxydable 304L.

C	Mn	S	Ni	Cr	Mo	N	Cu	Fe
0.018	1.72	0.0005	10.14	18.68	0.35	0.072	0.15	balance

Tableau III.2 : Composition en % massique de l'acier ordinaire XC18S.

C%	Mn%	S%	Si%	P%	Fe
0.18	0.52	0.035	0.027	0.035	reste

III.3. Milieux choisis

Les solutions et leurs concentrations, utilisées dans nos essais, sont données dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Présentation des concentrations des solutions choisies.

Solution	Concentrations choisies				
NaCl (g/l)	10	20	35	40	50
H ₂ SO ₄ (mol/l)	0.1	0.25	0.5	0.75	/

La solution de 35g/l de NaCl par exemple est préparée par la dissolution de 35g de NaCl en poudre cristallisée dans un litre d'eau distillée, puis agitée à l'aide d'un barreau aimanté afin d'avoir une solution homogène. La pesée de la poudre de NaCl a été effectuée sur une balance électronique avec une précision de 1/10000g, figure III.2.

**Figure III.2 :** Balance électronique de type Sartorius.

La solution de 0.25mol/l de H₂SO₄, par exemple, est préparée par l'ajout de 13.88 mol de H₂SO₄ dans 986.12 ml d'eau distillée, puis agitée dans une fiole afin d'avoir une solution homogène.

III.4. Préparation de surface

Les échantillons sont préparés en utilisant des méthodes classiques de polissage. Ils sont dans un premier temps polis mécaniquement avec du papier émeri (grains de carbure de silicium SiC) de granulométrie 180, 400, 600, 1000, 1200 et 2000, rincés à l'eau distillée à chaque changement de papier, afin d'enlever les rayures et défauts dus à l'usinage des pièces. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés et ensuite stockés dans un dessiccateur.

III.5. Techniques de caractérisation

III.5.1. Technique de la masse perdue

Les études de corrosion ont pour but, de façon générale, de déterminer quantitativement la dégradation d'un matériau au cours du temps. La méthode la plus simple, et la moins coûteuse est celle de la perte de masse, figure III.3.

Le principe de cette technique est l'immersion de l'échantillon à étudier, après sa pesée, pendant une durée bien définie dans le milieu corrosif considéré, figure III.3. Ensuite, l'échantillon est retiré de la solution de test et un examen visuel de sa surface a été effectué. Les produits de corrosion ont été enlevés à l'aide d'une brosse en nylon, puis l'échantillon a été rincé à l'eau distillée, séché à l'aide d'un séchoir électrique et ensuite repesé.



Figure III.3: Technique de la masse perdue.

L'utilité de mesurer la masse perdue consiste en l'évaluation du taux de corrosion qui se définit comme une perte de poids par unité de surface et de temps et est exprimé en ($\text{g}/\text{cm}^2.\text{an}$). Le taux de corrosion est calculé à partir de la formule suivante:

$$\tau = 365 \frac{\Delta m}{st} \quad \text{avec } \Delta m = m_i - m_f \dots\dots\dots(1)$$

où

m_i : masse de l'échantillon avant l'essai en (g).

m_f : masse de l'échantillon après l'essai en (g).

S : surface de l'échantillon en (cm²).

t : temps d'immersion en (jour).

III.5.2. Observation microscopique

La microscopie optique a été utilisée pour l'observation de la surface de l'échantillon testé, dans un milieu agressif. Le type de microscope utilisé est le microscope optique NIKON Epiphot, figure III.4.



Figure III.4: Microscope optique (NiKon Epiphot)

III.5.3. polarisation potentiostatique

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et mesurer les potentiels et les courants électriques sur une interface électrochimique. On utilise une cellule électrochimique à trois électrodes: électrode de travail, électrode de référence et une électrode auxiliaire. La figure III.5 montre la cellule électrochimique utilisée pour les échantillons en acier ordinaire et en acier inoxydable

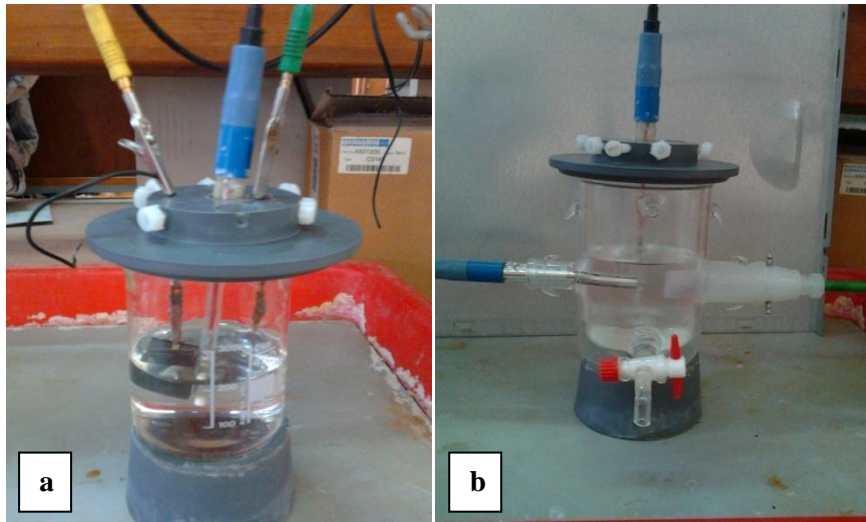


Figure III.5: Cellule électrochimique à trois électrodes
a) Echantillon en acier ordinaire b) Echantillon en acier inoxydable.

Pour la détermination de la courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat de type PGP201, différents potentiels entre l'électrode de travail (ET) (à étudier) et l'électrode de référence (ER) (électrode au calomel saturé, ECS).

Ensuite, on mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode ou électrode auxiliaire (EA) (électrode de platine), figure III.6. Un potentiostat est une source de courant qui, au moyen d'un amplificateur, maintient le potentiel entre l'électrode de travail et l'électrode de référence constant et égal à la valeur désirée par l'opérateur.

Le potentiostat est relié à un ordinateur muni d'un logiciel (Voltmaster), qui permet de tracer les courbes $i = f(E)$, (courant en fonction du potentiel).

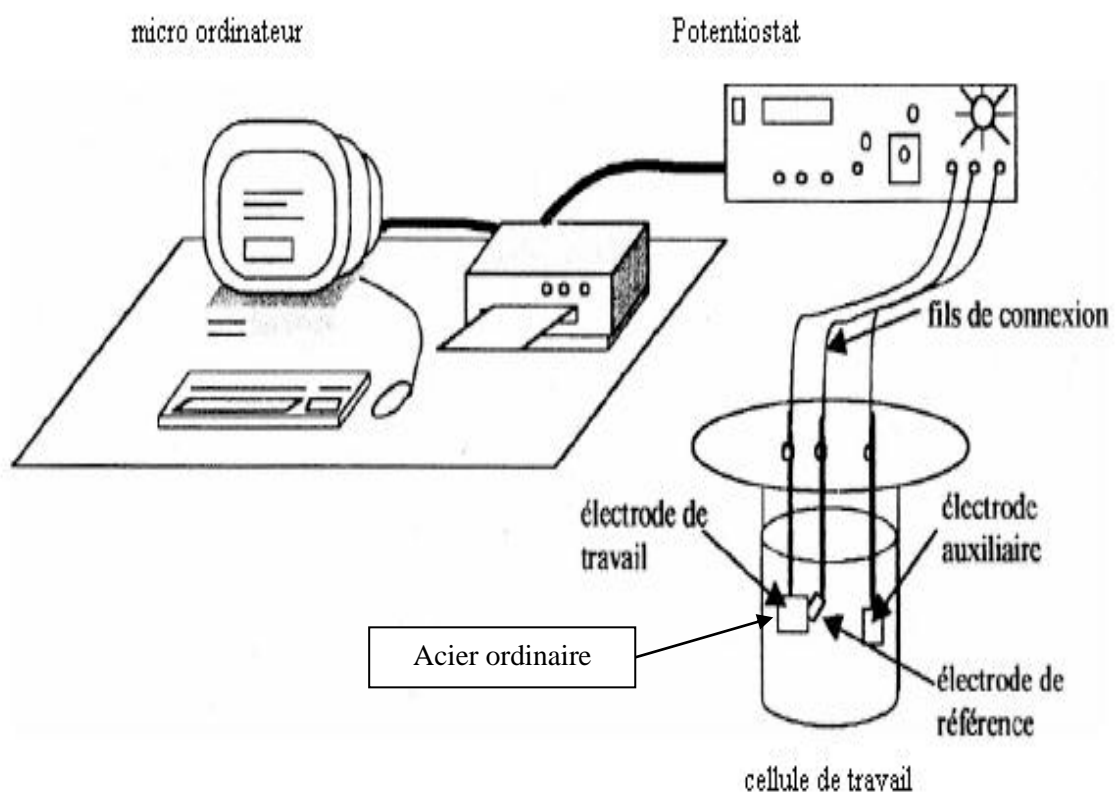


Figure. III.6: Schéma du dispositif expérimental de la technique potentiostatique.

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Introduction

La détection de la corrosion par piqûre des aciers (304L et XC18S), immergés dans différentes concentrations de NaCl et de H₂SO₄, est déterminée par les trois techniques illustrées dans le chapitre précédent qui sont la technique de la masse perdue, l'analyse de surface et la technique électrochimique. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de tableaux et de graphes.

IV.2. Méthode de la masse perdue

IV.2.1. Résultats

IV.2.1.1. Influence du temps d'immersion

a) Milieu NaCl

-Acier inoxydable 304L

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.1 et la figure IV.1.

Tableau IV.1: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction du temps pour une concentration de 35g/l en NaCl.

échantillon	temps (j)	Masse avant test (g)	Masse après test (g)	$\Delta m(g)$	Surface exposée (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .an)
1	15	9.6790	9.6782	0.0008	3.3008	0.0059
2	30	8.7401	8.7390	0.0011	3.3008	0.0040
3	45	9.1869	9.1854	0.0015	3.3008	0.0036
4	60	10.6444	10.6422	0.0022	3.3694	0.0039
5	90	10.1298	10.1266	0.0032	3.3466	0.0039

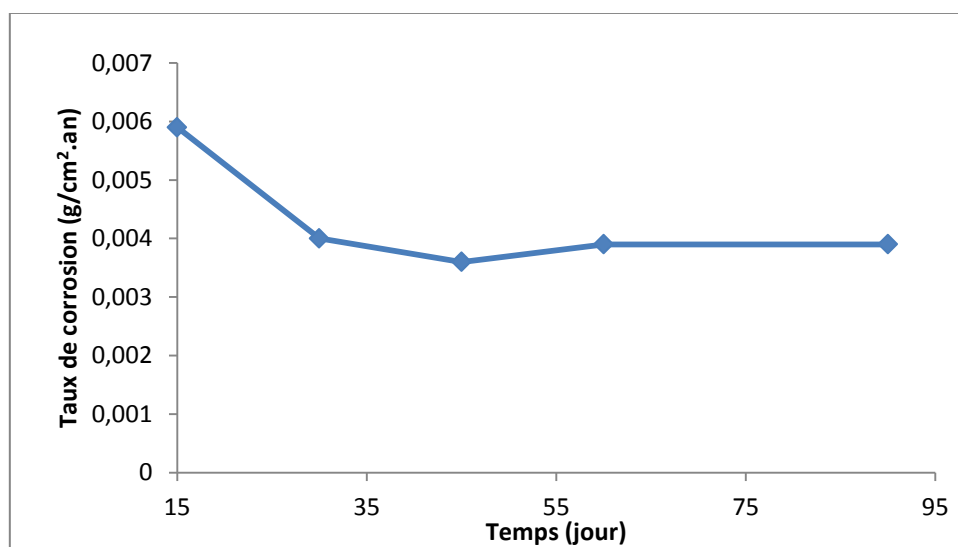


Figure IV.1: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction du temps dans une solution de 35g/l de NaCl.

Pour une concentration de 35g/l en NaCl, on remarque dans la figure IV.1 que le taux de corrosion de l'acier inoxydable diminue jusqu'à la durée de 45 jours, et ensuite subit une légère augmentation progressive et ce jusqu'à 90 jours d'immersion. Au delà de 45 jours d'immersion, l'augmentation du taux de corrosion est due probablement à la rupture du film passif qui a été formé sur la surface des échantillons et dans laquelle la couche extérieure du film peut être considérée comme un oxyde de fer, alors que la partie intérieure est un oxyde de fer-chrome [22,23].

-Acier ordinaire XC18S

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.2 et la figure IV.2.

Tableau. IV.2: Taux de corrosion de l'acier XC18S en fonction du temps pour une concentration de 35g/l en NaCl.

échantillon	temps (j)	Masse avant test (g)	Masse après test (g)	$\Delta m(g)$	Surface exposée (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .an)
1	15	14.5690	14.3904	0.1786	9.3	0.4673
2	30	14.4499	14.3654	0.1345	9.47	0.1728
3	45	14.6348	14.4960	0.1388	9.3	0.1210
4	60	14.4029	14.2559	0.147	9.486	0.0942
5	90	14.5437	14.3684	0.1753	9.5015	0.0748

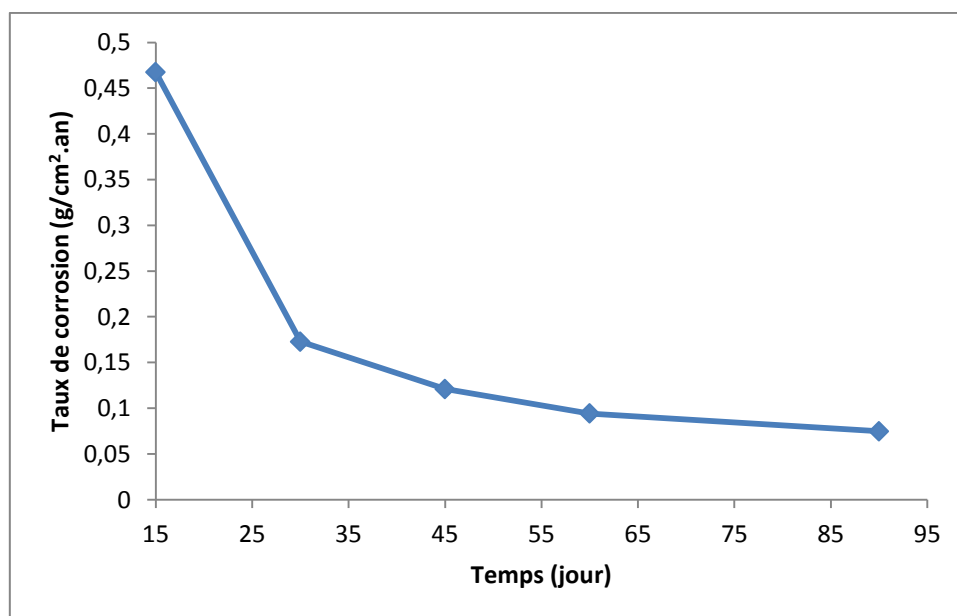


Figure IV.2: Taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S en fonction du temps dans une solution de 35g/l de NaCl.

Dans la figure IV.2, on remarque une chute brusque du taux de corrosion de l'acier et ce jusqu'à 30 jours d'immersion. Au delà de 30 jours, le taux de corrosion subit une diminution progressive et ce jusqu'à 90 jours d'immersion. Il semble que la diminution du taux de corrosion est due à la formation sur la surface du matériau d'une couche d'hydroxyde de fer qui paraît assez protectrice.

b) Milieu H₂SO₄

-Acier inoxydable 304L

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.3 et la figure IV.3.

Tableau IV.3: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction du temps pour une concentration de 0.25mol/l en H₂SO₄.

échantillon	temps (j)	Masse avant test (g)	Masse après test (g)	$\Delta m(g)$	Surface exposée (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .an)
1	1/4	9.7232	9.7209	0.0023	3.3236	1.0104
2	1	10.2296	10.2203	0.0093	3.3694	1.0074
3	2	9.1812	9.1687	0.0125	3.3236	0.6863
4	3	10.6378	10.6248	0.013	3.3694	0.4694
5	5	10.4072	10.3929	0.0143	3.3236	0.3140

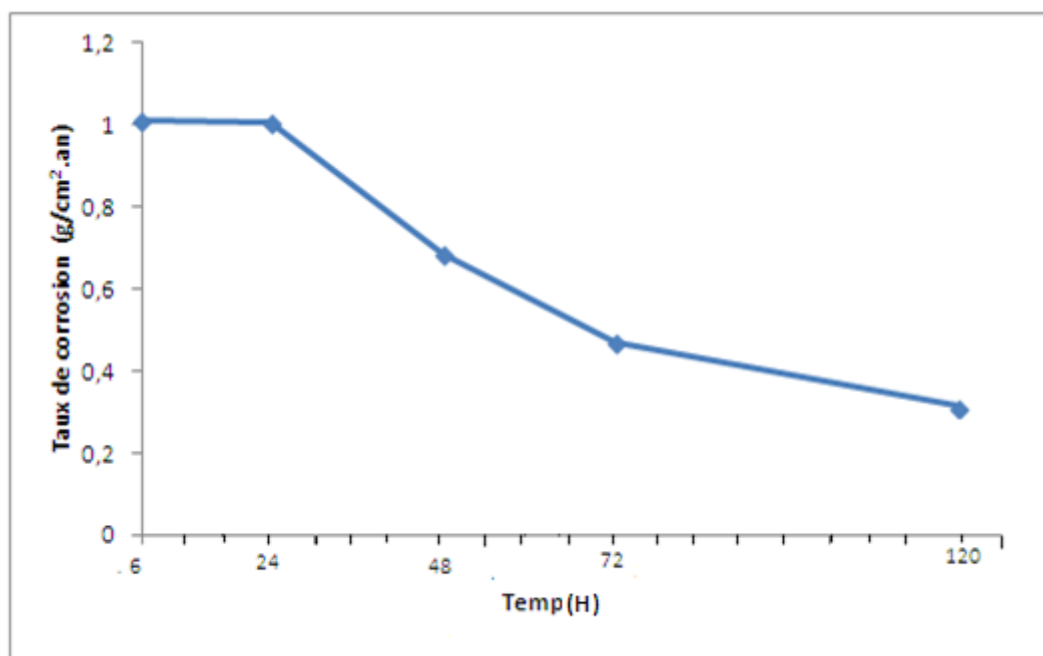


Figure IV.3: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction du temps dans une solution de 0.25mol/l en H₂SO₄.

On constate sur cette figure que le taux de corrosion de l'acier inoxydable reste le même durant une journée, ensuite il diminue de façon remarquable pendant les cinq jours de test. Il semble qu'un film protecteur s'est formé sur la surface des échantillons et les protège contre l'agressivité de l'acide sulfurique.

-Acier ordinaire XC18S

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.4 et la figure IV.4

Tableau IV.4: Taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S en fonction du temps pour une concentration de 0.25mol/l en H₂SO₄.

échantillon	temps (j)	Masse avant test (g)	Masse après test (g)	$\Delta m(g)$	Surface exposée (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .an)
1	1/4	14.9778	14.8987	0.0791	9.3	12.4178
2	1	15.1297	13.8641	1.2656	9.9067	23.3147
3	2	15.1193	13.1934	1.9259	9.9225	23.6148
4	3	14.6763	14.0087	0.6676	9.9225	24.5577
5	5	14.8865	11.0297	3.8568	9.4185	29.8929

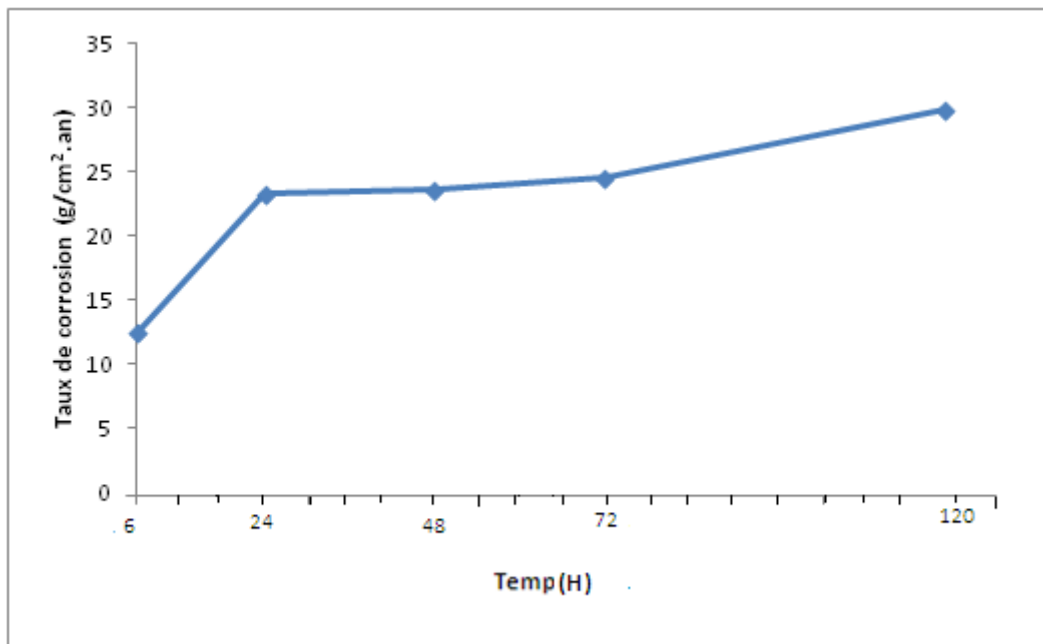


Figure IV.4: Taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S en fonction du temps dans une solution de 0.25mol/l en H₂SO₄.

D'après la figure IV.4 on observe que le taux de corrosion de l'acier XC18S augmente progressivement avec le temps pour une concentration de 0.25mol/l en H₂SO₄ et aucun film s'est constitué sur la surface du matériau.

IV.2.1.2. Influence de la concentration en NaCl et H₂SO₄

a) Milieu NaCl

-Acier inoxydable 304L

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.5 et la figure IV.5

Tableau IV.5: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction de différentes concentrations en NaCl pour une durée de 10 jours.

échantillon	Concent (g/l)	Masse avant test (g)	Masse après test (g)	$\Delta m(g)$	Surface exposée (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .an)
1	10	10.3967	10.3960	0.0007	3.3008	0.0077
2	20	9.7186	9.7178	0.0008	3.3008	0.0088
3	30	9.8571	9.8561	0.0010	3.3008	0.0110
4	40	10.1735	10.1721	0.0014	3.3008	0.0154
5	50	10.4990	10.4977	0.0013	3.3008	0.0143

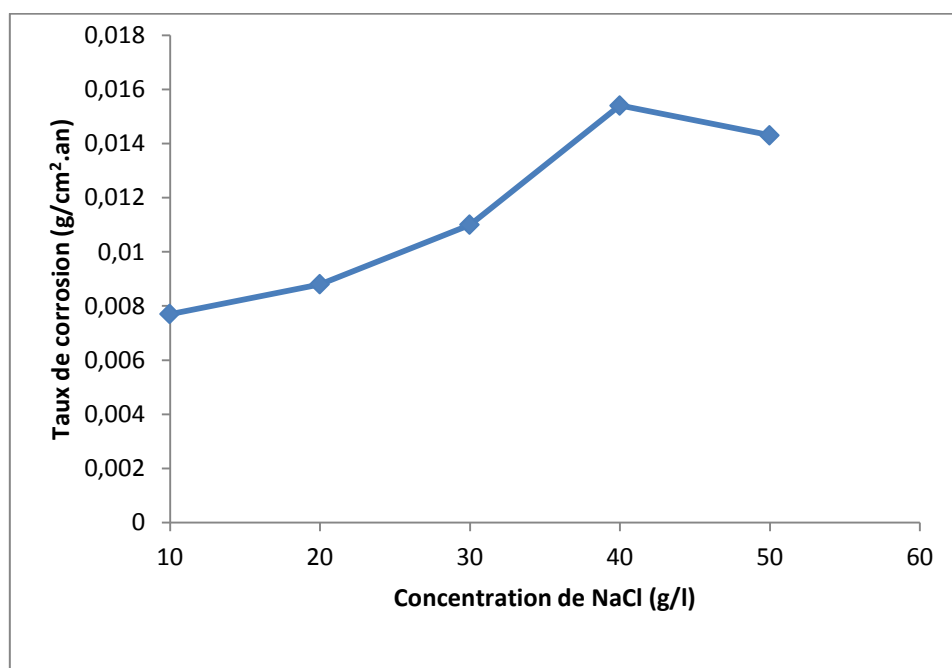


Figure IV.5: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction de la concentration en NaCl pour une durée de 10 jours.

On constate sur cette figure que le taux de corrosion de l'acier inoxydable augmente avec l'augmentation de la concentration en NaCl. Au-delà de 40g/l en NaCl on remarque une réduction de taux de corrosion. Ceci est dû à la formation d'un film protecteur sur la surface de l'acier.

-Acier ordinaire XC18S

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.6 et la figure IV.6

Tableau IV.6: Taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S en fonction de différentes concentrations en NaCl pour une durée de 10 jours.

échantillon	Concent (g/l)	Masse avant test (g)	Masse après test (g)	$\Delta m(g)$	Surface exposée (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .an)
1	10	10.3967	10.3960	0.0742	9.5325	0.2841
2	20	14.4982	14.4309	0.0673	9.486	0.2589
3	30	9.8571	9.8561	0.0678	9.424	0.2626
4	40	14.4343	14.3672	0.0671	9.486	0.2581
5	50	14.4990	10.4977	0.0806	9.4705	0.3106

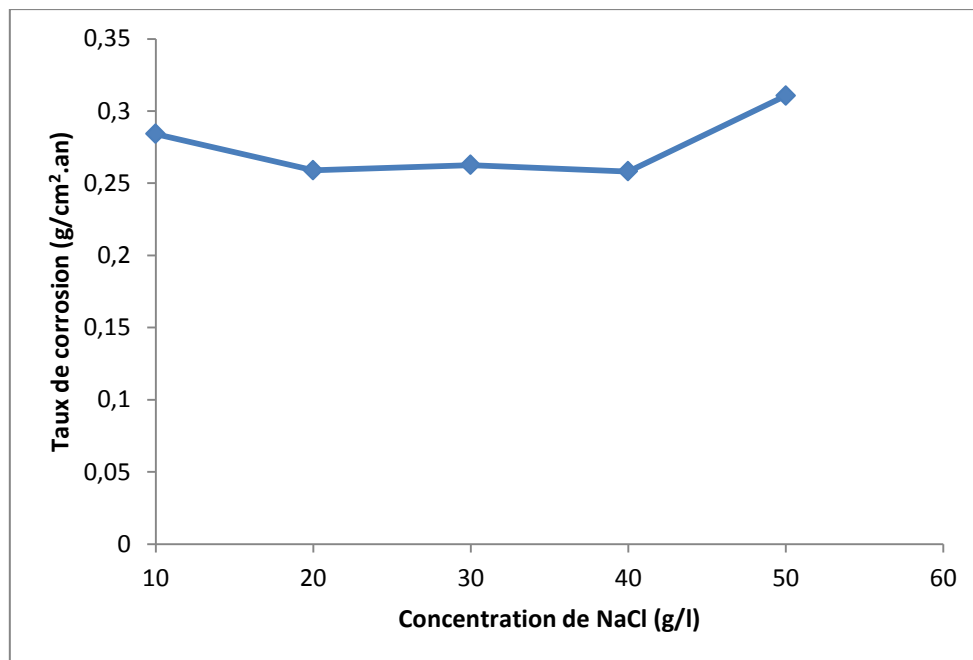


Figure IV.6: Taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S en fonction de la concentration en NaCl pour une durée de 10 jours.

Après 10 jours d'immersion, l'acier XC18S subit une légère diminution avec l'augmentation de la concentration en NaCl. Au delà de 40g/l, le taux de corrosion subit une augmentation. Il semble qu'une couche d'hydroxyde de fer plus au moins protectrice a été formée au début, sur la surface de l'acier XS18S, et que celle-ci s'est rompue avec l'augmentation de la concentration en NaCl.

b) Milieu H₂SO₄

-Acier inoxydable 304L

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.7 et la figure IV.7

Tableau IV.7: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction de différentes concentrations en H₂SO₄ pour une durée de 3 jours.

échantillon	Concent (mol/l)	Masse avant test (g)	Masse après test (g)	Δm(g)	Surface exposée (cm ²)	Taux de corrosion (g/cm ² .an)
1	0.1	9.9625	9.9395	0.023	3.3694	0.8305
2	0.25	9.1812	9.1687	0.0125	3.3694	0.4513
3	0.5	10.6075	10.0478	0.0197	3.3236	0.7211
4	0.75	9.9580	9.9359	0.0221	3.3466	0.8034

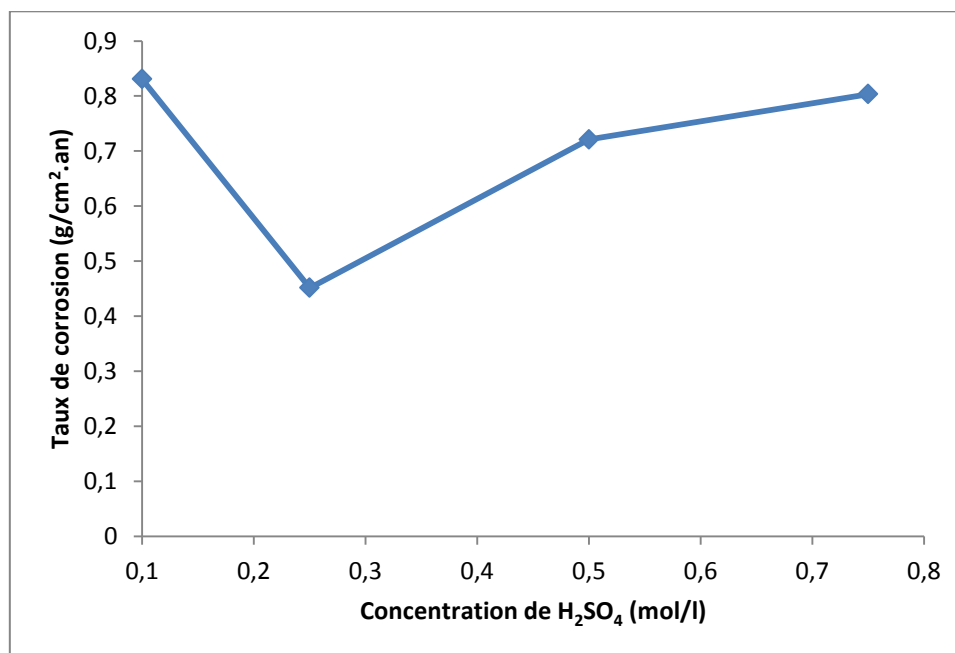


Figure IV.7: Taux de corrosion de l'acier inoxydable 304L en fonction de la concentration en H₂SO₄ pour une durée de 3 jours.

D'après la figure IV.7 on remarque une diminution brusque du taux de corrosion de l'acier jusqu'à une concentration de 0.25mol/l en H₂SO₄. Au delà de cette valeur, le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de concentration en H₂SO₄. Il semble qu'un film protecteur s'est formé sur la surface de l'acier, puis il s'est rompu dû à la présence d'éléments agressifs dans le milieu tels que les ions SO₄²⁻.

-Acier ordinaire XC18S

Les taux de corrosion obtenus sont donnés dans le tableau IV.8 et la figure IV.8

Tableau IV.8: Taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S en fonction de différentes concentrations en H_2SO_4 pour une durée de 3 jours.

échantillon	Concent (mol/l)	Masse avant(g)	Masse après(g)	Δm	Surface exposée (cm^2)	Taux de corrosion ($g/cm^2.an$)
1	0.1	14.5200	13.149	1.371	9.9067	16.8375
2	0.25	15.1193	13.1934	1.9259	9.9225	23.6148
3	0.5	14.9314	11.3504	3.581	9.703	44.9024
4	0.75	14.5504	10.1530	4.3974	9.641	55.4939

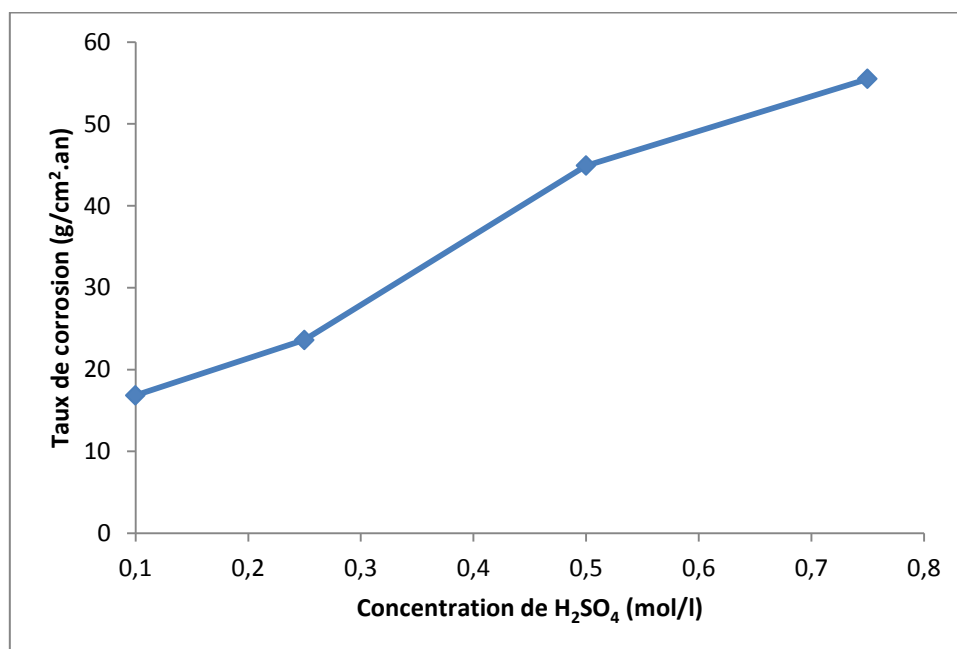


Figure IV.8: Taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S en fonction de la concentration en H_2SO_4 pour une durée de 3 jours.

D'après la figure IV.8 on observe que le taux de corrosion de l'acier ordinaire XC18S augmente avec l'augmentation de la concentration en H_2SO_4 . L'accélération de la dissolution des échantillons est due à l'absence du film passif sur la surface de l'acier.

IV.3. Polarisation potentiostatique

IV.3.1. Résultats

IV.3.1.1. Influence de la concentration en NaCl et H₂SO₄

a) Milieu NaCl

-Acier inoxydable 304L

Les taux de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier 304L immergé dans différentes concentrations en NaCl, sont donnés dans le tableau IV.9

Tableau IV.9: Taux de corrosion de l'acier 304L à différentes concentrations en NaCl.

matériau	[NaCl] (g/l)	Taux de corrosion (mm/an)	I (mA/cm ²)	Ecorr (mv)
Acier 304L	10	0.016	1.3523	-357.4
	35	0.006	0.5	-197.1
	50	0.007	0.6	-139.2

On voit qu'au delà de la concentration 10g/l en NaCl, le taux de corrosion de l'acier inoxydable a diminué de 62% pour la concentration de 35g/l et de 58% pour la concentration 50g/l. Cette diminution du taux de corrosion peut être attribuée à la formation d'un film d'oxyde protecteur [22,23].

-Courbes de polarisation cyclique

Pour ce faire, on utilise la méthode potentiocinétique qui consiste à tracer des courbes intensité-potentiel par balayage du potentiel dans le sens croissant et décroissant, dont le but est d'évaluer le potentiel de piqure et le potentiel de repassivation. La vitesse de balayage est fixée à 30mV/min. Les concentrations en NaCl sont les mêmes que celles utilisées dans la technique de la masse perdue.

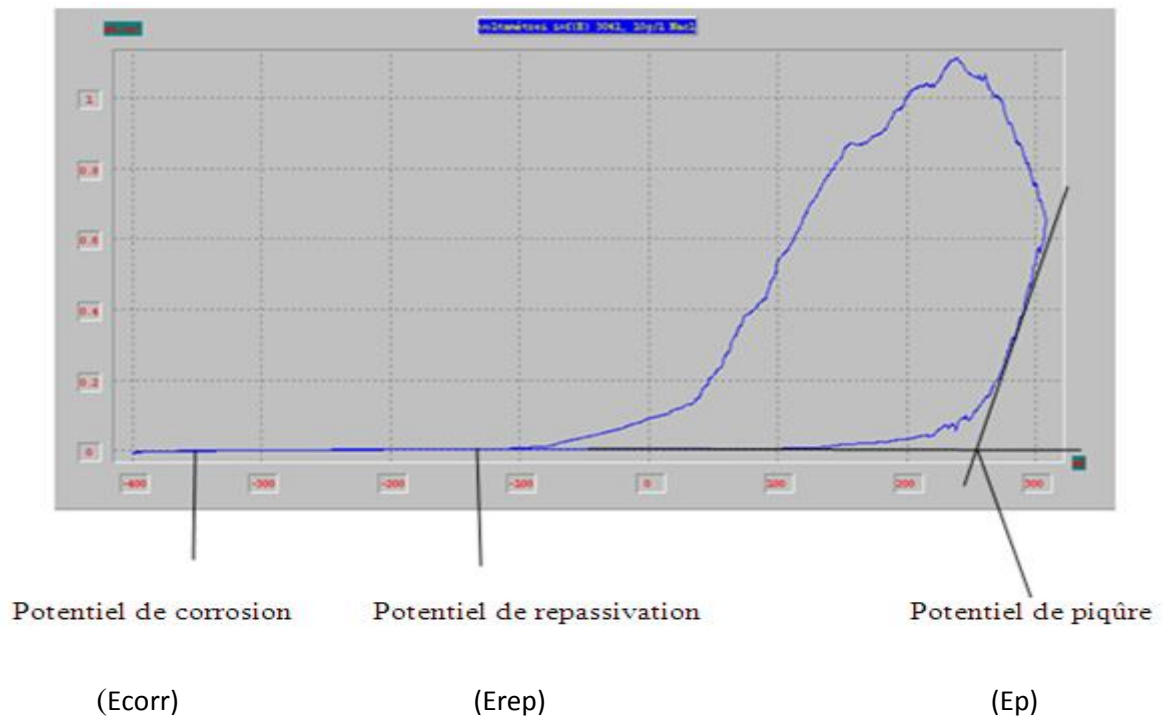


Figure IV.9: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable immergé dans une solution de 10g/l en NaCl.

La courbe de polarisation cyclique obtenue pour l'acier inoxydable immergé dans la solution chlorurée, montre que pour une concentration de 10g/l en NaCl l'échantillon vérifie $E_{c} < E_{rep}$ ce qui montre qu'il ne subit pas d'attaque par piqûre et dans le cas où celle-ci existe elle se repassiverait.

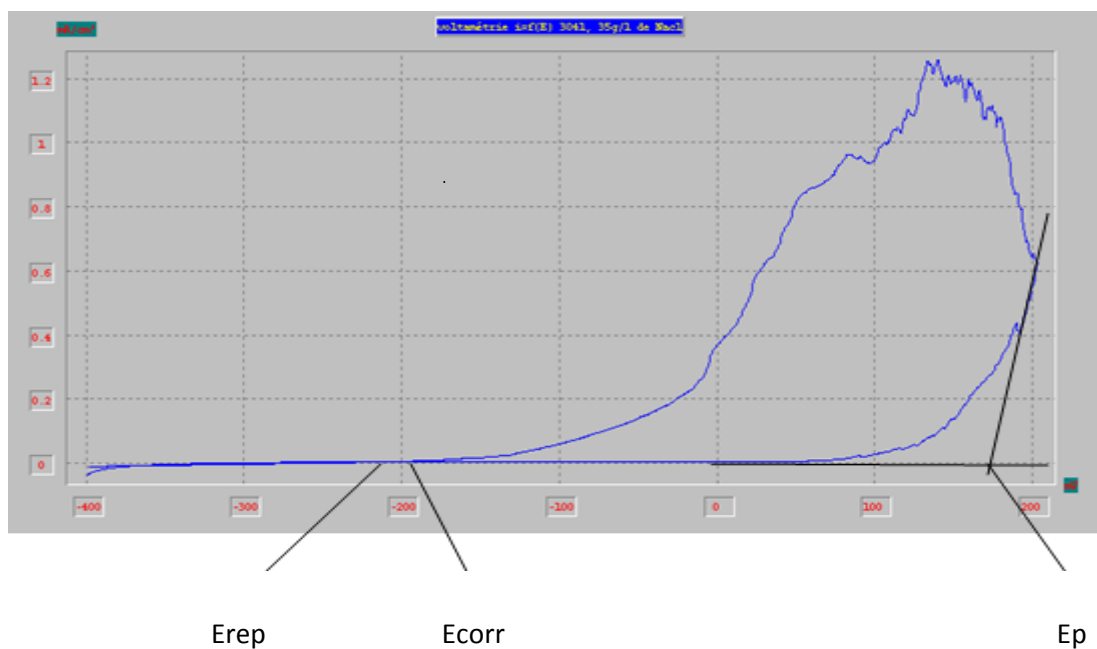


Figure IV.10: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution de 35g/l en NaCl.

Pour 35g/l en NaCl, une corrosion par piqûre a été détectée parce que l'échantillon vérifie $E_c > E_{rep}$. L'existence des ions de chlorure en concentration importante forme avec les produits de corrosion des complexes comme $FeCl_2$, ce qui favorise les phénomènes de la dissolution du métal et de la stabilisation des piqûres [24].

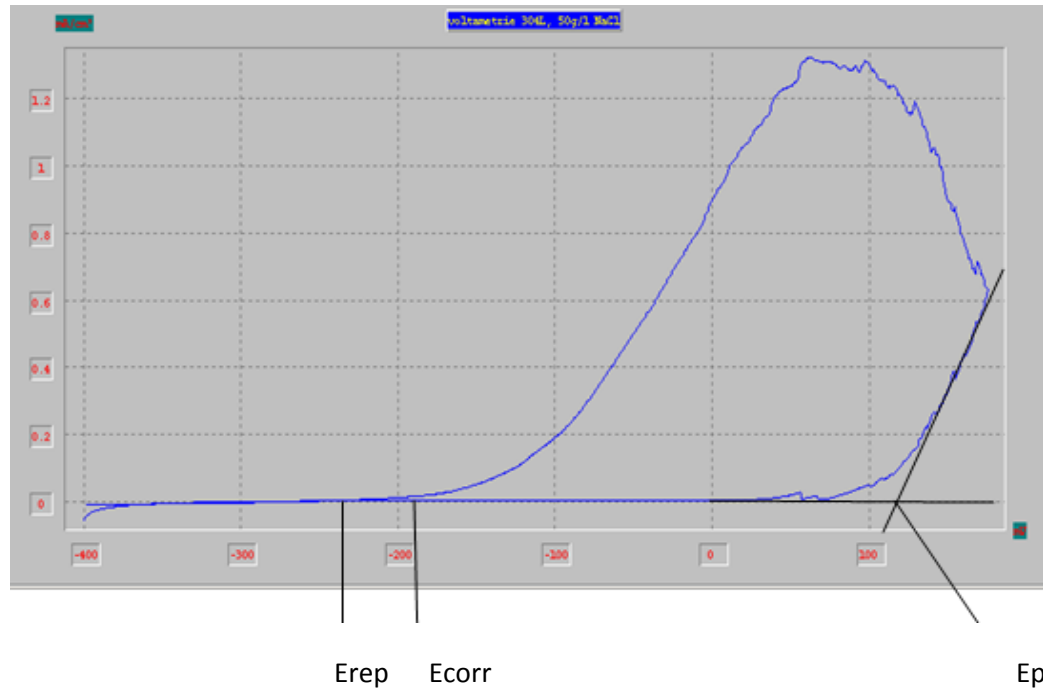


Figure IV.11: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution de 50g/l en NaCl.

Pour 50g/l en NaCl, l'acier inoxydable est attaqué par une corrosion par piqûre parce que l'échantillon vérifie $E_c > E_{rep}$. Il semble que l'existence des produits de corrosion, en saturation, provoque une chute du pH, ce qui conduit ainsi à une rupture active du matériau et on a au fond de la piqûre un phénomène catastrophique qui conduira à la perforation du métal.

-Acier ordinaire XC18S

Les taux de corrosion obtenus à partir des courbes de polarisation de l'acier XC18S immergé dans différentes concentrations en NaCl, sont donnés dans le tableau IV.10

Tableau IV.10: Taux de corrosion de l'acier XC18S à différentes concentrations en NaCl.

matériau	[NaCl] (g/l)	Taux de corrosion (mm/an)	I (mA/cm ²)	Ecorr (mv)
Acier XC18S	10	0.017	1.4449	-545.9
	35	0.021	1.8263	-457.2
	50	0.020	1.6704	-544.4

Pour l'acier ordinaire, on constate que le taux de corrosion de corrosion a subi une légère augmentation en fonction de l'augmentation de la concentration en NaCl. On constate que l'augmentation de la concentration en NaCl ne produit pas une augmentation sensible du taux de corrosion, (les valeurs obtenues sont très rapprochées), ceci laisse supposer que la surface du métal est attaquée de manière progressive et lente pour les concentrations considérées.

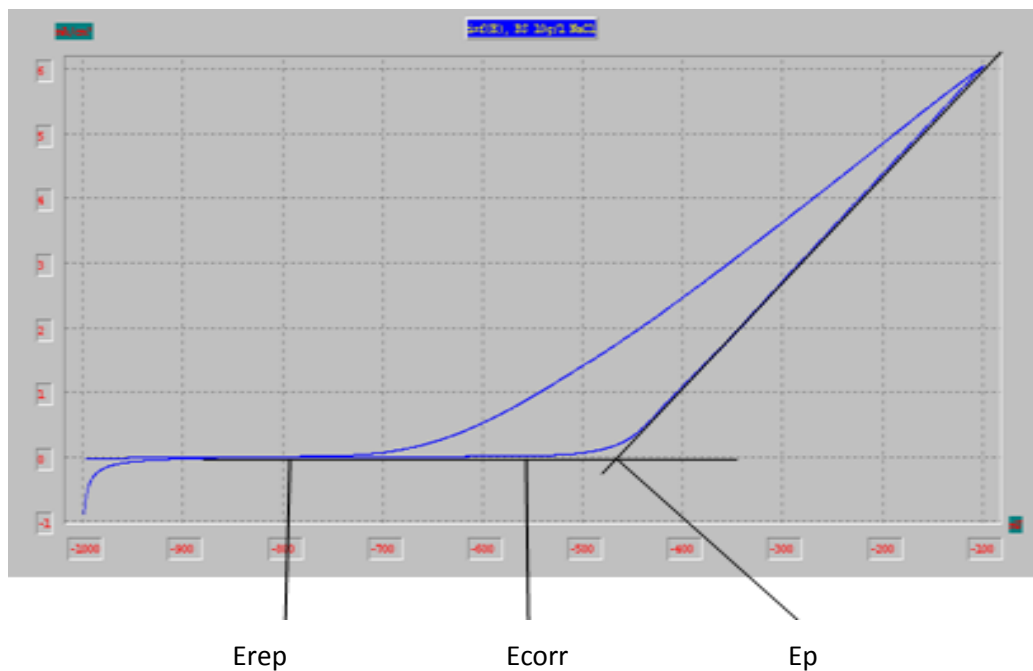


Figure IV.12: Courbe de polarisation cyclique de l'acier ordinaire XC18S immergé dans une solution de 10g/l en NaCl.

La courbe de polarisation cyclique obtenue pour l'acier ordinaire, immergé dans la solution chlorurée, montre que pour une concentration de 10g/l en NaCl, l'échantillon vérifie $E_c > E_{rep}$ ce qui montre qu'il y a une corrosion par piqûre. Il semble que l'acier ne peut plus résister à l'attaque des ions de chlorure en faible concentration.

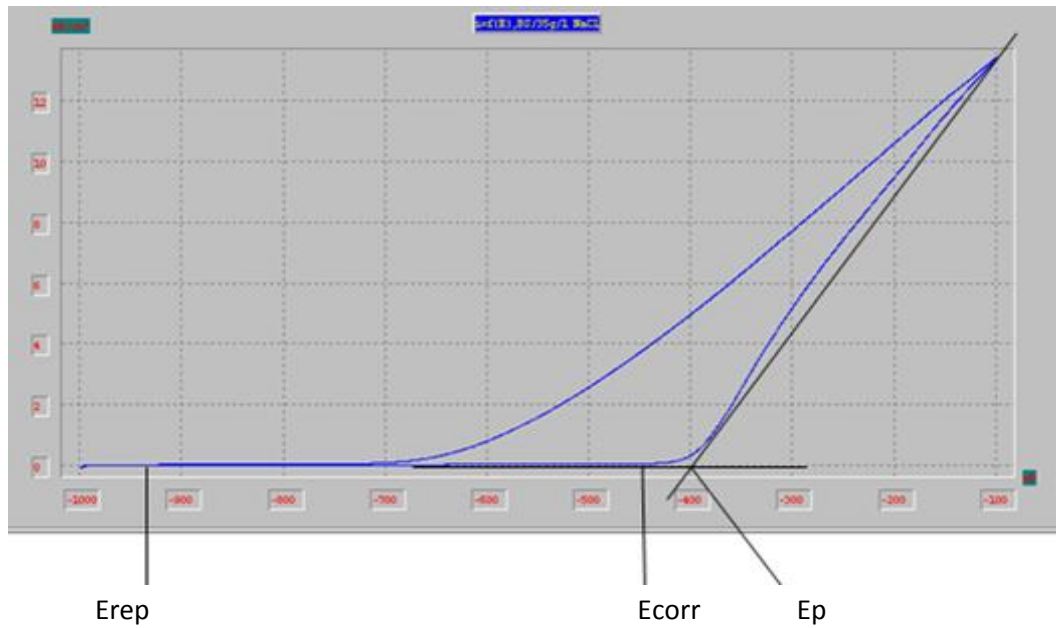


Figure IV.13: Courbe de polarisation cyclique de l'acier ordinaire XC18S immergé dans une solution de 35g/l en NaCl

Pour une concentration de 35g/l en NaCl, on remarque que $E_c > E_{rep}$, ce qui montre qu'il y a une corrosion par piqûre. On remarque aussi que la distance entre E_p et E_{rep} est plus grande que celle qui a été obtenue pour la concentration 10g/l en NaCl (effet de la concentration en Cl^-) ce qui favorise la formation des complexes à partir des produits de corrosion.

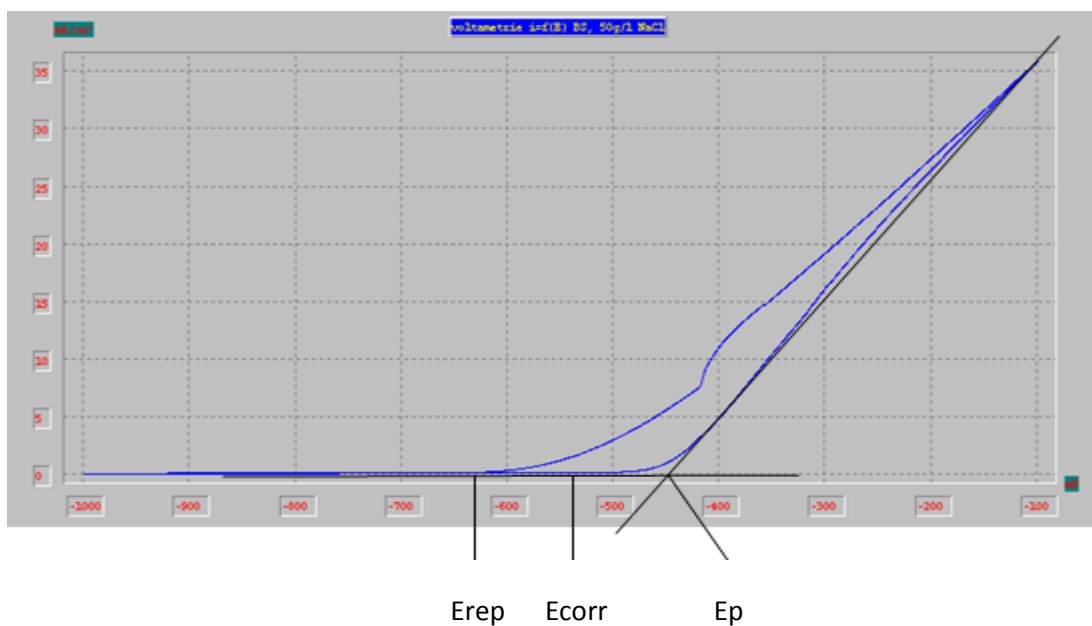


Figure IV.14: Courbe de polarisation cyclique de l'acier ordinaire XC18S immergé dans une solution de 50g/l en NaCl.

L'existence des ions Cl^- en concentration importante (50g/l) favorise une attaque par piqûre sur la surface de l'acier ordinaire ($E_c > E_{rep}$), à partir de la figure IV.14 on remarque que E_p est plus proche de E_{rep} , donc on peut dire que l'acier ordinaire a l'aptitude à se repassiver plus vite lorsque la concentration en Cl^- augmente.

Pour 10g/l et 50g/l en NaCl, la distance entre E_p et E_{rep} de l'acier ordinaire est petite que celle de l'acier inoxydable, par contre ce dernier résiste mieux à la corrosion par piqûre que l'acier ordinaire pour une concentration de 35g/l en NaCl.

L'étude électrochimique de la référence [25], montre que quelque soit la concentration en chlorure, aucun changement de l'état de surface n'a été observée, ni l'altération de la surface par des pollutions, ni dépôt, ni piqûre, ainsi une passivation très importante de la surface d'échantillon est due surtout pour la concentration 30g/l et 50g/l en NaCl.

La nocivité des chlorures s'accroît avec l'augmentation de la température, ce phénomène est dû à une accélération de la chimisorption des ions Cl^- à la surface du métal lorsque la température augmente. Par ailleurs, la densité de courant de passivité des alliages inoxydables n'est pratiquement pas influencée par l'augmentation de la teneur en Cl^- (phénomène qui a été observé par d'autres auteurs en milieu phosphorique), en effet le caractère spécifique des ions chlorures réside surtout en leur aptitude de provoquer une destruction locale de la couche de passivité [26].

b) Milieu H_2SO_4

-Acier inoxydable 304L

Les taux de corrosion obtenus par la technique potentiostatique de l'acier 304L et de l'acier XC18S immergés dans différentes concentrations en H_2SO_4 sont présentés dans le tableau IV.11.

Tableau IV.11: Taux de corrosion de l'acier inoxydable et de l'acier ordinaire à différentes concentrations en H_2SO_4 .

matériau	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (mol/l)	Taux de corrosion (mm/an)	I (mA/cm ²)	E _{corr} (mv)
Acier inoxydable	0.1	10.88	0.9299	-526.5
	0.25	14.41	1.2317	-502.8
	0.75	17.52	1.4980	-496.1

Le taux de corrosion de l'acier inoxydable augmente progressivement avec l'augmentation de concentration en H_2SO_4 . Il paraît qu'une couche protectrice s'est formée sur la surface de l'acier.

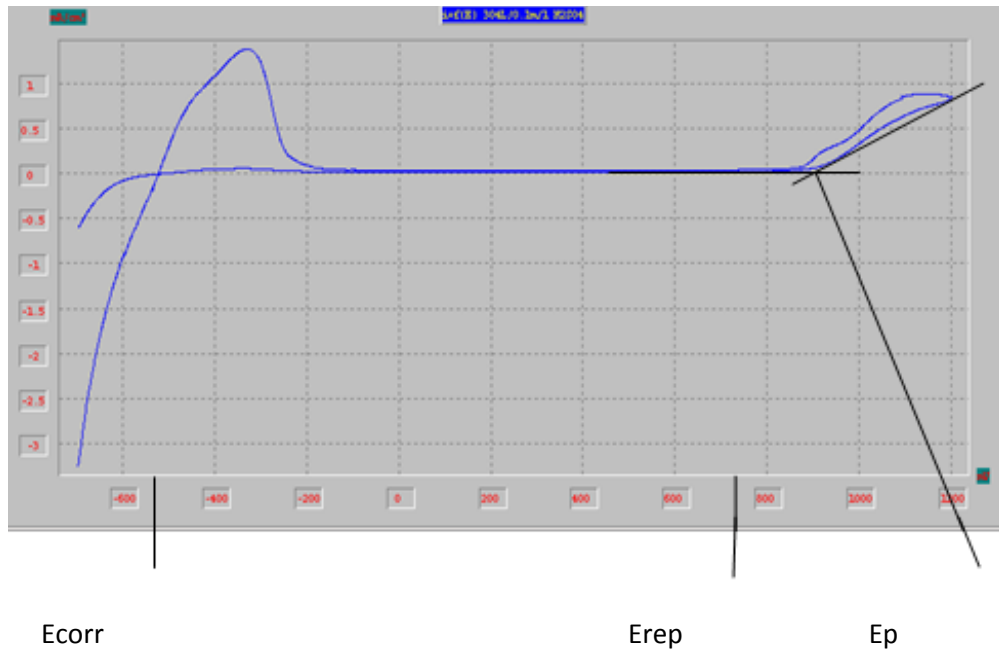


Figure IV.15: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution de 0.1 mol/l en H_2SO_4 .

La figure IV.15 représente le courant de la dissolution de l'acier inoxydable plongé dans une solution de 0.1 mol/l en H_2SO_4 en fonction du potentiel électrochimique. On s'aperçoit que le courant est négatif à bas potentiels puis s'annule pour une valeur du potentiel (E_{corr}) qui est de l'ordre de -526.5 mV puis la courbe forme un pic anodique ($i_{limite} = 1.39$ mA/cm²) qui correspond à la dissolution active du métal, puis à partir d'un potentiel dit critique, appelé potentiel de flade (-337.9 mV), on observe une chute drastique du courant de dissolution. Ce phénomène manifeste l'apparition d'une couche passive.

À partir du potentiel de passivité ($E_p = -227.5$ mV), on observe le domaine de passivité. Ensuite, au-delà d'une certaine valeur appelée potentiel de transpassivité ($E_{tp} = 900$ mV) correspondant au potentiel de piqûre, le courant augmente à nouveau rapidement, le film passif, devenu instable à ce potentiel, provoque des attaques localisées telles que la corrosion par piqûre. La courbe retour tend à repasser l'acier et d'arrêter l'accroissement des piqûres.

D'après la figure on constate que $E_c < E_{rep}$ et donc l'acier ne subit pas d'attaque par piqûre.

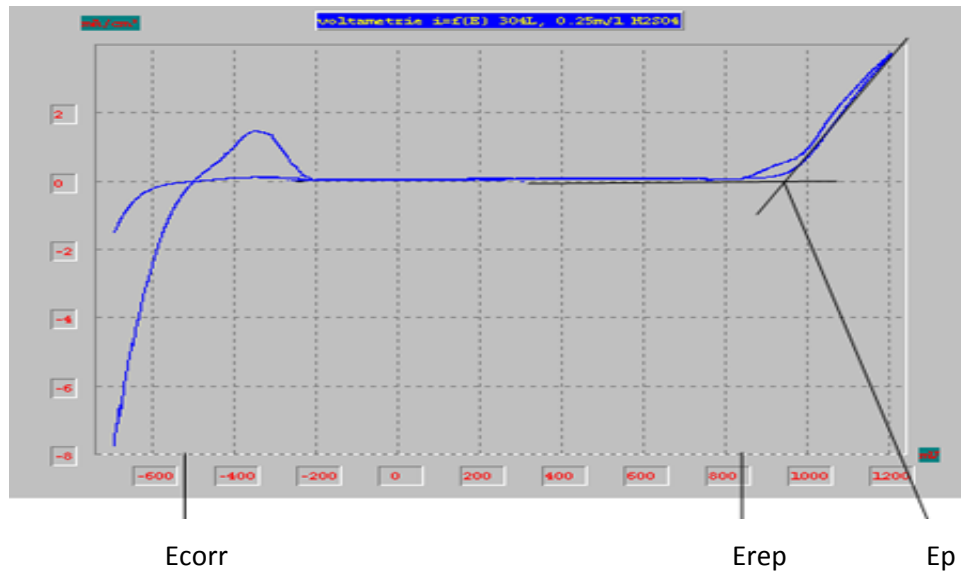


Figure IV.16: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution de 0.25mol/l en H₂SO₄.

D'après la figure IV.16 on constate que le domaine de passivité se manifeste à partir du potentiel de passivité ($E_{pas} = -210.8$ mV), le potentiel de piqûre qui correspond à l'augmentation brutale du courant est de l'ordre de 950 mV. Pour la concentration de 0.25mol/l en H₂SO₄ on a toujours $E_c < E_{rep}$ et par conséquent résiste au phénomène de piqûration.

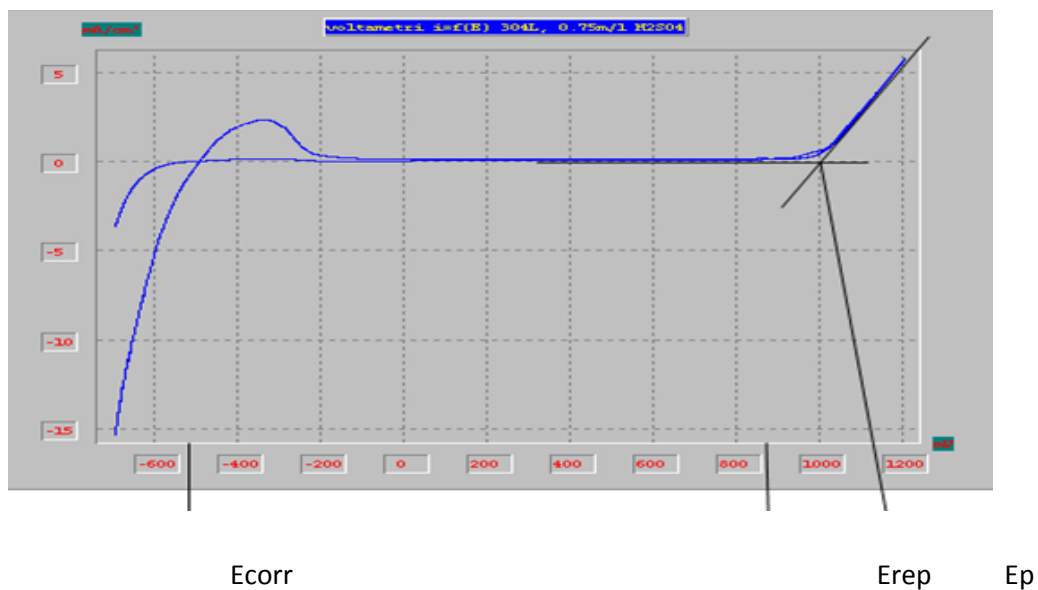


Figure IV.17: Courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution de 0.75mol/l en H₂SO₄.

L'acier inoxydable ne subit pas d'attaque par piqûre pour une concentration de 0.75mol/l de H₂SO₄. On voit d'après les courbes de polarisation cyclique de l'acier inoxydable, immergé dans la solution acide, que les échantillons ont montré une meilleure résistance à la corrosion. Cette résistance à la corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide sulfurique, elle est due grâce à la passivation qui se manifeste à partir du potentiel de passivation ($E_{pas} = -200\text{mV}$) dans le milieu H₂SO₄ (étendue de palier de passivation, dans les courbes de polarisation pour 304L dans le milieu acide comparativement au milieu chloruré), ces résultats sont en accord avec ceux de [27].

L'étude réalisé dans l'acide phosphorique à 40% pollué par les ions Cl⁻ et ou /S⁻² montre que les chlorures accélèrent la dissolution active de l'acier inoxydable et rendent sa passivité difficile, tandis que les sulfures entraînent une augmentation importante de la densité de courant de passivité [22], ce dernier résultat est en accord avec le résultat de qui a utilisé comme milieu sulfurique [28].

Acier ordinaire XC18S

Les taux de corrosion obtenus par la technique potentiostatique de l'acier 304L et de l'acier XC18S immergés dans différentes concentrations en H₂SO₄ sont présentés dans le tableau IV.12.

Tableau IV.12: Taux de corrosion de l'acier inoxydable et de l'acier ordinaire à différentes concentrations en H₂SO₄.

matériau	[H ₂ SO ₄] (mol/l)	Taux de corrosion (mm/an)	I (mA/cm ²)	Ecorr (mv)
Acier ordinaire	0.1	21.48	1.8363	-603.4
	0.25	85.06	7.2709	-576.1
	0.75	336.9	28.8016	-524.4

D'après le tableau IV.12 on remarque que le taux de corrosion augmente avec l'augmentation de la concentration en H₂SO₄. Il semble qu'aucune couche protectrice ne s'est constituée sur la surface de l'acier.

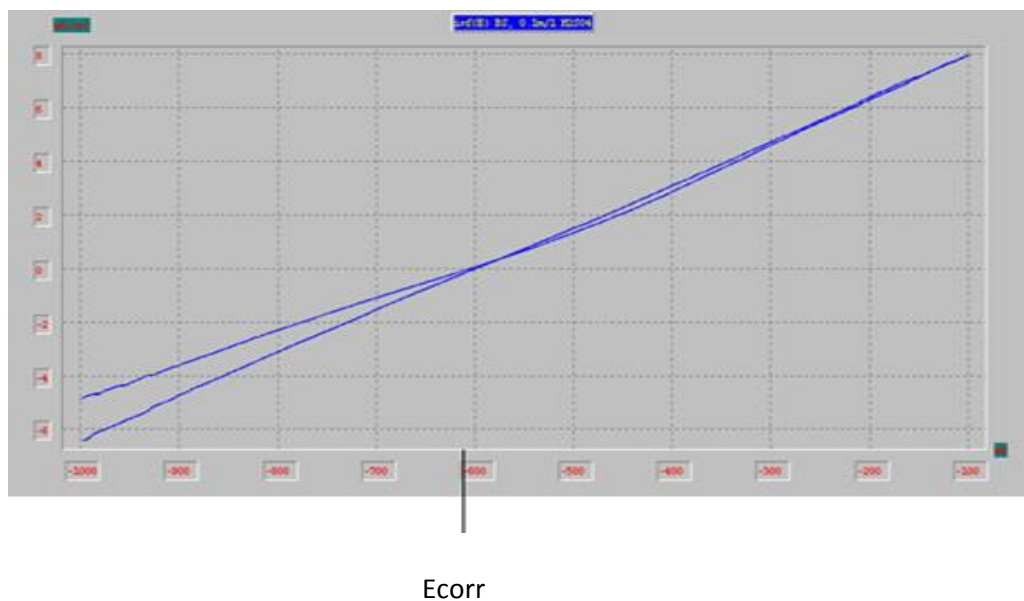


Figure IV.18: Courbe de polarisation cyclique de l'acier ordinaire XC18S immergé dans une solution de 0.1mol/l en H_2SO_4 .

La courbe de polarisation cyclique obtenue pour l'acier ordinaire, immergé dans une faible concentration de l'acide sulfurique (0.1mol/l), présente une courbe d'oxydation et une courbe de réduction coupant l'axe des potentiels à la valeur E_c correspondant au potentiel de corrosion. Alors, l'acier est attaqué par une corrosion généralisée et le phénomène de la corrosion localisée par piqûre est absent.

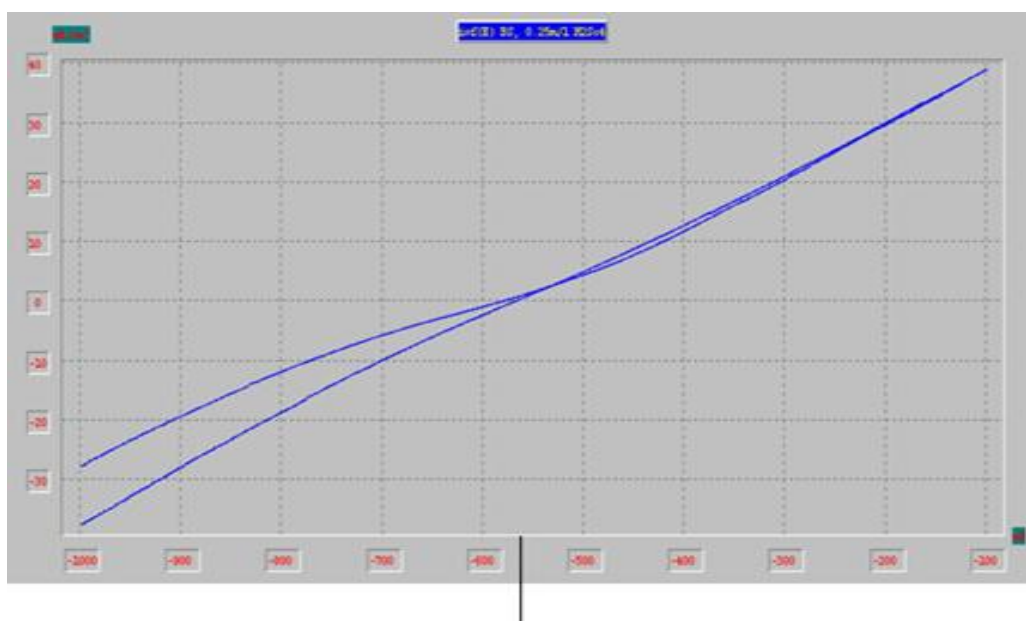


Figure IV.19: Courbe de polarisation cyclique de l'acier ordinaire XC18S immergé dans une solution de 0.25mol/l en H_2SO_4 .

D'après la figure IV.19 et pour une concentration de 0.25mol/l de H_2SO_4 on remarque que l'acier ordinaire est attaqué sur toute sa surface.

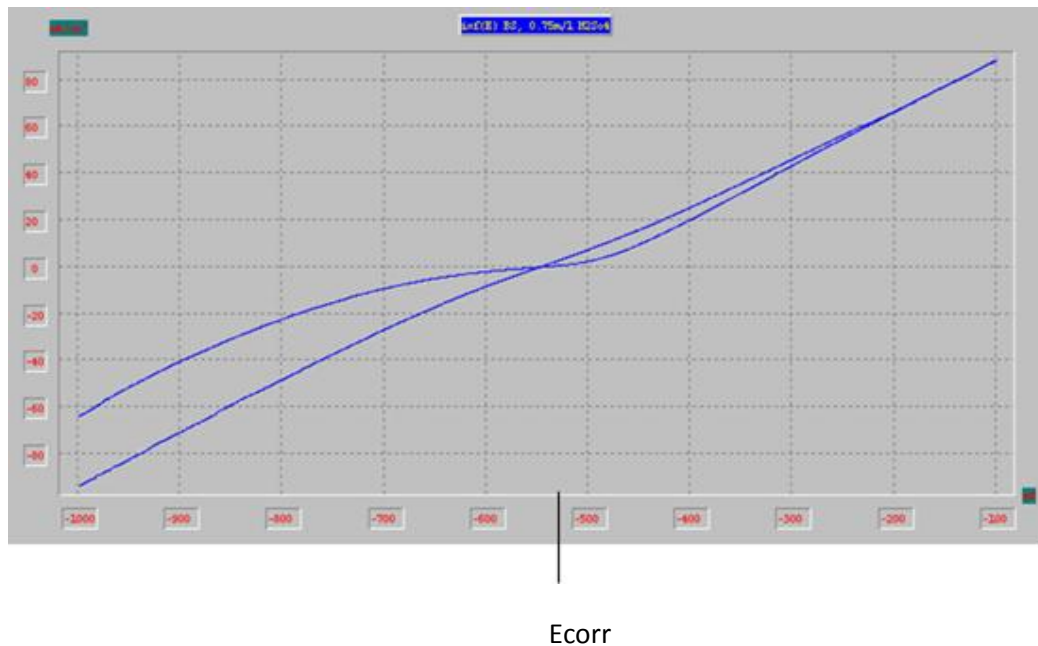


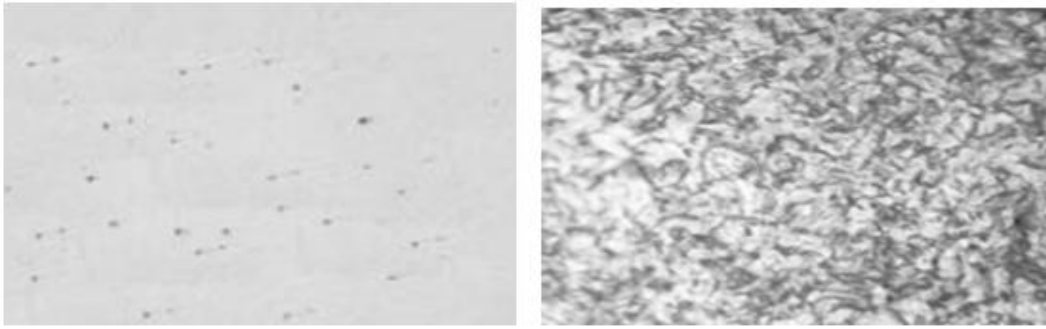
Figure IV.20: Courbe de polarisation cyclique de l'acier ordinaire XC18S immergé dans une solution de 0.75mol/l en H_2SO_4 .

La figure IV.20 montre que le comportement électrochimique de l'acier XC18S, plongé dans une solution de 0.75mol/l en H_2SO_4 , présente une dégradation généralisée sur la surface de l'échantillon. Il paraît que ce dernier est attaqué par une corrosion généralisée pour toutes les concentrations en acide sulfurique et que le phénomène de la corrosion localisée par piqûre est absent.

IV.4. Observations au microscope optique

IV.4.1. Milieu NaCl

Nous avons étudié l'évolution de la surface de l'acier inoxydable 304L et de l'acier ordinaire XC18S, immergés dans les deux milieux corrosifs ($NaCl$ et H_2SO_4) par microscopie optique.

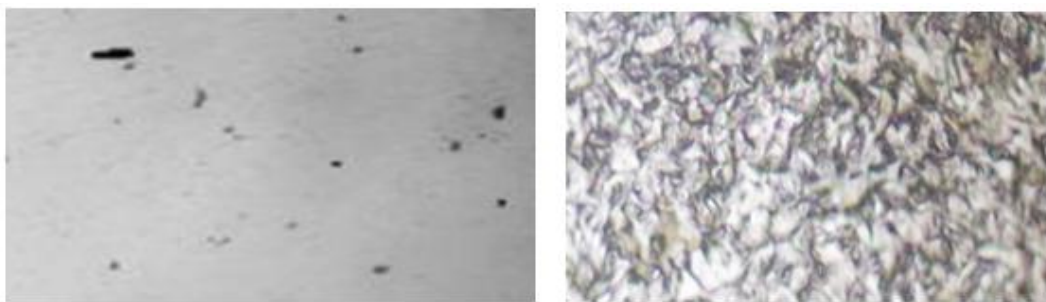


(a)

(b)

Durée d'immersion : 15 jours.

Les observations microscopiques ont montré que les premiers stades dans la croissance des piqûres, sur la surface de l'acier, sont des trous d'une profondeur du même ordre de grandeur que l'épaisseur du film passif.



(c)

(d)

Durée d'immersion : 1 mois

Après 1 mois, les trous commencent par se développer latéralement, la croissance de la taille des piqûres évolue de manière linéaire dans le temps.



(e)

(f)

Durée d'immersion : 2 mois

Figure IV.21: Aspect de l'état de surface de (a, c et e) 304L et (b, d et f) XC18S,

35g/l NaCl

la piqûre se développe en changeant sa forme d'une façon irrégulière dans toutes les directions ceci conduit à la perforation de la surface par-dessous, ces constatations sont identiques à celles obtenues dans [27], Qui stipule qu'après deux mois d'exposition des échantillons de l'acier inoxydable (304L) dans l'eau de mer simulée et l'eau de mer naturelle, les aciers inoxydables dans ce cas sont sujets à la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûre, la densité des piqûres s'est élevée et leur taille a augmenté ; cette augmentation est plus marquée dans l'eau de mer naturelle.

Cependant l'auteur [25], en utilisant l'image en microscopie à force atomique (AFM) en mode contact de la surface de 304L immergée dans une solution de 30g/l de NaCl, après 15 minutes, a montré l'existence d'un chapelet d'ilots transformé après en un chapelet de trous. L'observation à très petite échelle montre que ces ilots avaient une hauteur d'environ de 5nm et qu'ils ont laissé place à des trous (piqûres) d'au moins 20nm de profondeur, par contre aucune piqûre n'est présente sur la surface de l'acier ordinaire, sa microstructure est homogène et elle est presque la même pour les trois intervalles de temps.

IV.4.2. Milieu H_2SO_4



(a)



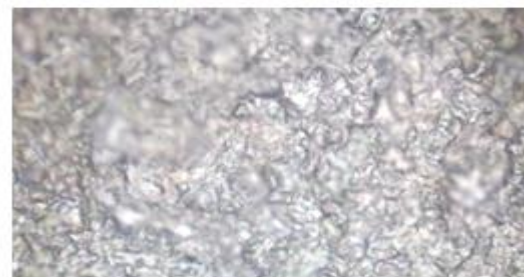
(b)

Durée d'immersion: 6 heures.

La figure (a) montre que l'attaque de l'acide sulfurique sur la surface de l'acier inoxydable, provoque une dissolution du film existant et le métal est mis à nu.



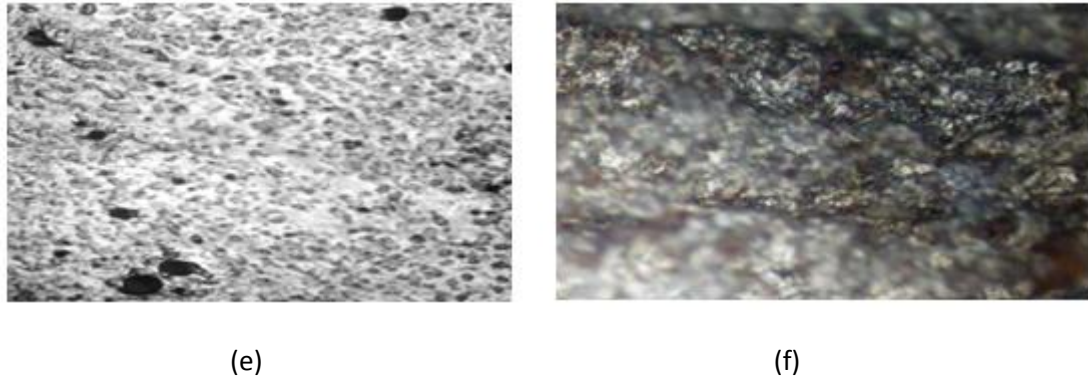
(c)



(d)

Durée d'immersion: 1 jour.

Tant que la surface de l'acier inoxydable reste toujours exposé dans ce milieu, enrichi en espèces agressives SO_4^{2-} , ceci conduira à l'initiation des piqûres à l'interface du métal.



Durée d'immersion: 3 jours.

Figure IV.22: Aspect de l'état de surface de (a, c et e) 304L et (b, d et f) XC18S,
0.25mol/l H_2SO_4

Après 3 jours d'immersion, les piqûres sont généralement instables dans le domaine où le métal est passif, donc se dissolvent facilement provoquant localement certains changements au niveau de leurs tailles et leurs formes, ainsi que sur le reste de la surface du métal. Donc, l'évolution de l'état de surface de 304L immergé dans l'acide sulfurique montre que l'acier est attaqué par une corrosion généralisée puis par une rupture localisée (piqûre). L'auteur [28] montre que l'acier inoxydable (présentation des carbures) immergé dans l'acide sulfurique avec une concentration importante (2mol/l) provoque une attaque intergranulaire sur la surface de l'échantillon. Par contre, il est clair que la figure IV.22 (b, d et f) montre que l'acier ordinaire XC18S est attaqué par une corrosion généralisée, sur toute la surface des échantillons, par les ions agressifs de la solution acide.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'étude menée dans le cadre de ce travail de recherche, nous a permis d'aboutir aux conclusions suivantes :

- 1- Le taux de corrosion de l'acier inoxydable diminue de manière sensible aux concentrations de 35 et 50g/l en NaCl, comparativement à celui obtenu avec la concentration de (10g/l).
- 2- Le taux de corrosion de l'acier ordinaire subit une légère augmentation progressive pour les mêmes concentrations utilisées dans le cas de l'acier inoxydable.
- 3- Le taux de corrosion de l'acier inoxydable augmente de manière progressive en fonction de l'augmentation des concentrations en H₂SO₄.
- 1- l'augmentation de la concentration en H₂SO₄ augmente le taux de corrosion de l'acier ordinaire.
- 2- L'augmentation de la concentration en ions chlorure diminue la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable.
- 3- L'acier ordinaire a montré une assez bonne résistance à la corrosion pour une concentration de 35g/l en NaCl.
- 4- L'augmentation de la concentration en H₂SO₄ augmente la résistance à la corrosion de l'acier inoxydable, dû au film d'oxyde qui se forme, sur sa surface (passivation).
- 5- Pour toutes les concentrations en H₂SO₄, l'acier ordinaire subit une dégradation généralisée sur toute sa surface.
- 6- Le milieu NaCl conduit à la corrosion généralisée de l'acier ordinaire, alors que l'acier inoxydable est soumis à une attaque localisée de type par piqûres.
- 7- Le milieu acide H₂SO₄ conduit à une corrosion généralisée de l'acier inoxydable et à une dissolution totale de l'acier ordinaire.

Perspectives

Le travail entrepris a abouti à un certain nombre de résultats accompagnés de leur interprétation, mais il est certain que ces résultats nécessitent des affinements qui doivent faire l'objet comme perspectives de recherche.

1) Une analyse des produits de corrosion au moyen de la sonde électronique et l'infrarouge.

2) Un plus grand suivi des faciès de corrosion au moyen de la microscopie électronique, qui permettra de mieux comprendre l'influence des milieux basiques et acides sur le comportement électrochimique des matériaux.

3) Etudier les conditions susceptibles d'améliorer la résistance des matériaux vis-à-vis de la corrosion.

Bibliographie

- [1] F. Dabosi et al, Corrosion localisée, Ed. Physiques, 1994.
- [2] G. J, Santarini, Chem. Phys. 1/82 (1985) 49.
- [2'] Ibid [2], 2/82 (1985) 329.
- [3] P. Combrade, Les aciers inoxydables, Les éditions de physique, (1990) 333.
- [4] C. García, et al., Effects of prior cold work and sensitization heat treatment on chloride stress corrosion cracking in type 304L stainless steel, Corros. Sci.43 (2001) 1519–1539.
- [5] D. Landolt, Corrosion et chimie de surface des métaux, Ed. PPUR. 1993.
- [6] H.J. Raetzer-Scheibe, Corros. 34 (1978) 437.
- [7] A.B. Ijzermans, A.J. Van der krog, Corros. Sci. 8 (1968) 679.
- [8] J.R. Galvele et al., Corros. Sci. 9 (1970) 735.
- [9] J.R. Galvele et S.M. De Micheli, Corros. Sci. 10 (1970) 795.
- [10] M. Haidopoulos, Thèse de doctorat, Université de Paris, Etude et développement de dépôts d'allylamine assisté par plasma basse pression spécifiques aux stents coronariens recouverts, 2010.
- [11] A. Fossati et al., Corros. Sci. 48 (2006) 1513.
- [12] J. M. West, Basic corrosion and oxidation, Ellis Harwood Publisher, 1980.
- [13] J. Van Muylder et al., Rapp. Techn. Cebelcor. Rt. 94 (1965) 127.
- [14] I. Couzet, A. Pourbaix, Rapp. Techn. Cebelcor. Rt. 156 (1988) 293.
- [15] S. Morisaki et al., Cebelcor. Rt. 139 (1980) 257.
- [16] A. Pourbaix et al., Rapp. Techn. Cebelcor. Rt. 141 (1981) 262.
- [17] M. Porbaix et al., Corros. Sci. 3 (1963) 239.

- [18] S. Szklarska et al., *Corros. Sci.* 11 (1971) 901.
- [19] A. Revez, J. Kruger, *Passivity of metals*, The electrochemical Society, (1978) 137.
- [20] M. Klimzack et al., *Rapp. Techn. Cebelcor. Rt.* 86 (1962) 103.
- [21] M. Pourbaix, *Rapp. Techn. Cebelcor. Rt.* 114 (1970) 179.
- [22] M.G.S. Ferreira et al., *Semi conducting properties of oxide and passive films formed on AISI 304 stainless steel and alloy*, *J. Braz. Chem. Society*, 13/ 4 (2002) 433–440.
- [23] L.J. Oblonsky et al., *In situ determination of the composition of surface films formed on Fe-Cr*, *Chem. Society*, 145/ 6 (1998)1922–1932.
- [24] H. Böhni, *Breakdown of passivity and localized corrosion processes*, *Langmuir*, 3 (1987) 924–930.
- [25] M. Frantz, *Thèse de doctorat, université de Paris, Etude in situ par microscopie à force atomique de la corrosion localisée d'un acier inoxydable 304L*, 2005.
- [26] M. Adil, *Thèse de doctorat, Université de Rabat, Influence des chlorures et des sulfures sur la corrosion des alliages inoxydables en milieu phosphorique*, 2005.
- [27] S. Mahmoudi, *Mémoire de magistère, Université de Constantine, Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V*, 2008.
- [28] L. Hamadou, *Thèse de doctorat, Université d'Alger, Etude de la tenue à la corrosion d'un acier inoxydable Fe-Cr-Ni dans différents acides en fonction de la structure métallographique*, 2002.

Résumé

Ce travail concerne une étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable dans deux milieux NaCl et H₂SO₄ à différentes concentrations. Différentes techniques de caractérisation ont été utilisées: la technique de la masse perdue, la méthode électrochimique et l'analyse de surface.

Le milieu NaCl conduit à une corrosion généralisée de l'acier ordinaire, alors que l'acier inoxydable est sujet à une attaque localisée de type par piqûres. En milieu H₂SO₄, les deux aciers sont soumis et à une corrosion généralisée.

Mots clés : Acier ordinaire, acier inoxydable, corrosion localisée, corrosion par piqûres, passivation.

Abstract

This work treats a comparative study of localized corrosion of carbon steel and stainless steel in NaCl and H₂SO₄ environment at different concentrations. The characterization which has been used is: the technique of weight lost, electrochemical method and surface analysis.

The first medium NaCl leads to generalized corrosion of carbon steel, while stainless steel is subject to pitting corrosion. In H₂SO₄ medium, the two steels were subjected to generalized corrosion.

Key words: carbon steel, stainless steel, localized corrosion, pitting corrosion, passivation.

ملخص

هذا العمل يدرس مقارنة التآكل الموضعي بين الفولاذ العادي و الفولاذ الغير قابل للأكسدة في المحلولين NaCl و H₂SO₄ بتركيزات مختلفة، وعليه قمنا بتطبيق تقنيات عديدة منها الكتلة الضائعة، الاستقطاب الكهربائي والفحص المجهرى.

يتعرض الفولاذ العادي لتآكل تام في المحلول الاول NaCl في حين تظهر ثغور على مستوى سطح الفولاذ الغير قابل للأكسدة في نفس المحلول. في المحلول الثاني H₂SO₄ يتعرض كل من الفولاذين الى تآكل تام على مستوى سطحيهما.

الكلمات المفتاحية: الفولاذ العادي، الفولاذ الغير قابل للأكسدة، التآكل الموضعي، التآكل النقري، التنشيط.