

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université de Biskra

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie Mécanique

Filière : Métallurgie

Option: Métallurgie physique

Réf:.....

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

Thème

**Etude de la corrosion aqueuse d'un
acier inoxydable dans différents
milieux**

Présenté par:

Feyrouz BENAOKSA

Proposé et dirigé par:

Ms. Moussa ATHMANI

Promotion : Juin 2017

Dédicaces

Je dédie ce travail :

A mes chers et respectueux parents.

A mes Frères et Sœurs.

A tous mes professeurs.

A mes amis.

Benaksa feyrouz

Remerciements

Je remercie tout d'abord le grand puissant Dieu qui m'a éclairé le chemin pour réaliser ce modeste travail.

Mes remerciements très particuliers s'adressent à mon Encadreur

*Le docteur **ATHMANI moussa** qui m'a proposé ce thème de recherche et qui m'a bien orienté durant cette année universitaire.*

Je tiens à remercier sincèrement les membres du jury

*Dr. **DJELLAB Mounir** et Dr. **BASSI Lamine**, qui me font le grand honneur d'évaluer ce travail.*

Mes remerciements s'adressent également à tous les membres du laboratoire métallurgie.

*Je remercie Monsieur **GUESMI Ibrahim** ingénieur responsable du laboratoire de DRX.*

Je remercie l'administration de génie mécanique.

Enfin je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique		
Tableau. I.1	Regroupe les principaux facteurs de corrosion.	13
Tableau. I.2	Fourchettes de compositions chimiques des différentes familles d'aciers inoxydables.	29
Tableau. I.3	Epaisseurs des films passifs en milieu acide sur différents métaux et alliages.	32
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales		
Tableau. II.1	Les milieux utilisés pour les essais électrochimiques.	38
Tableau. II.2	Composition chimique de l'eau de mer.	38
Tableau. II.3	Valeurs de PH des milieux corrosifs utilisés.	39
Chapitre III: Résultats et discussions		
Tableau. III.1	Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L.	46
Tableau. III.2	Composition chimique de l'acier 304L selon la norme ASTM A240.	46
Tableau. III.3	Paramètres électrochimiques de l'acier dans les trois milieux.	53
Tableau. III.4	Paramètres électrochimiques de l'acier dans l'eau de mer sans et avec trois différentes concentrations d'inhibiteur.	59
Tableau. III.5	Paramètres électrochimiques de l'acier dans 35g/L NaCl sans et avec différentes concentrations d'inhibiteur.	64
Tableau. III.6	Paramètres électrochimiques de l'acier dans l'eau de Biskra pour les trois concentrations.	71

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique		
Figure. I.1	Schématisation du phénomène de corrosion.	3
Figure. I.2	Corrosion d'éléments en acier.	4
Figure. I.3	Phase d'oxydation humide.	5
Figure. I.4	Phase d'oxydation sèche	5
Figure. I.5	Echantillon Fe-23Cr-13Ni oxydé 48 heures à 900°C, en coupe.	6
Figure. I.6	Mécanisme de la corrosion électrochimique en présence de chlorures.	7
Figure. I.7	Colonie de <i>Desulfovibrio vulgaris</i> sur acier inoxydable.	8
Figure. I.8	Illustration de la réaction métal-oxygène.	9
Figure. I.9	Diagramme de stabilité du fer dans l'eau.	12
Figure. I.10	coupe de la partie externe d'une pellicule obtenue par oxydation superficielle du fer à 950°C pendant 4h, après son refroidissement dans l'air, a) x300, b) x1250.	14
Figure. I.11	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}).	16
Figure. I.12	Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier.	18
Figure. I.13	Corrosion localisée.	18
Figure. I.14	La corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable	19
Figure. I.15	Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable.	19
Figure. I.16	Exemple de corrosion galvanique	20

Liste des figures

Figure. I.17	Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits De corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque.	20
Figure. I.18	La corrosion caverneuse.	21
Figure. I.19	Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl.	21
Figure. I.20	Piqûres de corrosion typique de: A - métal de soudure et; B - métal de base de l'acier inoxydable 22Cr-6Ni-3Mo-0.12N duplex. Attaques sélectives ont été trouvés ferrite du métal de soudure et en austénite du métal de base.	22
Figure. I.21	Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte.	24
Figure. I.22	Formation des couches barrières en milieu acide.	24
Figure. I.23	Schéma représentatif d'un acier inoxydable.	25
Figure. I.24	Microstructure de l'acier inoxydable austénitique.	26
Figure. I.25	Structure d'un acier inoxydable ferritiques.	27
Figure. I.26	Structure d'un acier inoxydable martensitique.	27
Figure. I.27	La Structure d'un acier inoxydable duplex.	28
Figure. I.28	Diagramme de Shaeffler pour les aciers inoxydables.	29
Figure. I.29	l'augmentation de la teneur en nickel modifie la microstructure d'un acier inoxydable de ferritique (gauche) à duplex (centre) puis austénitique (droite) .	31
Figure. I.30	Représentation schématique du comportement bipolaire d'un film passif développé à la surface d'un acier inoxydable.	32

Liste des figures

Figure. I.31	Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique : H ₂ SO ₄) : $i_A = f(E)$.	33
Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales		
Figure. II.1	L'appareil d'analyse chimique de type SPECTROMAX x MX6M BT.	35
Figure. II.2	Cycle de traitement thermique appliqué sur l'acier d'étude.	36
Figure. II.3	Four de Traitement Thermique de type Nabertherm.	37
Figure. II.4	Polisseuse mécanique de type MECAPOL P310.	37
Figure. II.5	l'inhibiteur CHIMEC 1038.	38
Figure. II.6	Le PH mètre.	39
Figure. II.7	Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.	39
Figure. II.8	Electrode de travail.	40
Figure. II.9	Electrode de référence.	40
Figure. II.10	Electrode auxiliaire.	41
Figure. II.11	Cellule électrochimique.	41
Figure. II.12	Microscope optique OLYMPUS C _x 40.	42
Figure. II.13	Diffractomètre des rayons X (D8 ADVENCE) BRUKER.	43
Figure. II.14	essai d'immersion : (a) eau de mer, (b) l'eau de Biskra, (c) eau de mer avec inhibiteur, (d) l'eau de Biskra avec inhibiteur.	44

Chapitre III: Résultats et discussions		
Figure. III.1	Microstructure de l'acier inoxydable 304L.	47
Figure. III.2	Courbes de polarisation de l'acier 304L dans l'eau de mer ; (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.	48

Liste des figures

Figure. III.3	Courbes de polarisation de l'acier 304L dans 35g /L NaCl ; (a) échelle linéaire (b) échelle logarithmique.	50
Figure. III.4	Courbes de polarisation de l'acier 304L dans l'eau de Biskra ; (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.	51
Figure. III.5	Courbes de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique, dans différents milieux. (Eau de mer, 35g/L NaCl, Eau de Biskra).	52
Figure. III.6	La morphologie de produit de corrosion de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier en eau de mer , (c) l'acier en 35g/L NaCl , (d) l'acier en eau de Biskra.	54
Figure. III.7	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; en l'eau de mer avec 1ml/L inhibiteur.	55
Figure. III.8	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; en l'eau de mer avec 3ml/L inhibiteur.	56
Figure. III.9	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; en l'eau de mer avec 5ml/L inhibiteur	57
Figure. III.10	Courbes de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; Dans l'eau de mer sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations	58
Figure. III.11	La morphologie de produit de corrosion de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), dans l'eau de mer ;(a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier dans l'eau de mer sans inhibiteur, (c)l'acier avec 1ml/L inhibiteur, (d)l'acier avec 3ml/L inhibiteur, (e) l'acier avec 5ml/L inhibiteur	60
Figure. III.12	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 1ml /L inhibiteur dans 35g/L NaCl	61
Figure. III.13	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 3ml /L inhibiteur dans 35g/L NaCl	62
Figure. III.14	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 5ml /L inhibiteur dans 35g/L NaCl	63

Liste des figures

Figure. III.15	: Courbes de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Dans 35g/L NaCl sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.	64
Figure. III.16	La morphologie de produit de corrosion de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), dans 35g/L NaCl ; (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier dans 35g/L NaCl sans inhibiteur, (c) l'acier avec 1ml/L inhibiteur, (d) l'acier avec 3ml/L inhibiteur, (e) l'acier avec 5ml /L inhibiteur.	66
Figure. III.17	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 1ml /L inhibiteur dans l'eau de Biskra.	67
Figure. III.18	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 3ml /L inhibiteur dans l'eau de Biskra.	68
Figure. III.19	Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 5ml /L inhibiteur dans l'eau de Biskra.	69
Figure. III.20	Courbes de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Dans l'eau de Biskra sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.	70
Figure. III.21	La morphologie de produit de corrosion de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), dans l'eau de Biskra ; (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'acier dans l'eau de Biskra sans inhibiteur, (c) l'acier avec 1ml/L inhibiteur, (d) l'acier avec 3ml/L inhibiteur, (e) l'acier avec 5ml /L inhibiteur.	72
Figure. III.22	Evolution de l'état de surface de l'acier 304L immergé dans l'eau de mer et l'eau de Biskra par microscope optique (x 10), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion dans l'eau de mer(30 jours) sans inhibiteur, (c) l'immersion de l'acier en eau de Biskra (30 jours) sans inhibiteur .	74
Figure. III.23	Evolution de l'état de surface de l'acier 304L immergé dans l'eau de mer et l'eau de Biskra avec 1ml inhibiteur(30 jours) par microscope optique, (a) l'immersion de l'acier en eau de mer, (b) l'immersion de l'acier en eau de Biskra.	74

Liste des figures

Figure. III.24	Spectres DRX des échantillons immergés dans l'eau de mer avec et sans inhibiteur.	75
-----------------------	---	----

Liste des abréviations

mm an^{-1} : Millimètre par an

R : Constante universelle des gaz parfaits

$\text{g dm}^{-2} \text{ jour}^{-1}$: gramme par décimètre carré et jour

T : Température (kelvin)

η : La surtension

E : Le potentiel électrode/solution

E_{corr} : Potentiel de corrosion

E_{pit} : Potentiel de piqûre

i : Densité de courant

i_0 : Densité de courant d'échange

I_{corr} : Densité de courant de corrosion (vitesse de corrosion)

$I_{\text{corr(inh)}}$: Densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur

b_a : Coefficient de Tafel anodique

b_c : Coefficient de Tafel cathodique

R_p : Résistance de polarisation

AISI : American Iron and Steel Institute

ECS: Électrode de référence au calomel saturé

η_{POL} : Efficacité inhibitrice ou taux d'inhibition (méthode courbe de polarisation)

Sommaire

Dédicace	
Remerciement	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Résumés	
Introduction générale	

Chapitre I : Etude bibliographique

Partie 1 : la corrosion

1. Introduction.....	3
I. 2. Définition de la corrosion.....	3
I. 3. Généralité sur la corrosion des métaux.....	4
I. 4. Les types de corrosion	4
I. 4.1. La corrosion humide	4
I. 4.2. La corrosion sèche	5
I. 5. Les modes de corrosion.....	6
I. 5.1. Corrosion chimique.....	6
I. 5.2. Corrosion électrochimique	6
I. 5.3. Corrosion biologique	7
I. 6. L'origine de la corrosion	8

I. 7. Les étapes de corrosion.....	8
I. 8. Terminologie de la corrosion.....	10
I. 9. Réaction de corrosion.....	11
I. 10. Application de diagramme potentiel - pH.....	12
I. 11. Facteurs de corrosion.....	12
I. 12. Oxydation du fer.....	14
I. 13. Cinétique de la corrosion.....	14
I. 13.1. Equation de Bulter-Volmer	14
I. 13.2. Droites de Tafel	15
I. 13.3. Loi de faraday	16
I. 13.4 Vitesse de corrosion	17
I. 13.5. Différentes expression de la vitesse de corrosion.....	17
I. 14. Les forme de corrosion.....	17
I. 14.1. La Corrosion uniforme	17
I. 14.2. La corrosion localisée.....	18
I. 14.3. La Corrosion sous contraintes	18
I. 14.4. La Corrosion par piqûre	19
I. 14.5. La Corrosion galvanique	19
I. 14.6. La corrosion érosion.....	20
I. 14.7. La corrosion caverneuse	21
I. 14.8. La Corrosion intergranulaire	21

I. 14.9. La corrosion sélective	22
I.15. La protection contre la corrosion.....	22
I.15.1. Protection par inhibition.....	22
I.15.1. 1. Définition.....	22
I.15.1. 2. Classifications d'inhibiteurs.....	22
I.15.1.2.1. Les inhibiteurs organiques	22
I.15.1.2.2 .Les inhibiteurs minéraux	23
I.15.1.3. Les types inhibiteurs.....	23
I.15.1.3 .1. Inhibiteurs anodiques.....	23
I.15.1.3 .2. Inhibiteurs Cathodiques.....	23
I.15.1.3 .3. Inhibiteurs mixtes.....	23
I.15.1.4.Mécanisme d'inhibition.....	24
 Partie 2 : les aciers inoxydables	
I. 1. Introduction.....	25
I. 2. Définition.....	25
I. 3. Classification des aciers inoxydables.....	26
I. 3.1. Aciers inoxydables austénitiques	26
I.3.2. Les aciers inoxydables ferritiques	26
I.3.3. Les aciers inoxydables martensitiques.....	27
I.3.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)	27
I. 4. Diagramme de schaeffler	28

I. 5. Les éléments d'alliages.....	29
I. 5.1. Rôle des éléments d'alliage.....	30
I. 6. La passivité des aciers inoxydables	31
I. 6.1. Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables.....	31
I. 6.2. Epaisseurs des films passifs	32.
I. 6.3. Rupture du film passif.....	33

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

II. 1.	
Introduction.....	35
II. 2. Matériau étudié.....	35
II. 3. Préparation des échantillons	35
II. 3.1. Traitement thermique des échantillons.....	36
II.3.1.1. Trempe	36
II.3.1.2. Revenu	36
II. 3.2. Polissage.....	37
II. 4. Préparation des solutions d'essai.....	37
II. 5. L'inhibiteur utilisé	38
II.6. Montage électrochimique	39
a) Électrode de travail	40
b) Électrode de référence	40
c) Electrode auxiliaire ou contre électrode	41
II.7. Cellule électrochimique	41

II. 8.Méthodes de caractérisation.....	42
II. 8.1. Analyse micrographique (MO)	42
II. 8.2. Analyse par diffraction des rayons X.....	43
II .8.3. Courbe de polarisation	43
II.9. Essais d'immersion	44

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1.Introduction	46
III.1. Matériau	46
III.2. Etude en absence d'inhibiteur.....	47
III.2.1. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable 304L en eau de mer	47
III.2.2. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable 304L en milieu 35g /L NaCl	49
III.2.3. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable 304L en eau de Biskra.....	50
III.3. Etude comparative entre les trois milieux.....	52
III.4 .Morphologie de la surface.....	53
III.5. Etude en présence d'inhibiteurs.....	55
III.5.1.En eau de mer	55
III.5 .1.1. La concentration de 1ml /L d'inhibiteur	55
III.5.1.2. La concentration de 3ml /L d'inhibiteur	56
III.5.1.3. La concentration de 5ml /L d'inhibiteur	56
III.5.1.4. L'effet de la concentration d'inhibiteur dans l'eau de mer.....	57
III.5.1.5. Morphologie de la surface.....	59

III.5. 2. En milieu 35g/L NaCl	61
III.5.2.1. La concentration de 1ml /L d'inhibiteur	61
III.5.2.2. La concentration de 3ml /L d'inhibiteur	62
III.5. 2.3.La concentration de 5ml /L d'inhibiteur	62
III.5.2.4. L'effet de la concentration d'inhibiteurs dans 35g/L NaCl.....	63
III.5.2.5. Morphologie de la surface.....	65
III.5. 3.Eau de Biskra.....	67
III.5. 3.1.La concentration de 1ml /L d'inhibiteur	67
III.5 .3.2.La concentration de 3ml /L d'inhibiteur.....	68
III.5.3.3.La concentration de 5ml /L d'inhibiteur	68
III.5.3.4. L'effet de la concentration d'inhibiteur dans l'eau de Biskra.....	69
III.5.3.5. Morphologie de la surface.....	71
III.6. Essais d'immersion.....	73
III.6.1. Sans inhibiteur.....	73
III.6.2.Avec inhibiteur.....	74
III.7.Analyse par diffraction des rayons x.....	75
III. 8. Mécanismes de formation du film inhibiteur.....	76
Conclusion générale.....	
Perspectives.....	
Références bibliographiques.....	

Introduction générale

Les aciers inoxydables sont largement utilisés dans les domaines où une protection contre la corrosion est importante. Ces aciers sont utilisés dans plusieurs secteurs : en orthopédie, en instrumentation, dans les installations agroalimentaires et dans la construction métallique. Ils résistent bien aux attaques des milieux agressifs en se protégeant d'un film passif qui leur donne la qualité d'inoxidable. Ces films passifs (riches en chrome) sont souvent susceptibles de dégradation localisée sur le site du défaut dans des milieux en présence d'ions chlorure agressifs.

L'agressivité des ions chlorures est due à leur petite taille, la diffusivité élevée et à leur forte nature anionique et à la très grande solubilité du sel de chlorure. Ainsi, l'étude de la corrosion localisée des aciers inoxydables dans les milieux contenant du chlorure est d'une grande importance pratique. La rupture du film passif par les chlorures avec l'amorçage de piqûres se produit à un potentiel critique appelé potentiel de piqûre, E_p . C'est l'une des caractéristiques les plus importantes qui caractérisent la sensibilité des métaux et alliages à la corrosion par piqûres. L'acier inoxydable austénitique (304L) est largement utilisé et montre également une résistance élevée à la corrosion généralisée et à la corrosion localisée par piqûration. Toutefois, il reste sensible à ce type de corrosion, selon les environnements considérés et surtout en présence des chlorures.

L'objectif de notre travail est l'étude de la corrosion aqueuse de l'acier inoxydable austénitique 304L dans différents milieux pour déterminer la nature des produits de corrosion qui se forment à la surface d'acier, et de tester l'efficacité d'un inhibiteur industriel sur le comportement électrochimique de notre acier dans les milieux considérés.

Ce mémoire est composé de trois Chapitres :

Chapitre I : contient deux parties. La première partie donne un aperçu général sur le phénomène de corrosion et de ces différents types. La deuxième présente des généralités sur les aciers inoxydables.

Chapitre II : est consacré à présenter le matériau étudié et les techniques expérimentales et électrochimiques utilisées dans ce mémoire. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués est également donnée.

Introduction générale

Chapitre III : regroupe l'ensemble des résultats obtenus pour l'acier inoxydable 304L , dans les milieux choisis sans et avec l'inhibiteur (CHIMEC 1038).

Finalement on termine par une conclusion générale sur l'ensemble de ce travail, en présentant les résultats les plus marquants.

Chapitre I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie 1 : La corrosion

I. 1. Introduction

La corrosion résulte d'une action chimique ou électrochimique d'un environnement sur les métaux et les alliages. Les conséquences sont importantes dans divers secteurs, en particulier dans l'industrie : arrêt de production, changement des pièces corrodées, accidents et risques de pollutions sont des événements fréquents parfois de lourds impacts incidences économiques [1].

I. 2. Définition de la corrosion

La corrosion est une interaction physico chimique entre un métal et son environnement entraînant des changements dans les propriétés du métal et pouvant conduire à une détérioration significative de la fonction du métal, du milieu environnant ou du système technique dont ils font partie. Pour qu'il y ait corrosion, il faut que deux zones de la structure métallique soient en contact électrique et qu'elles aient un rôle différent, l'une anodique et l'autre cathodique ; on notera que ces zones peuvent parfois se superposer. Donc, la corrosion d'un matériau est l'interaction destructive entre ce matériau (alliages métalliques, plastiques, béton,etc.) avec son environnement agressif [2].

Presque tous les milieux sont corrosifs. On parle de la corrosion par L'atmosphère Par Les milieux liquides (solution aqueuse organique, métaux fondus, etc....), par Les gaz et par Les sels,.....etc. (Fig. I.1).

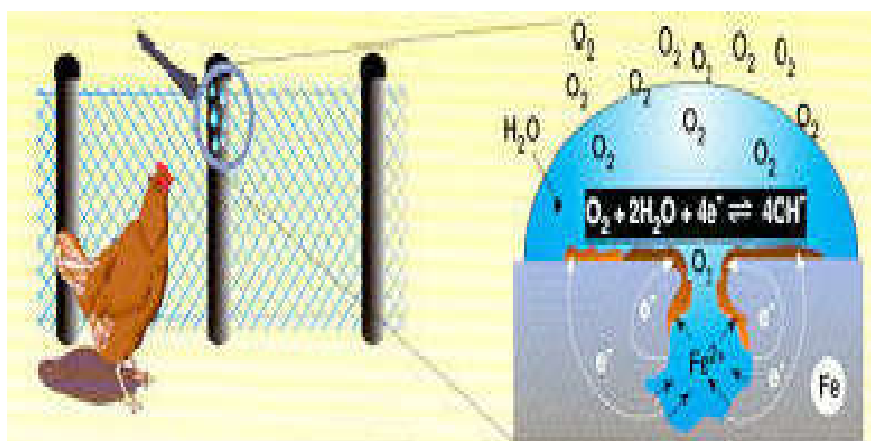


Figure. I.1 : Schématisation du phénomène de corrosion [3].

I. 3. Généralité sur la corrosion des métaux

La corrosion des métaux consiste en l'attaque destructrice d'un métal par réaction chimique avec son environnement, entraînant des changements des propriétés du métal généralement accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Ces environnements corrosifs peuvent être gazeux (O_2 , S_2 , ...) ou aqueux (H_2O). La corrosion concerne tous les métaux qui ont tendance, sous certaines conditions, à retourner à leur état d'équilibre, c'est-à-dire sous forme oxydée (Fig. I.2) [4].



Figure. I.2 : Corrosion d'éléments en acier [5].

I. 4. Les types de corrosion

I. 4.1. La corrosion humide

La corrosion humide qui met en jeu des corps dissous dans l'eau peut s'expliquer simplement en considérant la réaction qui permet le passage du métal en solution (Fig. I.3) [6]. Elle peut s'exprimer sous une forme simplifiée [7].



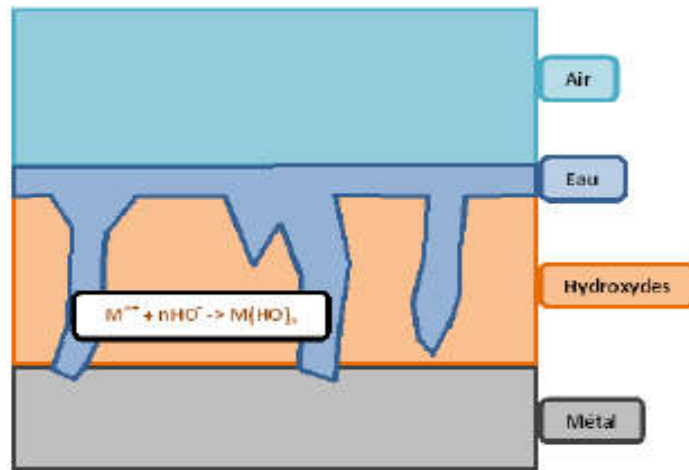


Figure. I.3 : Phase d'oxydation humide [8].

I. 4.2. La corrosion sèche

Lorsqu'il s'agit d'un environnement sec (Fig. I.4), comme par exemple l'attaque d'un métal par un gaz qui se traduit par une réaction chimique d'oxydoréduction entre le métal et un agent corrosif non métallique (O, Cl, F, SO₂, CO, CO₂, H₂O...), avec formation d'un composé (oxyde chlorure, sulfure, fluorure...), en milieu gazeux [4].

La présence d'un gaz oxydant à la surface d'un métal entraîne la formation d'un d'oxyde

Suivant la réaction [7] :

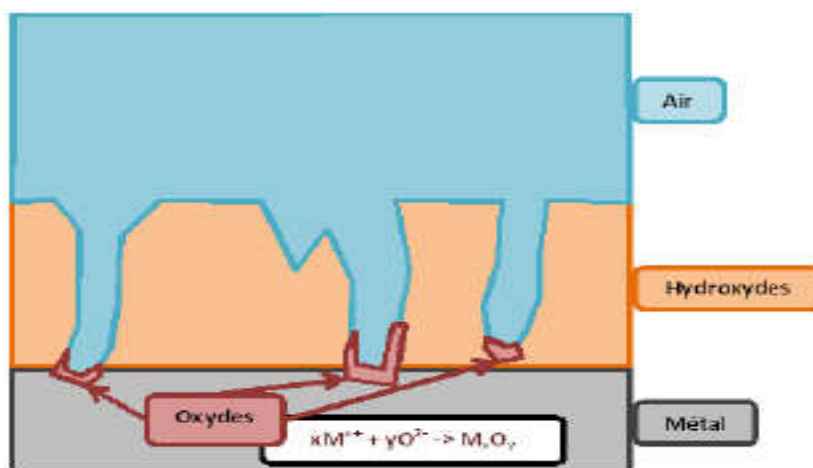
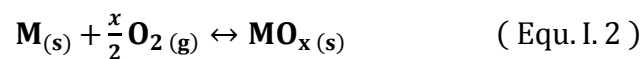


Figure. I.4 : Phase d'oxydation sèche [8].

I. 5. Les modes de corrosion

Le phénomène de corrosion peut se développer suivant différents processus :

I. 5.1. Corrosion chimique

Elle correspond à la réaction du matériau métallique avec une phase gazeuse (Fig. I.5) ou une phase liquide; dans le premier cas on parle de corrosion sèche et il se forme un dépôt solide plus ou moins protecteur .Les cas de corrosion chimique par une phase liquide et ne relevant pas de la corrosion électrochimique sont extrêmement rares. On peut citer l'exemple de la réaction d'un métal avec un autre métal liquide comme lors de la formation d'un amalgame entre le mercure liquide et des métaux tels que le cuivre, le cadmium,...etc [9].

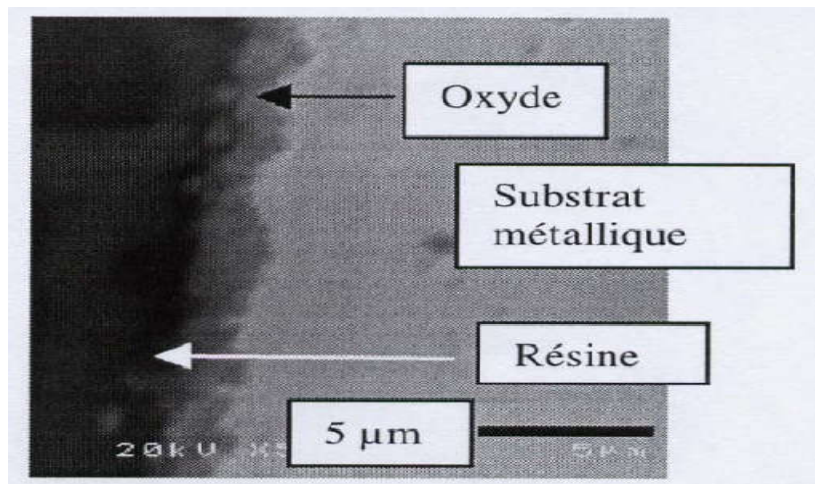


Figure. I.5 : Echantillon Fe-23Cr-13Ni oxydé 48 heures à 900°C, en coupe [10].

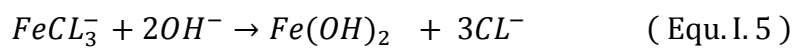
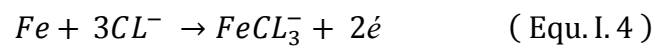
I. 5.2. Corrosion électrochimique :

Si le réactif est liquide, il est accompagné d'une corrosion électrochimique qui produite essentiellement par l'oxydation d'un métal sous forme d'ions ou d'oxydes et réduite l'agent corrosif qui existant dans l'électrolyte. Par ailleurs, elle se produit par des transferts électroniques entre un métal et une solution électrolytique à son contact (circulation d'un courant électrique) [11].



Le mécanisme de corrosion électrochimique en présence de chlorures est différent dans le sens où la corrosion n'est plus une corrosion généralisée mais une corrosion localisée sous

forme des piqûres. Si l'on observe que la vitesse de corrosion est, plus élevée en présence d'ions chlorure, les mécanismes physico-chimiques sous-jacents ne sont pas encore parfaitement expliqués. Cependant, il apparaît qu'une conséquence de la présence des ions chlorure est la dissolution locale de la couche passive et une migration à travers celle-ci. De très faibles concentrations en chlorures (> 0,01 %) modifieraient la morphologie de la couche passive en formant le composé FeOOH, puis des ions complexes instables FeCl₃ qui consomment les ions hydroxyles présents selon les réactions [13] :



La création de piles électrochimiques sur l'armature conduit progressivement à la dissolution du métal (**Fig I.6**) dans les zones anodiques.

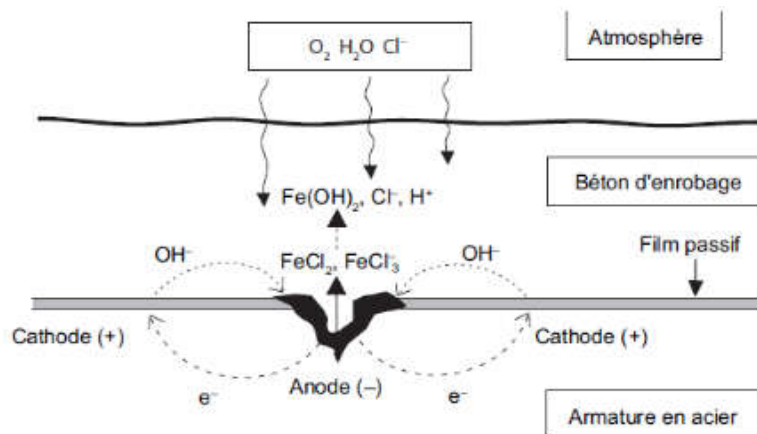


Figure. I.6 : Mécanisme de la corrosion électrochimique en présence de chlorures [13].

I. 5.3. Corrosion biologique

C'est l'attaque bactérienne des matériaux métalliques, en particulier dans les canalisations enterrées et les réservoirs. En effet, le métabolisme du développement de certaines bactéries provoque la formation d'acide sulfurique qui attaque le métal [14], cette corrosion se manifeste souvent sous forme d'une attaque localisée et peut entraîner des ruptures précoces d'éléments (**Fig. I.7**), les microorganismes fréquemment impliqués sont [15] :

- ✓ bactéries acidogènes ;
- ✓ bactéries formant des biofilms ;
- ✓ les algues ;

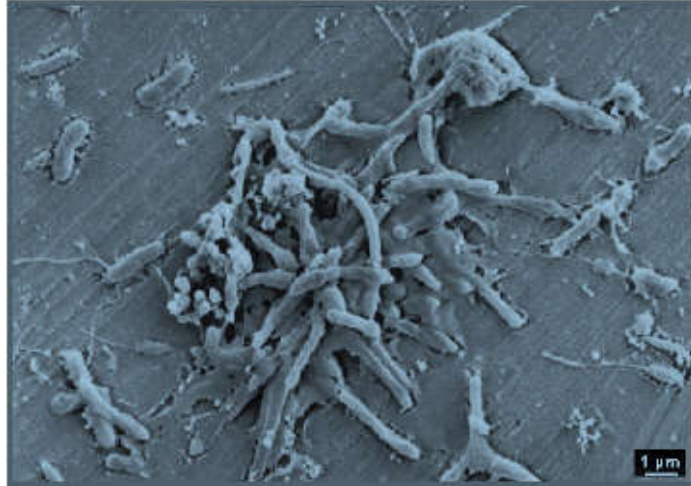


Figure. I.7 : Colonie de *Desulfovibrio vulgaris* sur acier inoxydable [15].

I. 6. L'origine de la corrosion :

Les différents paramètres qui influencent la corrosion d'un matériau sont [16] :

- la Composition chimique et microstructure du métal,
- la Composition chimique de l'environnement,
- les Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.)
- les Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottement, etc.).

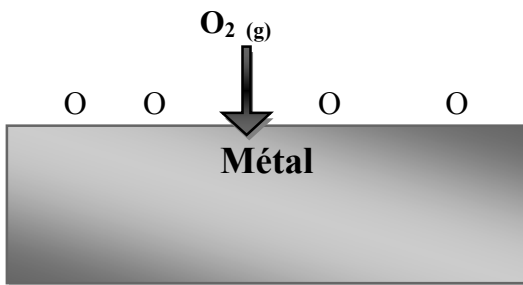
Donc on peut dire que les phénomènes de corrosion dépendent du matériau et du milieu environnant.

I. 7. Les étapes de corrosion

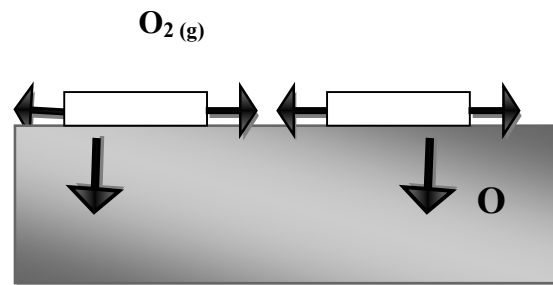
Le mécanisme de formation des produits de corrosion repose généralement sur les étapes schématisées (**Fig. I.8**), et elles se résument comment suit [4] :

- Adsorption et dissociation des molécules de dioxygène en surface du métal ;
- Germination et croissance bidimensionnelle de l'oxyde ;
- Croissance tridimensionnelle de l'oxyde, induisant l'apparition d'un film fin superficiel, compact et adhérent ;

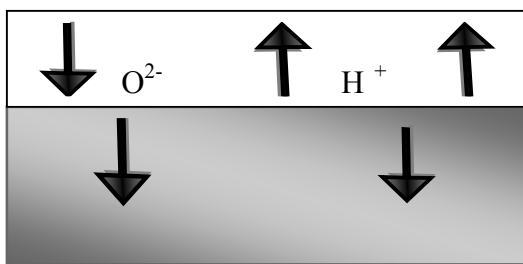
- Epaissement de ce film assuré par la diffusion des espèces (cations métalliques et /ou anion) à travers la couche d'oxyde ;
- Apparition de fissures ou microfissures dans le métal et /ou dans la couche d'oxyde ;
- Extension de ces fissures à l'interface métal/oxyde pouvant aboutir au décollement de la couche protectrice, altérant dramatiquement les propriétés de l'alliage métallique.



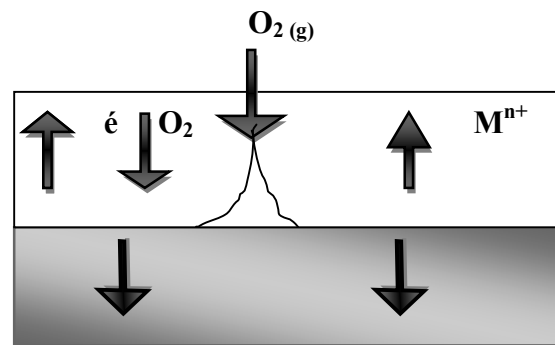
a) Adsorption.



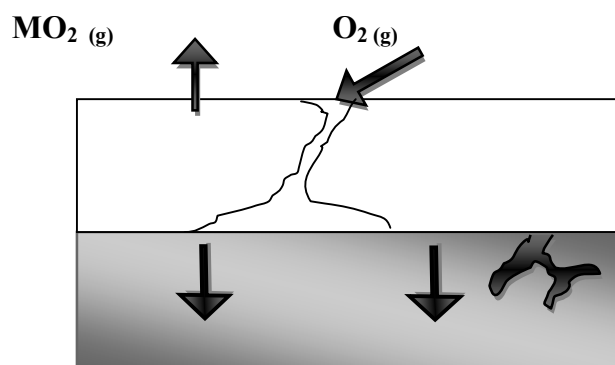
b) Germination + croissance de l'oxygène.



c) Croissance du film puis de la couche.



d) Formation de porosités de cavités.



e) Fissures, évaporation d'oxyde, formation d'oxyde.

Figure. I.8 : Illustration de la réaction métal-oxygène [4].

I. 8. Terminologie de la corrosion

La corrosion, comme toute discipline scientifique, possède aussi son "jargon" qu'il importe de connaître. Nous présentons ci-après les termes couramment usités dans ce domaine [17].

* **Vitesse de corrosion:** La vitesse de corrosion correspond au courant électrique (dit de corrosion) débité par une pile ou plus généralement un système électrochimique métal/solution. L'unité est donc l'ampère. On utilise aussi la densité de courant qui représente l'intensité de courant débité par la pièce, rapporté à l'unité de surface en contact avec le milieu.

***Electrolyte:** C'est une solution contenant des espèces chimiques ioniques (solutés) et/ou des gaz dissous, tels que l'oxygène. Il est donc conducteur de l'électricité. On appelle espèces électrochimiquement actives, des ions ou des molécules qui peuvent être réduits par des électrons.

***Electrode:** Par abus de langage, c'est simplement le métal qui est immergé dans un électrolyte. Plus exactement, c'est le système représenté par un métal en contact avec un électrolyte.

***Potentiel:** Le potentiel est la différence électrique de tension entre deux électrodes, typiquement une électrode de référence et le métal.

***Polarisation :** C'est le terme utilisé quand on impose un potentiel à un métal immergé dans une solution.

***Potentiel en circuit ouvert :** C'est le potentiel d'équilibre qu'acquiert un métal lorsqu'il est immergé dans une solution, en absence de polarisation.

***Electrode de référence :** C'est un système électrochimique métal/solution dont le potentiel d'électrode reste stable. On l'utilise pour mesurer le potentiel d'un métal par rapport à une solution donnée.

* **Courant de corrosion :** Il est déterminé graphiquement à partir de courbe $\log i = f(E)$, il est exprimé en intensité, l'unité de mesure est l'A/cm². Dans la plupart des cas de corrosion, il peut être considéré que la corrosion est contrôlée par le transfert de charge et que les concentrations à l'interface sont voisines de celles au coeur de la solution. La valeur de

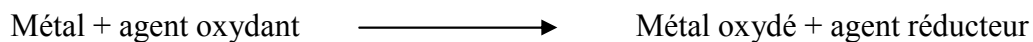
l'intensité du courant de corrosion I_{corr} peut alors être obtenu en extrapolant la droite de Tafel, cathodique et/ou anodique, jusqu'au potentiel de corrosion E_{corr} [18].

- **Courant anodique** : Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions d'oxydation.
- **Courant cathodique** : Dans un système électrochimique, c'est le courant correspondant aux réactions de réduction.

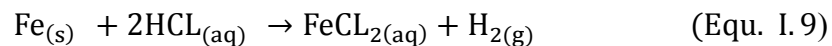
***Résistance à la corrosion** : Elle peut être définie comme la capacité d'un métal à résister à la corrosion, ou bien la résistance d'un métal à transférer ses électrons aux espèces électrochimiquement actives en solution.

I. 9. Réaction de corrosion

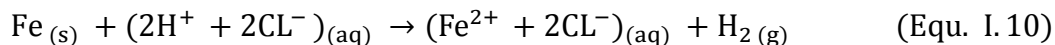
La corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydoréduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réaction d'agent oxydant [16].



Par exemple, la corrosion du fer dans l'acide chlorhydrique est due à la réaction : [19]



Dans cette équation les indices (s), (aq) et (g) désignent une phase solide, aqueuse ou gazeuse respectivement. En milieu aqueux, l'acide chlorhydrique et le chlorure ferreux sont sous forme ionique. On peut donc aussi écrire :



En milieu neutre et alcalin, la corrosion des métaux est généralement due à une réaction du métal avec l'oxygène. En présence de l'humidité, par exemple, le fer se corrode et forme de la rouille (FeOOH) [16] :



I. 10. Application de diagramme potentiel - pH

Le professeur Pourbaix à établi pour nombreux métaux des diagrammes basés sur les tensions d'équilibre des réactions électrochimiques en fonction du pH de la solution. Ces diagrammes indiquent les limites thermodynamiques de stabilité du métal considéré par rapport à ses ions dans le milieu et aux produits de réaction, en fonction du pH et de la tension. Ces diagrammes, sont établis généralement à 250°C [20]. Dans le cas du fer, il apparaît trois domaines distincts (**Fig. I .9**).

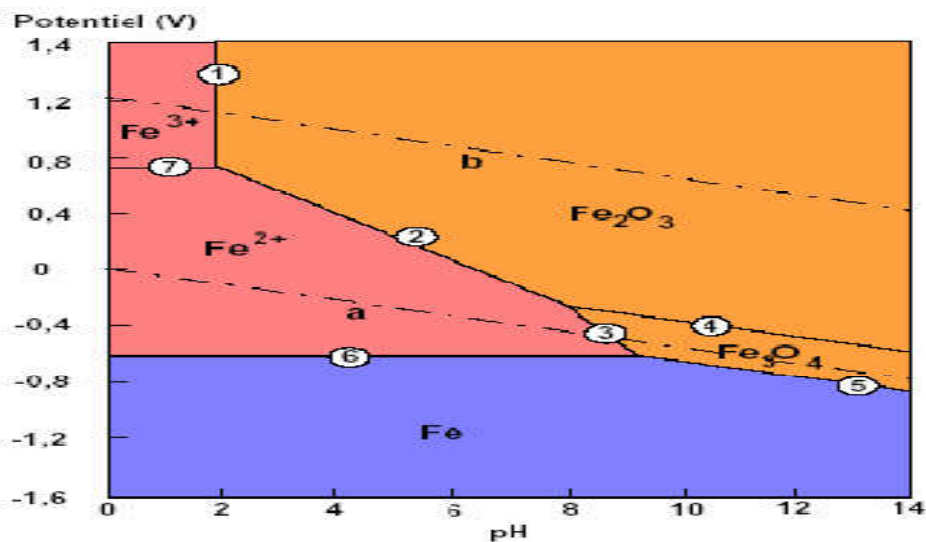


Figure. I.9: Diagramme de stabilité du fer dans l'eau [20].

I. 11. Facteurs de corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Le Tableau. I .1. Regroupe les principaux facteurs de corrosion [2].

Tableau. I .1. les principaux facteurs de corrosion.	
Facteurs relatifs au Milieu et définissant le mode d'attaque.	<ul style="list-style-type: none"> • Concentration du réactif . • Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO₂,NH₃,H₂S,). • Acidité(PH) du milieu, salinité, résistivité. • Température, Pression . • Présence de bactéries.
Facteurs métallique.	<ul style="list-style-type: none"> • Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines . • Procédés d'élaboration. • Impuretés dans l'alliage, inclusions. • Traitement thermiques, mécaniques. • Addition protectrices.
Facteurs définissant les conditions d'emploi.	<ul style="list-style-type: none"> • Etat de surface, défaut de fabrication . • Forme de pièce. • Sollicitations mécaniques. • Emploi d'inhibiteurs. • Procédés d'assemblage (couple galvanique, soudures,....). • Croutes d'oxydes superficielles. • Force électromotrice extérieure (électrolyse)
Facteurs dépendant du temps.	<ul style="list-style-type: none"> • Vieillessement. • Tension mécaniques internes ou externes. • Température-Modalité d'accès de l'oxygène ou autre gaz dissous. • Modification des revêtements protecteurs. • Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre) .

I. 12. Oxydation du fer

Le fer a une grande affinité pour l'oxygène. Il s'oxyde à l'air à des températures élevées, pour former les trois oxydes FeO, Fe₃O₄, et Fe₂O₃ selon la concentration en oxygène [4]. Ces différents oxydes sont représentés sur la Figure. I.10.

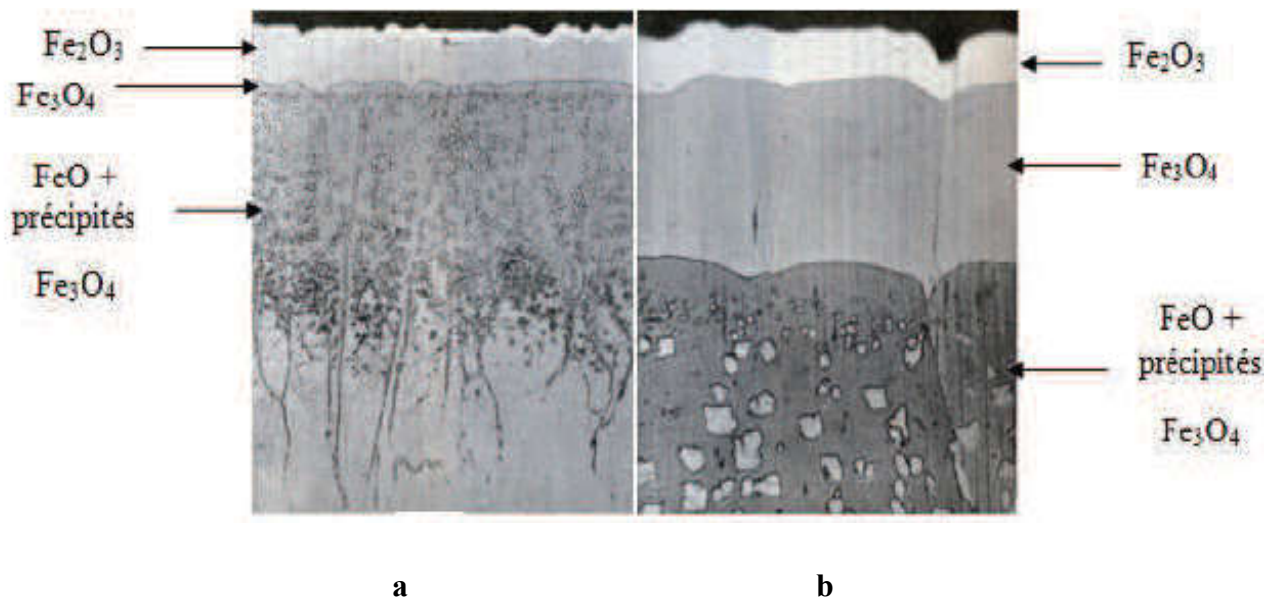


Figure. I.10 : coupe de la partie externe d'une pellicule obtenue par oxydation superficielle du fer à 950°C pendant 4h, après son refroidissement dans l'air, a) x300, b) x1250 [4].

I. 13. Cinétique de la corrosion

I. 13.1. Equation de Bulter-Volmer

Toutes les réactions (électrochimiques) obéissent à l'équation d'Arrhenius [11] :

$$k = A \exp \left(\frac{-Q}{RT} \right) \quad (\text{Equ. I. 6})$$

De même, les courants anodiques et cathodiques sont définis par :

$$I_a = I_0 \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta \right) \quad (\text{Equ. I. 7})$$

$$I_c = I_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF}{RT} \eta\right) \quad (\text{Equ. I. 8})$$

En tout point de la courbe de polarisation, le courant global est la somme des courants anodiques (**I_a**) et cathodique (**I_c**) des réactions partielles. L'équation complète suivant le modèle de Butler-Volmer en absence de transfert de matière s'écrit :

$$I = I_0 \left[\exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{\alpha nF\eta}{RT}\right) \right] \quad (\text{Equ. I. 9})$$

Où α es le coefficient de transfert; I_0 (ou I_{corr}) correspond à la densité de courant de corrosion. Le coefficient de transfert se trouve entre 0 et 1 et sa valeur normale est d'environ 1/2.

I. 13. 2. Droites de Tafel

Lorsque la différence entre le potentiel E et E^0 appelée surtension η est suffisamment élevée, la réaction anodique ou la réaction cathodique devient négligeable devant l'autre [19]. Pour une surtension anodique η , on a :

$$i = I_a = i^\circ \exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) \quad (\text{Equ. I. 10})$$

Pour une surtension cathodique η_c , on a :

$$i = I_c = i^\circ \exp\left(- (1-\alpha) \frac{nF}{RT} \eta_c\right) \quad (\text{Equ. I. 11})$$

Dans ces relations, on peut définir les coefficients de Tafel anodique et cathodique par :

$$b = \frac{RT}{\alpha nF} \quad (\text{Equ. I. 12})$$

$$b_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{Equ. I. 13})$$

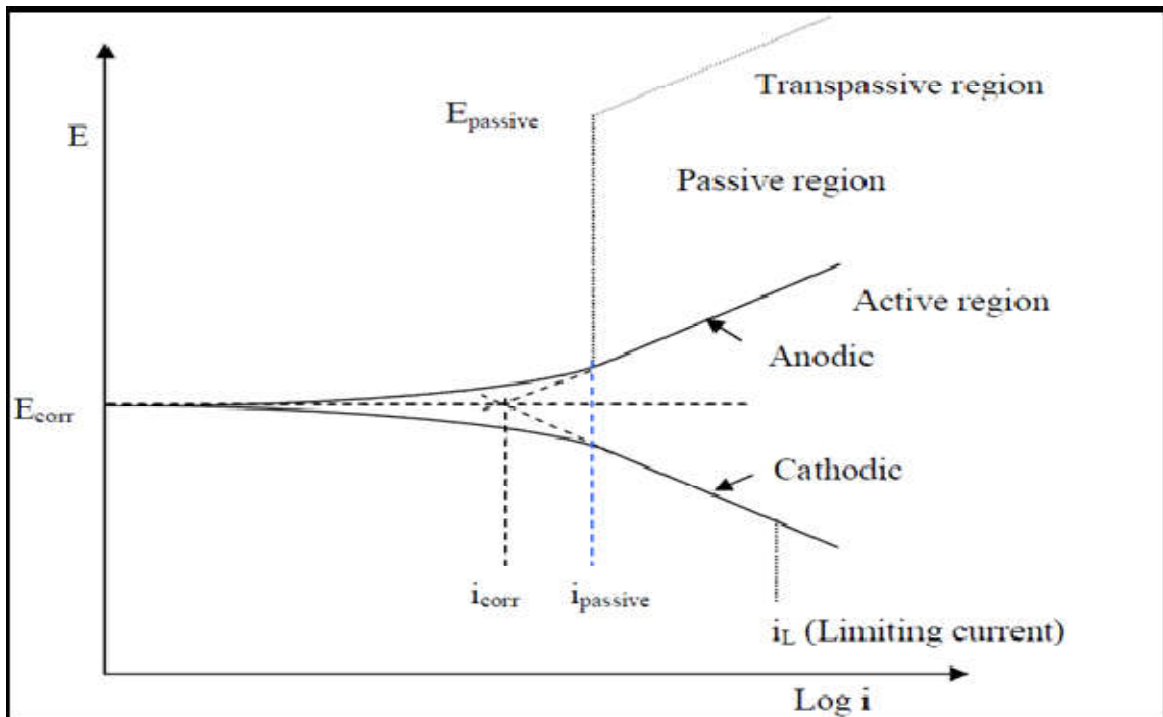


Figure. I.11 : Diagramme des courbes de polarisation montrant les régions anodiques et cathodiques et la méthode d'extrapolation de Tafel dans l'estimation du potentiel de corrosion (E_{corr}) et la densité du courant de corrosion (i_{corr}) [21].

I. 13.3. Loi de Faraday

La corrosion d'un métal se traduit par une perte de masse. Pour déterminer la durée de vie d'une structure soumise à une attaque électrochimique, il est nécessaire d'évaluer en fonction du temps la quantité de métal passé en solution [22]. La **loi de Faraday** permet la détermination de cette perte de masse m (g):

$$m = \frac{A \cdot i_{\text{corr}} \cdot t}{nF} \quad (\text{Equ. I. 14})$$

A : masse atomique du métal (g),

i_{corr} : intensité du courant de corrosion (Ampère),

t : temps (s),

n : le nombre d'électrons de valence,

F : la constante de Faraday égale à 96500C/mole.

I. 13.4. Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion est déterminée à partir des droites de Tafel et de la loi de Faraday. Sa formule est la suivante [23] :

$$V = \frac{M \cdot I_{\text{corr}} \cdot 24,365}{n \cdot F \cdot \rho \cdot s \cdot 100} \quad (\text{Equ. I. 15})$$

Elle s'exprime en fonction des paramètres de l'acier.

V : Vitesse de corrosion en mm/an.

M : Masse molaire de l'acier en g/mol.

I_{corr} : Intensité de courant de corrosion mesurée expérimentalement en mA/cm².

n : Nombre d'électrons échangés pour former l'ion le plus stable.

F : Constante de Faraday = 26,8 A. h/mol.

ρ : Masse volumique pour l'acier en présence en g/cm³.

S : Surface de l'acier en contact avec l'électrolyte ;

I. 13.5. Différentes expression de la vitesse de corrosion

La valeur de la vitesse de corrosion en [24] :

- Masse par unités de surface et de temps : mg.dm⁻².j⁻¹ .
- Nombre de moles par unités de surface et de temps.
- Epaisseur corrodée par unité de temps : mm.an⁻¹ .
- Densité de courant : μ A .cm⁻² .

I. 14. Les formes de corrosion**I. 14.1. Corrosion uniforme**

La corrosion uniforme est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface (**Fig. I.12**). Le métal dans ce cas est dans l'état actif. Elle est aisément contrôlable par des mesures de perte de poids ou la diminution d'épaisseur du métal [14].

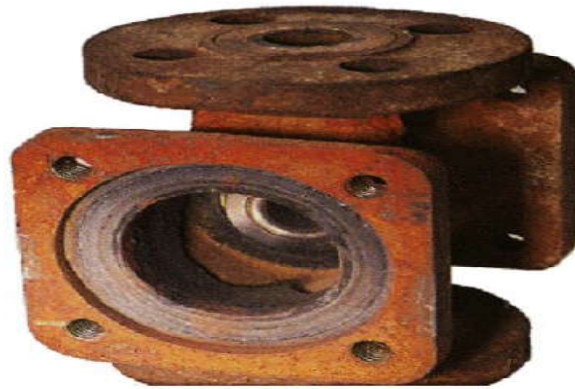


Figure. I.12 : Corrosion générale (rouille) d'une pièce en acier [16].

I. 14.2. La corrosion localisée

Est une corrosion qui se déroule dans un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques (**Fig I.13**). Pratiquement, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité de la surface du matériau ou de l'environnement. Elle pose souvent plus de problèmes à l'ingénieur que la corrosion uniforme [25].

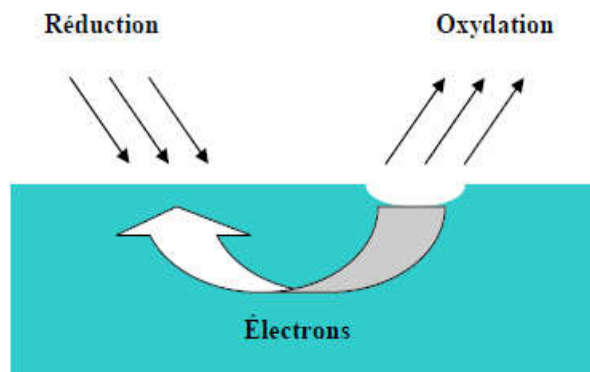


Figure. I.13 : Corrosion localisée [26].

I. 14.3. Corrosion sous contraintes

Ce type de corrosion est causé par l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Dans ce cas (**Fig. I.14**), la corrosion est localisée et apparaît sous forme des fissures [27].



Figure. I.14 : La corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable [27].

I. 14.4. Corrosion par piqûre :

Elle se produit quand les métaux protégés par un film d'oxyde mince comme l'aluminium et ses alliages et les aciers inoxydables sont mis en contact avec un milieu aqueux (pour un pH voisin de la neutralité) contenant les halogénures, notamment le chlorure Cl^- . La quantité de métal corrodé est très faible, elle introduit des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre à l'intérieur du matériau (**Fig. I.15**) à partir d'une ouverture de faible surface [11].



Figure. I.15 : Corrosion par piqûres d'un acier inoxydable [11].

I. 14.5. Corrosion galvanique

La présence de deux matériaux métalliques au contact d'un même électrolyte a pour effet de déséquilibrer les potentiels propres de chaque élément dans cet électrolyte (**Fig. I.16**), c'est le principe même du couplage galvanique que l'on retrouve dans les nombreuses applications industrielles (accouplements acier- laiton, assemblage soudés de différentes natures...) [25].

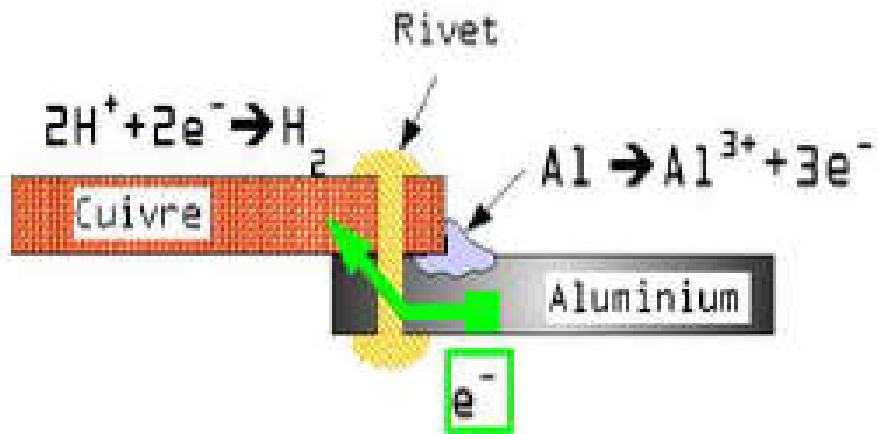


Figure. I.16 : Exemple de corrosion galvanique [28].

I. 14.6. La corrosion érosion

Est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière, elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide de fluide (Fig. I.17) [24].

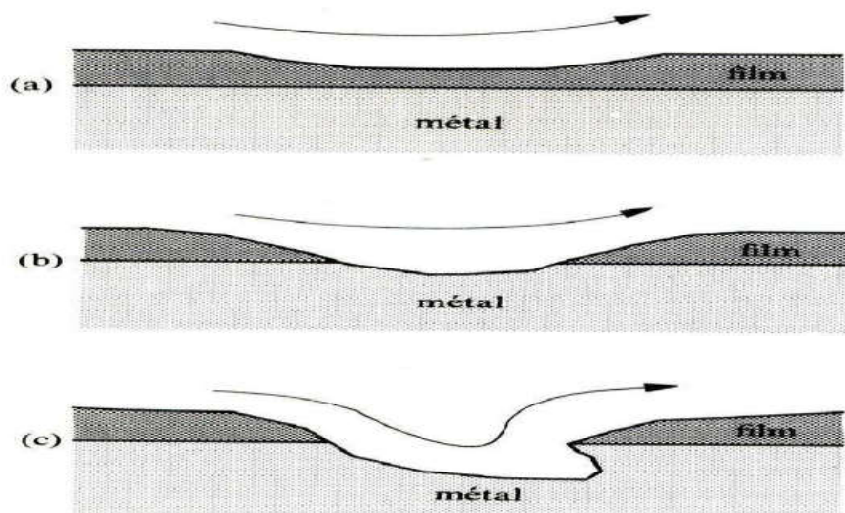


Figure. I.17 : Attaque progressive par corrosion-érosion d'un métal recouvert d'un film de produits de corrosion : (a) érosion du film, (b) corrosion de la surface métallique exposée au milieu, (c) formation d'une figure d'attaque [24].

I. 14.7. La corrosion caverneuse

Cette corrosion est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène (**Fig. I.18**) [29].



Figure. I.18 : La corrosion caverneuse [29].

I. 14.8. Corrosion intergranulaire

La corrosion se développe aux points de jonction des grains du métal, détruisant progressivement la cohésion du matériau (**Fig. I.19**). Cette manifestation est quasiment invisible à l'oeil nu mais affecte considérablement la résistance mécanique du métal. Elle se rencontre dans les aciers inoxydables et est due généralement à la précipitation de carbures de chrome aux joints de grains qui appauvrissent en chrome les zones adjacentes et les rendent plus sensibles à la corrosion [27].



Figure. I.19 : Corrosion intergranulaire d'un inox par HCl [11].

I.14.9. La corrosion sélective

Cette forme de corrosion est due à l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse comme le montre l'exemple de la (Fig. I .20) [11].

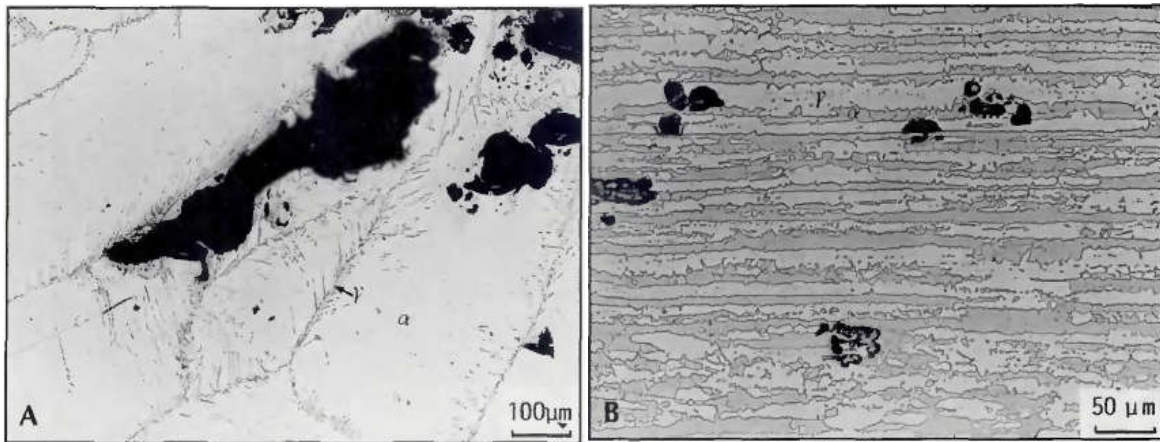


Figure. I .20: piqûres de corrosion typique de: A - métal de soudure et; B - métal de base de l'acier inoxydable 22Cr-6Ni-3Mo-0.12N duplex. Attaques sélectives ont été trouvés ferrite du métal de soudure et en austénite du métal de base [30].

I.15. La protection contre la corrosion**I.15.1. Protection par inhibition.****I.15.1. 1. Définition**

Un inhibiteur est une "substance chimique ajoutée au système de corrosion à une concentration choisie pour son efficacité; celle-ci entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du métal sans modifier de manière significative la concentration d'aucun agent Corrosif contenu dans le milieu agressif [20].

I.15.1. 2. Classifications d'inhibiteurs**I.15.1.2.1 Les inhibiteurs organiques :**

Les inhibiteurs organiques sont généralement utilisés en milieu acide ; cependant, en raison de leur écotoxicité, ils sont de plus en plus utilisés en milieu neutre/alcalin. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous produits de l'industrie pétrolière [20].

I.15.1.2.2 .Les inhibiteurs minéraux

Sont utilisés en milieu neutre/alcalin mais rarement en milieu acide. Ce sont souvent leurs produits de dissociation (anion ou cation) qui sont efficaces en tant qu'inhibiteurs de corrosion. Sont de moins en moins utilisés en raison de leur toxicité. Leur emploi se limite à certains systèmes en circuit fermé [20].

I.15.1.3. Les types inhibiteurs

Dans la classification relative au mécanisme d'action électrochimique, on peut distinguer :

I.15.1.3 .1. Inhibiteurs anodiques

Ces inhibiteurs diminuent la densité du courant partiel anodique et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens positif. Ils ne modifient pas l'apparence du métal, mais un film mince s'y installe. Ils comportent des agents oxydants tels que les chromates et les nitrites, ou d'autres sels comme les hydroxydes, les silicates, les borates les carbonates et les benzoates. Ces derniers nécessitent de l'oxygène, lorsque leur teneur en oxygène est insuffisante [19].

I.15.1.3 .2. Inhibiteurs Cathodiques

Ces inhibiteurs réduisent la réaction cathodique en empêchant l'oxygène d'atteindre la surface à protéger et déplacent le potentiel de corrosion dans le sens négatif. Les sels de magnésium, de manganèse, de zinc et de nickel font partie de ces inhibiteurs. Ces sels diminuent le taux de corrosion du fer et de l'acier. Les inhibiteurs cathodiques forment un film visible sur le métal mais n'arrêtent pas complètement l'attaque.[19]

I.15.1.3 .3. Inhibiteurs mixtes

Les inhibiteurs mixtes agissent sur les sites anodiques et cathodiques en même temps. Ils réduisent le taux de corrosion sans changement du potentiel de corrosion. Généralement ils agissent par l'adsorption extérieure au-dessus de la surface de l'acier en contact avec l'inhibiteur et forment par conséquent une couche protectrice mince [20].

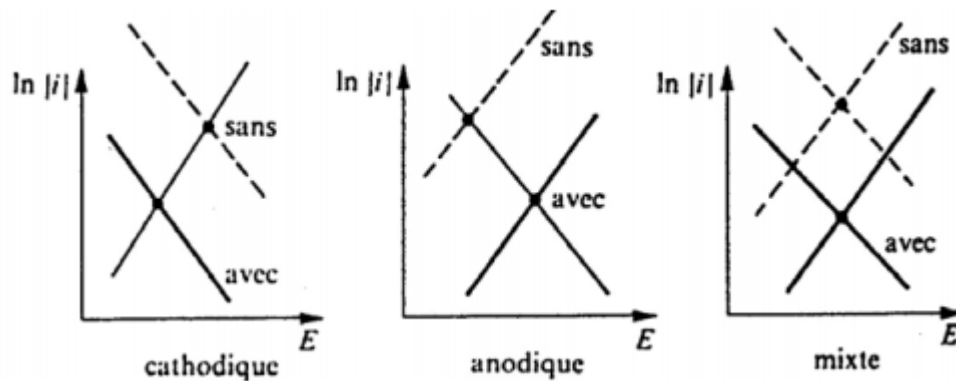
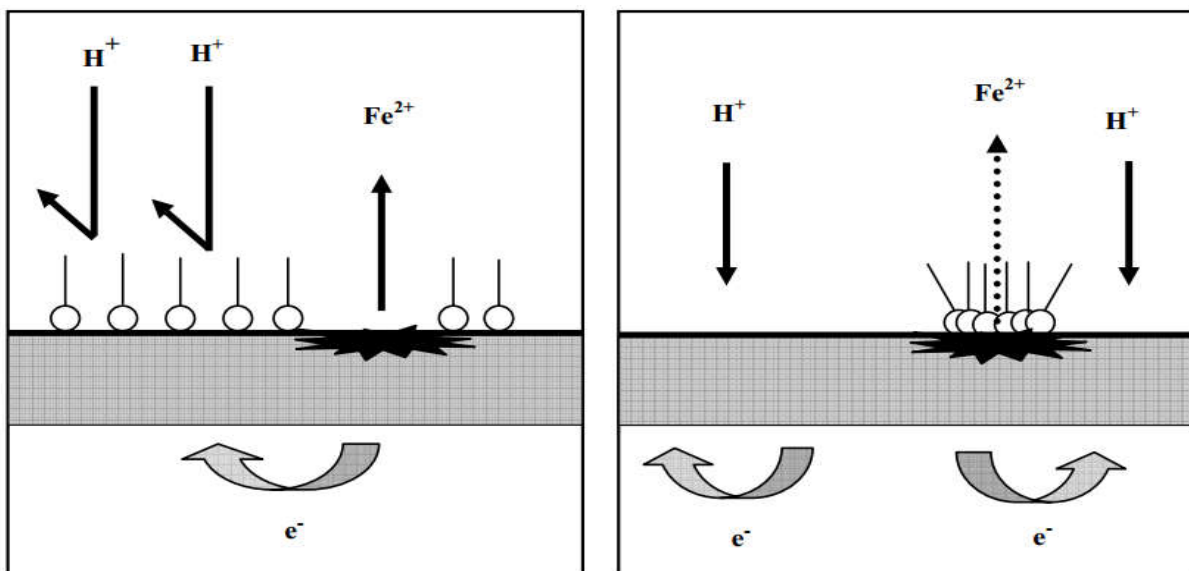


Figure. I .21 : Diagramme d’Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d’un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [16].

I.15.1.4. Mécanisme d’inhibition

L’inhibiteur de corrosion forme une couche barrière sur la surface métallique (**Fig. I .22**), qui modifie les réactions électrochimiques en bloquant soit les sites anodiques (siège de l’oxydation du métal), soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l’oxygène en milieu neutre aéré ou siège de la réduction du proton H^+ en milieu acide) [19].



a) Blocage des sites cathodique

b) Blocage des sites anodique

Figure. I .22 : Formation des couches barrières en milieu acide [31].

Partie 2 : Les aciers inoxydable

I. 1. Introduction

Les aciers inoxydables sont utilisés dans des applications importantes comme matériau de construction dans divers environnements agressifs tels que dans l'industrie chimique, le dessalement et les déchets d'usines de traitement de l'eau et dans l'industrie pétrolière en raison de son excellente résistance à la corrosion générale, adéquates à des propriétés mécaniques à haute température, fabricabilité bonne et la soudabilité [29].

I. 2. Définition

Les aciers inoxydables, couramment appelés aciers inox, sont une famille d'alliages base Fer 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" (Fig. I.23), c'est-à-dire leur résistance à la corrosion [32].

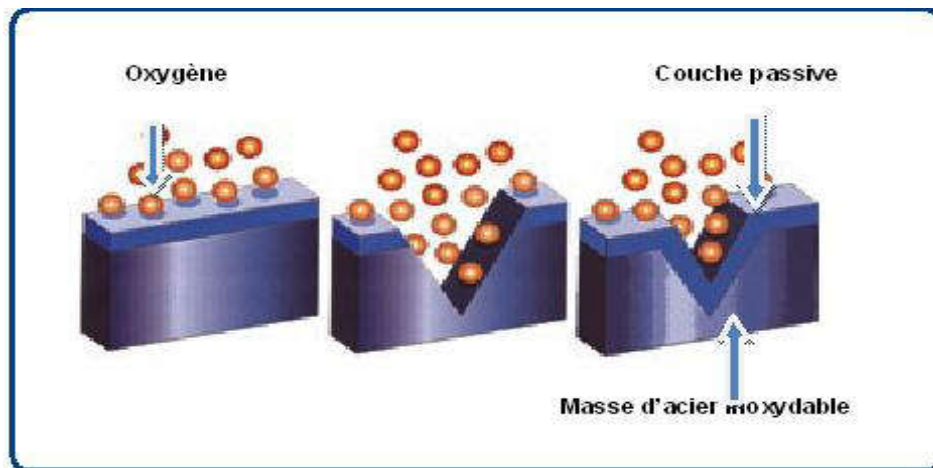


Figure. I.23 : Schéma représentatif d'un acier inoxydable [29].

I. 3. Classification des aciers inoxydables

I. 3.1. Aciers inoxydables austénitiques

sont des alliages de fer et de carbone qui contiennent, en général, de 0,02% à 0,1% de carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel, 2 à 5% de molybdène et d'autres éléments d'addition comme le cuivre, le silicium, le titane, le niobium ...). Les éléments d'addition permettent d'améliorer la tenue à la corrosion ou les propriétés mécaniques du matériau. Depuis quelques décennies, le nickel coûteux, est progressivement remplacé par l'azote grâce à des procédés d'élaboration qui améliore sa solubilité dans l'acier liquide [29].

Dits austénitiques (**Fig. I .24**), parce qu'ils conservent à température ambiante la structure gamma, sont couramment appelés 18-8 ou 18-10 selon les pourcentages en chrome et en nickel des nuances les plus utilisées. Leur relative facilitée de fabrication et de mise en oeuvre, leur aptitude à la déformation et une grande résistance à la corrosion expliquent leur emploi dans des domaines très variés [33].

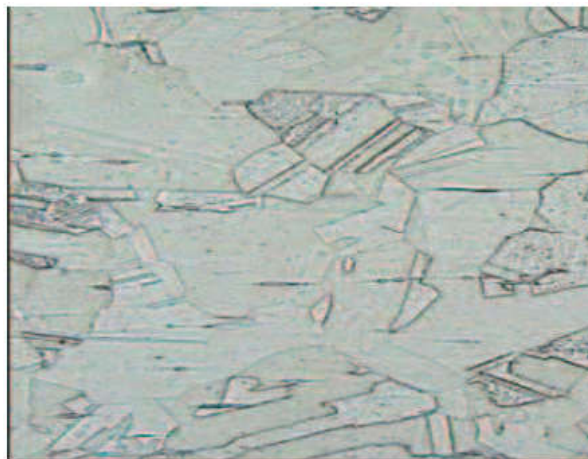


Figure. I .24 : Microstructure de l'acier inoxydable austénitique [4].

I. 3.2. Les aciers inoxydables ferritiques

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17 % et peut atteindre jusqu'à 24 à 28 %. On parle alors d'acier ferritique (**Fig. I.25**) à haute teneur en chrome, ou encore d'aciers superferritiques. Ces derniers présentent une bonne résistance à la corrosion par piqûres et par crevasses en milieux riches en chlorures. [34].



Figure. I.25 : Structure d'un acier inoxydable ferritiques [35].

I. 3.3. Les aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques sont connus depuis plus de 50 ans. Ils comprennent en général de 12 à 18% de Cr et des teneurs en carbone pouvant atteindre 1%. De nombreux éléments d'alliages (Ni, Mo, Si, Ti, Nb...) permettent une large gamme de propriétés et conduisent à des applications aussi variées que la construction mécanique, l'outillage, la coutellerie. Les aciers inoxydables martensitiques allient une bonne résistance à la corrosion (due au chrome) et des caractéristiques mécaniques élevées. Ceci s'explique par la structure martensitique obtenue par refroidissement rapide de l'austénite (**Fig. I.26**) [33].



Figure. I.26 : Structure d'un acier inoxydable martensitique [35].

I. 3.4. Les aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)

Les propriétés des aciers austéno-ferritiques sont dues, pour la plupart, à la structure biphasée de l'alliage. Ils combinent favorablement les propriétés mécaniques et de

corrosion des aciers austénitiques et ferritiques. Ils contiennent à la base du fer et du carbone avec des additions de Chrome et de Nickel dont les quantités sont déterminées pour obtenir un taux de ferrite situé aux environs de 50%. Les teneurs d'éléments d'addition sont : Cr (22 à 27%), Ni (4 à 8%). [36], Les alliages bi-phasés (50 alpha et 50 gamma), dits austéno-ferritiques, ont une qualité essentielle: leur résistance à la corrosion intergranulaire comme c'est montré la (**Fig. I.27**) [33].

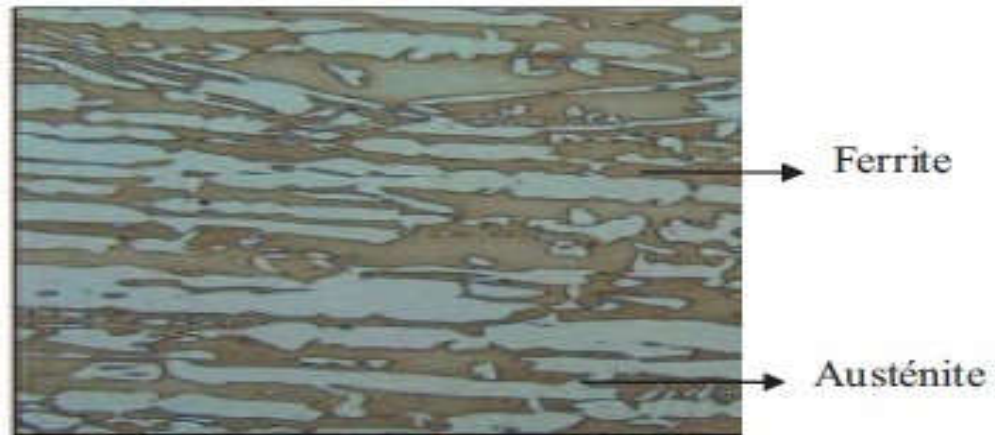


Figure. I.27 : La Structure d'un acier inoxydable duplex [4].

I. 4. Diagramme de schaeffler

L'idée de distinguer entre éléments α gènes ou γ gènes a conduit schaeffler en 1949 à proposer un diagramme pour prédire la structure de l'acier en fonction du pourcentage en chrome(Cr), et nickel (Ni) équivalent (**Fig. I.28**) [4], Ces équivalents sont déterminés par les formules (**Equa. I.16 et Equa. I.17**) en fonction du différent élément d'alliage. Chaque élément est affecté d'un coefficient qui représente son pouvoir α gène ou γ gène, les coefficients d'équivalence sont définis par rapport au chrome et au nickel auxquels sont attribués arbitrairement le coefficient.

$$Cr_{eq} (\%massique) = \%Cr + 1,5\%MO + 0,48\%Si + 2,3\%V + 1,75\%Nb + 2,5\%Al \quad (\text{Equ. I. 16})$$

$$Ni_{eq} (\%massique) = \%Ni + \%CO + 0,1\%Mn \quad 0,01\%Mn^2 + 18\%N + 3 \quad (\text{Equ. I. 17})$$

Ces équivalents permettent de déterminer à la température ambiante la structure d'un acier inoxydable à l'aide de diagramme de schaeffler, qui détermine les domaines de l'austénite, de la ferrite ou de la martensite. Ce diagramme montre qu'il est possible d'obtenir différentes

structures en fonction de la Concentration en un certain nombre d'éléments selon la figure I.28 ci dessous [37].

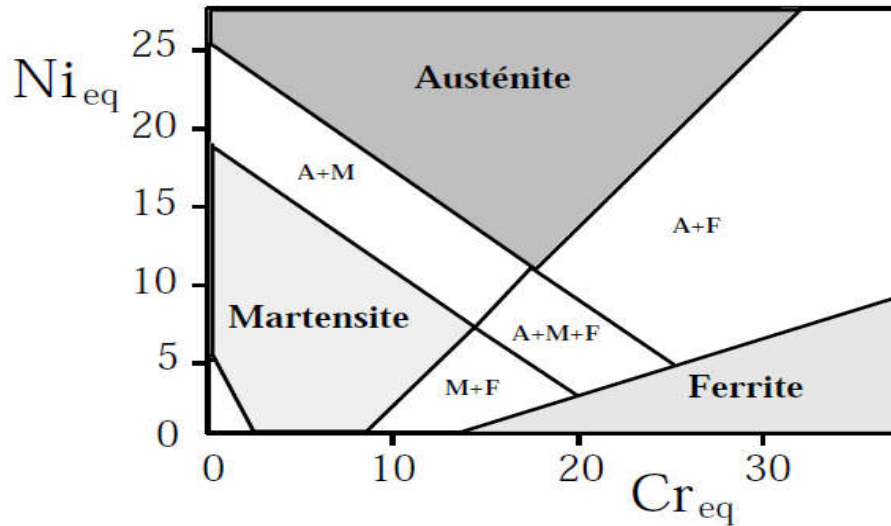


Figure. I.28 : Diagramme de Shaeffler pour les aciers inoxydables [37].

Le tableau. I.2. Représente Fourchettes de compositions chimiques des différentes familles d'aciers inoxydables [38].

Tableau. I.2. Fourchettes de compositions chimiques des différentes familles d'aciers inoxydables.					
Catégorie d'acier	Composition (% pds)				
	C	Cr	Ni	Mo	Autres
<i>Ferrite</i>	< 0.1	13 - 30	0 - 5	< 5	Ti
<i>Martensitique</i>	0,05 - 1.2	12 - 18	< 7	-	-
<i>Austénitique</i>	< 0,2	16 - 35	7 - 26	< 6	N, Cu, Ti
<i>Austéno-ferritique</i>	< 0,05	18 - 27	4 - 7	< 4	N (<0.3)

I. 5. Les éléments d'alliages

Les éléments d'alliages, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme d'équilibre fer-carbone, ils peuvent être regroupés en deux familles [17] :

- la première est la famille des éléments **alphagènes** : ils favorisent la prépondérance à température ambiante d'une structure cristallographique cubique centrée. Ce sont notamment : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, Le tungstène, l'aluminium et le tantale.
- La seconde est la famille des éléments **gammagène** : ils favorisent la prépondérance à Température ambiante d'une structure cristallographique cubique à face centrée. Ce sont notamment : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse.

I. 5.1 Rôle des éléments d'alliage

Chrome : 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 la corrosion atmosphérique. Des teneurs en chrome élevées nécessitent des quantités accrues de nickel pour former une structure austénitique ou austéno-ferritique. 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. Les aciers inoxydables duplex sont plus difficilement attaquables à l'acide [39].

Molybdène : Cet élément rend le matériau plus résistant à la corrosion par piqûres, et caverneuse [40]. Il améliore la qualité du film passif en milieux chlorurés et acides, il augmente la résistance au fluage des aciers au chrome [4].

Azote : utilisé depuis une vingtaine d'années essentiellement pour ses vertus en matière d'accroissement des caractéristiques mécaniques d'une part à l'ambiante (limite d'élasticité, résistance à la rupture) et d'autre part à basse température (amélioration de la résilience). Plus récemment, l'addition d'azote aux aciers et alliages inoxydables est devenue une pratique quasiment systématique, en raison des nombreux autres avantages qu'il procure et que nous analysons ci-après [41].

Nickel : est un élément stabilisateur de l'austénite ; 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 [39].

L'ajout de nickel fait passer de la structure cubique centrée (peu ou pas de nickel) à la structure cubique face centrées (**Fig. I.29**). (Au moins 6 % de nickel-série AISI 300). Les aciers inoxydables duplex, avec leur teneur en nickel intermédiaire, ont microstructure dans

laquelle certains grain sont ferritiques et certains sont austénitiques, théoriquement à peu près en quantités égales [39].

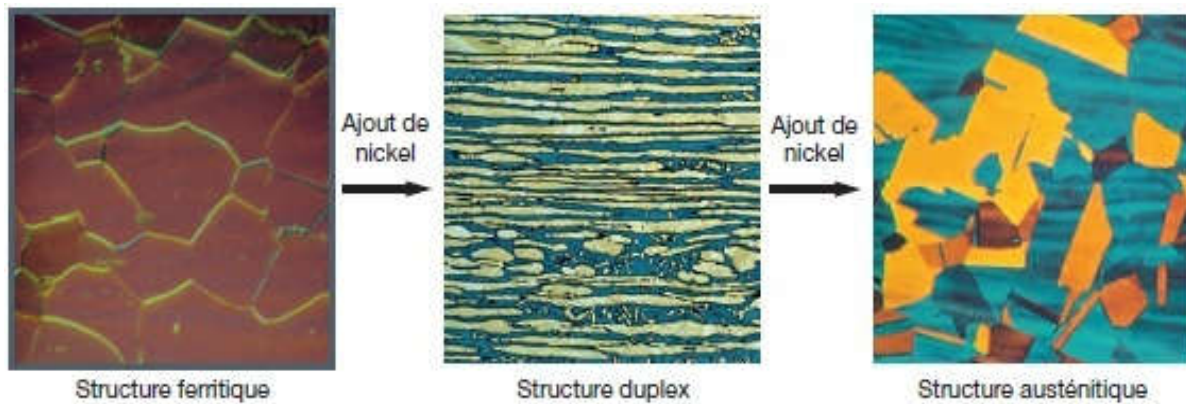


Figure. I.29 : l'augmentation de la teneur en nickel modifie la microstructure d'un acier inoxydable de ferritique (gauche) à duplex (centre) puis austénitique (droite) [39].

I. 6. La passivité des aciers inoxydables

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 [21].

I. 6.1 Propriétés des films passifs sur les aciers inoxydables

Pour déterminer la plus ou moins grande résistance à la corrosion des aciers inoxydables, il faut connaître les caractéristiques physico-chimiques de ces couches d'oxydes. Les films passifs assurent la résistance à la corrosion par l'établissement d'une couche d'oxyde ou hydroxyde riche en chrome, qui constitue une barrière de diffusion qui réduit ainsi fortement la conductivité ionique. Le film passif, très adhérent au substrat métallique, empêche ou limite le contact entre l'alliage et les agents agressifs présents dans l'environnement et donc les phénomènes de corrosion (**Fig. I.30**) [4].

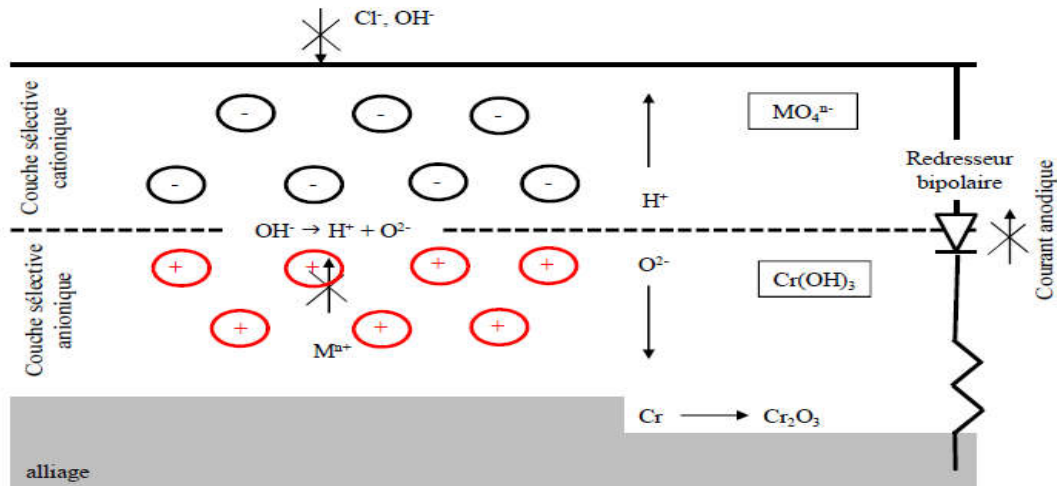


Figure. I.30 : Représentation schématique du comportement bipolaire d'un film passif développé à la surface d'un acier inoxydable [42].

I. 6.2. Epaisseurs des films passifs

Les films formés sur les métaux et alliages passivables sont généralement très minces : 1 à 3 nm pour les films formés sur des alliages inoxydables à base de nickel ou de fer. Les épaisseurs des films passifs déterminés sur différents métaux et alliage sont indiquées dans le tableau. I.3 [27].

Tableau. I.3. Epaisseurs des films passifs en milieu acide sur différents métaux et alliages [27].	
Métal / alliage	Epaisseur (Å°)
Ni 10	10
Cr 13	13
Ni- 25 Fe 10	10
Ni - 21 Cr - 8Fe 11	11
Fe -17 Cr 24	24
Fe-17 Cr-2 Mo 21	21
Fe- 17Cr- 13 Ni 12	12
Fe -18 Cr -14 Ni -1.5 Mo 12	12

I. 6.3 Rupture du film passif

La Figure. I.31 présente la courbe intensité/potentiel type d'un matériau passif, en l'occurrence l'acier inoxydable. Celle-ci présente un domaine de passivité plus ou moins étendu pour lequel le courant de corrosion est très faible. La rupture du film passif se produit à partir du domaine transpassif pour un potentiel appelé potentiel de transpassivation ou potentiel de piqûre [27].

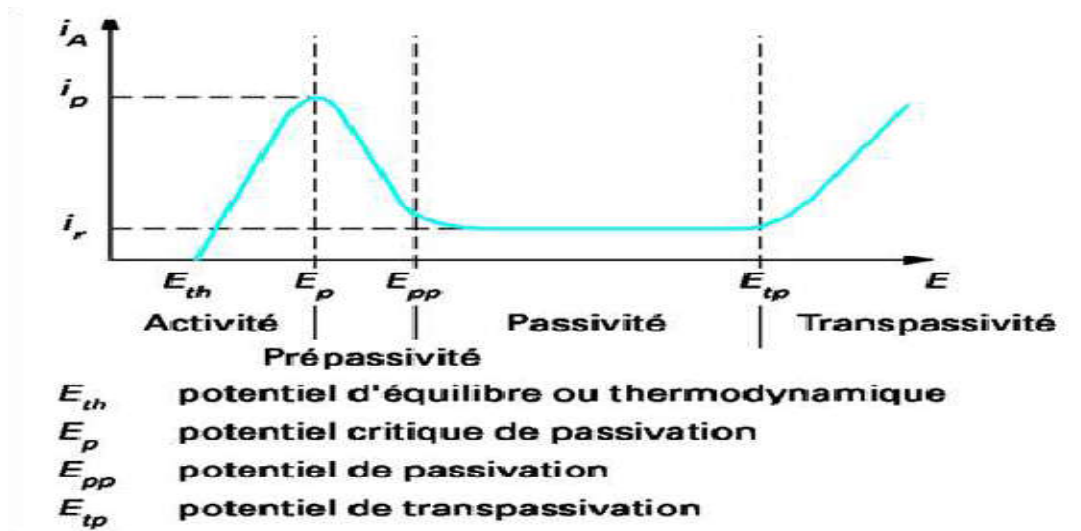


Figure. I.31 : Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique : H_2SO_4) : $i_A = f(E)$ [43].

Chapitre II

**Matériaux et techniques
expérimentales**

II. 1. Introduction

Cette partie est consacré à présenter le matériau étudié et les techniques expérimentaux électrochimiques, utilisées dans ce mémoire. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués est également donnée.

II. 2. Matériau étudié

Le matériau utilisé dans cette étude, est un acier inoxydable austénitique de type 304L. Afin de déterminer les éléments présents dans l'alliage d'étude ainsi que leur teneur, nous avons effectué une analyse quantitative à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X. La technique de fluorescence X permet d'effectuer une analyse qualitative des éléments présents dans l'alliage faisant l'objet de notre étude. L'appareil utilisé est de type SPECTROMAX x MX6M BT sous un logiciel de traitement des données **SPARK ANALYZER**, avec une alimentation de 220 V AC 50 HZ. Un tel appareil est représenté sur la (**Fig. II.1**).



Figure. II.1 : L'appareil d'analyse chimique de type SPECTROMAX x MX6M BT.

II. 3. Préparation des échantillons

Pour réaliser notre travail nous avons utilisé des échantillons cylindriques avec les dimensions suivantes diamètre $\varnothing = 1.4$ cm et épaisseur $e = 1$ cm, notons ici, que la surface exposée à l'électrolyte (milieux de corrosion utilisés) est égale à 0.785cm^2 .

II. 3.1. Traitement thermique des échantillons

Après découpage des échantillons sous la forme désirée, ces derniers ont subi un traitement thermique dans un four électrique (Nabertherm) suivant le cycle représenté dans la (Fig. II .2)

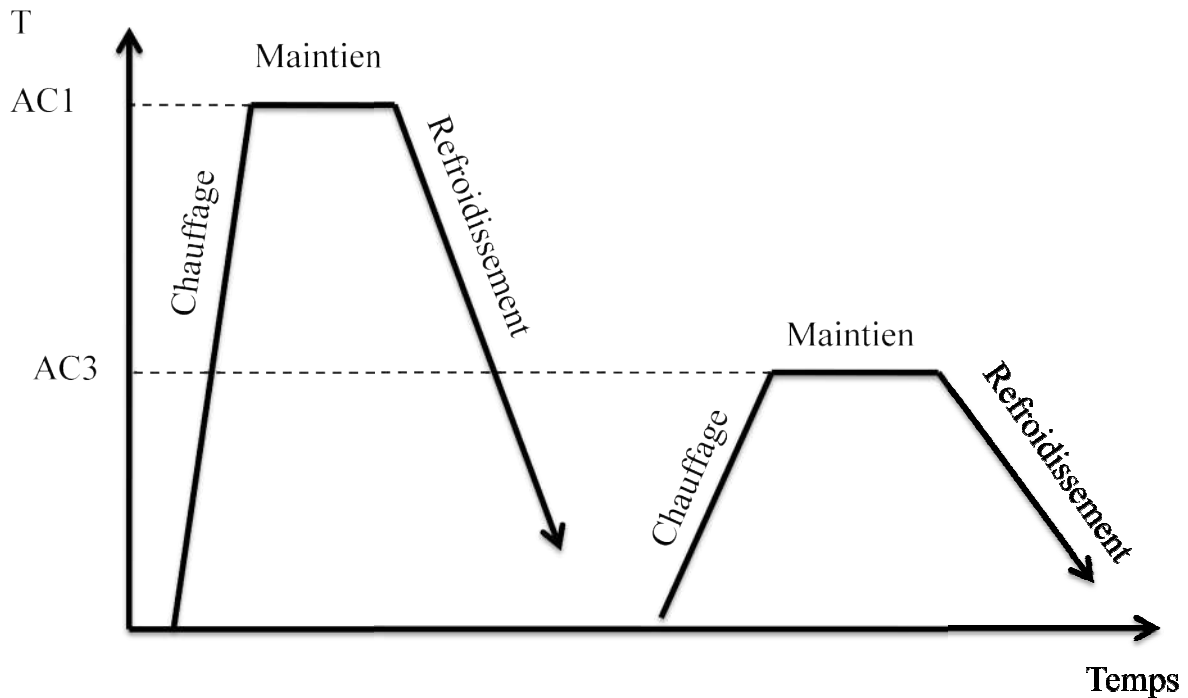


Figure. II. 2 : Cycle de traitement thermique appliqué sur l'acier d'étude.

II.3.1.1. Trempe : les échantillons sont chauffés à une température de 1000°C pour un temps de maintien de **20 min** suivi un refroidissement rapide dans l'eau à température ambiante. Ce traitement a pour but d'obtenir à l'ambiante une phase austénitique homogène où tous les éléments, en particulier carbone et azote, se trouvent en solution solide, en évitant toute précipitation en phases riches en chrome (surtout la précipitation des carbures aux niveaux des joints de grains).

II.3.1.2. Revenu : un traitement de détente est effectué sur les échantillons trempés dans le même four à une température de 250°C pour un temps de maintien d'une heure (1h) suivi d'un refroidissement lent. La Figure. II.3 montre le four utilisé pour appliquer ce cycle de traitement thermique.



Figure. II.3 : Four de Traitement Thermique de type Nabertherm.

II. 3.2. Polissage

Les échantillons sont polis sur une polisseuse mécanique rotative (**Fig. II.4**) avec des papiers abrasif en carbure de silicium SiC (du grade 120 au grade 1200), et papier tissu pour la finition avec de la patte diamantée (pour l'échantillon destiné à l'observation microscopique).



Figure. II.4. Polisseuse mécanique de type MECAPOL P310.

II. 4. Préparation des solutions d'essai

Les milieux utilisés sans et avec inhibiteur sont présentés dans le tableau. II.1. On note ici que l'eau de mer naturelle utilisée dans cette étude est prélevée sur le site : **chappi** à la ville d'ANNABA.

Tableau. II.1 : Les milieux utilisés pour les essais électrochimiques.

Les milieux sans inhibiteur.	Les milieux avec inhibiteur.	La concentration d'inhibiteur.
35 g/l de NaCl	35 g/l de NaCl	1ml /L, 3ml/L, 5ml/L
L'eau de robinet de Biskra	L'eau de robinet de Biskra	1ml/L, 3ml/L, 5ml/L
L'eau de mer (ANNABA)	L'eau de mer (ANNABA)	1ml/L, 3ml/L, 5ml/L

Pour avoir une idée sur la composition chimique de l'eau de mer, nous présentons dans le tableau. II.2 les différents éléments avec leurs pourcentages [44].

Tableau. II.2 : Composition chimique de l'eau de mer.

Elément	Ca ²⁺	SO ₄ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	Fe	F ⁻
Teneur	0,31 g/L	2,56 g/L	13,18 g/L	20,5 g/L	0,41 g/L	116 g/L	1,49 g/L
Elément	Mg ²⁺	Cd	As	Cu	Zn	Matières en suspension	
Teneur	1,17g/L	<2 µg/L	<30 µg/L	<10 µg/L	45µg/L	62<mg/L	

II. 5. L'inhibiteur utilisé

CHIMEC 1038 : est un inhibiteur industriel, qui offre une fonction neutralisante de l'acidité carbonique par l'élévation de pH du milieu, et une fonction filmant permettant d'isoler l'eau agressive du métal (**Fig II.5**), les Propriétés physiques de cet inhibiteur sont :

- Densité à 20°C 885 kg/m³ ±0.02,
- Viscosité à 20°C : 50 mPa.s,
- Soluble en hydrocarbures et dispersible en eau.



Figure. II.5 : L'inhibiteur CHIMEC 1038.

Le tableau. II.2. donne les valeurs de PH pour chaque milieu utilisé dans notre travail.

Tableau. II.3 : Valeurs de PH des milieux corrosifs utilisés.	
Les milieux	Le PH
35 g/l de NaCl	7.74
l'eau de robinet de Biskra	7.64
l'eau de mer	7.85

Remarque : Le PH des milieux avec différentes concentration d'inhibiteur est le même.



Figure. II.6 : Le PH mètre.

II.6. Montage électrochimique

Les essais électrochimiques ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat Radiometer de type PGP 201(**Fig. II.7**), avec un logiciel Volta Master 4, dans une cellule classique (en verre pyrex d'une contenance de 300 ml) à trois électrodes (Electrode de travail; Electrode de référence; Electrode auxiliaire).



Figure. II.7 : Dispositif expérimental utilisé pour les mesures électrochimiques.

a) Électrode de travail

C'est une électrode fabriquée de l'acier inoxydable austénitique sous forme cylindrique de 1 cm de hauteur et d'un diamètre de 1.4cm, la surface en contact avec l'électrolyte est égale à 0.785 cm² (**Fig. II.8**).



Figure. II.8 : Electrode de travail.

b) Électrode de référence

Au calomel saturé (ECS) couplée à un capillaire fin (capillaire de Luggin) dont l'extrémité est placée près de l'électrode de travail (2mm) afin de minimiser la contribution ohmique (**Fig. II.9**).



Figure. II.9 : Electrode de référence.

c) Electrode auxiliaire ou contre électrode

L'électrode auxiliaire (**Fig. II.10**) est constituée d'un fil de platine dans le but d'assurer le passage de courant électrique dans la cellule d'électrolyse.



Figure. II.10 : Electrode auxiliaire.

Avant chaque essai, la cellule électrochimique est nettoyée et rincée pour éviter toute contamination possible par les produits de corrosion. L'électrode de travail est plongée dans la solution d'essai au potentiel en circuit ouvert pendant 10 min pour atteindre un état stable.

Pour tracer les courbes, traiter et analyser les mesures électrochimiques, tous les résultats sont transférés du logiciel Volta Master 4 à ORIGIN 8.0 (logiciel de traitement et d'analyse de données scientifiques). Tous les essais ont été effectués à une température constante égale à 30°C à l'aide d'un bain thermostaté.

II.7. Cellule électrochimique : Pour les essais électrochimique nous avons utilisé une cellule à trois électrodes (**Fig. II.11**).

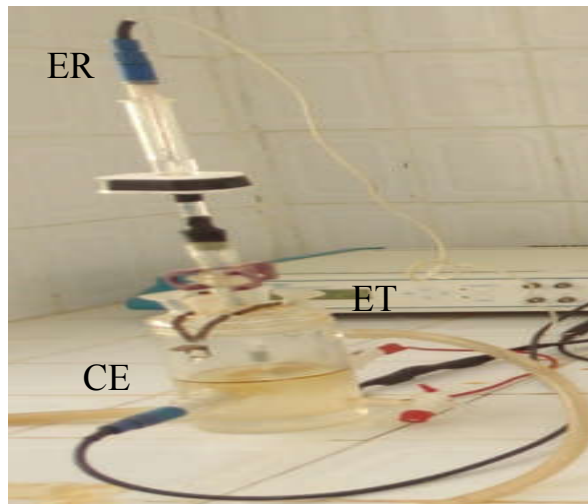


Figure. II.11 : Cellule électrochimique.

II. 8. Méthodes de caractérisation

II. 8.1. Analyse micrographique (MO)

L'observation microscopique est réalisée, au laboratoire de métallurgie, à l'aide d'un microscope optique pour suivre l'évolution de la microstructure des échantillons. Les observations métallographiques sont effectuées sur un microscope optique de marque OLYMPUS C_X 40, et équipé d'un appareil photo numérique de marque (CANON de 3x zoom). Cette technique nous permet d'observer la microstructure de l'acier et les produits de corrosion qui se forme à la surface.



Figure. II.12: Microscope optique OLYMPUS C_X 40.

II. 8.2. Analyse par diffraction des rayons X

La technique d'analyse par diffraction des rayons X repose sur l'interaction élastique d'un faisceau monochromatique de photons X avec la matière cristallisée. La diffraction résultante aboutie à l'obtention d'un diffractogramme et permet la détermination des distances réticulaires des plans de diffraction.

La loi de Bragg définit la relation entre la longueur d'onde du faisceau incident (λ), le paramètre réticulaire repéré par les indices de Miller (d_{hkl}) et l'angle de diffraction (θ), l'entier naturel n représentant l'ordre de diffraction.

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{Equ. II.1})$$

L'ensemble des spectres de diffraction ont été réalisés sur un diffractomètre « PAN alytical X'Pert PRO », lié à un micro-ordinateur pour enregistrer les diffractogrammes (**Fig. II.13**). Le traitement des spectres de DRX est effectué par le logiciel X'pertHighscore.



Figure. II.13 : Diffractomètre des rayons X (D8 ADVANCE) BRUKER.

II. 8.3. Courbe de polarisation

La courbe de polarisation de l'interface métal-solution est une caractéristique fondamentale de la cinétique électrochimique, Pour déterminer une courbe de polarisation, on applique, à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail (304L) et

une électrode de référence (au calomel saturée). On mesure le courant qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre cette électrode de travail et une contre-électrode (en platine). Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir: la vitesse instantanée de corrosion (I_{corr}), le potentiel de corrosion (E_{corr}), les pentes de Tafel.

Pour déterminer expérimentalement ces paramètres électrochimiques, une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de la densité de courant et le potentiel.

II.9. Essais d'immersion

Pour étudier le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable, nous avons réalisé des essais d'immersion en deux milieux (eau de mer et eau de robinet de la ville de Biskra) pendant une durée de 30 jours. Les mêmes essais ont été effectués en présence de l'inhibiteur CHIMEC 1038 avec une concentration de 5ml/L (**Fig. II.14**). Les échantillons sont observés par microscope optique (MO) et examinés par les rayons X.

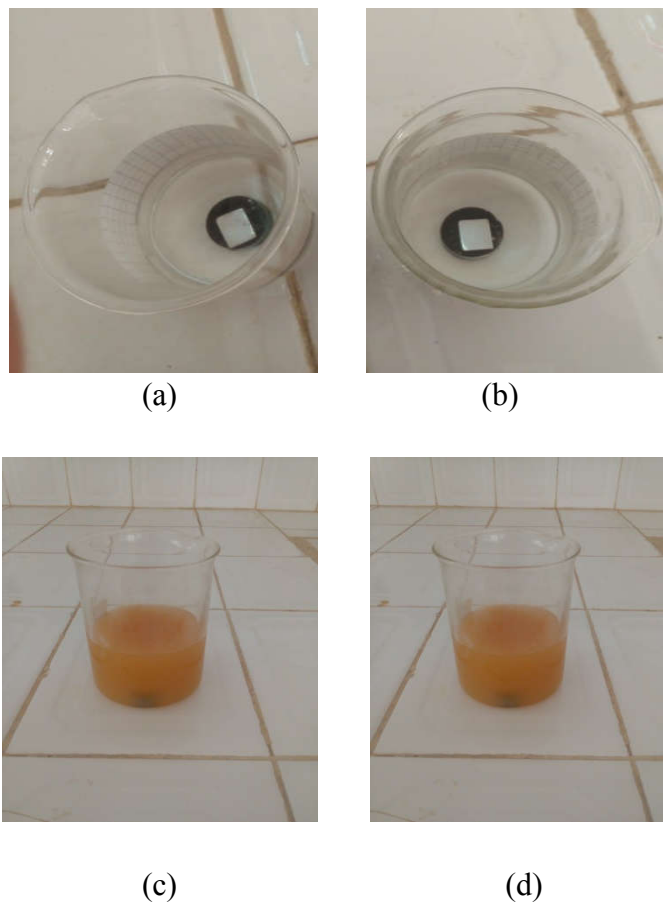


Figure. II.14 : essai d'immersion : (a) eau de mer, (b) l'eau de Biskra, (c) eau de mer avec inhibiteur, (d) l'eau de Biskra avec inhibiteur.

Chapitre III

Résultats

Et

Discussions

III.1.Introduction

Ce chapitre est consacré à la discussion des résultats obtenus après différents essais. Premièrement, la méthode électrochimique (droite de Tafel) sera appliquée dans le but de mesurer la vitesse de corrosion. et l'analyse par microscope optique et DRX pour déterminer la nature des produits de corrosion qui se forment au cours du phénomène de corrosion de notre acier d'étude.

III.1. Matériau

Selon les résultats obtenus à partir de l'analyse chimique, l'acier d'étude peut être classé dans le groupe des aciers inoxydables austénitiques grade 304L. La composition chimique de cet alliage est présentée dans le tableau .III.1.

Tableau .III.1. Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L.								
L'élément	C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	Mo
Le pourcentage (%)	0.0556	1.1	0.509	18.69	8.352	0.229	0.0033	0.391
L'élément	Ti	V	W	S	P	B	Fe	
Le pourcentage (%)	0.0059	0.039	0.0127	0.021	0.026	0.00065	Bal	

La comparaison avec la composition chimique définie par la norme ASTM A240 (Tableau III.2) [45] laisse distinguer une différence dans les éléments : le carbone, le manganèse, et le molybdène.

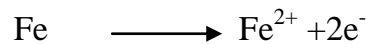
Tableau. III. 2. Composition chimique de l'acier 304L selon la norme ASTM A240.														
C	Mn	Si	Cr	Ni	Cu	Al	Mo	Ti	V	W	S	P	B	Fe
0.030	2.000	0.750	18-20	8-12	--	--	--	--	--	--	0.030	0.045		bal

III.2. Etude en absence d'inhibiteur

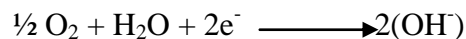
III.2.1. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable 304L en eau de mer

La Figure. III.2 (a,b), présente les courbes de polarisation pour l'acier 304L dans l'eau de mer naturelle, Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à une valeur positif et le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{corr} = -395.5$ mV. La vitesse de corrosion trouvée est : $V_{corr} = 18.94 \mu\text{m/y}$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.

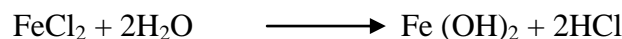


- Les électrons cédés par l'anode se déplacent vers la cathode où ils sont déchargés dans la réaction cathodique :



Par conséquent l'électrolyte confiné dans la piqûre gain des charges électrique positive contrairement à l'électrolyte entourant la piqûre, qui devient chargé négativement.

Les piqûres chargées positivement attirent les ions négatifs de Cl^{-} , ce qui augmente l'acidité de l'électrolyte selon la réaction:



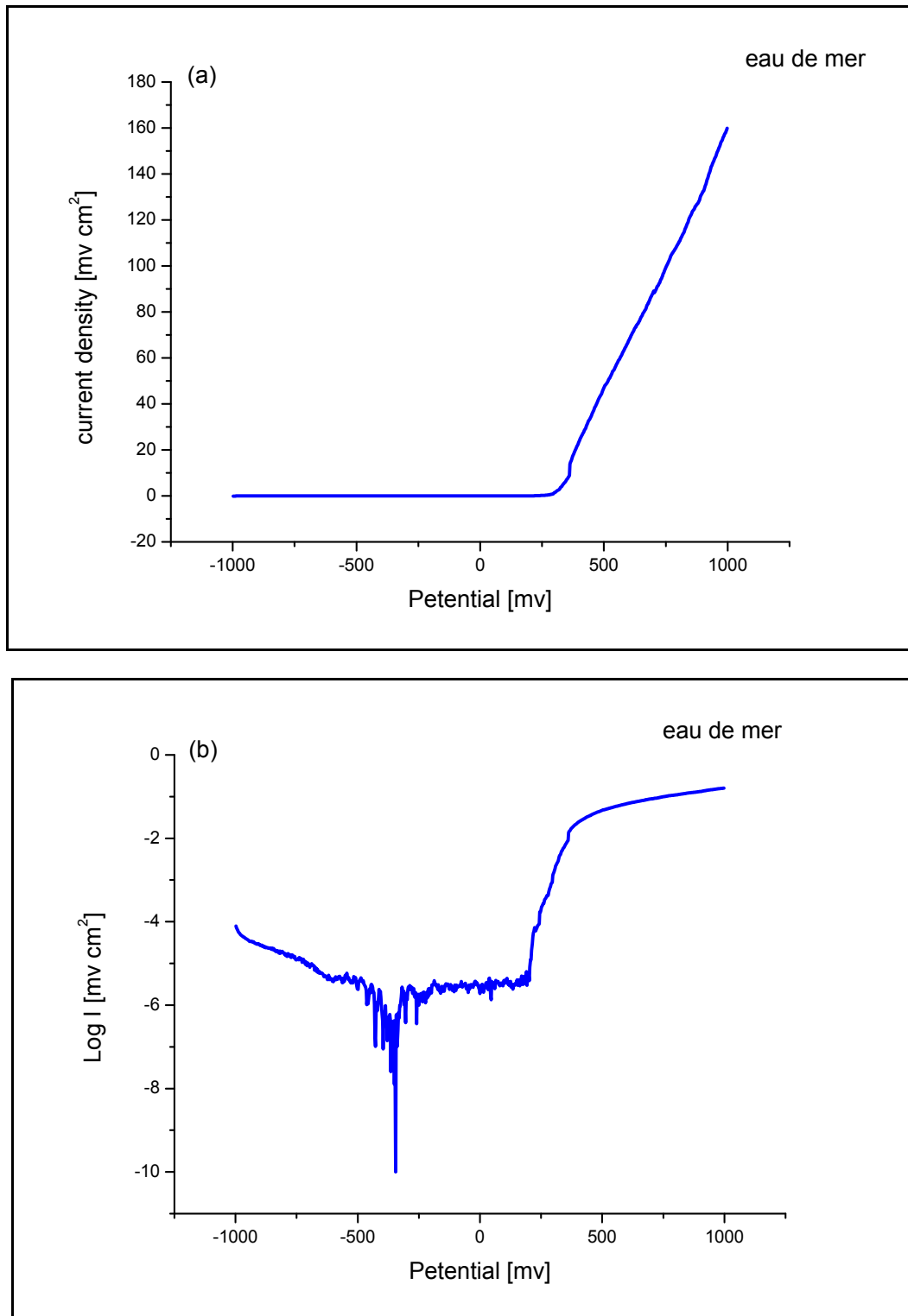
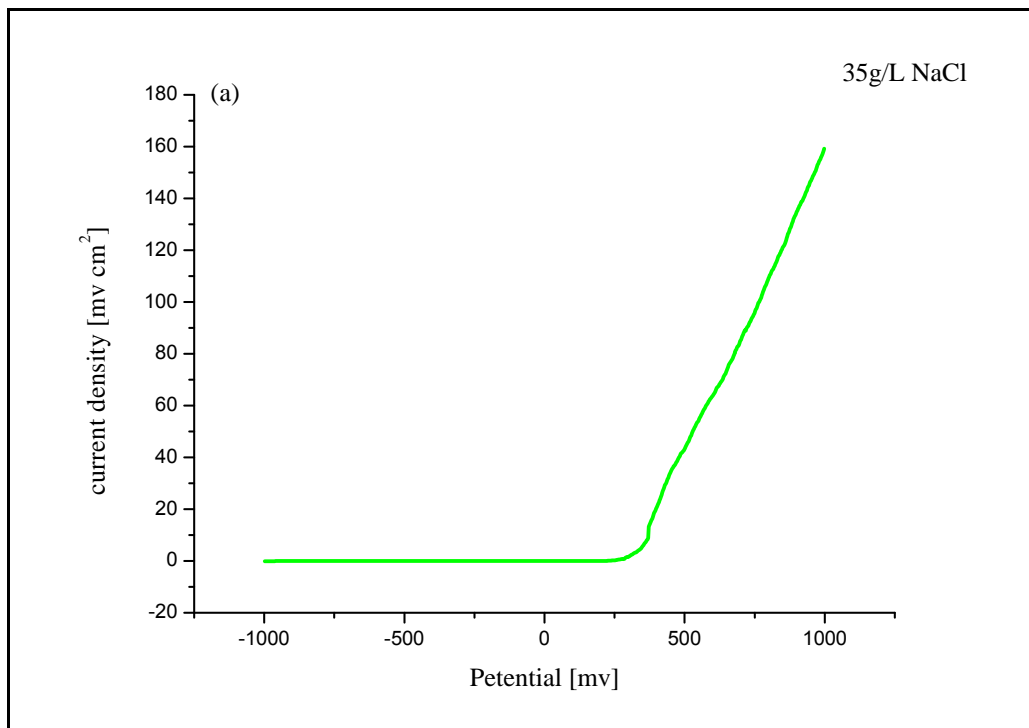


Figure.III.1. Courbes de polarisation de l'acier 304L dans l'eau de mer ; (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

III.2.2. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable 304L en milieu 35g /L NaCl

La Figure.III.3. Présentent les courbes de polarisation pour l'acier 304L en milieu NaCl 3.5% Les courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{corr} = -412.6mV$. La vitesse de corrosion trouvée est $V_{corr} = 22.55\mu m/y$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- Le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction de l'oxygène.
- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.



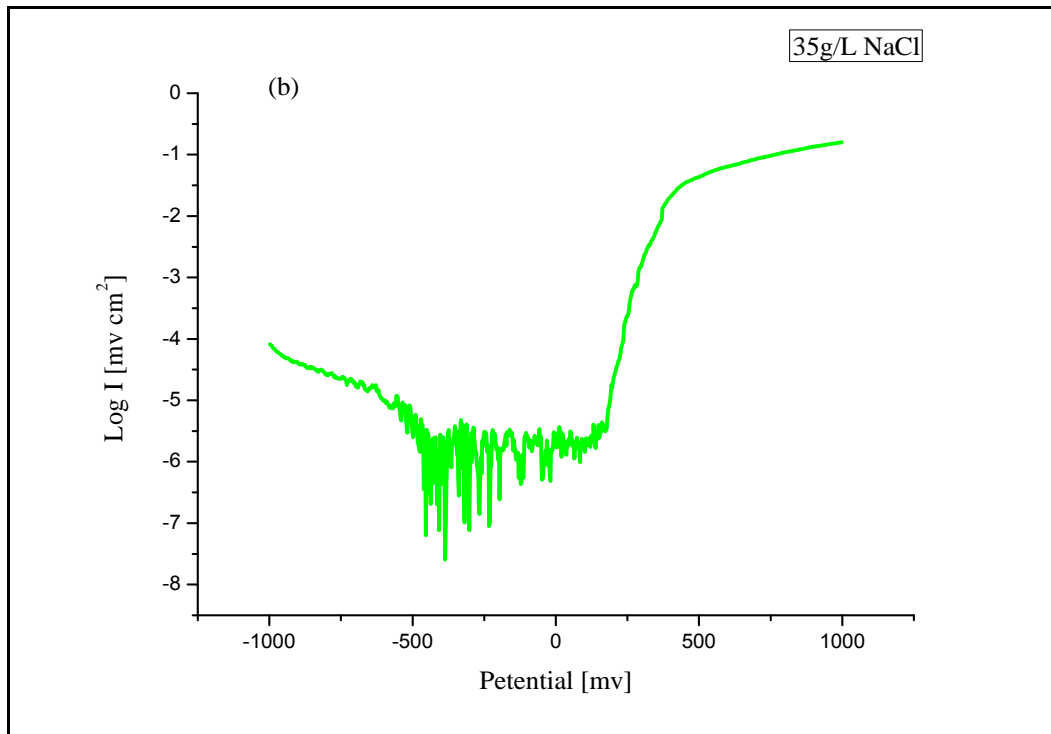


Figure.III.2 : Courbes de polarisation de l'acier 304L dans 35g /L NaCl ;
(a) échelle linéaire (b) échelle logarithmique.

III.2.3. Etude de la corrosion de l'acier inoxydable 304L en eau de Biskra

La Figure.III.4 (a,b) présentent les courbes de polarisation pour l'acier 304L dans l'eau de Biskra. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -347.4\text{mV}$. la vitesse de corrosion trouvée est $V_{\text{corr}} = 9.999\mu\text{m/y}$, l'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

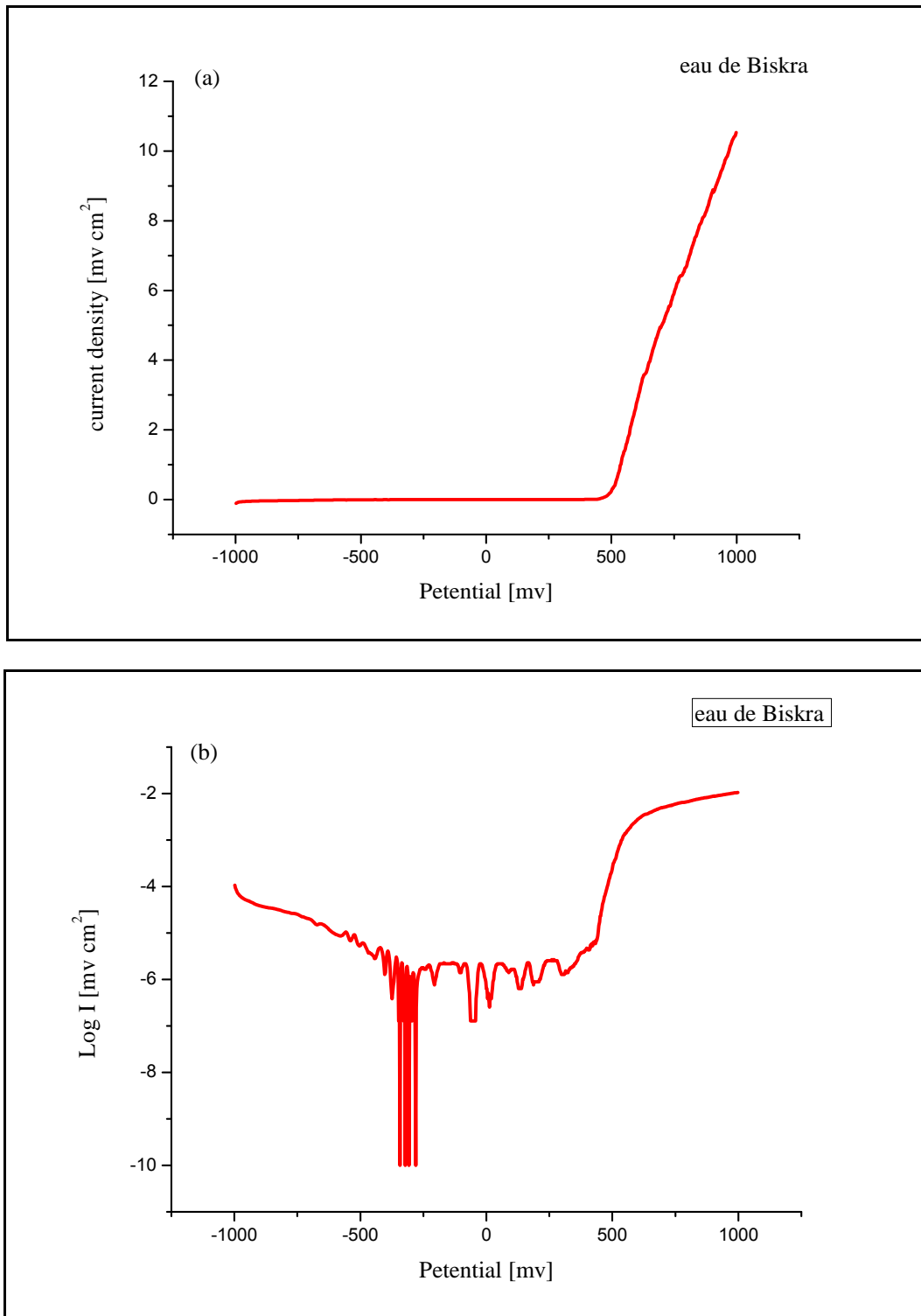


Figure. III.3 : Courbes de polarisation de l'acier 304L dans l'eau de Biskra ; (a) échelle linéaire, (b) échelle logarithmique.

III.3. Etude comparative entre les trois milieux

On remarque ici que les courbes de polarisation sont presque identiques dans la partie cathodique, mais pour la partie anodique on constate que le domaine de passivation est plus étendu dans le cas de l'eau de robinet que dans le cas des autres milieux (NaCl et Eau de mer). On peut déterminer à partir de ces courbes les potentiels de piqûration pour les trois milieux :

- Eau de mer : 200 mV
- NaCl : 170 mV
- Eau de robinet : 400 mV

Dans les courbes de polarisation on remarque une dissolution rapide du métal suivi d'un domaine de passivation plus ou moins étendu. Cette dissolution est moins rapide dans le cas de l'eau de Biskra.

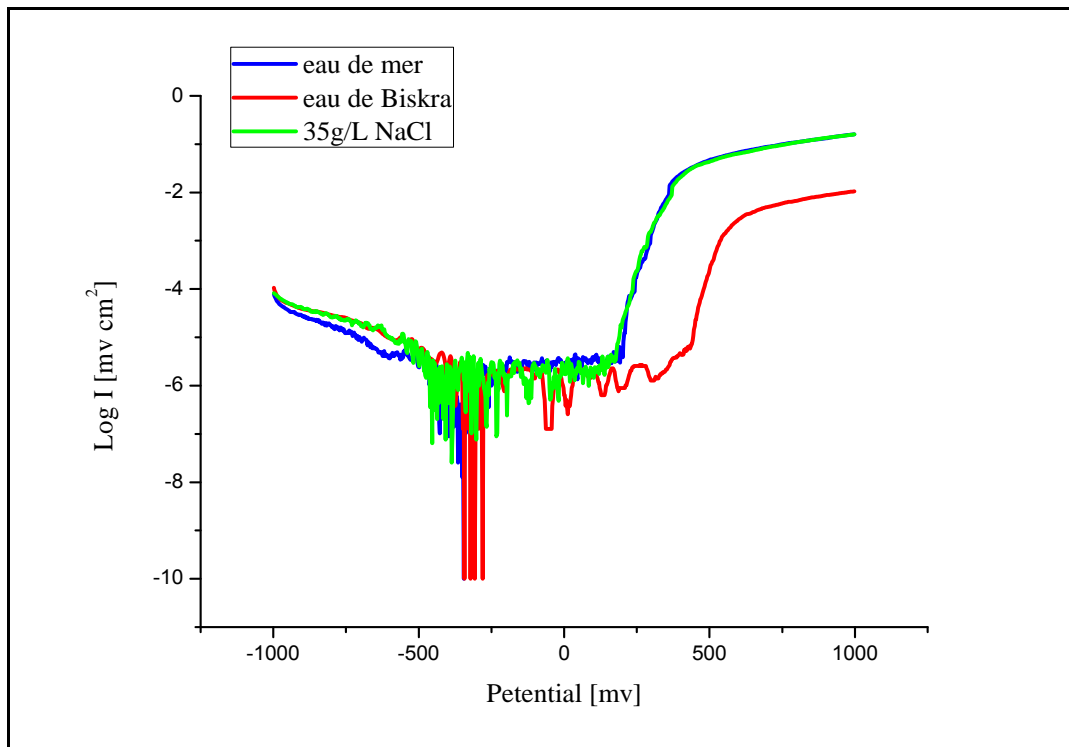


Figure.III.4 : Courbes de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique, dans différents milieux. (Eau de mer, 35g/L NaCl, Eau de Biskra).

Les résultats obtenus par l'exploitation des courbes de polarisation les trois milieux sont rassemblés dans le tableau .III.3

Tableau.III.3. Paramètres électrochimiques de l'acier dans les trois milieux.

Paramètres milieux	E_{corr} (i=0) (mV)	V_{corr} (µm/y)	I_{corr} µA/cm²	Ba (mV)	Bc (mV)	Rp ohm.cm²
Eau de mer	-395.5	18.94	1.6	189.3	-413.8	79480.0
35g/L NaCl	-412.6	22.55	1.9	261.6	-380.1	1973 0.0
Eau de Biskra	-347.4	9.999	0.8550	427.5	-182.0	2400.0

A partir de ces résultats les remarques suivantes peuvent être retirées:

- Le potentiel de corrosion (E_{corr}) est plus négatif pour les deux solutions chargées en ions de chlorure Cl⁻ : solution avec 35g/L NaCl et l'eau de mer.
- Les pentes de Tafel anodique et cathodique (Ba et Bc) sont différentes dans les trois milieux, ce qui indique que la cinétique de dissolution de l'acier 304L n'est pas la même dans les trois milieux.
- La densité de courant de corrosion (I_{corr}) est très grande dans les deux milieux : solution avec 35g/L NaCl et l'eau de mer (1.9 µA et 1.6 µA/cm² respectivement), par rapport à celle de l'eau de Biskra (0.8550 µA/cm²), ce qui influe directement sur la vitesse de corrosion, les grandes vitesses de corrosion sont influées directement par le pourcentage des ions de chlorure (Cl⁻) dans les milieux 35g/L NaCl et eau de mer.

III.4 .Morphologie de la surface

La Figure.III.6 Montre les images obtenues par microscope optique sur la surface des échantillons :

L'observation de la surface de l'acier dans les trois milieux confirme que le mode de corrosion est la corrosion par piqûration. On constate aussi que le nombre et la taille des piqûres formés à la surface de l'acier est élevé dans le milieu à 35g/L NaCl et l'eau de mer, par contre, dans l'eau de Biskra les piqûres sont moins nombreux avec une très faible taille.

De la Figure.III.6 on peut constater que les piqûres dans l'eau de mer sont moins profondes que celle formées sur l'acier dans un milieu à 35g/L NaCl.

On peut donc conclure que la tendance de l'acier inoxydable à présenter une corrosion par piqûre est d'autant plus forte dans le milieu 35g/L NaCl, On peut conclure que l'acier inoxydable 304L possède une plus grande résistance à la corrosion en l'eau de Biskra

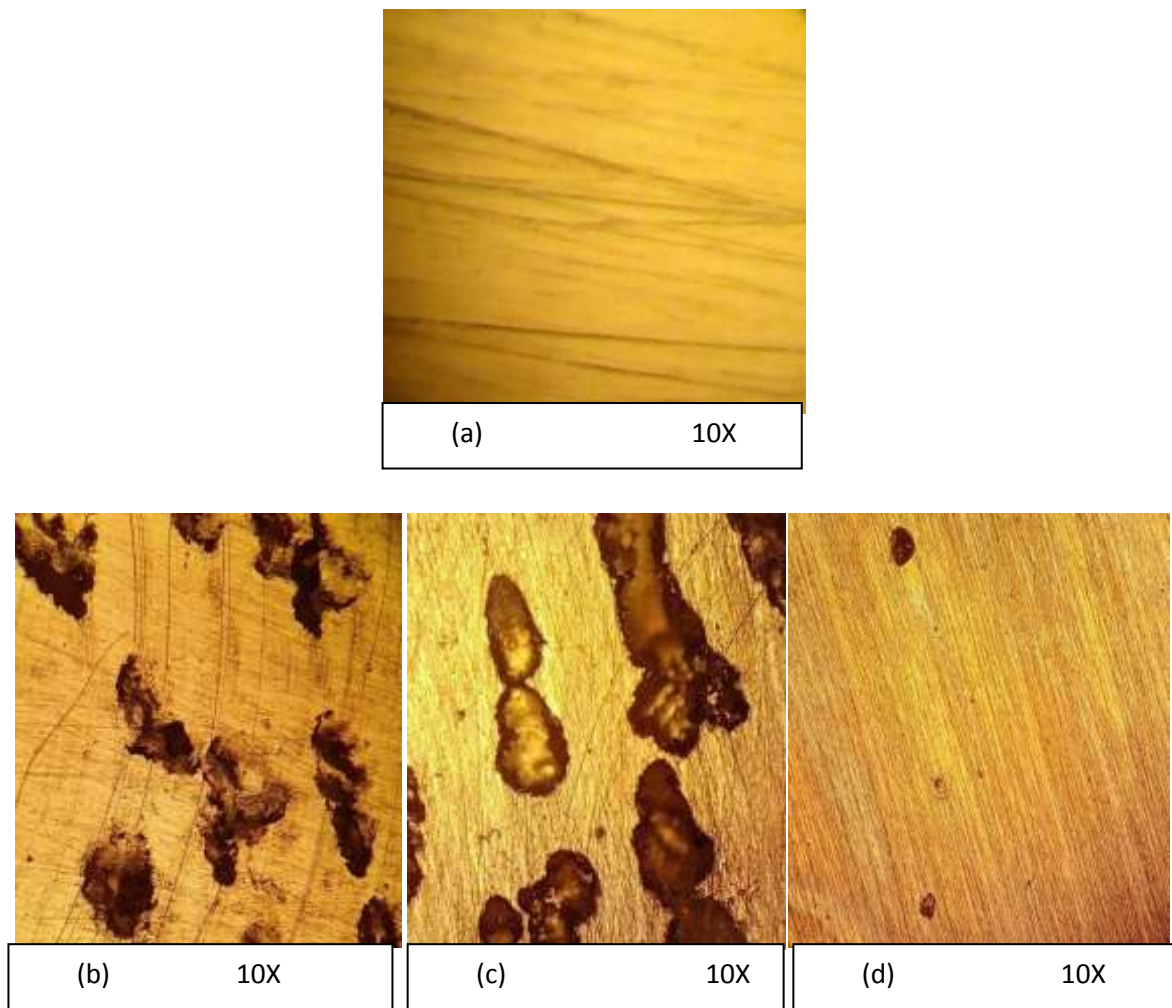


Figure.III.5 :La morphologie de produit de corrosion de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), **(a)** l'acier sans produit de corrosion, **(b)** l'acier en eau de mer ,(c) l'acier en 35g/L NaCl ,(d) l'acier en eau de Biskra.

III.5. Etude en présence d'inhibiteurs

III.5.1. En eau de mer

III.5.1.1. La concentration de 1ml /L d'inhibiteur

La Figure.III.7 présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en l'eau de mer avec 1ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -464.6\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 14.42\mu\text{m/y}$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

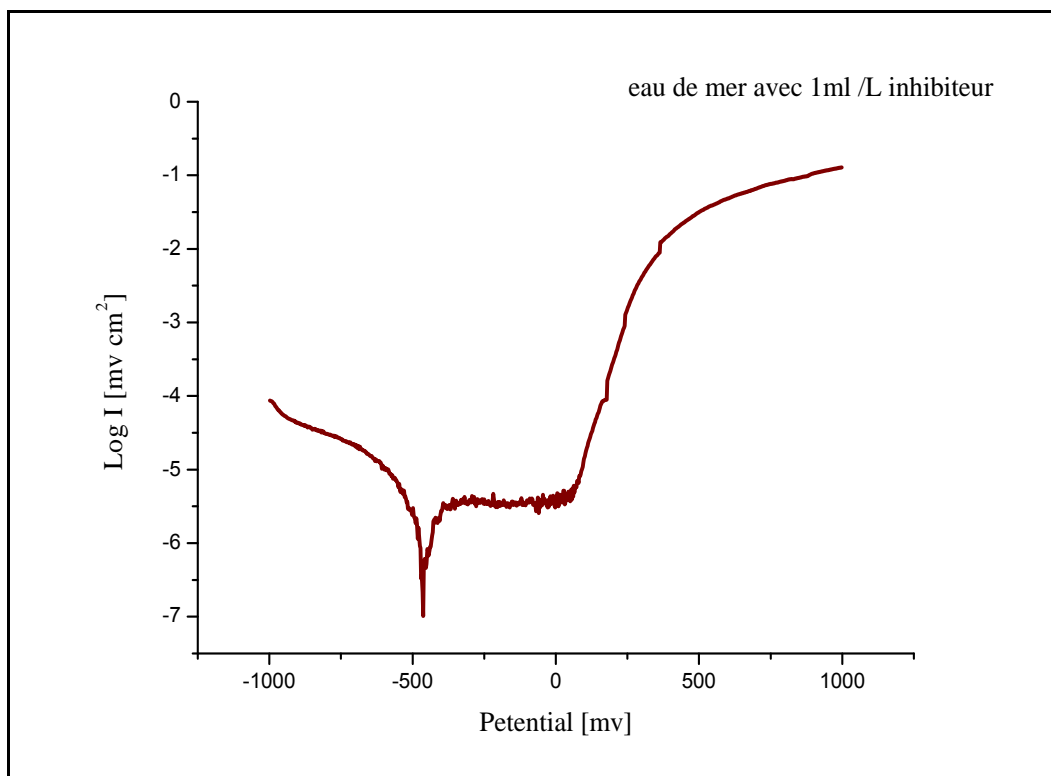


Figure.III.6 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; en l'eau de mer avec 1ml/L inhibiteur.

III.5.1.2. La concentration de 3ml /L d'inhibiteur

La figure.III.8 présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en l'eau de mer avec 3ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -377.1\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 5.699\mu\text{m/y}$, l'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- Le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction l'oxygène.
- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.

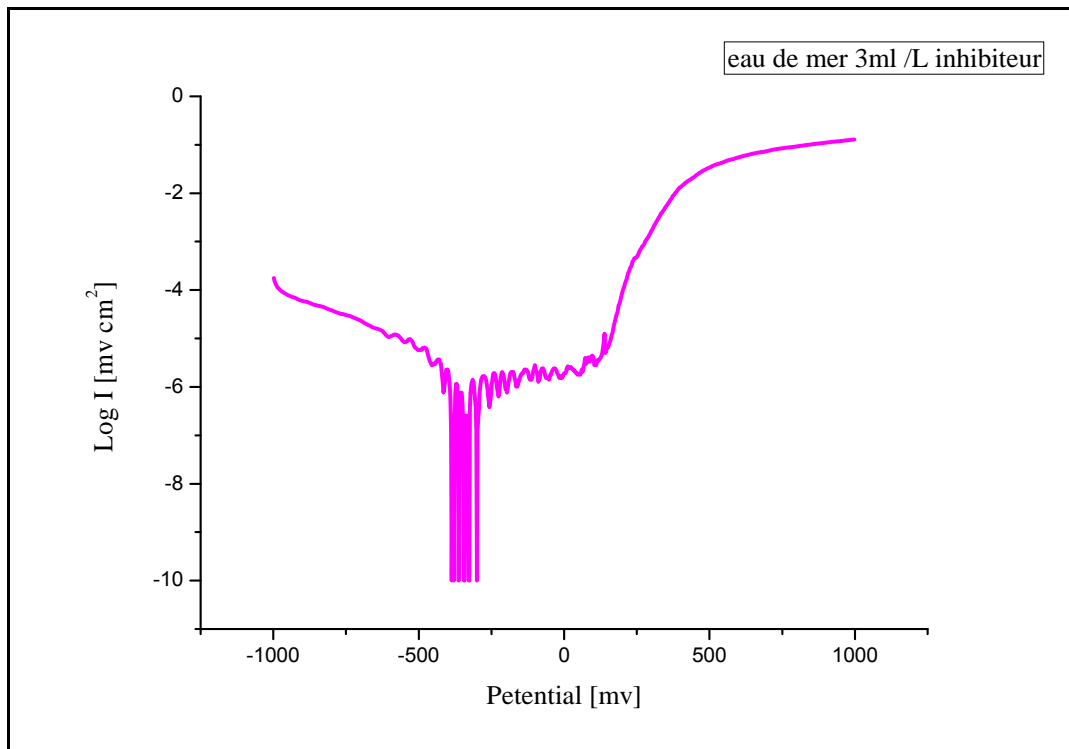


Figure.III .7 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; en l'eau de mer avec 3ml/L inhibiteur.

III.5.1.3. La concentration de 5ml /L d'inhibiteur

La figure.III. 9. Présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en l'eau de mer avec 5ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de

balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -497.6$ mV. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 1.679$ $\mu\text{m}/\text{y}$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

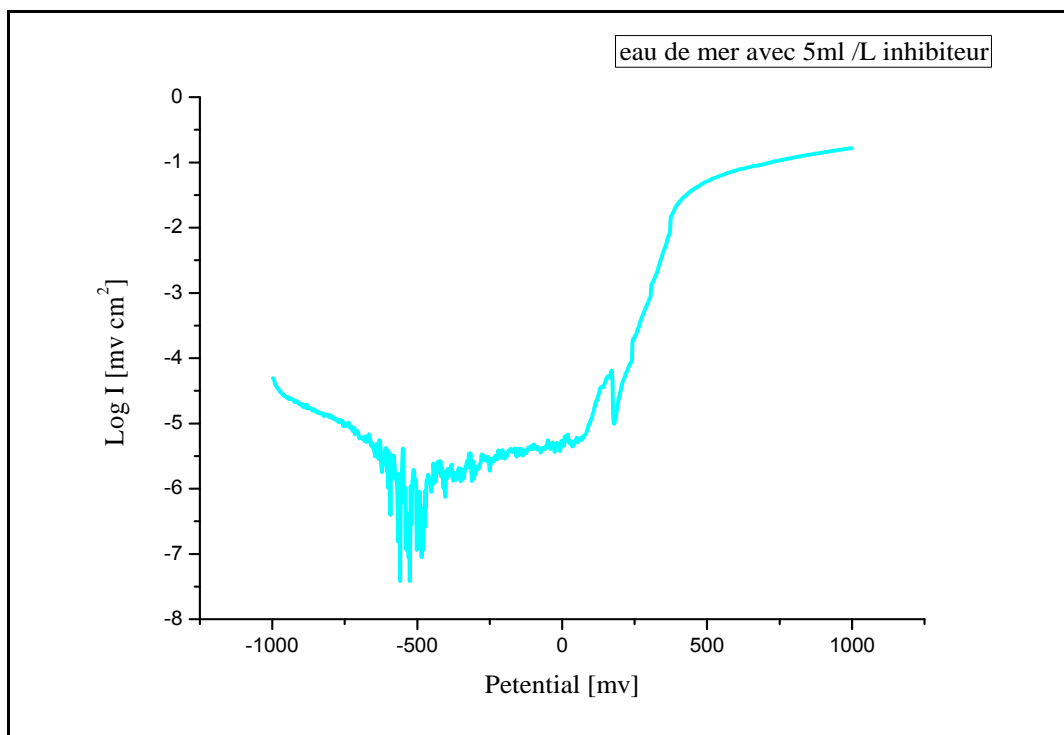


Figure.III .8 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; en l'eau de mer avec 5ml/L inhibiteur.

III.5.1.4. L'effet de la concentration d'inhibiteur dans l'eau de mer

De Figure.III.10, on peut remarquer que le comportement de l'acier d'étude en présence de l'inhibiteur à différentes concentrations est presque similaire. L'ajout de l'inhibiteur fait varier les valeurs du potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration (on remarque que E_{pit} augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur).

- Les pentes de Tafel anodique et cathodique (B_a et B_c) sont modifiées par l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

- Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure que la concentration en inhibiteur croît, ce qui indique que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration d'inhibiteur.
- Les valeurs de l'efficacité inhibitrice, par la méthode de polarisation, ont été calculées en utilisant l'équation suivante :

$$\eta_{POL} \% = \frac{I_{corr} - I_{corr(inh)}}{I_{corr}} \times 100 \quad \text{Equ .III .1}$$

Où I_{corr} et $I_{corr(inh)}$ représentent les valeurs de la densité du courant de corrosion sans et avec inhibiteur (CHIMEC 1038) respectivement. L'efficacité inhibitrice η (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et arrive à une valeur de 77% pour la concentration 5ml.

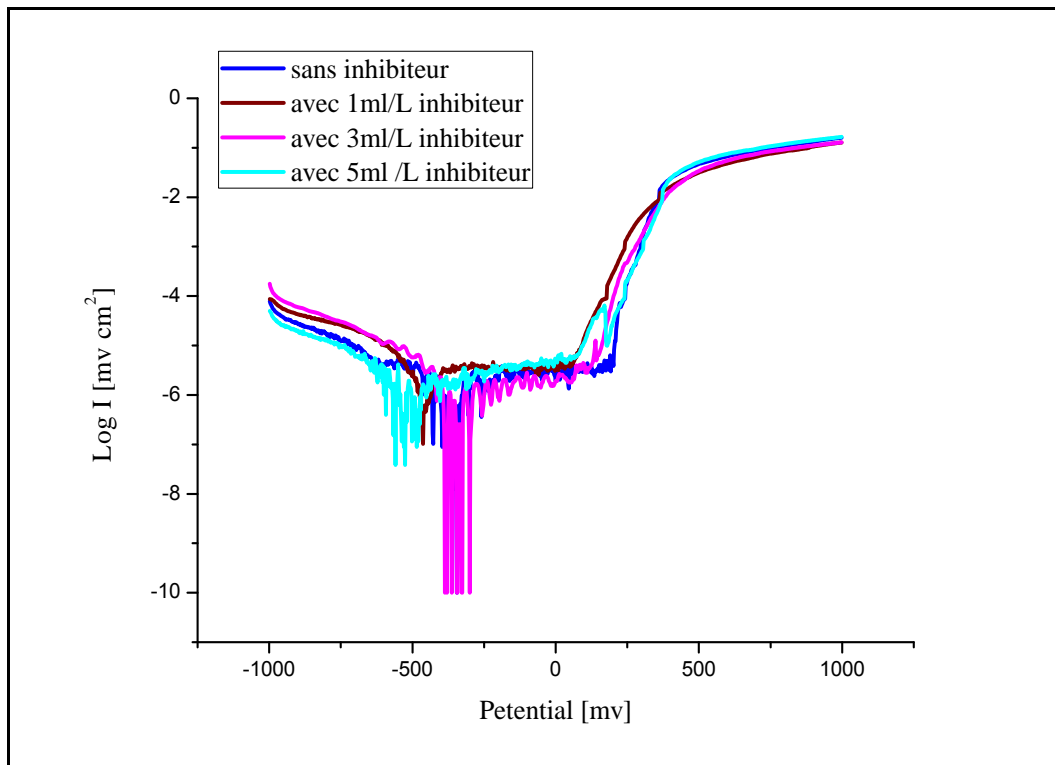


Figure.III .9 : Courbes de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique ; Dans l'eau de mer sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Les résultats de l'efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de l'acier dans l'eau de mer sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations sont rassemblés dans le Tableau.III.4

Tableau.III.4. Paramètres électrochimiques de l'acier dans l'eau de mer sans et avec trois différentes concentrations d'inhibiteur.

Paramètres milieux	E_{corr} (mV)	V_{corr} (µm/y)	I_{corr} µA/cm²	E_{pit} (mV)	Ba (mV)	Bc (mV)	Rp	η (%)
Sans inhibiteur	-395.5	18.94	1.6	200	189.3	-413.8	79480.0	
Avec 1ml/L d'inhibiteur	-464.6	14.42	1.2399	60	174	-122	28720.0	22.50
Avec 3ml/L d'inhibiteur	-377.1	5.699	0.4873	144	323 .2	-120.7	108380.0	69.54
Avec 5ml/L d'inhibiteur	-497.6	1.679	0.1436	180	133.9	-81.2	33100 .0	77

III.5.1.5. Morphologie de la surface

La figure.III.11 montre la morphologie des surfaces de l'acier réalisées avec un microscope optique. On peut conclure :

- Dans le cas de l'eau de mer sans inhibiteur, on observe des piqûres de différentes tailles sur la surface de l'acier et moins profondes que dans le cas de 35g/L NaCl à cause de salinité et concentration de chaque milieu.
- Les images (c,d,e) présentent l'influence de l'inhibiteur (CHIMEC 1038) sur la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable en eau de mer. Il est clair que la densité, la taille et la profondeur des piqûres diminuées avec l'augmentation de la concentration en inhibiteur CHIMEC 1038.

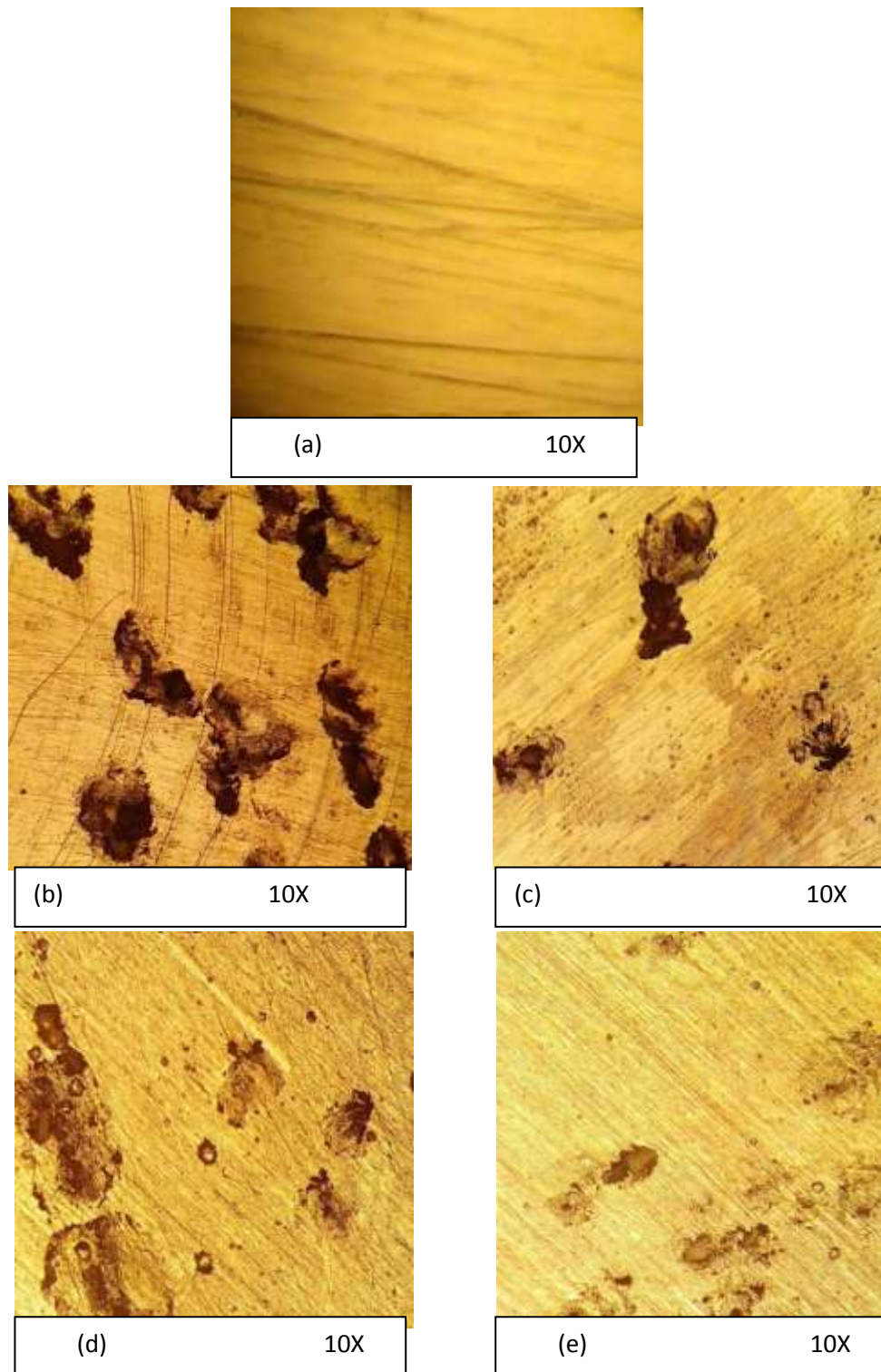


Figure.III.10 :La morphologie de produit de corrosion de l’acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), dans l’eau de mer ;(a) l’acier sans produit de corrosion, (b) l’acier dans l’eau de mer sans inhibiteur, (c)l’acier avec 1ml/L inhibiteur, (d)l’acier avec 3ml/L inhibiteur, (e) l’acier avec 5ml/L inhibiteur.

III.5. 2. En milieu 35g/L NaCl

III.5.2.1. La concentration de 1ml /L d'inhibiteur

La figure.III.12. Présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en milieu 35g/L NaCl avec 1ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -591.3\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 17.95\mu\text{m/y}$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

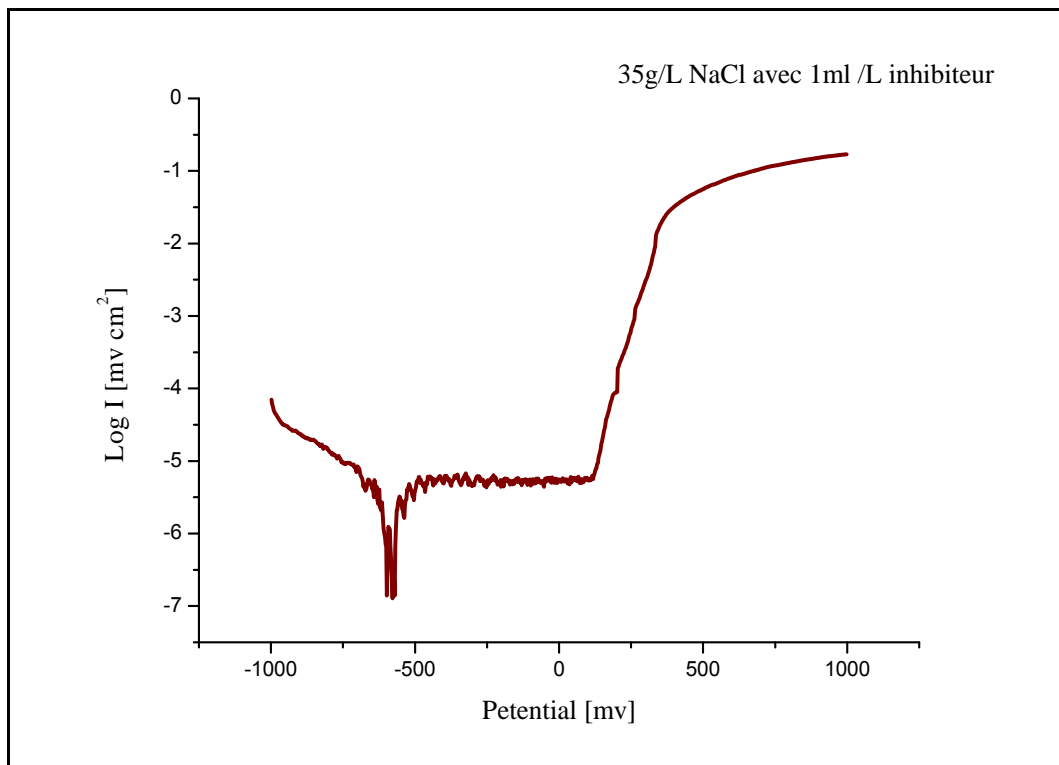


Figure.III.11 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique .Pour 1ml /L inhibiteur dans 35g/L NaCl.

III.5.2.2. La concentration de 3ml /L d'inhibiteur

La figure.III.13. Présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en milieu 35g/L NaCl avec 3ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -475.5\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 9.925\mu\text{m/y}$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

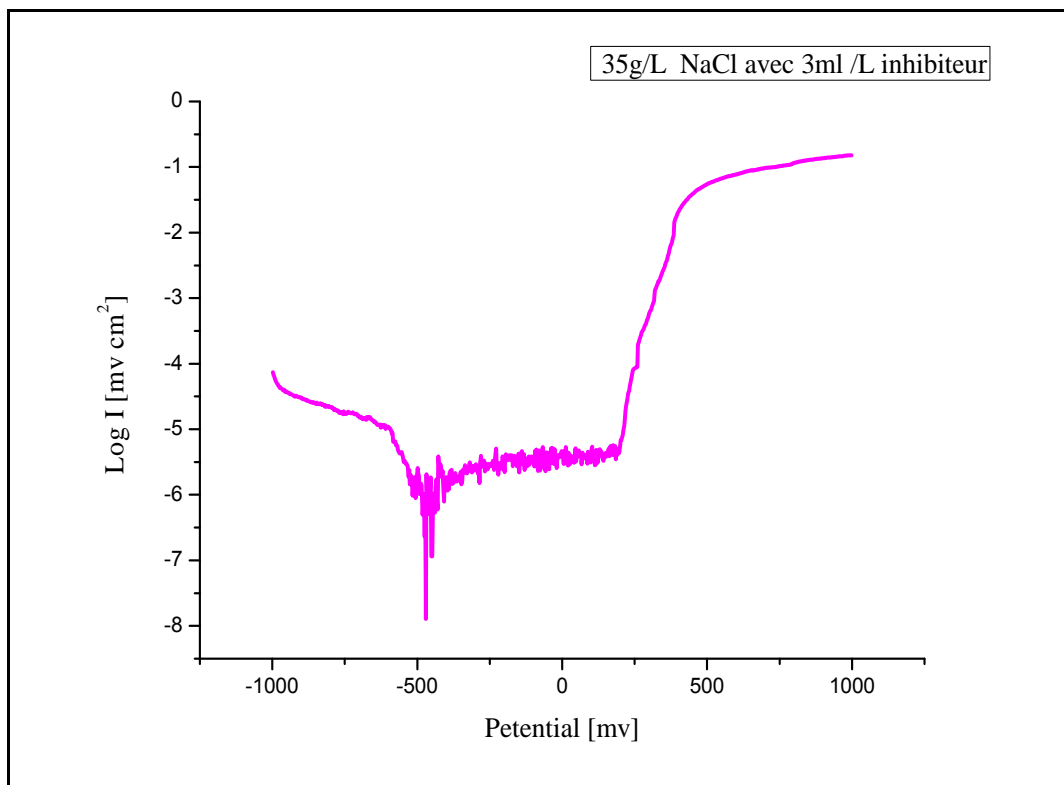


Figure.III.12 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 3ml /L inhibiteur dans 35g/L NaCl.

III.5. 2.3.La concentration de 5ml /L d'inhibiteur

La figure. III.14. présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en milieu 35g/L NaCl avec 5ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente vers des valeurs positifs, Le potentiel

de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -700.9\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 5.326\mu\text{m/y}$, l'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- Le domaine cathodique correspond à une réaction de réduction l'oxygène.
- Le domaine anodique dû à la dissolution du métal.

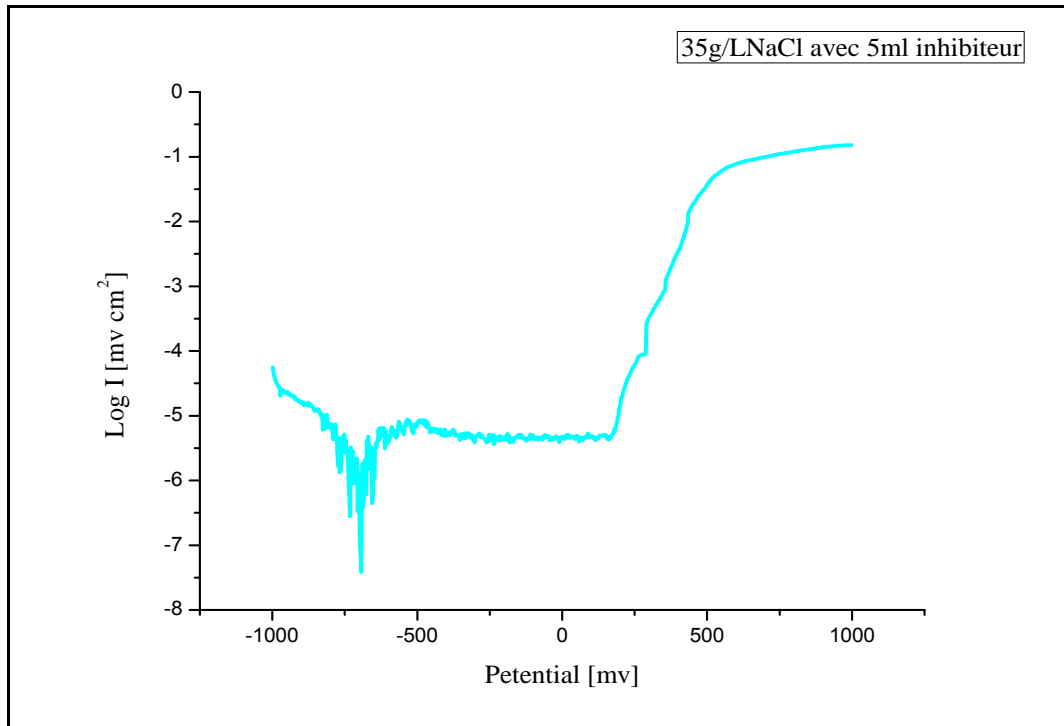


Figure.III.13 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 5ml /L inhibiteur dans 35g/L NaCl.

III.5.2.4. L'effet de la concentration d'inhibiteurs dans 35g/L NaCl

De même l'addition de l'inhibiteur modifie les valeurs de potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration. Les domaines cathodiques, anodique et de passivation sont presque les mêmes (**Fig.III.15**), Les pentes de Tafel anodique et cathodique (B_a et B_c) sont modifiées par l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.

- Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, ce qui indique que la vitesse de corrosion diminue avec la concentration d'inhibiteur.
- L'efficacité inhibitrice η (%) augmente avec l'accroissement de la concentration en inhibiteur et arrive jusqu'à 76,03 % pour la concentration 5 ml/L.
- La concentration (5ml/L d'inhibiteur) est plus efficace pour la protection contre la corrosion dans le milieu 35g/L NaCl.

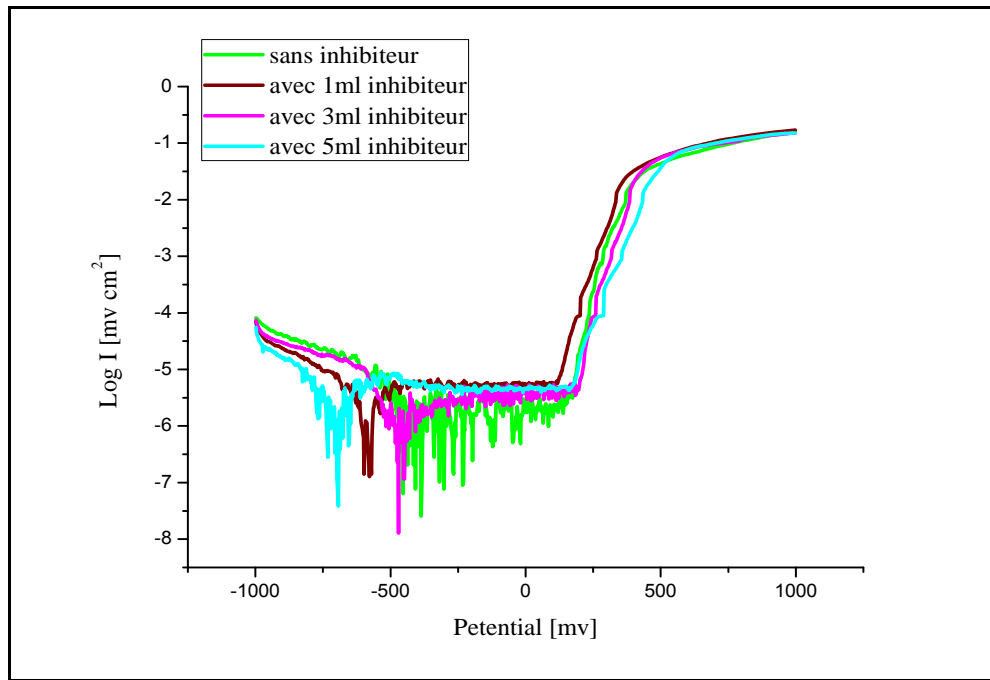


Figure.III. 14 : Courbes de polarisation de l’acier 304L à échelle logarithmique. Dans 35g/L NaCl sans et avec addition de l’inhibiteur à différentes concentrations.

Les résultats de l’efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de l’acier dans 35g/L NaCl sans et avec addition de l’inhibiteur à différentes concentrations sont rassemblés dans le Tableau.III.5.

Tableau.III.5. Paramètres électrochimiques de l’acier dans 35g/L NaCl sans et avec trois différentes concentrations d’inhibiteur.

Paramètres Milieux	E_{corr} (mV)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pit} (mV)	Ba (mV)	Bc (mV)	Rp	η (%)
Sans inhibiteur	-412.6	22.55	1.9	170	261.6	-380.1	19730.0	
1ml/L d’inhibiteur	-591.3	17.95	1.5348	110	162.7	-126.9	35.850.0	19.22
3ml/L d’inhibiteur	-475.5	9.925	0.8486	187	232.3	-122.6	42750.0	55.33
5ml/L d’inhibiteur	-700.9	5.326	0.4554	158	62.9	-81.8	17550.0	76.03

III.5.2.5. Morphologie de la surface

La Figure.III.16 montre l'état de surface de l'acier d'étude réalisée avec microscope optique. On peut distinguer les points suivants :

- Dans le cas de 35g/L NaCl sans inhibiteur, on observe un alignement des piqûres sombres noires et profondes qui suivent le sens de polissage, 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 mécaniques ou microstructuraux. Le reste de la surface présente des petites piqûres.
- Les images(c, d, e) présentent l'influence de l'inhibiteur (CHIMEC 1038) sur la corrosion par piqûres de l'acier, lorsque on ajoute l'inhibiteur à différentes concentrations (1ml/L,3ml/L) la taille des piqûres diminue, et dans le cas de la concentration (5ml/L) les piqûres deviennent plus petites et moins profondes, ce qui indique que la CHIMEC 1038 permet d'isoler le milieu agressif du métal c'est-à-dire empêcher le transfert des ions Cl^- à la surface de l'acier. On conclure que la résistance à la corrosion par piqûre augmente avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur

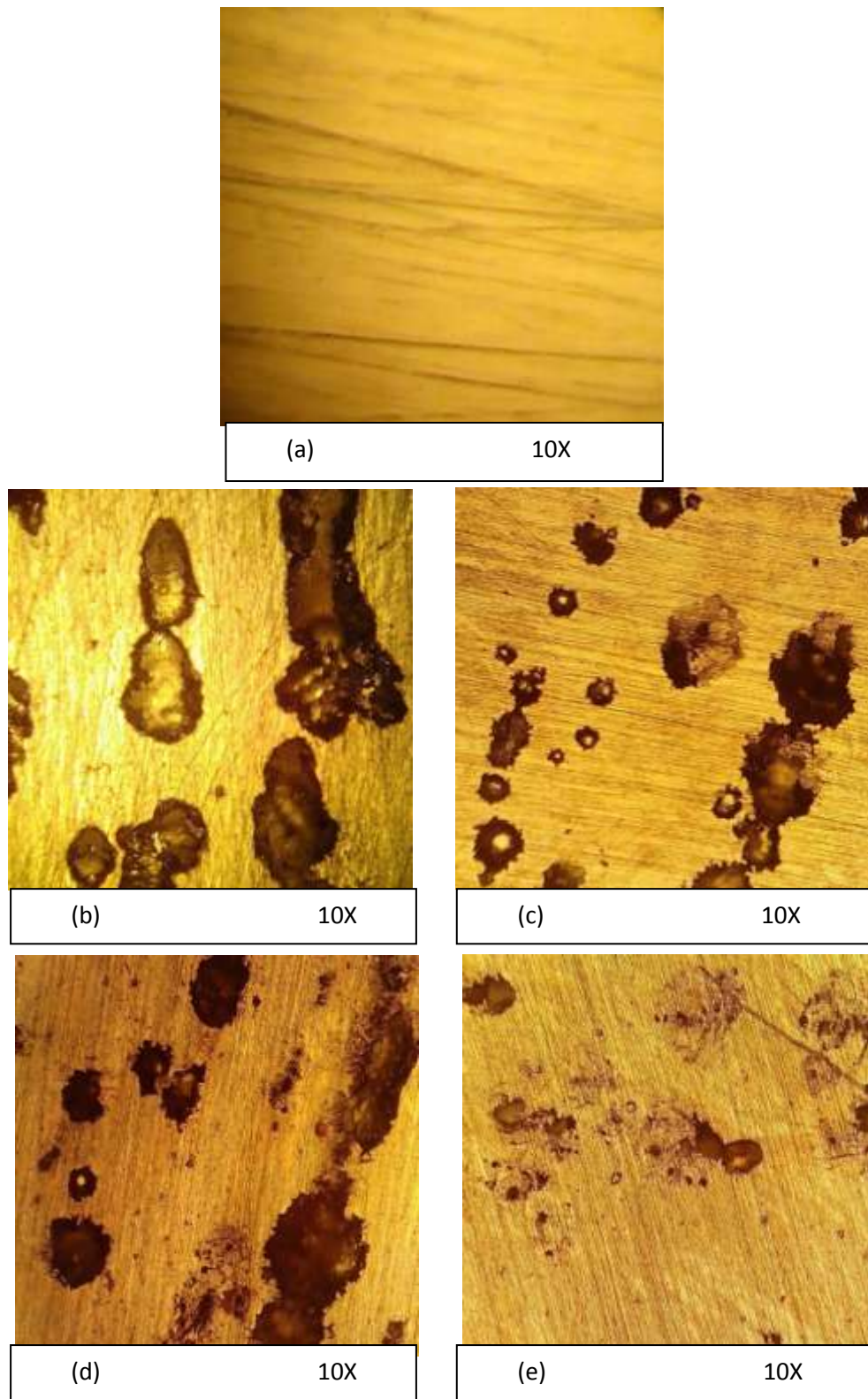


Figure.III.15 : La morphologie de produit de corrosion de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), dans 35g/L NaCl ; **(a)** l'acier sans produit de corrosion, **(b)** l'acier dans 35g/L NaCl sans inhibiteur, **(c)** l'acier avec 1ml/L inhibiteur, **(d)** l'acier avec 3ml/L inhibiteur, **(e)** l'acier avec 5ml /L inhibiteur.

III.5. 3.Eau de Biskra

III.5. 3.1.La concentration de 1ml /L d'inhibiteur

La Figure.III.17 présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en l'eau de Biskra avec 1ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -413.5\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 3.478\mu\text{m/y}$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

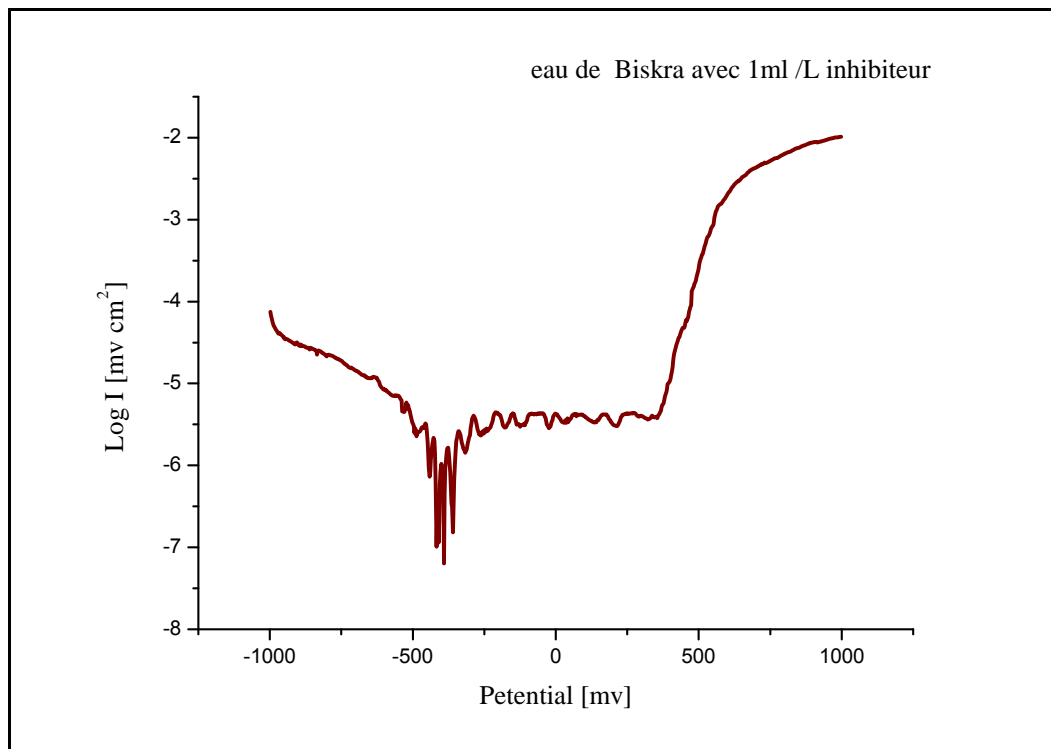


Figure.III.16 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 1ml /L inhibiteur dans l'eau de Biskra.

III.5 .3.2.La concentration de 3ml /L d'inhibiteur

La Figure.III.18 présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L en l'eau de Biskra avec 1ml/L inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{corr} = -480.3\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{corr} = 1.134\mu\text{m/y}$. L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines :

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.
- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

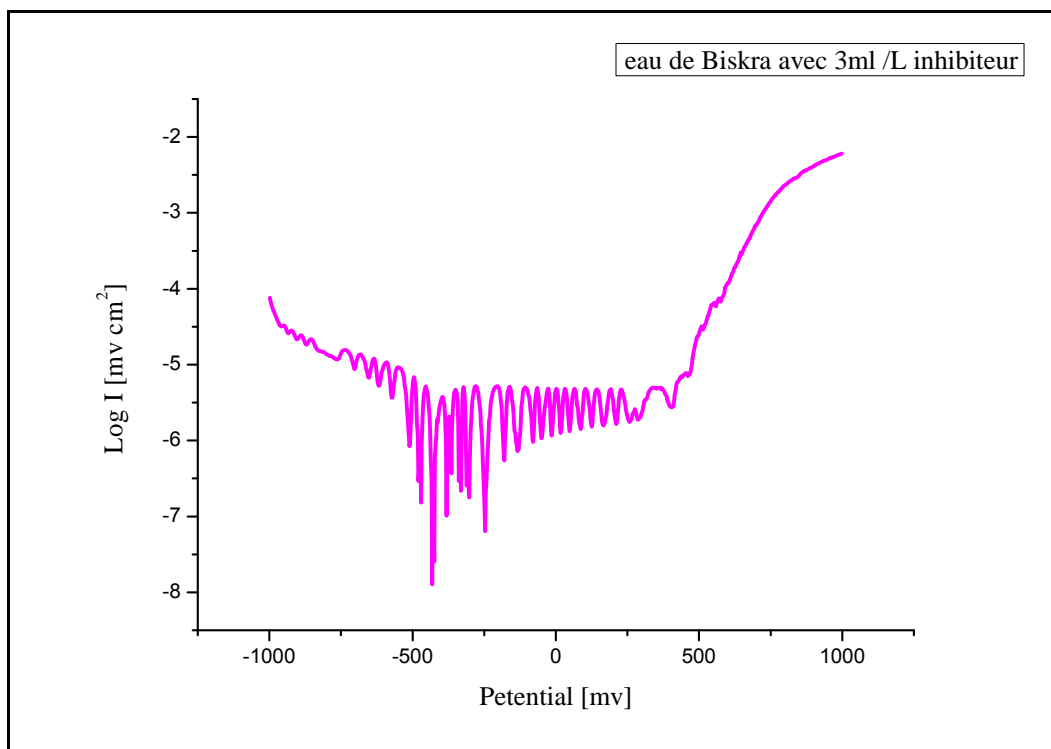


Figure.III .17 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 3ml /L inhibiteur dans l'eau de Biskra.

III.5.3.3.La concentration de 5ml /L d'inhibiteur

La Figure.III .19. Présente la courbe de polarisation pour l'acier 304L immergé dans l'eau de Biskra avec 5ml/L d'inhibiteur. Ces courbes se composent de deux branches anodiques et cathodiques ont été obtenues consécutivement, le balayage est entre [-1000mV, 1000mV] à la vitesse de balayage de 1 mV/sec. Le courant augmente à valeur positif, Le

potentiel de corrosion de l'acier vaut environ $E_{\text{corr}} = -442.0\text{mV}$. La vitesse de corrosion est $V_{\text{corr}} = 0.918 \mu\text{m/y}$, L'allure générale de la courbe obtenue permet de distinguer deux domaines

- un domaine d'activation cathodique, où la réaction de réduction de l'oxygène contrôle le processus cathodique.

- un domaine d'activation anodique, dû certainement à la dissolution de l'acier.

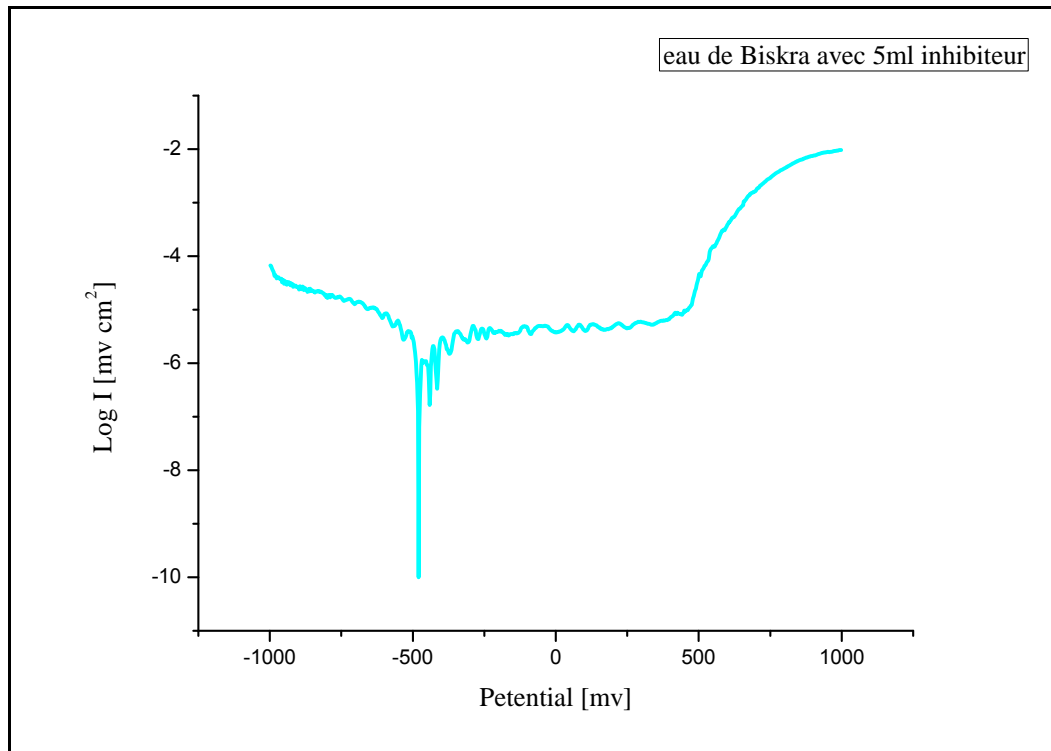


Figure.III. 18 : Courbe de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Pour 5ml /L inhibiteur dans l'eau de Biskra.

III.5.3.4. L'effet de la concentration d'inhibiteur dans l'eau de Biskra

- L'addition de l'inhibiteur modifie légèrement les valeurs de potentiel de corrosion et le potentiel de piqûration. Les domaines cathodiques, anodiques et de passivations sont similaires (**Fig.III.20**)
- Les pentes de Tafel anodique et cathodique (B_a et B_c) sont modifiées par l'augmentation de la concentration d'inhibiteur.
- Les densités de courant de corrosion (I_{corr}) diminuent au fur et à mesure avec l'augmentation de la concentration de l'inhibiteur, Il est de même pour les vitesses de corrosion.

- L'efficacité inhibitrice η (%) augmente avec l'accroissement de la concentration d'inhibiteur et atteinte une valeur maximale de 90.81% pour une concentration de 5ml/L.
- la concentration (5ml/L d'inhibiteur) est la plus efficace pour la protection contre la corrosion dans l'eau de Biskra .

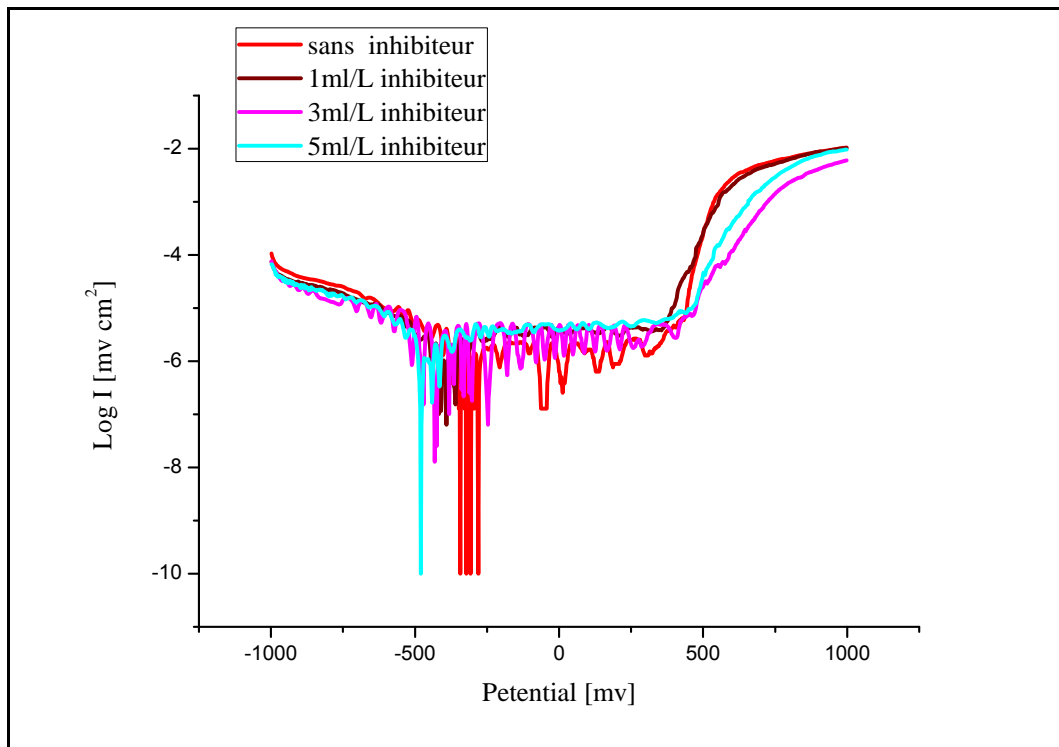


Figure.III. 19 : Courbes de polarisation de l'acier 304L à échelle logarithmique. Dans l'eau de Biskra sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations.

Les résultats de l'efficacité inhibitrice et paramètres électrochimiques de l'acier dans l'eau de Biskra sans et avec addition de l'inhibiteur à différentes concentrations sont rassemblés dans le Tableau.III.6.

Tableau.III.6. Paramètres électrochimiques de l'acier dans l'eau de Biskra pour les trois concentrations.

Paramètres milieux	E_{corr} (mV)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	I_{corr} $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	E_{pit} (mV)	Ba (mV)	Bc (mV)	Rp	η (%)
Sans inhibiteur	-347.4	9.999	0.8550	400	427.5	-182.0	240 0.0	
1ml/L d'inhibiteur	-413.5	3.478	0.2974	350	77.0	-84.0	740 0.0	65.21
3ml/L d'inhibiteur	-480.3	1.134	0.0970	410	51.9	-28.8	31.90	88.65
5ml/L d'inhibiteur	-442.0	0.9182	0.0785	440	52.8	-40.2	8480.0	90.81

III.5.3.5. Morphologie de la surface

La Figure.III.21 montre les images obtenues par microscope optique sur la surface des échantillons testés avec différentes concentrations d'inhibiteur:

- Dans le cas de l'eau de Biskra sans inhibiteur, on observe quelques petites piqûres peut important et une légère coloration noire ce qui confirme les résultats obtenus par polarisation et que l'eau de Biskra est moins agressive que l'eau de mer et 35g/L NaCl
- Les images(c,d,e) présentent l'influence de l'inhibiteur (CHIMEC 1038) sur la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable en eau de Biskra. Il est clair qu'en présence de l'inhibiteur (CHIMEC 1038), les piqûres sont disparues, la surface de l'acier en milieu inhibé (3ml/L et 5ml/L CHIMEC 1038) reste presque intacte. Ce qui indique que le CHIMEC 1038 augmente la résistance à la corrosion par piqûre des aciers inoxydables.

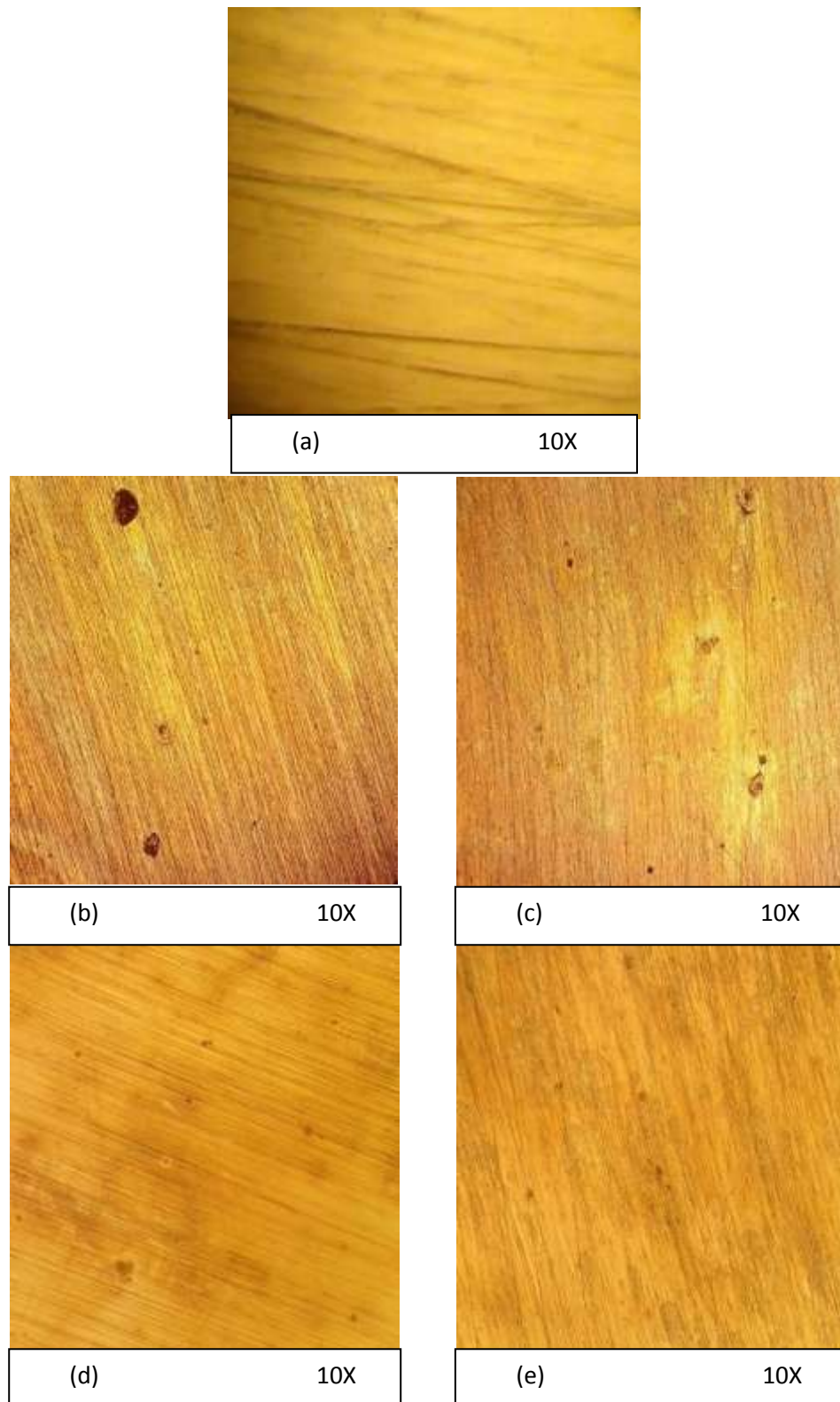


Figure.III.20 : La morphologie de produit de corrosion de l'acier inoxydable 304L par le microscope optique (x 10), dans l'eau de Biskra ; **(a)** l'acier sans produit de corrosion, **(b)** l'acier dans l'eau de Biskra sans inhibiteur, **(c)** l'acier avec 1ml/L inhibiteur, **(d)** l'acier avec 3ml /L inhibiteur, **(e)** l'acier avec 5ml /L inhibiteur.

III.6. Essais d'immersion

III.6.1. Sans inhibiteur

Nous avons étudié l'évolution de la surface de l'acier inoxydable 304L immergé dans l'eau de mer et l'eau de Biskra pendant **30 jours**. On observe par microscope optique l'évolution et la modification de la surface des échantillons. De la Figure. III.22, on peut déduire les résultats suivants :

- L'examen de la surface des deux échantillons montre que le type de corrosion est toujours la corrosion par piqûre, mais la densité des piqûres est très faible dans le cas de l'eau de Biskra.
- La présence d'une quantité importante des produits de corrosion sur la surface de l'acier dans le cas de l'eau de mer s'explique par la formation éventuelle d'un biofilm. Le comportement d'un acier inoxydable immergé en milieu marin se traduit, non seulement par des interactions chimiques de l'eau de mer, mais également par des facteurs biologiques liés à la présence d'un biofilms.

La résistance à la corrosion est donc affectée par les propriétés du biofilms.



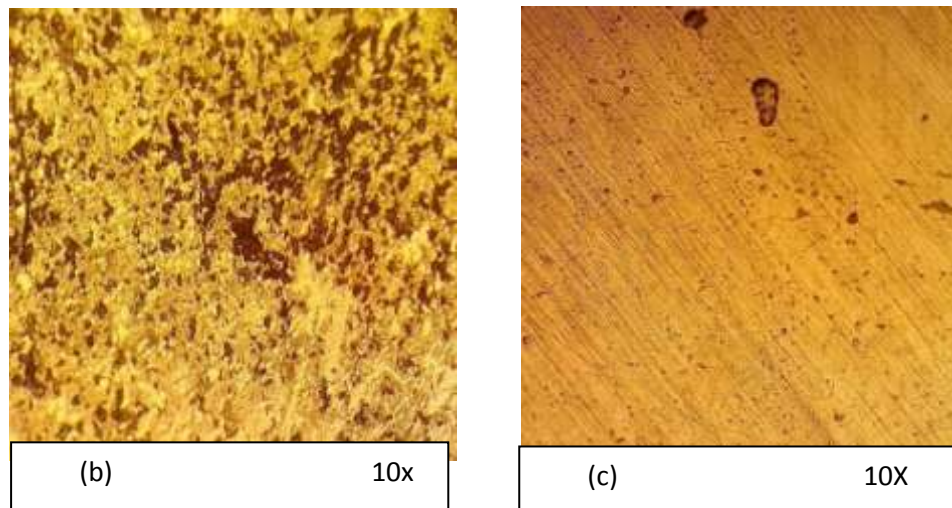


Figure.III.21 : Evolution de l'état de surface de l'acier 304L immergé dans l'eau de mer et l'eau de Biskra par microscope optique (x 10), (a) l'acier sans produit de corrosion, (b) l'immersion dans l'eau de mer(30 jours) sans inhibiteur, (c) l'immersion de l'acier en eau de Biskra (30 jours) sans inhibiteur .

III.6.2.Avec inhibiteur

L'efficacité de l'inhibiteur (CHIMEC 1038) a été évaluée au moyen d'un microscope optique, pour un test d'immersion de **30 jours** pour une concentration de **5 ml /L** inhibiteur. La Figure.III.23 présente Les résultats obtenus.

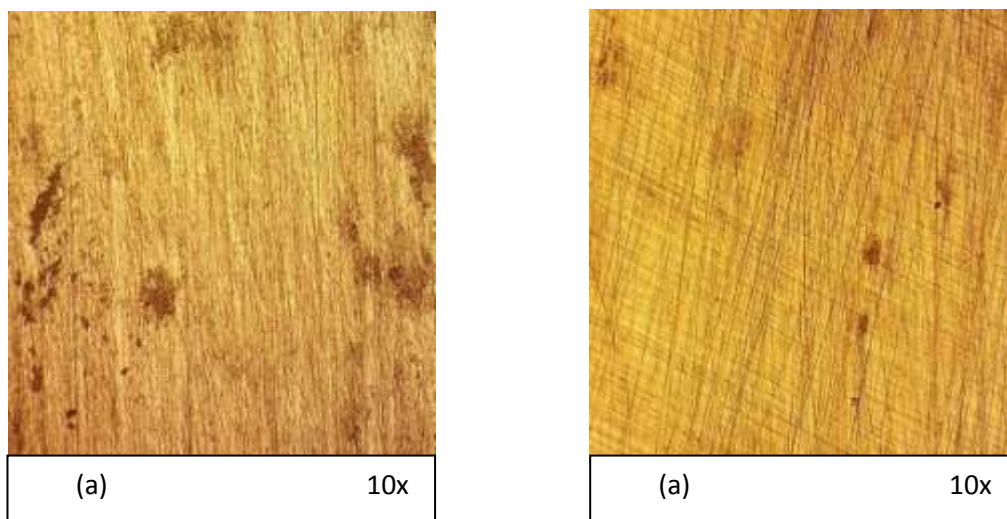


Figure.III.22. Evolution de l'état de surface de l'acier 304L immergé dans l'eau de mer et l'eau de Biskra avec **1ml** inhibiteur(**30 jours**) par microscope optique, (a) l'immersion de l'acier en eau de mer, (b) l'immersion de l'acier en eau de Biskra .

L'ajout de l'inhibiteur (CHIMEC 1038) a diminué l'interaction entre la surface de l'acier et l'électrolyte et empêche aussi l'interaction avec le biofilm formé sur la surface. Ceci influe directement sur la densité des piqûres formées sur la surface de l'acier d'étude.

On observe la diminution de des piqûres présentes à la surface du métal dans le cas de l'eau de Biskra. Cette diminution peut être due au blocage des surfaces actives par l'adsorption de l'inhibiteur à la surface du métal.

On peut conclure que l'acier inoxydable 304L possède une plus grande résistance à la corrosion en l'eau de Biskra.

III.7. Analyse par diffraction des rayons x

La Figure.III.24 représente les spectres DRX des échantillons immergés dans l'eau de mer sans et avec inhibiteur (5 ml/L). On peut remarquer que l'intensité des phases est plus élevée en présence de l'inhibiteur ; ceci signifié que l'inhibiteur a protégé la surface de l'acier contre la corrosion.

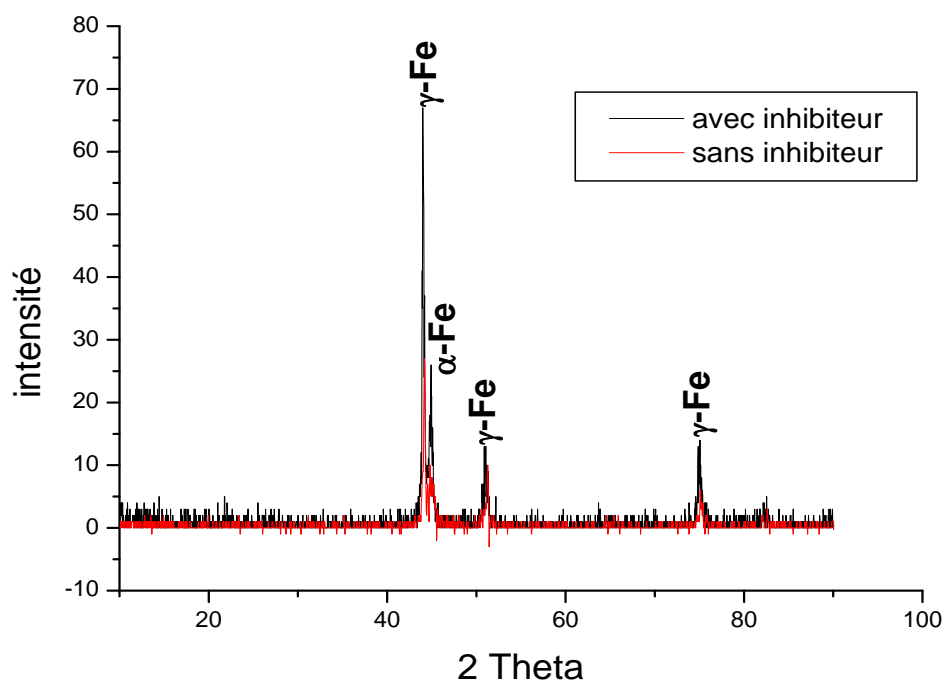


Figure.III.23 : Spectres DRX des échantillons immergés dans l'eau de mer avec et sans inhibiteur.

III. 8. Mécanismes de formation du film inhibiteur

Les résultats obtenus montre que l'inhibiteur utilisé dans cette étude forme, à la surface de l'acier inoxydable, un film tridimensionnel dont les propriétés évoluent en fonction de la concentration de l'inhibiteur. Les résultats montrent aussi, que l'inhibiteur est efficace dans les trois milieux étudiés lorsque sa teneur est élevée (5 ml). L'efficacité de l'inhibiteur est presque la même pour les deux milieux agressifs : eau de mer et 3.5 % NaCl, mais ; pour l'eau de robinet cet inhibiteur est plus efficace (90%); donc on peut conclure que le pourcentage des ions chlorures dans l'électrolyte influe directement sur l'efficacité de l'inhibiteur utilisé.

L'inhibiteur de corrosion CHIMEC 1038 a formé une couche barrière sur la surface de l'acier 304L, qui change les réactions électrochimiques par le blocage soit des sites anodiques (siège de l'oxydation du métal) soit les sites cathodiques (siège de la réduction de l'oxygène).

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] S. OUCHENANE, Influence des inhibiteurs sur la corrosion de l'acier A37 dans différents milieux et leurs effets biocides sur e. coli, THESE DOCTORAT, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, Juin 2013 ,P : 5.
- [2] L. BABOURI étude de la résistance a la corrosion des alliages de cuivre en milieu salin, MEMOIRE DE MAGISTER, L'UNIVERSITÉ DU 20 AOUT 1955 – SKIKDA, 2008, P : 29.
- [3] S. BOURGEOIS, J. GAUTIER, M. PIRARD, F. VANHOVE, L. WARNIER, La corrosion : pourquoi et comment l'éviter ? Didactique spéciale en sciences naturelles SC2321, UNIVERSITE CATHOLIQUE DE LOUVAIN Année académique 2004-2005.
- [4] Z. AMY, caractérisation de l'acier inoxydable X5CrNi18-10 et étude de son oxydation à température. MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI –OUZOU, 2013, P : 32-33.
- [5] Groupe HILTI, manuel corrosion, Octobre 2015, P : 7.
- [6] G. MURRY, Aide-mémoire Métallurgie, livre, Métaux, Alliages, Propriétés, Dunod, Paris, 2004, 2010, P : 74.
- [7] H. FRANÇOIS, Chimie-Physique et Matériaux, UNIVERSITE MONTPELLIER, janvier 2006, P : 39-41.
- [8] A. MAILLET interactions argilite de Tournemire / fer métal en contexte in situ : résultats a 10 ans de contact, THESE DOCTORAT, UNIVERSITE DE POITIERS, 12 décembre 2012. P : 14.
- [9] M. BOULKROUNE, inhibition de la corrosion du zinc en milieu acide, THESE DOCTORAT, UNIVERSITE DE CONSTANTINE 1, 04/ 02 / 2014, P :4.
- [10] Ch. BAGHLOUL, Oxydation à haute température d'un acier réfractaire commercial Fe-23Cr-13Ni, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR, 2009, P : 65.
- [11] A. HABCHI, étude de l'effet de la température sur la corrosion de l'acier xc52 en présence du sulfarlem et leur sel correspondent dans un milieu H₂SO₄ 20%, Mémoire MASTER, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA, 23/06/2013, P : 4.
- [12] L. BOUSSEL , A. LOUHANI, étude théorique de l'effet des inhibiteurs de corrosion sur le comportement des aciers dans les constructions en milieu oxydant, DIPLOME D'ETUDE

Références bibliographiques

UNIVERSITAIRE APPLIQUE (D.E.U.A), UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER BISKRA , juin 2004. P :6-7.

[13] S. BENSALIR, Mécanismes d'altérations des matériaux cimentaires soumis aux milieux fortement agressifs, DIPLOME D'INGENIEUR D'ETAT, UNIVERSITE DE MASCARA-ALGERIE, 2010.

[14] A. OULABBAS, nouvelles voies d'inhibition de la corrosion des aciers plus respectueuses de l'environnement, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOHAMED CHERIF MESSAADIA –SOUK-AHRAS, 2012 – 2013, P : 6.

[15]N. DEKHILI, Comportement à la corrosion par les micro-organismes dans les pipelines, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOHAMED KHEIDER BISKRA, 2010, P : 22- 23.

[16] H. EL BAKOURI, étude de l'inhibition de la corrosion de l'acier doux au carbone en milieu acide orthophosphorique par un antibiotique organique, DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURS APPROFONDIES, UNIVERSITE MOHAMMED PREMIER, 2008. P 3.

[17] S. MAHMOUDI, Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE, 2008, P 4.

[18] Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, B. GROSGOGÉAT, P. COLON, la corrosion, UNIVERSITE MEDICALE VIRTUELLE FRANCOPHONE, 2009-2010, P : 9.

[19] H. TAOUI, La protection contre la corrosion des pipelines par un inhibiteur environnemental : Etude de l'efficacité d'inhibiteur dans différents milieux corrosifs. MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, juin 2015. P : 8.

[20] S. SAADOUNE, Synthèse et caractérisation d'inhibiteurs bi- fonctionnels : application à la corrosion des aciers de construction, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, 22 / 06 / 2010, P : 5.

[21] M .NAOUN, influence du peroxyde d'hydrogène sur la susceptibilité a la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, THESE DOCTORAT, UNIVERSITÉ HADJ LAKHDAR DE BATNA, 23 / 06 / 2014, P :39.

Références bibliographiques

- [22] I. VERVISCH-FORTUNE, Sensibilité de la technique d'émission acoustique à la corrosion des armatures dans le béton, THESE DOCTORAT, UNIVERSITÉ DE TOULOUSE, 25 septembre 2009 P :32.
- [23] M. MEKKAOUI ALAOUI, Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton. THESE DOCTORAT, UNIVERSITE MOHAMMED V, 31/12/2014, P : 77.
- [24] M. NEBBAR, Etude de la tenue à la corrosion de l'acier N80 et évaluation de l'efficacité d'un inhibiteur de corrosion, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOHAMED KHIDER BISKRA, 08/04/2010, P :19.
- [25] I. KIR, Étude de l'influence du traitement thermique sur la dissolution anodique d'un acier au carbone en milieu aqueux, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE D'EL OUED, 2014, P : 4.
- [26] O. BELAHSEN, Comportement à la corrosion électrochimique de l'acier32CrMoV13 nitruré par procédé plasma, MEMOIRE DE MASTER, UNIVERSITE BADJI MOKHTAR – ANNABA 2008, P : 27.
- [27] L .YAHIA, Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304L et 430: effet de la déformation à froid par traction et laminage, THESE DOCTORAT, UNIVERSITE CONSTANTINE 1, 28 / 05 / 2013, P : 14-15.
- [28] L. HAMADI, Étude comparative de la corrosion localisée d'un acier ordinaire et d'un acier inoxydable, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE HADJ LAKHDAR-BATNA, 13/02/2014, P : 4.
- [29] M. OUCHEN, effet du ph du milieu sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 l, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE HADJ LAKHDAR BATNA, 01 / 10 /2013, P : 1
- [30] T. OGAWA, T. KOSEKI, Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals, Kanagawa, Japan, May 1989, P : 182.
- [31] F.KHOUKHI, étude de l'efficacité deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (eau, huile et gaz), MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE DE M'HAMED BOUGARA DE BOUMERDES, 2008, P : 15.
- [32] H. PENG, Composition chimique et nanostructure des films passifs formés sur acier inoxydable austénitique – Effet du molybdène, HAL ,THESE DE DOCTORAT, Université- Pierre et Marie Curie - Paris VI, 28/11/2014, P : 5

Références bibliographiques

- [33] électricité de France (EDF), aciers inoxydables : généralités et vitesses de fissuration, service ensembles de production département machines, Mai 1992, P : 9.
- [34] N. LE BOZEC, Réaction de réduction de l'oxygène sur les aciers inoxydables en eau de mer naturelle. Influence du biofilms sur les processus de corrosion, THESE DE DOCTORAT, Université de Bretagne Occidentale, 12 janvier 2000, P : 10.
- [35] I. WIM VAN HAVER, Centre de Recherche de l'IBS, aciers inoxydables, Janvier 2007. P : 3.
- [36] K. MADDOURI, Effets des traitements thermiques sur la microstructure et le comportement à la corrosion d'un acier inoxydable de type 309, MEMOIRE DE MAGISTER UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA, 2011, P : 13.
- [37] F. IACOVIELLO, fragilisation par l'hydrogène de l'acier inoxydable austéno - ferritique Z2CND22 -05 rôle de la microstructure, THESE DE DOCTORAT, ECOLE CENTRALE PARIS, P : 4-5.
- [38] A. EL BARTALI, Apport des mesures de champs cinématiques à l'étude des micro mécanismes d'endommagement en fatigue plastique d'un acier inoxydable duplex, THESE DE DOCTORAT, ECOLE CENTRALE DE LILLE, 13 décembre 2007, P :15.
- [39] International Molybdenum Association (IMOA), Guide pratique pour le travail des aciers inoxydable duplex, 2011, P : 8-9.
- [40] pumps, process magazine ISSUE 65, la Corrosion par piqûres et la corrosion cavernueuse, March 2010, P : 33.
- [41] P. AUDOUARD , Passivité des aciers inoxydables en milieux acides Étude des mécanismes d'action des éléments d'alliages et des causes de synergies molybdène-azote — Conséquences pour la résistance à la corrosion générale et localisée
- [42] S. JOLY-MARCELIN, étude de la corrosion cavernueuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule a couche mince, THESE DE DOCTORAT, UNIVERSITE DE TOULOUSE, 19 décembre 2012, P : 22.
- [43] P. CUNAT, Aciers inoxydables, Propriétés. Résistance à la corrosion technique d'ingénieur traité matériaux métallique, P : 4.
- [44] M. M. ALAOUI, Etude du comportement de l'acier inoxydable UR45N et l'acier au carbone C38 dans différents milieux simulant le béton, Université Mohammed V. thèse de doctorat, 2014 P : 71 .
- [45] Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2005; ASTM A240.

Résumé

Les aciers inoxydables sont très résistants à la corrosion grâce à la présence d'un film d'oxyde en surface, très mince et très protecteur. L'objectif de notre travail est l'étude du comportement électrochimique d'un acier inoxydable grade 304L dans différents milieux agressifs (eau de mer, NaCl 3,5% et l'eau de Biskra). Cette étude vise aussi à vérifier l'efficacité d'un inhibiteur industriel. Les résultats obtenus montrent que la vitesse de corrosion augmente avec l'augmentation du pourcentage des ions chlorure dans les milieux utilisés. Nous avons constaté que l'augmentation du pourcentage d'inhibiteur s'accompagne d'une diminution de la vitesse de corrosion dans les trois milieux utilisés. L'examen métallographique montre que le mode de corrosion est la corrosion par piqure et que leur densité et profondeur diminuées avec l'augmentation du pourcentage de l'inhibiteur.

Abstract

Stainless steels are very resistant to corrosion due to the presence of a very thin and highly protective surface oxide film. The objective of our work is to study the electrochemical behavior of 304L stainless steel grade in various aggressive environments (seawater, 3.5% NaCl and biskra water). This study also aims to verify the efficiency of an industrial inhibitor. The results obtained show that the rate of corrosion increases with the increasing in the percentage of chloride ions in the used environments. We have found that the corrosion rate decrease with the increasing of the inhibitor percentage used. The metallographic examinations show that the type of corrosion is pitting, and the density and depth of pits decreased with the increase in the inhibitor ratio.

ملخص

الفولاذ المقاوم للصدأ هو فولاذ جد مقاوم للتآكل بسبب وجود طبقة رقيقة جدا وواقية من الأكسيد على السطح. الهدف من عملنا هذا هو دراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المقاوم للصدأ من الصنف 304L في مختلف بيئات عدوانية (مياه البحر، 3.5% كلوريد الصوديوم ومياه مدينة بسكرة). كما تهدف هذه الدراسة أيضا إلى اختبار فعالية المثبط الصناعي CHIMEC 1038 للتآكل. وأظهرت النتائج أن معدل التآكل زاد مع زيادة نسبة أيونات الكلوريد في البيئات العدوانية المستخدمة. وجدنا أيضا أن زيادة نسبة المثبط يرافقها انخفاض في معدل التآكل في البيئات العدوانية الثلاثة المستخدمة. يظهر فحص سطح المعدن أن نوع التآكل هو التآكل بالوخز، والتي انخفض تكاثفها وعمقها مع زيادة نسبة المثبط.

