

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

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER EN PHYSIQUE

**SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

**OPTION : METALLURGIE**

**THEME**

**Etude comparative entre deux métaux passifs en  
milieu neutre, alcalin et acide: un acier  
inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V**

Par :

*MAHMOUDI Sana*

SOUTENU LE : 11 / 03 / 2008

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	D. HAMANA	Prof.	Université Mentouri-Constantine.
<b>Rapporteur :</b>	M.H. KHIREDDINE	M.C.	Université Mentouri-Constantine.
<b>Examineurs:</b>	S. CHEKROUD	Prof.	Université Mentouri-Constantine.
	C. MOUATS	Prof.	Université Mentouri-Constantine.
	H. CHADLI	M.C.	Université-Annaba.

# REMERCIEMENTS

Je voudrais en premier lieu exprimer toute ma reconnaissance à mon directeur de thèse, Mr. M.H. KHIREDINE, pour toute l'aide qu'il m'a apportée au cours de la réalisation de ce travail. Ses connaissances scientifiques et ses nombreux encouragements ont constitué pour moi un apport très important.

Ma spéciale gratitude et mes grands remerciements sont adressés à Monsieur le Professeur D. HAMANA, Directeur du " Laboratoire de Transformations de Phases" pour son chaleureux accueil au sien de son laboratoire et aussi pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de soutenance.

J'adresse toute ma reconnaissance à monsieur S. CHEKROUD, Professeur à l'université Mentouri-Constantine, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur H. CHADLI, Maître de conférences à l'université de Annaba, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

Je remercie plus particulièrement M<sup>elle</sup> Z. LAROUK, Maître de Conférences, et Mme N. KEGHOUCHE, Professeur, au Département de Physique de l'Université Mentouri-Constantine, pour leur grande amabilité et leur assistance de la réalisation des micrographies optiques effectuées dans leur laboratoire.

J'adresse toute ma reconnaissance à monsieur C. MOUATS, Professeur, à l'université Mentouri-Constantine, membre de ce jury, qui a accepté de juger ce mémoire.

Je voudrais ici remercier Messieurs E. NOUCER et L. YAHIA, membres du Laboratoire, pour avoir bien voulu me fournir les matériaux d'étude et m'aider dans la bibliographie.

Je tiens à remercier particulièrement madame D. KHIREDINE-THABET, professeur, et monsieur L. HADJADJ, maître de conférences, à l'université Mentouri-Constantine, qui ont m'encouragé à poursuivre mes études et leur gentillesse.

Je remercie sincèrement tous mes collègues du Laboratoire de Transformations de Phases et je remercie évidemment toutes mes amies surtout: Samia, Zahira, Loubna, Sabah, Hayette, Nabila, Sihame, Sara, Naima, Halima, Sorour, qui m'ont encouragé à poursuivre mes études.

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

# DEDICACE

*Au nom de dieu le clément et le Miséricordieux et de  
fidélité, je dédie ce présent mémoire:*

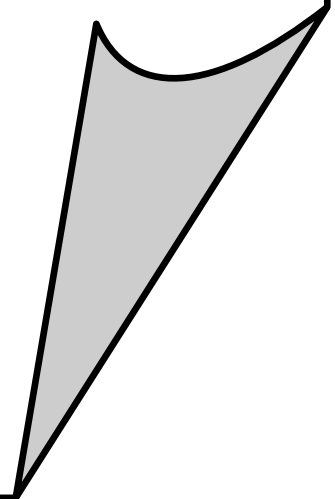
*Aux deux êtres les plus précieux et plus chères au  
monde:*

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

*A mes chères **FRERES***

*A mes chère **SŒURS***

*A tous ceux que j'aime*



# Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	01
----------------------------	----

## **CHAPITRE I: CORROSION, GENERALITES**

I-	DEFINITION.....	03
I.1-	TERMINOLOGIE DE LA CORROSION.....	04
II-	CINETIQUE ELECTROCHIMIQUE.....	05
II.1-	SURTENSION ET POLARISATION.....	05
II.2-	CINETIQUE D'UN PROCESSUS ELECTROCHIMIQUE SIMPLE.....	06
III-	LES TYPES DE CORROSION.....	09
III.1-	CORROSION UNIFORME.....	09
III.2-	CORROSION GALVANIQUE.....	10
III.3-	CORROSION CAVERNEUSE.....	10
III.4-	CORROSION PAR PIQUES.....	10
III.5-	CORROSION INTERGRANULAIRE..	10
III.6-	CORROSION SOUS-CONTRAINTE.....	10
IV-	LES FACTEURS QUI INFLUENCENT LA CORROSION.....	10
IV.1-	FACTEURS LIES AU MILIEU.....	10
IV.2-	FACTEURS METALLURGIQUES.....	12
V-	LA PROTECTION ELECTROCHIMIQUE.....	12
V.1-	PROTECTION CATHODIQUE.....	12
V.2	PROTECTION ANODIQUE.....	14
V.3	INHIBITION.....	14
V.4	RETELEMENTS METALLIQUES.....	14
VI-	LES MOYENNES DE CARACTERISATION DE SURFACE.....	15

## **CHAPITRE II: ACIERS INOXYDABLES**

I-	INTRODUCTION.....	16
II-	GENERALITES.....	16
III-	CLASSIFICATION DES ACIERS INOXYDABLES.....	18
III.1-	ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES.....	18
III.2-	ACIERS MARTENSITIQUES.....	18
III.3-	ACIERS FERRITIQUES.....	19
IV-	LES ELEMENTS D'ALLIAGES.....	19
V-	TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES.....	19
VI-	COMPORTEMENT A LA CORROSION.....	20
VI.1-	INFLUENCE DE DIVERS MILIEUX.....	20
VI.2-	PASSIVITE.....	22
VI.3-	PHENOMENE DE CORROSION LOCALISEE.....	23
VI.4-	PHENOMENE DE CORROSION BACTERIENNE.....	24

VI.5-	MECANISMES DE LA PIQURATION.....	25
VI.6-	POTENTIEL DE GERMINATION ET DE REPASSIVATION DES PIQUES.....	26
VI.7-	RESISTANCE A LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES.....	27
VI.8-	EVOLUTION DU POTENTIEL DE CORROSION DANS L'EAU DE MER NATURELLE.....	31

### ***CHAPITRE III: TITANE EST SES ALLIAGES***

I-	GENERALITES.....	32
II-	LES TRAITEMENTS DE SURFACE APPLICABLES SUR LE TITANE..	33
III-	PROPRIETES DU TITANE.....	33
III.1-	PROPRIETES PHYSIQUES.....	33
III.2-	PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES.....	34
III.3-	PROPRIETES MECANIQUES.....	34
IV-	BIOCOMPATIBILITE.....	35
V-	ALLIAGES DE TITANE.....	35
VI-	ELEMENTS D'ADITION.....	38
VII-	CORROSION DU TITANE.....	39

### ***CHAPITRE IV: MATERIAUX ET PROCEDURES EXPERIMENTALES***

I-	MATERIAUX UTILISES.....	41
II-	PROCEDURES EXPERIMENTALES.....	42
II.1-	CARACTERISATION METALLURGIQUE.....	42
II.2-	ESSAIS ELECTROCHIMIQUES.....	44
II.3-	CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION.....	48

### ***CHAPITRE V: RESULTATS ET DISCUSSION***

I-	CARACTERISATION METALLURGIQUE.....	50
I.1-	CARACTERISATION STRUCTURALE.....	50
I.2-	CARACTERISATION MECANIQUE.....	52
II-	ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION DES MATERIAUX.....	52
II.1-	CHOIX DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX.....	52
II.2-	ETUDE PRELIMINAIRE DES MATERIAUX DANS LES DIFFERENTS MILIEUX CHOISIS.....	53
II.3-	ETUDE DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V ET DE L'ACIER INOXYDABLE 304L EN MILIEU NaCl 3%.....	56
II.4-	ETUDE DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V ET DE L'ACIER INOXYDABLE 304L EN MILIEU NaCl 0.5% .....	60
II.5-	ETUDE DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V ET DE L'ACIER INOXYDABLE 304L EN MILIEU H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5M	65
II.6-	COMPARAISON ENTRE L'ACIER INOXYDABLE 304L ET L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V DANS LA SOLUTION AEREE STAGNANTE.....	71

II.7-	MESURE DES PARAMETRES DE CORROSION.....	72
III-	CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION.....	74
III.1-	ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.....	74
III.2-	ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE UV/VISIBLE.....	78
IV-	ETUDE SOMMAIRE DE LA CORROSION DE L'ACIER 304L EN CONDITION REELLE .....	80
	<i>CONCLUSION GENERALE</i> .....	85
	<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i> .....	89

## ***INTRODUCTION***

La corrosion des métaux en milieu aqueux est un phénomène électrochimique et toute approche en matière de corrosion ne peut être conduite que dans le cadre d'une représentation électrochimique des phénomènes [1]. Si les lois de l'électrochimie sont les mêmes pour tous les métaux, leurs comportements pratiques sont néanmoins différents. Par exemple, le titane et ses alliages sont généralement reconnus tant pour leur faible densité que pour leurs remarquables propriétés vis-à-vis de la résistance à la corrosion par piqûres, comparativement aux aciers, ainsi que leurs propriétés mécaniques [2].

Les aciers inoxydables austénitiques (304L) montrent également une résistance élevée à la corrosion généralisée et à la corrosion localisée par piqûration [3], par exemple, dans le cas de couplages galvaniques locaux près d'un précipité. Toutefois, ils restent sensibles à ce type de corrosion, selon les environnements considérés et surtout en présence de chlorures [4].

L'acier inoxydable, découvert en 1913, possède de très nombreux domaines d'application et sa production à travers le monde est très importante. Par contre, le titane fut une curiosité de laboratoire jusqu'en 1936. Ses applications se développèrent par la suite dans des domaines particuliers au vu de leurs propriétés intrinsèques: ils sont utilisés, entre autres, dans l'industrie du chlore et de la soude, les industries pétrochimiques, l'utilisation de l'eau de mer (condenseurs des centrales thermiques, dessalement). Quant aux alliages de titane, conjuguant hautes performances mécaniques, légèreté relative, résistance à la corrosion et à la fatigue, ils sont utilisés pour l'essentiel dans l'industrie aéronautique et spatiale, soit dans les moteurs à réaction (compresseurs), soit dans la cellule ou les trains d'atterrissage, dans les hélicoptères (moyeu-rotor), dans les engins spatiaux (capsules et fusées).

Le titane résiste à la corrosion dans de nombreux environnements comprenant les milieux naturels (eau de mer, atmosphère, liquides physiologiques, par exemple) et de nombreux milieux chimiques parmi lesquels on peut citer les chlorures en solution relativement neutre, l'acide nitrique, le chlore humide, les acides "oxydants". En revanche, il résiste mal aux acides ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , entre autres).

Concernant les aciers inoxydables, malgré leur résistance dans de nombreux milieux agressifs, ils peuvent être sensibles à certaines formes de corrosion qu'il est important de

connaître. L'une des plus importantes est la corrosion intergranulaire qui peut provoquer une véritable désagrégation du métal par suite de l'attaque sélective des espaces entre les grains. La corrosion par piqûres est une attaque très localisée provoquée par les réactifs chlorurés [5].

Par ailleurs, ces deux matériaux sont également utilisés dans le domaine médical en raison de leur biocompatibilité avec le corps humain, avec cependant une large prépondérance pour le titane : en effet, la disponibilité d'alliages riches en titane a constitué en dépit de leur coût plus élevé et d'une mise en œuvre plus délicate une nouvelle opportunité de progrès pour les matériels à usage orthopédique. Depuis le début des années 1980, beaucoup de prothèses ont été faites en titane, matériau plus léger que l'acier inoxydable et qui paraît remarquablement tolérée. Cependant, la durée de la résistance à la corrosion de ce métal demande à être précisée [6].

Le thème de recherche entrepris consiste en une étude comparative de la résistance à la corrosion électrochimique en milieux neutre, alcalin et acide de deux matériaux passifs : un acier inoxydable 304L et un alliage de titane Ti6Al4V. Ce sujet demeure d'actualité, tant son importance est grande dans les domaines d'application de ces alliages.

L'objectif principal de ce mémoire est donc de mettre en évidence, d'un point de vue comparatif, le comportement à la corrosion de l'acier inoxydable 304L et l'alliage Ti6Al4V dans les milieux NaCl 3%, NaCl 0.5% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

Cette étude comprend cinq chapitres :

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

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



## **CHAPITRE I**

### **CORROSION, GÉNÉRALITÉS**

#### **I- DEFINITION**

La corrosion est le phénomène suivant lequel les métaux ont tendance, sous l'action d'agents atmosphériques ou de réactifs chimiques, à retourner à leur état original d'oxydes, de sulfures, de carbonates, et ainsi, à subir une détérioration de leurs propriétés. C'est donc un processus de dégradation des métaux qui, à l'exception des métaux tels que l'or et le platine, ont toujours tendance à s'altérer au contact de l'atmosphère, des eaux et des divers milieux corrosifs. On estime, que chaque année, le quart de la production d'acier est détruite par la corrosion. Cette corrosion qui apparaît soit en milieu sec, soit en milieu humide, a de tels effets que l'utilisation des aciers inoxydables constitue la solution idéale pour la prévenir [7]. La corrosion désigne l'altération d'un objet manufacturé par l'environnement. Les exemples les plus connus sont les altérations chimiques des métaux dans l'eau (avec ou sans oxygène), telle la rouille du fer et de l'acier ou la formation de vert-de-gris sur le cuivre et ses alliages (bronze, laiton). Ces altérations chimiques sont regroupées sous le terme de **corrosion aqueuse**. Elles sont dues à des effets de plusieurs sortes : dissolution des métaux dans l'eau, apparition de piles électrochimiques, existence de gradients de concentration, aération différentielle ou piqûration. Globalement, la corrosion aqueuse est un phénomène dont l'impact économique est très important, nécessitant une grande variété de moyens de protection des métaux.

La corrosion des métaux consistait essentiellement en leur oxydation (retour à l'état "naturel"). Cependant, l'oxydation n'est pas nécessairement la combinaison d'un élément avec de l'oxygène ; d'une manière plus générale, il s'agit d'une réaction chimique au cours de laquelle le composé considéré cède des électrons. Par exemple, le fer s'oxyde en présence du dioxygène de l'air pour former de l'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). On obtient une corrosion généralisée.

La corrosion des métaux en milieu aqueux résulte de l'oxydation du métal, mais pas nécessairement par le dioxygène de l'air qui est dissout dans l'eau : l'oxydation peut également se produire avec d'autres espèces chimiques, notamment des ions.

L'oxydation peut aussi se produire sans dissolution. Par exemple, l'oxygène réagit avec l'aluminium pour former une couche d'oxyde (alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ; si cette couche est compacte et adhérente, elle protège la pièce. On dit que le métal est passivé. Une pièce passivée continue à se dissoudre, mais à une vitesse extrêmement lente, la couche d'oxyde dite « passive » faisant écran. La pièce est donc considérée comme totalement protégée contre la corrosion [8].

## I.1- 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 [9].

\* 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 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.

## **II- CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE [10]**

La corrosion en milieu aqueux correspond à un processus de dégradation du matériau qui s'effectue avec une certaine vitesse. La cinétique électrochimique étudie la vitesse avec laquelle se produit cette dégradation.

### **II.1- SURTENSION OU POLARISATION**

Nous savons que lorsqu'un courant circule dans une cellule (galvanique ou électrolytique), le système est nécessairement hors d'équilibre. La tension de fonctionnement  $E$  sera différente de la tension au repos  $E_r = -A/nF$ .

L'affinité électrochimique  $A$  est donc directement liée à la différence entre le potentiel en fonctionnement (un courant circule) et le potentiel de repos. Cette différence  $E-E_r$  est appelée surtension. On la note  $\eta$ . Elle a lieu lorsqu'on polarise l'électrode. Cette polarisation peut être de deux types:

-Polarisation d'activation  $\eta_A$  ou de transfert de charge qui est liée à la cinétique de transfert des électrons à travers la double couche électrique. C'est d'elle dont résulte pour les ions (ou les atomes du métal) de franchir une certaine barrière d'énergie caractérisée par une énergie d'activation.

-Polarisation de diffusion  $\eta_D$  qui est liée à la cinétique de transport des particules en solution.

Par ailleurs, lorsqu'un courant circule dans la cellule, une partie de la surtension est directement reliée au fait que cette cellule est résistante. Elle possède toujours une résistance, dite interne,  $R_{int}$  non nulle. Une différence de potentiel  $E_{\Omega}$  égale à  $R_{int} \times i$  apparaît donc nécessairement.

La chute de potentiel ou surtension  $\eta$  globale est donc la somme de ces trois polarisations qui peuvent intervenir chacune avec un certain poids:

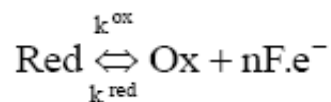
$$\eta = |\eta_A| + |\eta_D| + R_{int} \times i$$

## II.2- CINÉTIQUE D'UN PROCESSUS ÉLECTROCHIMIQUE SIMPLE

La vitesse des réactions électrochimiques est directement reliée au courant  $i$ . Nous savons aussi qu'une réaction ne peut se produire que dans un domaine de potentiel donné. Il doit donc exister une relation entre la vitesse et le potentiel, ou entre le courant et le potentiel. C'est sur l'étude des courbes intensité/potentiel qu'une très grande partie de l'électrochimie repose. Ces courbes donnent des informations sur les potentiels de réaction (autrement dit les paramètres thermodynamiques à l'équilibre) et sur les cinétiques (paramètres thermodynamiques irréversibles). C'est un moyen très puissant pour appréhender les mécanismes réactionnels.

### II.2.1- CINÉTIQUE HOMOGENE [10,11]

Soit la réaction :



A l'équilibre, la vitesse globale est nulle, donc :  $v_{ox} = v_{red} = v_0$ ,  $v_0$  est la vitesse d'échange (notion très importante en électrochimie).

Lorsque la réaction correspond à un processus réactionnel d'activation, on définit la constante de vitesse comme suit:

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^{act}}{KT}\right)$$

Où  $\Delta G^{act}$  est la différence d'enthalpie libre entre l'état initial et l'état activé. On l'appelle enthalpie d'activation.

**II.2.2- ELEMENT DE CINÉTIQUE ELECTROCHIMIQUE**

Le potentiel d'équilibre de la réaction décrite plus haut est donné par la relation de Nernst :

$$E_r = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a_{ox}]}{[a_{red}]}$$

dans laquelle:

- $E_0$ : le potentiel standard du métal considéré
- $R$ : la constante des gaz parfaits.
- $T$ : la température.
- $F=96500C$  : charge d'une mole.
- $n$ : nombre des électrons échangés
- $a_{ox}$ : activité de l'espèce oxydant
- $a_{red}$ : activité de l'espèce réactant

Pour un métal qui s'oxyde selon la réaction  $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ , cette loi de Nernst s'écrit simplement:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

dans laquelle  $E_0$  représente le potentiel d'équilibre du métal par rapport à la solution dans laquelle il est immergé.

Notons qu'en général, pour des solutions suffisamment diluées, on confond l'activité des espèces avec la concentration classique.

**II.2.3- RELATION COURANT-TENSION [10]**

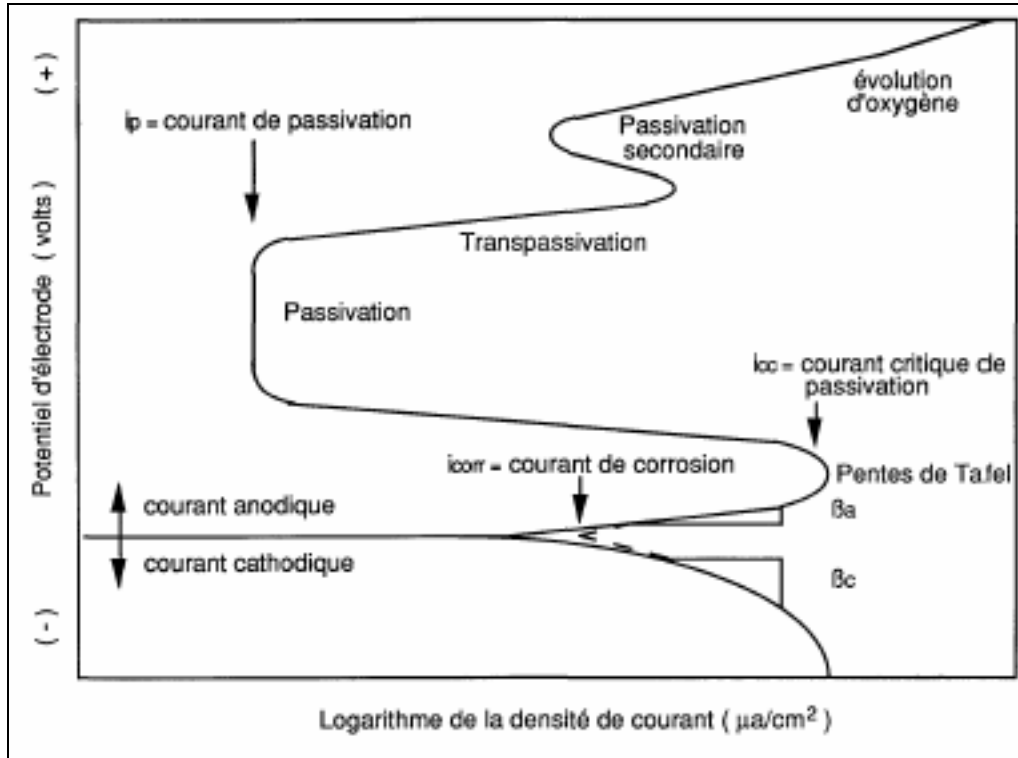
Dans le cas d'une polarisation de transfert de charge, à partir de l'expression de la constante de vitesse, on démontre que l'expression du courant, lorsqu'un potentiel  $E$  est appliqué, est la suivante:

$$i = i_0 \left[ \exp \left[ -\frac{\alpha nF \eta}{RT} \right] - \exp \left[ \frac{(1 - \alpha)nF \eta}{RT} \right] \right]$$

dans laquelle  $\alpha$  est le coefficient de transfert de charge dans le processus d'activation. C'est la relation de Butler-Volmer.

On vérifie que lorsque  $\eta$  tend vers 0,  $i$  tend vers zéro aussi. Pour les valeurs de  $\eta > 0$ , c'est le terme anodique qui est prépondérant ( $i < 0$ ), et inversement pour  $\eta < 0$ , le terme cathodique ( $i > 0$ ). La figure I.1 représente la variation du courant en fonction du potentiel  $I(E)$

pour un système métal/solution donné, dans le cas le plus général où peut exister un domaine passif.



**Figure (I-1):** Diagramme intensité-potentiel [12].

Deux cas importants peuvent être déduits de cette relation:

**1/ Le processus réactionnel est cathodique :  $\eta < -100\text{mV}$ :**

$$i_c = i = i_0 \exp\left(\frac{-anF\eta}{RT}\right)$$

$$\Rightarrow \eta = \frac{RT}{anF} \ln i_0 - \frac{RT}{anF} \ln i_c$$

posons:  $a_c = 2.3 \frac{RT}{anF} \log i_0$  et  $b_c = -\frac{2.3}{anF}$

$$\Rightarrow \eta_c = a_c + b_c \log i_c$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation cathodique.

On peut aussi l'écrire autrement:

$$\eta_c = -\frac{RT}{anF} \ln \frac{i_c}{i_0} = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0} \text{ avec } \beta_c = -\frac{0.059}{an}$$

$$\Rightarrow \eta_c = \beta_c \log \frac{i_c}{i_0}$$

2/ Le processus réactionnel est anodique :  $\eta > 100\text{mV}$ :

$$i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right)$$

$$\eta_a = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_0 + \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_a$$

Posons:  $i_a = -\frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} \log i_0 = -\frac{0.059}{(1-\alpha)n} \log i_0$  et  $b_a = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0.059}{(1-\alpha)n}$

$$\Rightarrow \eta_a = a_a + b_a \log i_a$$

C'est la formule de Tafel pour la courbe de polarisation anodique, que l'on peut écrire également:

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i_a}{i_0}$$

$$\text{avec } \beta_a = \frac{2.3RT}{(1-\alpha)nF} = \frac{0.059}{(1-\alpha)n}$$

Le courant de corrosion est donné par la relation de Stern Geary, obtenue aisément à partir des relations précédentes:

$$i_0 = i_{corr} = \frac{1}{2.303R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{(\beta_a + \beta_c)}$$

Les coefficients  $\beta_a$  et  $\beta_c$  sont appelés les pentes de Tafel dans un diagramme  $i(E)$  semi-logarithmique, respectivement positive et négative. Ils sont exprimés en V/décade.  $R_p$  est la résistance de polarisation. Il nous est donc théoriquement possible, lorsque le processus de corrosion est gouverné par une polarisation d'activation, de déterminer graphiquement le courant de corrosion d'un métal dans un milieu donné.

### III- LES TYPES DE CORROSION [5, 13]

Il existe différents types de corrosion :

#### III.1- CORROSION UNIFORME

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

### **III.2- CORROSION GALVANIQUE**

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

### **III.3- CORROSION CAVERNEUSE**

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

### **III.4- CORROSION PAR PIQUES**

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

### **III.5- CORROSION INTERGRANULAIRE**

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

### **III.6- CORROSION SOUS-CONTRAINTE**

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

## **IV- LES FACTEURS QUI INFLUENCENT LA CORROSION**

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

### **IV.1- FACTEURS LIÉS AU MILIEU**

#### **IV.1.1- INFLUENCE DE L'OXYGÈNE**

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



échanges à l'interface air/océan, diffusions et mélanges au sein de la masse d'eau, phénomènes de photo-oxydation, réactions d'oxydation chimique, etc. La dissolution de l'oxygène est gouvernée par des lois physiques et dépend de la pression atmosphérique, de la température et de la salinité de l'eau. La solubilité de l'oxygène décroît lorsque la température et la salinité augmentent, mais elle s'accroît avec la pression. La solubilité de l'oxygène est de  $2,8 \cdot 10^{-4}$  mol/l à 20°C en eau pure alors qu'elle est réduite à  $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l à 20°C pour une salinité de 35‰. En général, la concentration en oxygène dissous est comprise entre 0 et  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l [14].

#### **IV.1.2- INFLUENCE DU PH**

Le pH de la solution est un facteur susceptible d'affecter la stabilité du film passif, l'augmentation de l'acidité et donc la quantité de protons a tendance à déstabiliser le film passif. Un milieu très acide freine la déprotonisation à laquelle la formation du film passif conduit et peu même provoquer la dissolution d'un film déjà formé [14].

#### **IV.1.3- SALINITE**

Les chlorures sont des ions agressifs, souvent à l'origine de corrosions localisées. Leur présence en solution aqueuse s'accompagne de deux effets complémentaires: d'une part, leur concentration locale induit une acidification du milieu, et, d'autre part, le film passif en surface du métal devient moins efficace car plus instable et donc plus susceptible de se rompre localement. Un autre effet de la salinité sur la corrosion résulte de son influence sur la conductivité du milieu aqueux. La résistivité du milieu corrosif limite la distance sur laquelle le couplage est effectif. Cependant, la forte conductivité des milieux salins tels que l'eau de mer (0,5 M NaCl) implique que la résistivité de l'électrolyte va jouer un rôle mineur dans la cinétique des réactions de corrosion [15].

#### **IV.1.4- TEMPERATURE**

Généralement, l'augmentation de la température accélère les phénomènes de corrosion car elle diminue les domaines de stabilité des métaux et accélère les cinétiques de réactions et de transport. L'importance de son influence diffère cependant en fonction du milieu corrosif [15].

## IV.2- FACTEURS METALLURGIQUES

Les facteurs métallurgiques sont nombreux et ont de grandes influences sur les processus réactionnels de la corrosion. Nous ne citerons sommairement que les plus importants, à savoir:

- composition de l'alliage.
- procédé d'élaboration.
- impuretés.
- traitements thermiques.
- traitements mécaniques.
- additions protectrices.

-caractéristiques cristallographiques (il s'agit essentiellement du type de structure à l'échelle du réseau et de la dimension des grains) [11].

## V- LA PROTECTION ELECTROCHIMIQUE

En plus des protections dites "mécaniques", c'est à dire formant un obstacle entre le milieu et les métaux (revêtements métalliques ou organiques tels les peintures), ont été développé de nouveaux modes de protection, en partant d'un autre principe de réflexion sur le problème de la corrosion : en effet, pourquoi chercher à protéger l'acier (ou tout autre métal), si on peut rendre la réaction coupable de la destruction du métal impossible ? Pour cela, on va déplacer artificiellement le potentiel de corrosion naturel, soit en faisant réagir le métal comme une cathode (protection cathodique), soit comme une anode (protection anodique) [16-18].

### V.1- PROTECTION CATHODIQUE

Protéger un matériau de telle sorte que la réaction anodique devienne thermodynamiquement impossible revient à se placer dans des conditions de polarisation où le potentiel sera inférieur au potentiel d'équilibre de la réaction anodique, ce potentiel étant défini à l'aide de la relation de Nernst:

$$E_M = E_M^0 + \frac{RT}{nF} \log [M^{n+}]$$

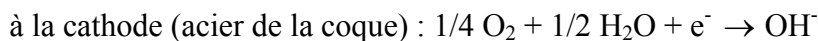
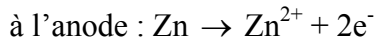
Les conditions de la protection cathodique sont donc :  $V_c < E_m$  ou  $I_c > I_{critique}$

Il apparaît ainsi deux méthodes différentes :

**V.1.1- PROTECTION PAR ANODE SACRIFICIELLE**

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [16-18]. C'est la méthode par anode sacrificielle.

Si l'on considère le cas de blocs de zinc utilisés pour protéger les coques en acier des bateaux, on a deux réactions qui vont se produire :

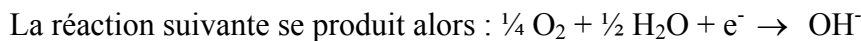


En fait, le potentiel du fer  $E_c$  devient plus négatif que son potentiel de corrosion naturelle : la réaction d'oxydation du fer est remplacée par celle du zinc.

**V.1.2- CAS DE LA PROTECTION PAR COURANT IMPOSÉ**

Dans ce cas, on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...). C'est la méthode par courant imposé.

On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du fer qui se trouve alors à un potentiel  $E_p < E_m$ .



C'est à dire la réduction de l'eau en  $\text{H}_2$ , l'ion  $\text{OH}^{-}$  réagissant aussitôt.

Cette méthode est très délicate à mettre en oeuvre car une surveillance continue du courant imposé est nécessaire : en effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de pH à la cathode par libération d'ions  $\text{OH}^{-}$ , ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions  $\text{H}^{+}$  (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. A contrario, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner.

De plus, les ions  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{Ca}^{++}$  présents en milieu marin vont former en surface des dépôts de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; ces dépôts, en protégeant la surface de l'acier de l'eau de mer, limitent fortement les valeurs de courant nécessaires pour que la protection cathodique fonctionne : il faut donc obligatoirement faire évoluer au cours du temps les conditions de protection [16-18].

## **V.2- PROTECTION ANODIQUE**

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs ou passivables. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte du spécimen jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [16-18].

## **V.3- INHIBITION**

Les protections cathodique et anodique essaient toutes les deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Il existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent :

- être actifs à faibles concentrations.
- ne pas modifier les propriétés physiques de la solution.
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux.

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [16,17].

## **V.4- REVÊTEMENTS METALLIQUES**

Une autre approche générale est de séparer le métal de son environnement corrosif en utilisant un revêtement.

Tout métal immergé dans une solution électrolytique quelconque, prend un potentiel de dissolution (corrosion naturelle) que l'on peut mesurer expérimentalement. Pour une solution donnée, il est possible d'établir la série galvanique correspondante, c'est à dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel. Selon la place relative occupée par le métal protecteur par rapport au métal à protéger, nous distinguons deux types de revêtements :

**V.4.1-REVETEMENTS ANODIQUES**

Dans ce cas le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. Exemple : acier galvanisé Zn sur acier [16,17].

**V.4.2-REVETEMENTS CATHODIQUES**

Le métal protecteur plus noble que le métal à protéger: exemple: Ni ou Cr sur l'acier. Par ailleurs, le rapport Aire anodique/Aire cathodique qui est petit risque d'entraîner une attaque rapide de l'acier (densité de courant élevée).

La qualité essentielle que devra posséder un revêtement cathodique est donc l'absence de défauts tels que porosité, fissure,...Le contrôle impératif de la continuité et de l'homogénéité de la couche s'impose [16,17].

**VI-LES MOYENS D'ETUDE DE LA CORROSION DES METAUX ET ALLIAGES**

Pour les études de corrosion, il y existe toute une panoplie de techniques de caractérisation qu'on utilise pour identifier les structures cristallographiques et les compositions chimiques des films d'oxyde formés sur la surface des échantillons après avoir effectué les essais électrochimiques. On résume l'essentiel de ces techniques dans le tableau suivant:

**Tableau 1** : Techniques de caractérisation utilisées.

<b>Techniques de caractérisation</b>	<b>Propriétés recherchées</b>
Diffraction des rayons X	Structure cristallographique (Non amorphe)
Spectroscopie UV/Visible	Epaisseur des films d'oxydes
Spectroscopie IR	Identifications des groupements
Mössbauer	Identifications des oxydes de fer et des interfaces métalliques
Spectroscopie XPS	Composition chimique des films d'oxydes
Spectroscopie EXES	Liaisons chimiques et épaisseur des films d'oxydes

## **CHAPITRE II**

### **ACIERS INOXYDABLES**

#### **I- INTRODUCTION**

C'est en 1913 que Harry BREARLEY inventa l'acier inoxydable. Il expérimenta un acier contenant du chrome et remarqua que celui-ci était plus résistant. Il contenait 0.24% de carbone et 12.8% de chrome. Pour vérifier sa résistance, il le testa en utilisant des agents attaquants tels que les acides nitriques et conclut que ce nouvel acier résistait à l'attaque chimique [19]. La même année, KRUPP (Allemagne), fit expérimenter ce même mélange auquel fut ajouté du nickel. Cet acier était encore plus résistant aux acides, plus souple et plus facile à travailler. A partir de ces deux aciers, furent développées les séries martensitique et austénitique. C'est le successeur de BREARLEY, le Dr W.H HATFIELD qui inventa en 1924 l'acier inoxydable 18/8 (18% de chrome, 8% de Nickel), qui est le mélange le plus connu des inox. Il inventa aussi l'acier allié au titane. Les nuances les plus connues aujourd'hui furent inventées entre 1913 et 1935 en Angleterre, Allemagne, Etats-Unis et France. Une fois ces qualités standards acceptées, l'accent fut mis sur une réduction du coût par une production de masse, pour ainsi, populariser l'utilisation de l'inox. Depuis les années 70, de nouveaux aciers inoxydables commencèrent à être développés. Ils ont une meilleure résistance à la corrosion, et sont encore plus solide que les grades développés en 1920. C'est à partir de ce moment que l'utilisation de ce matériau commença à augmenter [20].

#### **II- GENERALITES**

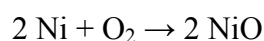
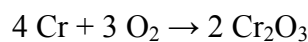
Les aciers inoxydables jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, etc. [21, 22]. Comme les autres aciers, ce sont des alliages de fer et de carbone auquel on ajoute du chrome et d'autres éléments, notamment du nickel, mais aussi le molybdène et le vanadium, afin d'améliorer la résistance à la corrosion.

Rappelons que les aciers inoxydables sont des matériaux biocompatibles, c'est-à-dire des matériaux que les cellules vivantes acceptent et intègrent dans la structure tissulaire (donc ne rejettent pas). La biocompatibilité est caractérisée par les interactions appropriées ou désirables entre un matériau et le milieu vivant. Dans le cas des aciers inoxydables utilisés comme dispositifs endovasculaires, nous utiliserons le terme de "biocompatibilité" à deux niveaux. Premièrement, la biocompatibilité sera en relation avec le degré de dégradation du matériau. Deuxièmement, elle sera liée aux conséquences sur le milieu hôte qu'engendrent la dissolution et la migration de leurs éléments métalliques [23].

En plus de la résistance à la corrosion qui caractérise les matériaux énumérés plus haut, les aciers inoxydables possèdent une qualité déterminante qui est la résistance mécanique [24].

L'élément d'alliage auquel les aciers inoxydables doivent leur principale caractéristique est le chrome. Contrairement à ce que l'on croit généralement, ce métal est très réactif du point de vue chimique et il est en particulier très oxydable, mais son oxyde forme une véritable peau à la fois transparente et protectrice. Allié au fer et au nickel, il provoque la formation d'un composé de surface oxydé capable de ralentir ou même d'arrêter totalement la corrosion.

Le chrome et le nickel s'oxydent ainsi :



Il existe de très nombreuses nuances d'aciers inoxydables et le choix pour une utilisation donnée est parfois difficile, car ils n'ont pas tous le même comportement dans un milieu donné.

La teneur en chrome est dans tous les cas d'au moins 12 %. D'autres éléments d'alliage, pour l'essentiel des métaux relativement « nobles » comme le nickel, le molybdène, le cuivre, améliorent encore la résistance chimique, en particulier dans les milieux non oxydants.

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

- Les aciers inoxydables ne peuvent être corrodés à froid qu'en présence d'humidité. C'est ainsi qu'ils résistent au chlore, gaz pourtant très corrosif, pourvu que ce dernier soit parfaitement sec [25].

- L'action des solutions aqueuses est telle que la corrosion électrochimique prend le pas sur la corrosion chimique directe ; la bonne tenue du matériau dépend des potentiels électrochimiques en surface et de leur répartition [26].

- Comme l'aluminium, métal extrêmement oxydable qui se recouvre d'un oxyde protecteur, les aciers inoxydables se comportent de manière active lorsqu'ils viennent d'être usinés, décapés ou polis, et de manière passive lorsque les attaques extérieures ont permis de former la « peau » qui les protège [27].

- Une bonne utilisation des aciers inoxydables nécessite donc un métal d'une très grande homogénéité pour éviter des corrosions locales et un passage de l'état actif à l'état passif en tous les points de la surface exposée [28].

Par rapport à une électrode à hydrogène de référence, le potentiel des aciers inoxydables se situe entre le molybdène et le mercure, non loin de l'argent et du platine. Le dépôt de particules ferreuses sur les surfaces d'acier inoxydable est très dangereux en milieu humide, car la rouille sert de catalyseur et la surface finit par se « piquer ».

### III-CLASSIFICATION DES ACIERS INOXYDABLES

Les aciers inoxydables constituent une grande famille d'alliages métalliques. Suivant leur teneur en chrome et les traitements thermiques qu'ils ont subis, ils présentent une large gamme de propriétés. Dans la suite, nous allons brièvement décrire les différents types d'aciers inoxydables.

#### III.1- ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent généralement entre 0,02% et 0,1% carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel et 2 à 5% molybdène [28, 29].

La teneur en nickel sert à donner et à conserver la structure austénitique à ces aciers même à température ambiante, en plus d'augmenter leur résistance à la corrosion. Les aciers austénitiques sont ductiles, résistants au choc et non-magnétiques; ils ne se trempent pas, mais peuvent acquérir une certaine dureté par déformation à froid. A l'état recuit, ils possèdent à ce moment une plus grande ductilité et une meilleure ténacité que les aciers ordinaires. Ils possèdent une très bonne résistance à la corrosion [14].

#### III.2- ACIERS MARTENSITIQUES

Comme pour tous les aciers non ou faiblement alliés, le carbone joue un rôle fondamental. Pour ces aciers, la teneur maximale en carbone est limitée à 1.2%. Leur teneur



en chrome est comprise entre 11.5 et 18%, et ils peuvent contenir jusqu'à 6% de nickel et jusqu'à 1.5% de molybdène [14,30].

### **III.3- ACIERS FERRITIQUES**

Les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par une remontée de la température de transition  $\alpha$ - $\delta$  du diagramme de phase, qui fait qu'en pratique leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température de la gamme thermomécanique. Leur teneur en chrome est de 12-20% pour les aciers inoxydables ferritiques et supérieure à 20% pour les aciers inoxydables super-ferritiques [14, 29].

### **IV- LES ELEMENTS D'ALLIAGES**

Les éléments d'alliages, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme d'équilibre fer-carbone. Ils peuvent être regroupés en deux familles :

- la première est la famille des éléments **alphagène** : 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 [30, 31].

### **V.-TRAITEMENTS THERMIQUES DES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES**

Tous les traitements thermiques sur les aciers inoxydables assurant une bonne résistance à la corrosion ont pour but de rendre la répartition en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation en phases riches en chrome [30,32]. Le tableau II.1 donne quelques traitements thermiques en rapport avec l'homogénéisation, la désensibilisation et l'état de surface du matériau.

**Tableau (II.1):** Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [32].

Traitements thermiques	Objectifs	Processus métallurgiques mis en œuvre
<b>Homogénéisation</b>	- Diminuer l'ampleur des ségrégations. - Obtenir une phase homogène.	- Maintien à haute température (diffusion des éléments ségrégés, dissolution de précipités ou de phases intermétalliques).
<b>Traitement superficiel</b>	- Augmenter la dureté en surface.	- Apports interstitiels.
<b>Désensibilisation</b>	- Supprimer la sensibilité à la corrosion intergranulaire due au carbure de chrome.	- Homogénéisation de la teneur en chrome autour des carbures (diffusion).

D'autre part, il est possible par un traitement thermique adapté d'acquérir des caractéristiques mécaniques ou une dureté non négligeables. En général, les traitements thermiques pratiqués ont des conséquences sur les propriétés suivantes: la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques (résistance, ductilité et fragilité), l'état de surface (oxydation superficielle, rugosité).

Ce type de traitement peut être classé dans les traitements d'homogénéisation. Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, il consiste en un maintien à haute température (de 1000 à 1150°C) suivi d'un refroidissement rapide. Ce traitement a pour but d'obtenir à la température ambiante une phase austénitique homogène [30, 32]. Lors du chauffage de ces aciers permettant d'obtenir une phase homogène, on recherche à mettre en solution les carbures. Cette dissolution exige un couple temps-température minimal qui ne doit pas être franchi car cela pourrait générer une croissance des grains non souhaitable [33]. C'est ce qu'on appelle le domaine de traitement thermique de sensibilisation (T.T.S.).

## VI- COMPORTEMENT A LA CORROSION

Le comportement à la corrosion des aciers inoxydables varie selon le milieu d'étude (acide ou basique) [34].

## VI.1- INFLUENCE DE DIVERS MILIEUX

### -Eaux industrielles

L'eau pure est sans effet mais les chlorures (et dans une moindre mesure beaucoup d'autres sels), même à l'état de traces, sont particulièrement néfastes pour les aciers inoxydables ; les nuances contenant du molybdène sont alors les plus indiquées [35].

### -Vapeur d'eau

Normalement sans effet, elle peut toutefois poser des problèmes si elle contient certaines impuretés [15].

### -Atmosphères naturelles

A l'exception des atmosphères marines, elles posent d'autant moins de problèmes que l'acier contient davantage d'éléments nobles et que la surface est mieux polie [36].

### -Atmosphères marines et industrielles

Les aciers au chrome s'altèrent très lentement mais on préfère en général utiliser des aciers au molybdène [37].

### -Acide nitrique

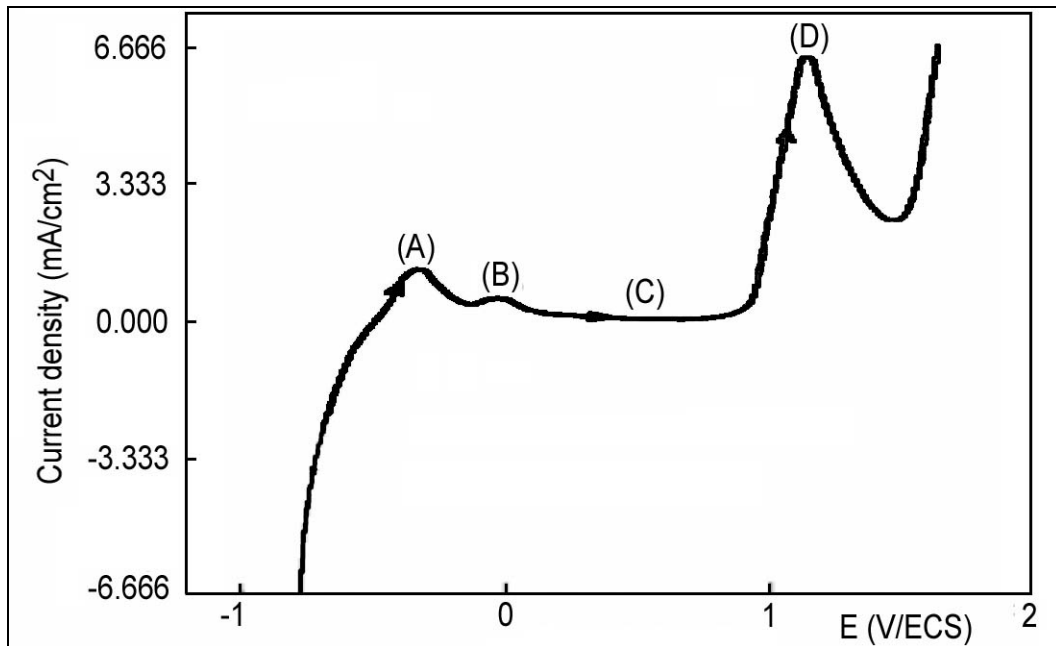
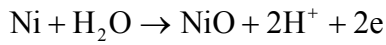
Il attaque la plupart des métaux industriels mais l'acier inoxydable en général lui résiste particulièrement bien, par suite de la passivation de sa surface : le molybdène n'est utilisé que si l'acide contient des impuretés [15].

### -Acide sulfurique

La résistance dépend beaucoup de la concentration et la présence d'impuretés oxydantes améliore la passivation. D'une manière générale, les nuances austénitiques contenant du molybdène sont les meilleures [37- 39].

La figure II-1 représente la polarisation anodique de l'acier 304L dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M. Le potentiel commence à -1.0V (SCE) et la gamme de balayage est étendue jusqu'à +2V, avec une vitesse de balayage de 50mV/s. On peut distinguer quatre régions anodiques représentées par leurs pics A, B, C et D: les pics anodiques (A) et (B) suivis par une région de passivation (C) et finalement le pic anodique (D). Le premier pic anodique (A) se produit à environ -0.25V (SCE). A ce potentiel, la formation des oxydes de Fe, de Cr et de

Ni est due à la stabilisation du potentiel. Une ou plusieurs réactions peuvent se produire au niveau du pic (A):



**Figure (II-1):** Polarisation anodique de l'acier 304L dans la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5M,  $V=50\text{mV/s}$  [37].

### -Acide chlorhydrique

La corrosion augmente régulièrement au fur et à mesure que la concentration augmente; l'association est donc à éviter [40].

### -Solutions alcalines

Les solutions froides n'ont pratiquement pas d'action mais il n'en est pas de même pour les solutions concentrées et chaudes [15].

### -Solutions salines

Le comportement est généralement assez bon, sauf en présence de certains sels comme les chlorures ; les nitrates au contraire favorisent la passivation et améliorent la tenue [15].

## **VI.2- PASSIVITE**

Les aciers inoxydables doivent leur bon comportement à la corrosion à une couche passive [34]. La passivité des aciers inoxydables est liée à la présence d'un film protecteur à l'interface entre l'alliage et le milieu [41]. Les propriétés de ce film sont dues à la présence de chrome dans le métal [42]. 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 [43]. 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.

L'allure d'une courbe courant-potentiel d'un acier inoxydable dépend de différents facteurs concernant le matériau et le milieu [34]:

- l'accroissement de la teneur en chrome diminue la densité de courant de passivation et favorise ainsi la passivation de l'acier [34].
- les halogènes du  $\text{Cl}^-$  et  $\text{F}^-$  augmentent aussi la densité du courant de passivation, particulièrement les fluorures [44].
- une augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution de la densité de courant de passivation [44].

## **VI.3- PHENOMENE DE CORROSION LOCALISEE**

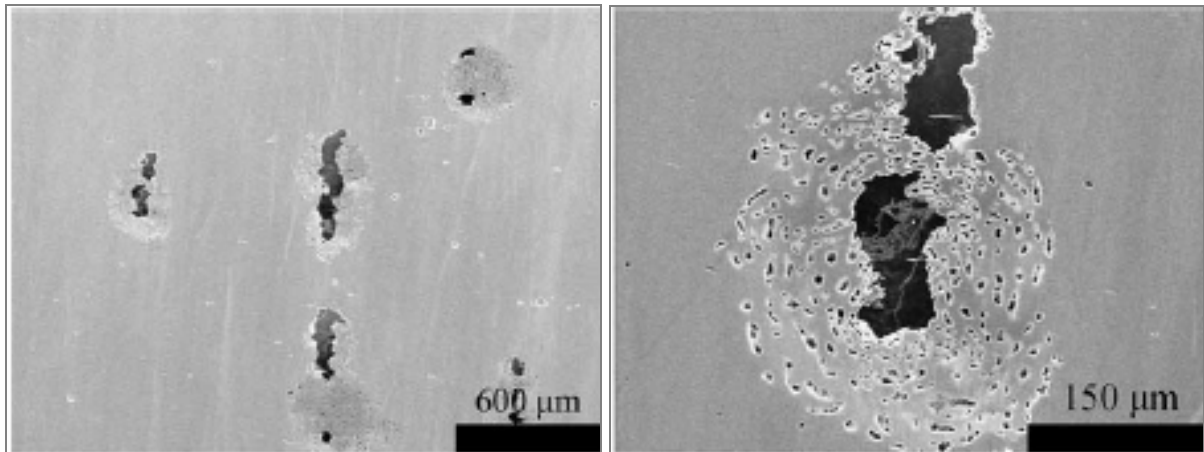
La corrosion, pour les aciers inoxydables, se manifeste de différentes façons. On retrouve principalement la corrosion sous contrainte, la piqûration, la corrosion uniforme ou générale, la corrosion intergranulaire, l'oxydation, l'érosion, etc.

### **VI.3.1- CORROSION INTERGRANULAIRE**

La corrosion intergranulaire, en cheminant entre les microcristaux du métal, finit par désagréger le métal. Elle est liée à la précipitation de carbure de chrome le long des joints. Pour qu'elle se produise, trois conditions doivent être remplies : au moins 0,035 % de carbone, une sensibilisation par un maintien à une température de 400 à 800°C, un milieu extérieur acide avec un pouvoir oxydant compris entre deux limites bien définies [23].

### VI.3.2- CORROSION PAR PIQÛRES

La corrosion par piqûres est produite par certains anions, notamment les halogénures, et plus particulièrement les chlorures, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince [45]. Un milieu à la fois très acide et très oxydant peut produire des effets similaires [23]. La figure II.2 représente la morphologie de la piqûre d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl.



**Figure (II-2):** La morphologie de la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable 316L dans une solution qui contient 5% NaCl [46].

### VI.3.3- CORROSION SOUS CONTRAINTE

Les aciers inoxydables sont sujets à la fissuration par corrosion sous contrainte principalement dans des solutions de chlorures [47]. Toutes les nuances des aciers inoxydables austénitiques sont susceptibles, à différents degrés, à la corrosion sous contrainte, tandis que les familles ferritiques et duplex sont résistantes à ce phénomène. Les aciers inoxydables martensitiques et durcissables par précipitation sont également susceptibles à la corrosion sous contrainte, mais dans ces cas, elle se produit par un mécanisme de fragilisation par l'hydrogène [23].

### VI.4- PHENOMENE DE CORROSION BACTERIENNE

Très souvent, la corrosion des aciers inoxydables due à des micro-organismes n'apparaît que lorsqu'un processus de corrosion électrochimique est amorcé. La corrosion des aciers inoxydables par des bactéries dites sulfato-réductrices est l'une des plus courantes [48].

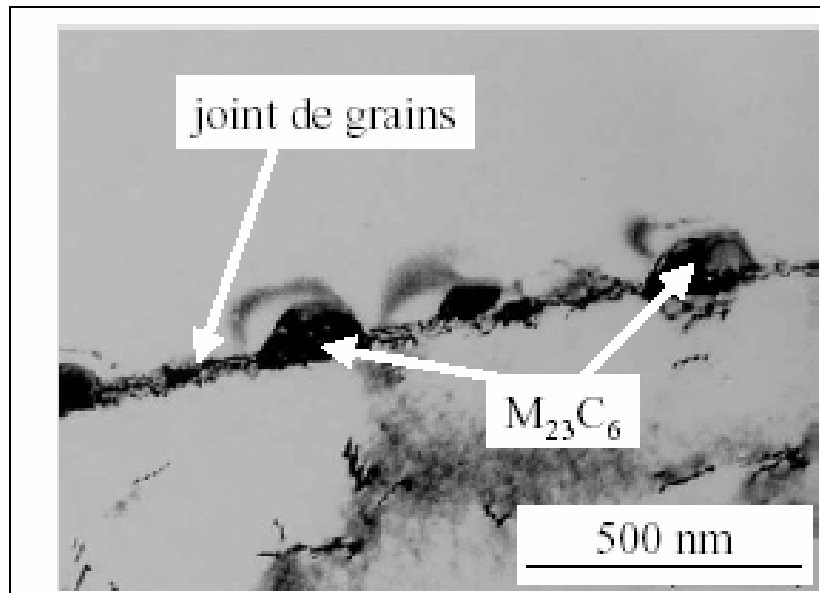
Ces bactéries sont anaérobies et se multiplient aisément dans les zones peu aérées, sous des pustules par exemple, où elles favorisent la formation de sulfure d'hydrogène par

réduction des sulfates présents dans l'eau. L'hydrogène sulfuré réagit avec les ions  $\text{Fe}^{++}$  pour former un sulfure de fer noir  $\text{FeS}$  [49].

### VI.5- MECANISMES DE PIQURATION

La corrosion par piqûres résulte d'une rupture locale de la couche d'oxydes, amorcée par des ions  $\text{Cl}^-$  [41]. Plusieurs mécanismes de piquration ont été proposés. L'amorçage dépend de la stabilité du film d'oxydes, de l'épaisseur du film, de la composition de l'alliage, de l'agressivité du milieu, etc. La propagation de la piqûre s'effectue à partir de la rupture locale du film où le métal actif est exposé au milieu environnant [50]. Expérimentalement, la détermination du potentiel de piqûres est délicate car la dispersion des résultats est importante. C'est pourquoi, l'approche statistique est préconisée. Il a été démontré que le potentiel de piqûres augmente avec le temps d'immersion en eau de mer. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à ce type de corrosion. On dénombre trois grands processus responsables de la corrosion [51]:

- la présence de carbures de chrome précipité dans la structure peut les sensibiliser [52]. Ces nuances sont le siège de ségrégation en cours de solidification qui conduit à la formation de carbure de type  $\text{M}_7\text{C}_3$  ou  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . La zone déchromée est plus sensible à la corrosion par piqûres (Fig.II.3).



**Figure (II.3) :** Observation de précipités intergranulaires  $\text{M}_{23}\text{C}_6$  par microscopie électronique à transmission [52].

- la présence d'inclusions non métalliques en surface d'un acier inoxydable peut être le point d'amorçage de la corrosion par piqûres.

-l'action spécifique de certains ions de la famille des halogénures: chlorure  $\text{Cl}^-$ , bromure  $\text{Br}^-$ , fluorure  $\text{F}^-$  ont un pouvoir dépassivant dans l'électrolyte au contact du métal [41].

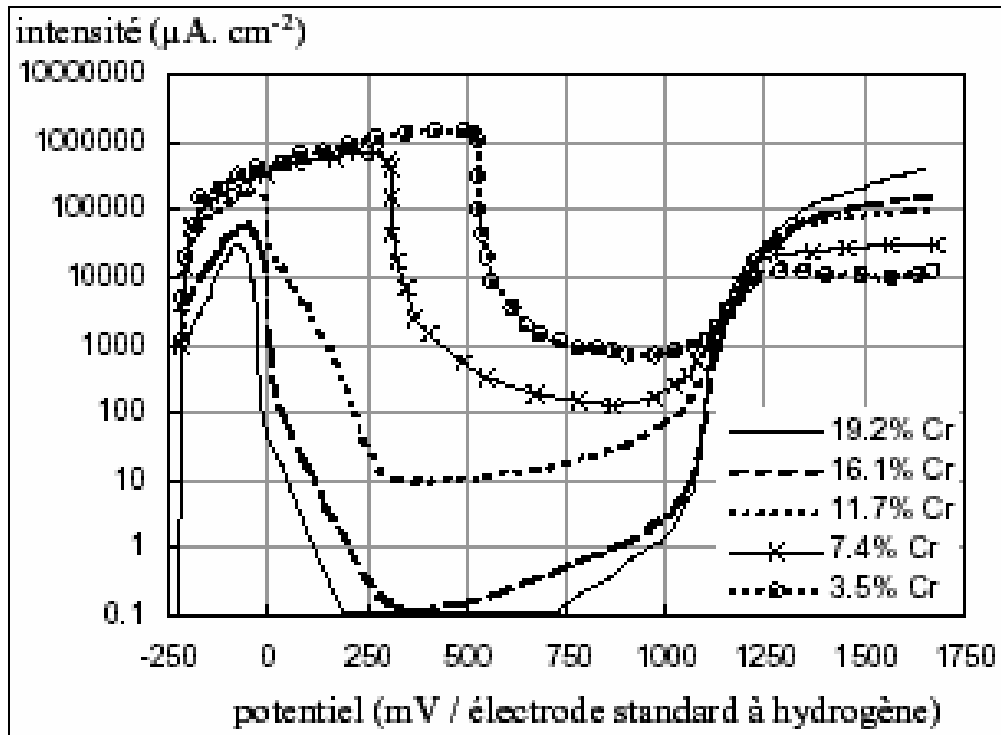
## VI.6- POTENTIEL DE GERMINATION ET DE REPASSIVATION DES PIQÛRES

Les potentiels de piqûres  $E_p$  et de repassivation  $E_{rp}$  sont obtenus par la méthode potentiodynamique cyclique qui consiste à tracer les courbes intensité-potentiel aller et retour. Le potentiel de repassivation est obtenu à l'intersection du palier de passivation et de la courbe retour. Une piqûre stable formée au-dessus du potentiel de piquation continue de croître à des potentiels plus faibles jusqu'au potentiel de repassivation; au-delà, il y a repassivation. Le potentiel de repassivation est donc celui au-dessous duquel une piqûre même déjà formée est protégée contre la corrosion et la repassivation de celle-ci est donc possible [53]. La faible différence ( $E_p - E_{rp}$ ) indique une bonne résistance à la croissance des piqûres : plus la largeur est faible, plus la résistance à la corrosion est élevée. La largeur du domaine ( $E_p - E_{rp}$ ) traduit l'aptitude des piqûres à se repassiver [51].

La figure II.4 a été réalisée en mode potentiocinétique en milieu neutre chloruré. Le point  $C_1$  correspond à la réaction cathodique ( $K_1$ ) et conduit à une passivité stable au potentiel  $E_1 < E_p$ . Le point  $C_2$  correspond à la réaction cathodique ( $K_2$ ) et conduit à une corrosion par piqûres au potentiel  $E_2 > E_p$ . La courbe retour (R) a été obtenue en inversant le sens de balayage en potentiel à partir d'un point arbitraire F de la courbe  $I(E)$ . Cette courbe (R) coupe la courbe  $i(E)$  au point  $R_p$  correspondant au potentiel de repassivation  $E_{rp}$ . Il est précédé sur la courbe  $I(E)$  par des instabilités de courant précédant l'apparition de piqûres stables) [54].







**Figure (II.5):** Courbe intensité-potentiel des aciers inoxydables dans certains milieux acides, en fonction de leur teneur en chrome [52].

Ce phénomène est accentué en présence de solutions salines (en particulier d'ions chlorures) qui augmentent le nombre et la taille des points de corrosion. En effet, la plupart des cations métalliques montrent une forte solubilité dans des solutions chlorées et les anions  $Cl^-$  de faible dimension ont un fort pouvoir de diffusion.

Pour éviter ce type de corrosion, la surface la plus lisse et la moins sujette aux défauts locaux est privilégiée [23].

2- La corrosion par crevasses survient lorsqu'il existe des craquelures et des crevasses en surface où stagnent certaines substances. La propagation des fissures peut alors être rapide, particulièrement dans un environnement riche en ions chlorures [23].

3- La dernière forme de corrosion est la corrosion sous contrainte, connue sous le nom de "*stress-corrosion cracking*" (SCC). Elle survient lorsqu'est combinée la présence d'un environnement corrosif à de fortes contraintes mécaniques. Dans le cas des milieux physiologiques, la résistance à la corrosion locale de l'acier inoxydable est sévèrement affectée sous l'application de contraintes mécaniques.

## **VI.7.2- L'EFFET DU REVETEMENT DE SURFACE SUR LES CARACTERISTIQUES ELECTROCHIMIQUES [56]**

### **VI.7.2.1- Rôle d'un revêtement anticorrosion :**

D'une manière générale, une protection anticorrosion efficace d'une pièce par un revêtement requiert que certaines conditions soient satisfaites :

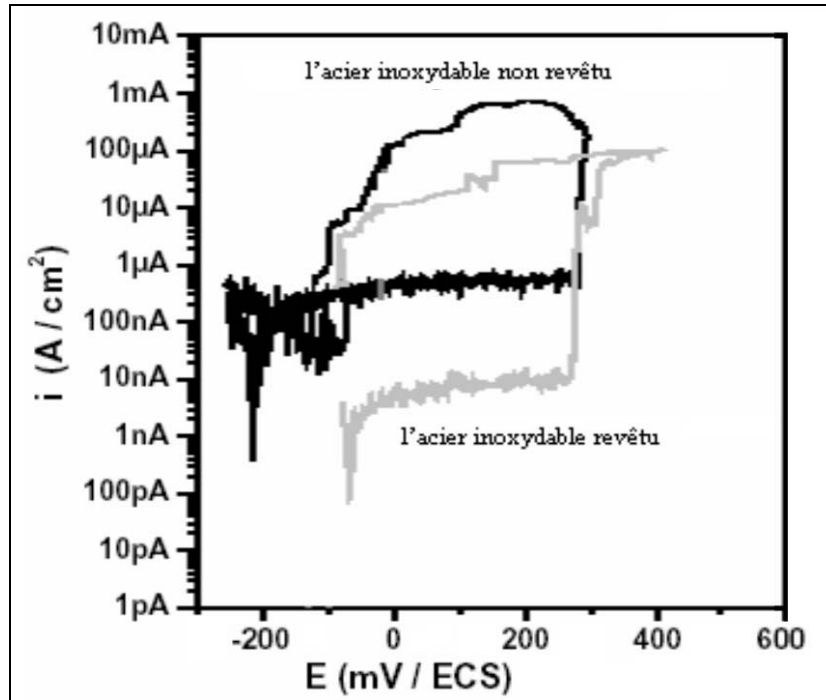
- une bonne et durable adhérence du film au substrat,
- l'absence de défauts débouchant à la surface,
- une inertie chimique du dépôt dans le milieu considéré,
- une conductivité très faible destinée à éliminer un éventuel couplage galvanique néfaste au substrat.

### **VI.7.2.2- L'effet du revêtement sur l'acier inoxydable 304L**

La résistance à la corrosion de l'acier inoxydable est due à une couche d'oxyde, riche en chrome, qui se forme naturellement à la surface de l'acier. L'application d'un revêtement protecteur [57, 58] permet d'améliorer sensiblement les caractéristiques de l'acier inoxydable. Wang et al ont montré que l'effet barrière d'une couche isolante de conversion sur l'acier 304L permet de retarder l'amorçage des piqûres [59].

### **VI.7.2.3- Courbes de polarisations cycliques**

Les courbes anodiques de polarisation cycliques à faible vitesse de balayage (10mV/min) permettent de déterminer la sensibilité d'un alliage vis-à-vis de la corrosion localisée [60]. L'électrode est polarisée anodiquement jusqu'à ce que la densité de courant atteigne le seuil de  $0.1\text{mA/cm}^2$ . Le potentiel de piqûre  $E_p$ , la densité de courant  $i_p$  et le potentiel de repassivation des piqûres formées  $E_{rp}$  ont été déterminés à partir des courbes effectuées sur l'acier inoxydable revêtu d'un dépôt a-SiO.



**Figure (II-6):** Polarisation cyclique anodique de l'acier inoxydable nu et revêtu en milieu NaCl 3% [61].

La courbe de polarisation cyclique de l'acier inoxydable non revêtu indique une passivation spontanée. Le comportement est typique de celui d'un matériau passif, avec un large domaine de passivité, et un potentiel de piqûre élevé aux alentours de 300mV/ESC. Les fluctuations observées correspondent à un entretien continu de la couche passive. La boucle d'hystérésis positive traduit la sensibilité de l'acier 304 L à la piqûration en présence des ions chlorures  $\text{Cl}^-$ . Elle est due à une accélération de la vitesse de corrosion en fond de pores formés lors du balayage précédent [53, 60].

L'application d'un revêtement base silice permet une protection efficace de l'acier inoxydable vis-à-vis à la corrosion localisée.

Pour l'échantillon revêtu, l'amorçage des piqûres apparaît à un potentiel proche du potentiel de piqûres de l'acier inoxydable non revêtu. La densité de courant passif est réduite de  $0.5\mu\text{A}/\text{cm}^2$  pour l'acier nu et à environ  $5\text{nA}/\text{cm}^2$  pour l'acier revêtu. Cette diminution du courant apparent est liée à la très faible surface de l'acier inoxydable de l'échantillon non revêtu en réel contact avec l'électrolyte traversant le revêtement [61].

### VI.7.3- CORROSION EN MILIEUX BIOLOGIQUES

Malgré la présence protectrice de la couche passive sur l'acier inoxydable, la corrosion de celui-ci en milieu biologique peut être influencée par le pH, la présence d'oxygène dissout ou bien la teneur en ions chlorures du milieu. Par contre, la température corporelle de 37 °C ne modifie pas les propriétés de la couche passive [49].

L'oxygène dissout est un facteur à l'origine de la dissolution de la couche passive, car sa concentration dans le sang est élevée (environ le quart de la concentration d'oxygène dans l'air). De plus, quand l'acier est mis en contact avec le milieu biologique, le système immunitaire s'active à sa surface et donne lieu à un ensemble de réactions en chaîne, qui produit des composés  $O_2$  - et  $H_2O_2$ , nuisibles à la couche passive. Finalement le dernier facteur important, responsable de la corrosion par piqûres de l'acier, est la forte teneur en ions chlorures dans le sang ( $[Cl^-] \sim 0.4$  g/dl). Les ions  $Cl^-$  sont adsorbés sur la surface puis pénètrent au sein de la couche passive. Ils affaiblissent alors les liaisons métal-oxygène et forment des chlorures métalliques, détériorant ainsi la structure même du film. Cette destruction de la couche se situe préférentiellement sur des défauts de structure (fissures ou dislocations).

Des changements de composition dans le film passif accompagnent les phénomènes de corrosion. Une faible quantité de calcium et de phosphore, provenant des ions du plasma sanguin, s'incorporent dans l'oxyde de surface. Il est à noter que des tests *in vitro* de cultures cellulaires sur de l'acier inoxydable ont montré aussi la présence en surface d'une couche organique adsorbée riche en azote (provenant des protéines) et en nickel.

Les aciers inoxydables austénitiques présentant une grande dureté et une ténacité élevée sont surtout utilisés pour la fabrication d'articulations artificielles (tiges ou têtes d'articulation) [70, 71].

### VI.8- EVOLUTION DU POTENTIEL DE CORROSION DANS L'EAU DE MER NATURELLE

Dans l'eau de mer naturelle les aciers inoxydables exposés sont sujets à de la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres, la corrosion caverneuse ou la corrosion sous contrainte ou encore la corrosion bactérienne [12, 62].

La température de l'eau naturelle a une influence sur la concentration en oxygène dissous : en effet, plus elle est élevée et plus la teneur en  $O_2$  est faible, ce qui peut avoir des

répercussions sur le pouvoir oxydant du milieu et par conséquent sur l'évolution de la couche d'oxydes des aciers inoxydables.

Concernant l'influence de la vitesse de circulation de l'eau de mer sur l'évolution du potentiel de corrosion, les résultats sont controversés. Selon Mollica et Trevis cité par [14], l'augmentation de ce potentiel est faible lorsque la vitesse d'écoulement de l'eau est importante (aciers inoxydables 316L et 304 immergés pendant 30 jours, vitesses de circulation : 0.35 à 5.2 m/s).

L'évolution du potentiel de corrosion des aciers inoxydables en eau de mer naturelle est affectée par la composition chimique du milieu mais aussi par le développement d'un biofilm sur la surface. La majorité des travaux réalisés dans des eaux de mer dépourvues de micro-organismes (artificielles et naturelles) confirment le rôle du biofilm dans l'augmentation du potentiel d'abandon des alliages [14].

## **CHAPITRE III**

### **LE TITANE ET SES ALLIAGES**

#### **I- GENERALITES**

Le titane a été découvert par le révérend William Gregor en 1790, minéralogiste et chimiste britannique. Suite à plusieurs manipulations physico-chimiques (extraction du fer par des procédés magnétiques et traitement du résidu par de l'acide chlorhydrique), il produisit un oxyde impur d'un métal inconnu. Il a fallu attendre plus d'un siècle après la découverte de Gregor pour que l'américain Matthew Albert Hunter, chercheur au Rensselaer Polytechnique Institutes à Troy (New York), soit capable, en 1910, de produire du titane pur à 99 %. Les premières obtentions de titane par Hunter ne furent pas suivies du moindre développement industriel. En 1939, le procédé industriel de production fut finalement mis au point par Wilhelm Justin Kroll, métallurgiste et chimiste luxembourgeois, par réduction du  $TiCl_4$  avec du magnésium [63].

Les alliages de titane sont des matériaux intéressants pour les applications aéronautiques, spatiales, chimiques et biomédicales qui requièrent une faible densité, une bonne résistance mécanique et une bonne tenue à la corrosion [64].

La plus grande utilisation du titane (95%) est faite sous sa forme de dioxyde de titane  $TiO_2$  (anatase), qui est un pigment important utilisé à la fois dans les peintures domestiques et les pigments des artistes, les matières plastiques, le papier, les médicaments...

Parmi les secteurs importants où l'on utilise ce matériau, citons particulièrement:

- L'industrie aéronautique et aérospatiale: Les domaines de l'aéronautique et de l'aérospatiale constituent la première des applications historiques du titane. Dans ce secteur, on utilise totalement ses caractéristiques spécifiques [65].
- L'industrie chimique: Le secteur de la chimie au sens large correspond à la seconde utilisation historique du titane [65].
- L'industrie militaire: On l'emploie comme blindage (porte-avions américains) où ses propriétés mécaniques et sa résistance à la corrosion et au feu sont mises en avant [65].
- Le secteur biomédical : On dispose actuellement d'un retour d'expérience d'une petite trentaine d'années d'utilisation dans le domaine médical. Son emploi s'est développé en raison de son caractère biocompatible bien sûr mais aussi mécanocompatible. Le titane a aussi

fait une percée importante dans le domaine de l'odontologie où il sert d'implant dans la gencive pour les supports de prothèses [65].

## **II -LES TRAITEMENTS DE SURFACE APPLICABLES SUR LE TITANE**

Les traitements de surface destinés au titane sont nombreux et se différencient principalement par leur technique et température de mise en œuvre, la profondeur traitée et la nature de l'apport réalisé. Ces différents traitements de surface permettent tous d'augmenter plus ou moins efficacement les caractéristiques de résistance de l'extrême surface et/ou de la sous-couche [66, 67], de réduire le coefficient de frottement [68], de diminuer la tendance au transfert de matière et à l'usure adhésive et, le plus important, d'augmenter la résistance à la corrosion dans les milieux corrosifs [69].

Ces techniques présentent tous leurs propres avantages mais aucune ne peut répondre à tous les besoins industriels.

Les différents traitements peuvent se classer en trois grandes catégories [70]:

- les revêtements, réalisés en voie humide (nickel chimique) ou en voie sèche (PVD, projection thermique),
- les traitements thermochimiques (oxydation, nitruration, cémentation),
- les traitements de conversion chimique ou électrochimique (anodisation, oxydation anodique),
- les traitements particuliers (implantation ionique, traitements laser).

## **III- PROPRIETES DU TITANE**

### **III.1- PROPRIETES PHYSIQUES**

Caractéristiques physiques remarquables du titane :

- Sa masse volumique est environ 60 % de celle de l'acier.
- Sa tenue à la corrosion est exceptionnelle dans de nombreux milieux tels que l'eau de mer ou l'organisme humain [71, 72].
- Ses caractéristiques mécaniques restent élevées jusqu'à une température d'environ 600°C et restent excellentes jusqu'aux températures cryogéniques [73].
- Sa transformation en demi-produits et en pièces de formes différentes par les techniques usuelles (forgeage, emboutissage, filage, coulée, soudage, usinage, etc.) est raisonnablement aisée.
- Il est disponible sous des formes et des types de produits très variés : lingots, billettes, barres, fils, tubes, brames, tôles, feuillards.



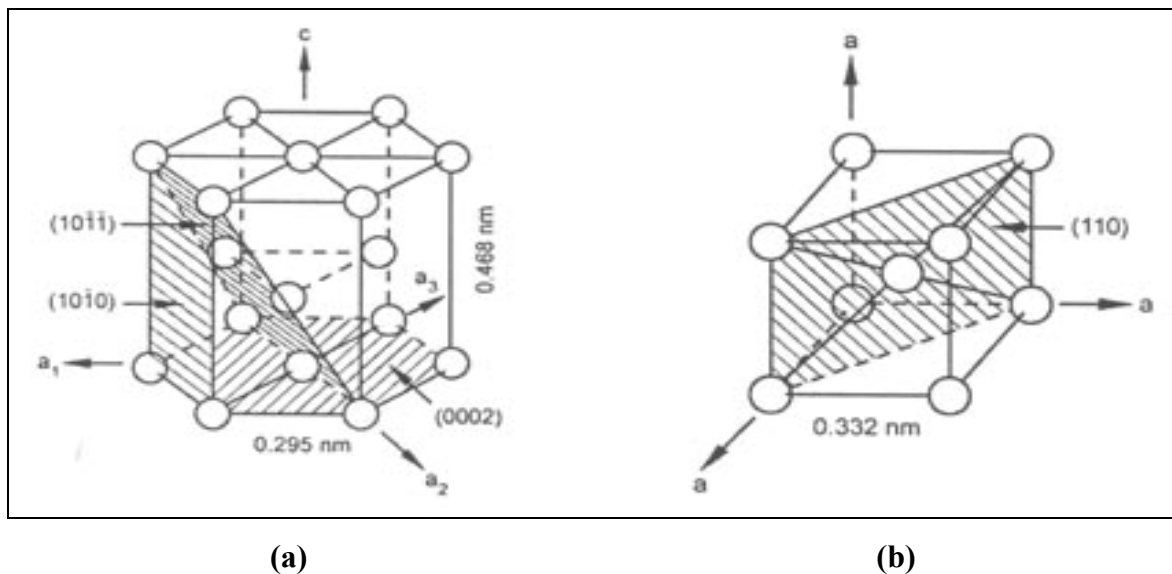
-Il est non magnétisable.

-Son coefficient de dilatation, légèrement inférieur à celui de l'acier, est moitié moins que celui de l'aluminium. On prendra pour valeur moyenne un coefficient de dilatation de  $10,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

-Son module de Young est très proche de celui des structures osseuses [74].

### III.2- PROPRIETES CRISTALLOGRAPHIQUES

Le titane pur est le siège d'une transformation allotropique de type martensitique au voisinage de 882 °C. En-dessous de cette température, la structure est hexagonale pseudo-compacte ( $a=0,295\text{nm}$  ;  $c = 0,468 \text{ nm}$  :  $c/a = 1,633$ ) et est appelée Ti  $\alpha$  (groupe d'espace 194 / P63/mmc). Au-dessus de cette température, la structure est cubique centrée ( $a=0,332 \text{ nm}$ ) et est appelée Ti  $\beta$ . La température de transition  $\alpha \rightarrow \beta$  est appelée transus  $\beta$ . La température exacte de transformation est largement influencée par les éléments substitutifs et interstitiels. Elle dépend donc fortement de la pureté du métal [66, 75]. La figure (III.1) représente la structure cristallographique des mailles  $\alpha$  et  $\beta$  respectivement :



**Figure (III.1):** Représentation de la structure cristallographique des mailles  $\alpha$  (a) et  $\beta$  (b) respectivement [74].

### III.3- PROPRIETES MECANIQUES

#### III.3.1-EROSION

La couche d'oxyde très adhérente et dure explique la longévité de pièces en titane soumises aux chocs de particules en suspension dans les fluides [76]. Cet effet est amplifié

par la capacité qu'a cette couche de se régénérer. L'érosion dans l'eau de mer est augmentée par un débit plus élevé ou une granulométrie plus faible [77].

### **III.3.2-RESISTANCE ET DUCTILITE**

Le titane est considéré comme un métal ayant une résistance mécanique importante et une bonne ductilité dans les conditions standard de température [78]. Sa résistance spécifique (rapport résistance à la traction / densité) surclasse l'aluminium et l'acier. Sa résistance est inversement proportionnelle à la température. En dessous de  $-50^{\circ}\text{C}$ , dans les domaines de températures cryogéniques, l'augmentation de résistance est spectaculaire ; néanmoins, elle s'accompagne d'une ductilité très basse. Au-dessus de  $400^{\circ}\text{C}$ , la résistance mécanique commence à diminuer [64].

### **III.3.3-USURE ET GRIPPAGE**

Jusqu'à ce jour, aucune solution satisfaisante n'a encore été mise au point. On a essayé principalement l'oxydation, la nitruration, la boruration et la carburation. On se heurte à de nombreuses difficultés technologiques de réalisation et d'adhérence. Ajoutons que les traitements de surface du titane, modifiant la nature ou la structure de la surface, ne sont à employer qu'avec la plus grande prudence et après une étude approfondie de leur influence [65].

## **IV- BIOCAMPATIBILITE**

Le titane est l'un des métaux les plus biocompatibles [79. 80], avec l'or et le platine, c'est-à-dire qu'il résiste totalement aux fluides corporels. Il n'a absolument aucune toxicité [81]. De plus, il possède une haute résistance mécanique et un module d'élasticité très bas, ce qui le rend compatible avec les structures osseuses.

La notion de biocompatibilité repose sur les critères suivants :

- Propriétés chimiques: oxydation, corrosion, dégradation.
- Propriété biologiques: bioadhésion (intégration osseuse), réactions immunitaires (allergiques, toxiques, cancérigènes,...) [6].

## **V- ALLIAGES DE TITANE**

Les alliages de titanes sont principalement utilisés dans les industries aéronautiques et automobiles, mais ils sont de plus en plus utilisés pour des applications biomédicales, notamment pour la réalisation de prothèses de la hanche. En effet, ces alliages sont de très bons candidats par leur faible masse volumique ( $4,6 \text{ g/cm}^3$ ) comparées à celles des autres

alliages déjà utilisés mais aussi pour leurs propriétés mécaniques (élasticité, résistance mécanique...) très favorables. Actuellement, l'alliage Ti6Al4V (Ti allié à 6% d'aluminium et 4% de vanadium en masse) est utilisé, mais celui-ci contient l'élément vanadium, et dans une moindre mesure l'aluminium, connus pour être toxiques pour l'organisme humain. Pour l'instant cet alliage est toléré, mais l'évolution des normes de toxicité ne peut que condamner son utilisation en médecine.

Dans un premier temps, il est intéressant, afin de pouvoir interpréter les états métallurgiques résultant des différents traitements thermomécaniques réalisés au cours de cette étude, de se familiariser au préalable avec les propriétés métallurgiques du titane et de ses alliages. Il s'agit donc de recenser les différentes phases susceptibles d'exister dans cette classe de matériaux ainsi que les différentes transformations structurales y prenant place [18, 75].

### V.1- ALLIAGE MONOPHASE $\alpha$

Le carbone, l'oxygène et l'azote en solution d'insertion stabilisent le Titane  $\alpha$ . Mais ils ne peuvent intervenir qu'en faibles teneurs, sous peine de diminuer la ductilité. Quelques éléments en solution de substitution stabilisent également le Titane  $\alpha$ ; le principal est l'aluminium dont le taux de solubilité est 25 %. Des alliages  $\alpha$  typiques sont l'alliage à 5% Al, l'alliage à 5% Al et 2.5% Sn et l'alliage à 11% Mo, 5.5% Zr et 4.5% Sn, qui présente une résistance plus élevée à la traction, soit 150 Hbar à la température ambiante après traitement approprié [75, 82].

### V.2- ALLIAGE MONOPHASE $\beta$

Dans les alliages pseudo- $\beta$  ou alliages  $\beta$  métastables, la concentration en éléments bêtagènes est suffisante pour déplacer les points Ms/Mf de transformation martensitique en dessous de la température ambiante. La cinétique de germination de la phase  $\alpha$  est fortement ralentie si bien qu'il est possible de retenir sous forme métastable 100% de la phase  $\beta$  à température ambiante.

Les alliages Ti-Ta-Mo et Ti-Ta-Mo-Fe appartiennent à cette catégorie, le molybdène et le fer étant des éléments bêtagènes puissants et tendent à stabiliser la phase  $\beta$ . Le tantale est aussi un élément bêtagène mais de pouvoir bêtagène plus faible que les deux précédents. Ce dernier aura par contre une influence importante sur la résistance à la corrosion.

Dans les alliages  $\beta$  stables (ex. le Ti20V), la concentration en éléments bêtagènes est telle que la phase  $\beta$  est stable thermodynamiquement ou faiblement métastable à température ambiante. Les traitements thermiques ultérieurs n'entraînent alors plus sa décomposition et tout mécanisme de durcissement structural est inexistant. Ces alliages présentent donc un intérêt industriel limité, mais présentent toutefois une formabilité à froid autorisant la mise en oeuvre de cycles de mise en forme complexes [75, 82].

### V.3- ALLIAGE BIPHASÉ $\alpha + \beta$

Cette catégorie représente la grande majorité des alliages de titane développés sur le marché. Les éléments alphagènes et bêtagènes sont présents en quantité suffisante pour obtenir un large domaine ( $\alpha+\beta$ ) et de fait, une plus grande diversité de microstructures est possible à température ambiante.

Pendant le refroidissement, la phase  $\beta$  peut se décomposer partiellement en phase  $\alpha$  ou en martensites  $\alpha'$  (hexagonale) ou  $\alpha''$  (orthorhombique) selon la composition chimique de l'alliage et la vitesse de trempe. Les traitements de mise en solution dans le domaine  $\alpha/\beta$  conduisent à des structures bimodales constituées de grains  $\alpha$  primaires dans une matrice «  $\beta$ -transformée » [65, 75, 82].

### V.4- ALLIAGES COMMERCIAUX

Il n'est pas possible d'énumérer ici tous les alliages de Titane. A titre d'exemple, on choisit les alliages suivants [82]:

**Niveau 1:** Titane commercialement pur contenant peu d'oxygène. Cette qualité a une faible force élastique et une forte ductilité; il est utilisé pour les étirages en profondeur et approprié aux déformations par le froid.

**Niveau 2:** Titane commercialement pur ayant un niveau d'oxygène et une résistance supérieure comparée au titane de niveau 1. Le titane de niveau 2 est le plus largement utilisé et offre le meilleur compromis entre force, soudabilité et formabilité.

**Niveau 3:** Titane commercialement pur ayant un niveau d'oxygène supérieur au titane de niveaux 1 et 2 (résistance plus élevée et ductilité plus faible), de bonnes propriétés de soudage.

**Niveau 4:** Titane commercialement pur comptant parmi ses propriétés une puissance supérieure. Il est utilisé dans les équipements de transmission et dans l'industrie aéronautique.

**Niveau 5: (Ti6Al-4V) :** Cet alliage qui a une résistance mécanique de 90 à 100kg / cm<sup>2</sup> tout en lui conférant une certaine élasticité à "mémoire", présente une force élastique très élevée malgré une ductilité relativement faible. Il est largement utilisé dans l'aéronautique et l'industrie aérospatiale. Cet alliage peut subir des opérations de soudage.

**Niveau 9 (Ti 3Al-2.5V):** C'est un alliage de titane contenant 3% d'aluminium et 2.5% de vanadium. Il a une force élastique élevée et une bonne résistance à la corrosion. Cet alliage est spécifique et normalisé pour la fabrication des tubes.

## VI- ELEMENTS D'ADDITION

Le titane étant un métal de transition, il peut former des solutions solides avec un grand nombre d'éléments d'addition (en substitution ou en insertion dans le réseau selon la nature de ceux-ci). Le tableau I-1 présente une classification schématique des principaux éléments d'alliage rencontrés [83]. Ces éléments agissent sur la transformation de phases en influençant le domaine de stabilité ainsi que les cinétiques de germination et de croissance de l'une ou l'autre des phases  $\beta$  ou  $\alpha$  [84].

**Tableau (III.1):** Classification des éléments d'alliages selon leur influence sur les phases  $\alpha$  et  $\beta$  [74]

Caractère		Insertion	Substitution
Alphagène		O, N, B, C	Al
Bêtagène	Isomorphe		Mo, V, Nb, Ta
	Eutectoïde	H	Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, W, Co, Ag, Au, Si

Ainsi, selon leur propension à stabiliser l'une ou l'autre des deux phases, nous pouvons distinguer:

- Les éléments alphagènes qui tendent à augmenter le domaine de stabilité de la phase  $\alpha$  et, par conséquent, à augmenter la température transition  $T_{\beta}$ .
- Les éléments bêtagènes qui stabilisent la phase  $\beta$  et tendent donc à faire baisser la température de transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ .
- Les éléments neutres ont peu d'effet sur la valeur des températures de transformation.

L'action des éléments d'addition sur la stabilité peut être traduite en terme d'équivalent Molybdène %Mo<sub>éq.</sub>.

Ainsi, afin d'évaluer l'influence respective de tous les éléments d'addition, le molybdène est considéré comme référence.

$$\%Mo_{\text{éq.}} = 1. Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr... - 1. Al$$

La constante placée devant le pourcentage massique de chaque élément correspond au rapport entre le caractère bêtagène de la référence, (c'est à dire le molybdène), et le caractère bêtagène de l'élément considéré. On peut donc constater que le fer est l'élément le plus bêtagène alors que l'aluminium présente une valeur de coefficient négative traduisant sa tendance à stabiliser la phase  $\alpha$  [75].

## VII- CORROSION DU TITANE

Le titane est un métal extrêmement oxydable. Dans la série des potentiels électrochimiques standards, il se place au voisinage de l'aluminium, entre le magnésium et le zinc. Il n'est donc pas un métal noble, son domaine de stabilité thermodynamique ne présente, en effet, aucune partie commune avec le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau et est situé fortement au-dessous de ce dernier. L'une des causes de la résistance à la corrosion du titane est le développement d'une couche protectrice passivante de quelques fractions de micromètre, constituée majoritairement d'oxyde  $TiO_2$ , mais il est reconnu qu'elle peut contenir d'autres variétés. Cette couche est intègre et très adhérente. En cas de rayure de la surface, l'oxyde se reforme spontanément en présence d'air ou d'eau. Il y a donc inaltérabilité du titane dans l'air, l'eau et l'eau de mer. De plus, cette couche est très stable sur une large gamme de pH, de potentiel et de température [84- 86].

Des conditions très réductrices, ou des environnements très oxydants, ou encore la présence d'ions fluor (agent complexant), diminuent le caractère protecteur de cette couche d'oxyde ; les réactifs d'attaque pour relever les micrographies sont le plus souvent à base d'acide fluorhydrique. Lors d'une réaction par cet acide, il y a formation de cation titane (II) et (III). La réactivité des solutions acides peut néanmoins être réduite par l'adjonction d'agents oxydants et/ou d'ions lourds métalliques. L'acide chromique ou nitrique et les sels de fer, nickel, cuivre ou chrome sont alors d'excellents agents inhibiteurs. Cela explique pourquoi le titane peut être utilisé dans des procédés industriels et des environnements où les matériaux conventionnels se corroderaient. On peut bien entendu modifier les équilibres électrochimiques par adjonction d'éléments d'addition qui réduisent l'activité anodique du titane ; cela conduit à améliorer la tenue à la corrosion. Selon les *desiderata* de modifications,

on ajoute des éléments spécifiques. Une liste non exhaustive de quelques adjuvants classiques est reprise ci-dessous.

- Déplacement du potentiel de corrosion et renforcement du caractère de cathode : adjonction de platine, palladium ou rhodium.

- Accroissement de la stabilité thermodynamique et réduction de la propension à la dissolution anodique : adjonction de nickel, molybdène ou tungstène.

- Augmentation de la tendance à la passivation : adjonction de zirconium, tantale, chrome ou molybdène.

Ces trois méthodes peuvent être combinées [75].

**CHAPITRE IV****MATÉRIAUX ET PROCÉDURES EXPÉRIMENTALES****I- MATÉRIAUX UTILISÉS**

Les matériaux utilisés ont été fournis par la société BCR de Bordj M'Nail et la société CEZUS (France) pour ce qui concerne respectivement l'acier inoxydable 304L et l'alliage Ti-6Al-4V. Les tableaux 1 et 2 présentent la composition de ces matériaux. Notons que le 304L est un acier inoxydable austénitique avec un module d'élasticité de l'ordre de 200 GPa et de masse volumique  $7.9 \text{ kg/m}^3$ . Le fait que leur structure cristallographique soit de type cubique à faces centrées leur confère une ductilité et une ténacité exceptionnelle depuis les températures très basses jusqu'à plusieurs centaines de degrés. Le Ti-6Al-4V est un alliage de type  $\alpha+\beta$ , de structure mixte, stabilisée par l'Aluminium et par le Vanadium. Cet alliage a un coefficient de dilatation thermique de  $8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , une masse volumique de  $4.42 \text{ kg/m}^3$  et un module d'élasticité 106 à 114 GPa.

**Tableau (IV.1):** Composition de l'acier inoxydable 304L (en % massique).

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Cu	N	Fe
0.05	0.41	1.14	18.04	9	0.193	0.348	0.004	Compl.

**Tableau (IV.2):** Composition de l'alliage Ti-6Al-4V (en % massique).

Al	V	C	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	Fe	Ti
6.08	4.03	0.016	0.005	0.002	0.131	0.143	Compl.

Les échantillons sont découpés sous forme de disque de 14 mm de diamètre puis polis aux papiers abrasifs SiC de granulométrie décroissante jusqu'au papier 1200. L'aspect miroir est obtenu après un polissage à l'alumine 24 h. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. Ces échantillons ainsi préparés vont être soumis à plusieurs techniques expérimentales complémentaires.



**Les milieux corrosifs utilisés :**

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

**Tableau (IV.3):** Présentation des solutions étudiées.

Solution	3% NaCl	0.5% NaCl	2. % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
L'équivalent en mol/L	0.5M	0.083M	0.5M
pH initial	7.3 (Neutre)	8 (Basique)	0.6 (Acide)

La solution de 3% NaCl par exemple est préparée par la dissolution de 30g de NaCl en poudre cristallisé dans un litre d'eau distillée, puis agitée par un barreau aimanté afin d'avoir une solution homogène.

**II- PROCEDURE EXPERIMENTALE****II.1-CARACTERISATION METALLURGIQUE****II.1.1- CARACTERISATION STRUCTURALE**

- **La microscopie optique:**

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

**Description:**

Le microscope optique utilisé est un microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type BX51. Un appareil optique, muni de lentilles, permet le grossissement de l'image et donc d'observer de petits détails; il est utilisé pour déterminer la microstructure d'un métal ou d'un alliage et d'autres matériaux.

**Figure (IV-1):** Microscope métallographique à grand champ OLYMPUS de type BX51

## II.1.2- CARACTERISATION MECANIQUE

- **La microdureté:**

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

**-Description:**

Un microduromètre semi-automatique du type **Zwick** à pénétration **Vickers** avec une charge de mesure de 300 g relié à un micro-ordinateur, permet la mesure automatique de la microdureté grâce à un logiciel approprié.

**-Principe de la méthode:**

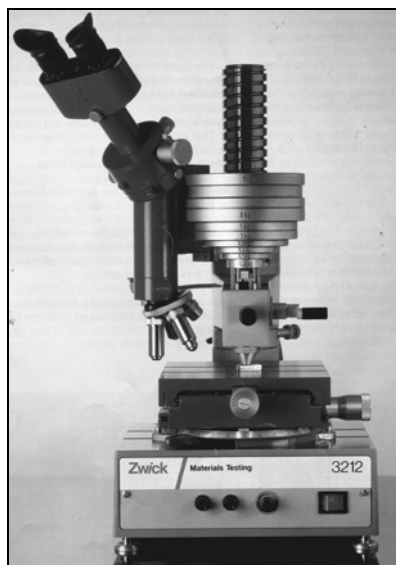
Il consiste à exercer sur la surface de l'échantillon à étudier une force constante pendant un temps (t) donné à l'aide d'un poinçon en diamant très dure appelé pénétrateur; ce dernier ayant une forme pyramidale à base carrée. La dureté **Vickers** (Vickers Hardness) est alors définie par le rapport  $H_v = m/S$ .

Avec **m**: la charge appliquée (en kg) par le pénétrateur.

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

$$S = \frac{1}{2} d^2 / \sin 136^\circ / 2 \text{ et donc ; } H_v = 1,8544m/d^2$$

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

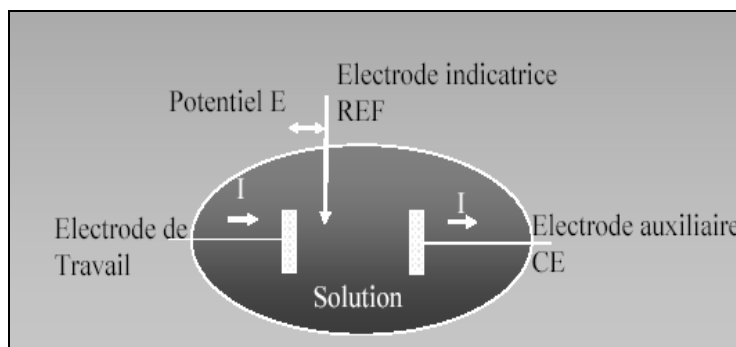


**Figure (IV-2):** Microduromètre semi-automatique de type Zwick.

## II.2-ESSAIS ELECTROCHIMIQUES

### II.2.1-PRINCIPE DES MESURES ELECTROCHIMIQUES

L'étude des processus électrochimiques nécessite un appareillage capable de contrôler et mesurer les potentiels et/ou les courants électriques sur une interface électrochimique. On utilise une cellule électrochimique à trois électrodes: électrode de travail, électrode de référence et contre électrode (ou électrode auxiliaire) [87].



**Figure (IV.3):** Représentation schématique d'une cellule à trois électrodes [88].

#### - Electrode de travail:

L'électrode de travail est celle dont la surface sert de site pour la réaction de transfert d'électrons et constitue donc le cœur de tous les systèmes électrochimiques [87].

#### - Electrode de référence:

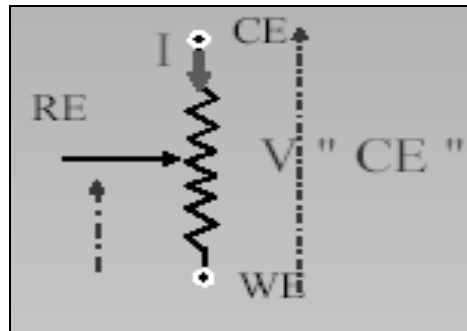
L'électrode de référence est le deuxième composant-clé de la cellule électrochimique. Elle possède un potentiel spécifique et constant, ce qui permet d'imposer un potentiel précisément défini à l'électrode de travail. Ceci est important, étant donné que le potentiostat ne permet de contrôler que la différence de potentiel imposé entre deux électrodes. Notons également que de ce fait il est indispensable de mentionner la nature de l'électrode de référence utilisée pour toutes mesures électrochimiques. L'électrode de référence la plus utilisée est l'électrode au calomel saturée (ECS):  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , dont le potentiel standard par rapport à l'électrode standard à hydrogène est 241 mV.

#### - Electrode auxiliaire (ou contre électrode):

L'électrode auxiliaire assure le passage du courant dans la cellule électrochimique. Elle est usuellement en platine ou en carbone [88].

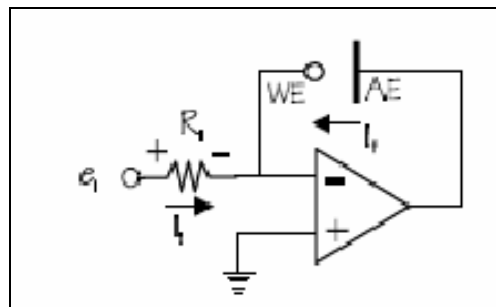
L'instrument qui pilote la cellule électrochimique est le **potentiostat**.

Un potentiostat est un appareil dont le rôle est d'imposer une différence de potentiel constante entre l'électrode de Travail (WE) et l'électrode de référence (RE) tout en fournissant la puissance nécessaire à la cellule. Il mesure le courant traversant CE et WE [88].



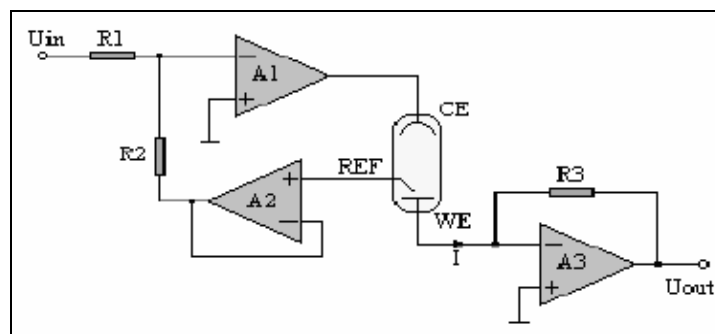
**Figure (IV.4):** Représentation schématique d'un potentiostat [88].

En général, le même appareil peut aussi fonctionner en **galvanostat** où, au lieu d'imposer un potentiel, il impose un courant  $I$  entre l'électrode CE et l'électrode WE et mesure le potentiel  $E$  entre l'électrode de REF et WE [88].



**Figure (IV.5):** Représentation schématique d'un galvanostat [88].

Le développement des amplificateurs opérationnels a apporté un important gain de temps de réponse et de précision. Le schéma simplifié d'un potentiostat avec trois électrodes, qui utilise des circuits opérationnels, est présenté sur la figure IV.6 [88].



**Figure (IV.6):** Schéma de principe électrochimique d'un potentiostat à trois électrodes [88].

Nos essais électrochimiques sont réalisés à l'aide d'un potentiostat-galvanostat de type EG&G283 piloté par un micro-ordinateur, connecté à une cellule à trois électrodes fabriquée en verre et possédant une contenance de 500 ml. Les électrodes utilisées sont : une électrode à calomel saturé (SCE) comme électrode de référence, une contre électrode de platine et l'électrode de travail (l'échantillon).



**Figure (IV.7) :** Potentiostat/Galvanostat de type EG&G 283.



**Figure (IV.8):** Cellule utilisée : CEC/TH Tacussel.

## II.2.2- LES PRECAUTIONS A PRENDRE

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

- les dimensions des échantillons doivent être précises et la surface doit être définie et reproductible.
- La solution doit posséder une composition déterminée invariable au cours de l'essai. L'utilisation d'une cellule à grande capacité s'impose afin de diluer les produits de réaction qui peuvent passer en solution.
- La température doit être maintenue constante.
- L'électrode de référence doit être le plus proche possible de la surface de l'échantillon afin de réduire au maximum l'effet de la résistance de l'électrolyte. On utilise pour cela un capillaire de Luggi placé à environ 3mm de la surface de l'échantillon.

- **Courbes E = f (t):**

Lorsqu'on immerge un métal dans une solution, le potentiel qu'il prend par rapport à ce milieu n'est pas instantané. Ces courbes permettent d'étudier l'évolution du potentiel d'abandon avec le temps et d'évaluer l'état d'équilibre du système.

- **Courbes potentiocinétiques (ou potentiodynamiques):**

On impose à l'électrode de travail (échantillon) un potentiel variable en fonction du temps et l'on enregistre le courant correspondant. Plusieurs techniques de balayage et d'exploitation des courbes peuvent être utilisées. Généralement, on commence par tracer la courbe de polarisation globale, du domaine cathodique vers le domaine anodique.

- **Les droites de Tafel et la résistance de polarisation :**

Le tracé des droites de Tafel est effectué loin de l'équilibre. Dans ce cas, on peut écrire :

$$\eta_a = \beta_a \log \frac{i}{i_0} \quad \text{et} \quad \eta_c = -\beta_c \log \frac{i}{i_0}$$

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

Le principe de mesure la résistance de polarisation consiste à tracer les courbes intensité-potentiel au voisinage du potentiel d'équilibre de l'échantillon. La mesure de la pente au voisinage du potentiel de corrosion permet de déduire la résistance de polarisation :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \text{ en } (\Omega \cdot \text{cm}^2).$$

La théorie électrochimique montre qu'en première approximation, cette résistance de polarisation ( $R_p$ ) est inversement proportionnelle au courant de corrosion  $i_{\text{corr}}$ .

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c) i_{\text{corr}}}$$

### II.3- CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION

A la suite de l'étude électrochimique, nous avons essayé de faire une caractérisation des produits de corrosion formés. Pour ce faire, nous avons utilisé l'analyse par la diffraction des rayons X et la spectroscopie UV-visible.

#### II.3.1- Diffraction des rayons X

Il s'agit d'un diffractomètre à poudre automatisé Siemens D8 Avance. Ce diffractomètre utilise les rayons X pour déterminer la structure cristalline à partir des spectres de diffraction enregistrés avec une anticathode de cuivre ( $I=30\text{mA}$  et  $V=40\text{kV}$ ). Le balayage est réalisé pas à pas, entre  $10^\circ$  et  $120^\circ$  (durée : 1 à 3h).

#### - Principe de la méthode

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires identifiés par les indices de Miller (hkl); ces indices sont caractéristiques du cristal et peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou la loi de Bragg est satisfaite:  $2d \sin \theta = n\lambda$ .

Pour que la diffraction se produise, il faut que les ondes diffractées par les différents plans soient en phase, c'est à dire que la différence de marches des rayons rencontrant ces plans soit égale à un nombre entier.

### II.3.2-Spectroscopie UV-visible

Nous avons utilisé un spectrophotomètre enregistreur à doubles faisceaux et tracé les courbes représentant la variation de la transmittance, en fonction de la longueur d'onde dans le domaine de l'UV-visible et proche de l'infrarouge (200-800nm). En exploitant ces courbes, il est possible en principe d'estimer l'épaisseur du film, et de déterminer ses caractéristiques optiques : le seuil d'absorption optique, le coefficient d'absorption, la largeur de queue de la bande de valence et l'indice de réfraction. Les mesures d'absorption optique effectuées sur nos échantillons ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre du type "UV.3101 PC" dont la gamme spectrale s'étend de l'ultraviolet 190nm au proche infrarouge 3200nm.



**Figure (IV.10):** Diffractomètre Siemens D8 Avance.



**Figure (IV.11):** Spectrophotomètre de type "UV.3101 PC".



## **CHAPITRE V**

### **RESULTATS ET DISCUSSION**

#### **I- CARACTERISATION METALLURGIQUE**

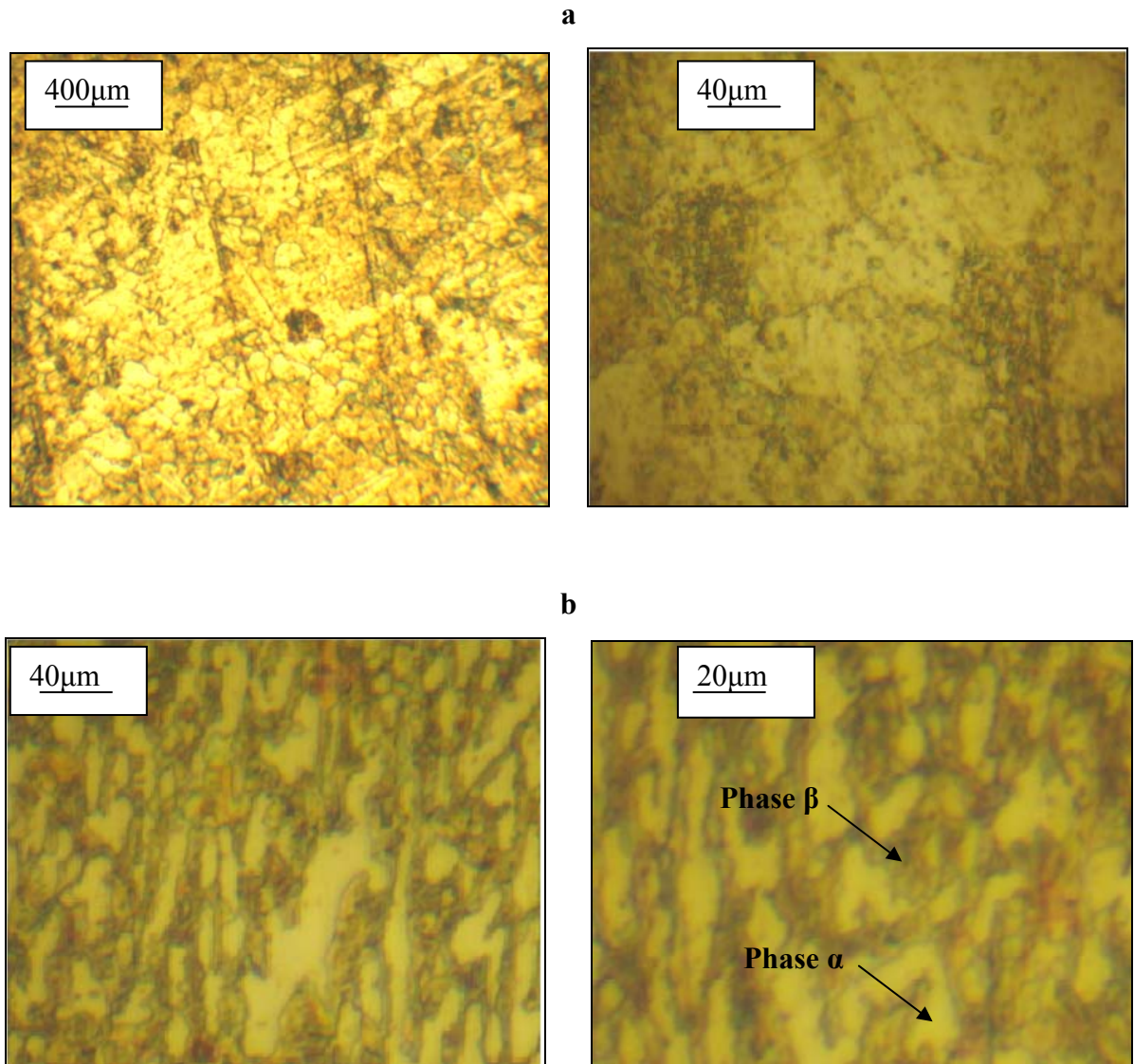
##### **I.1- CARACTERISATION STRUCTURALE**

L'étude au microscope optique permet d'étudier la microstructure du matériau. Pour cela, un polissage jusqu'à l'aspect miroir est nécessaire. Les échantillons subissent un prépolissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 1200), puis un polissage de finition sur disque rotatif recouvert d'un papier feutre en présence d'alumine 24h ou de pâte diamantée. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé.

Afin de révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique dans une solution 5%HF +25%HNO<sub>3</sub>, pendant 3 à 5 secondes et une solution à 30ml HNO<sub>3</sub> +20ml CH<sub>3</sub>COOH, pendant 5 à 6 minutes respectivement pour le Ti6Al4V et l'acier inoxydable 304L.

La microstructure de l'acier inoxydable 304L est homogène, caractéristique d'un système monophasé, avec une taille du grain pratiquement identique.

Quant à la microstructure de l'alliage Ti6Al4V, elle présente une microstructure homogène caractéristique d'un système biphasé ( $\alpha + \beta$ ) sous forme de cellules  $\alpha$  contenant des lamelles de la phase  $\beta$  [89].



**Figure (V.1) :** Microstructures: **(a)** l'acier inoxydable 304L, **(b)** l'alliage de Ti6Al4V.

## I.2- CARACTERISATION MECANIQUE

Les tests de microdureté sont réalisés sous une charge de 500g (charge à partir de laquelle l'empreinte est visible au microscope), à l'aide d'un microduromètre Vickers équipant un microscope Mitutoyo HM112, La dureté Vickers HV est liée à la longueur de la diagonale de l'empreinte (d) et à la charge appliquée (m) par la relation :

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

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

Les résultats de la microdureté figurent dans le tableau V.1 et représentent la moyenne de 10 mesures :

Les matériaux	La microdureté
L'acier inoxydable 304L	D = 166.8 ± 0.2 HV
L'alliage Ti6Al4V	D = 354.0 ± 0.2 HV

On constate que l'alliage Ti6Al4V est plus résistant mécaniquement que l'acier inoxydable 304L.

## II- ETUDE ELECTROCHIMIQUE DE LA CORROSION DES MATERIAUX

Pour ce faire, nous avons réalisé plusieurs essais potentiodynamiques qui nous ont permis de choisir les conditions expérimentales les plus adéquates. Ceci avant de procéder à l'établissement des courbes potentiel-temps et courant-tension.

### II.1- CHOIX DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique, impliquant chacune plusieurs étapes. Leurs vitesses sont limitées par la réaction partielle la plus lente.

Aussi, le choix de la vitesse de balayage dans une étude électrochimique est très important, et c'est la raison pour laquelle, avant de commencer notre étude, nous avons réalisé des courbes potentiodynamiques préliminaires avant de fixer notre vitesse de balayage à 1mV/s.

L'effet de l'agitation ou la diffusion de l'oxygène dans la solution est un facteur qui intervient souvent dans les études de corrosion car favorisant le mouvement des espèces

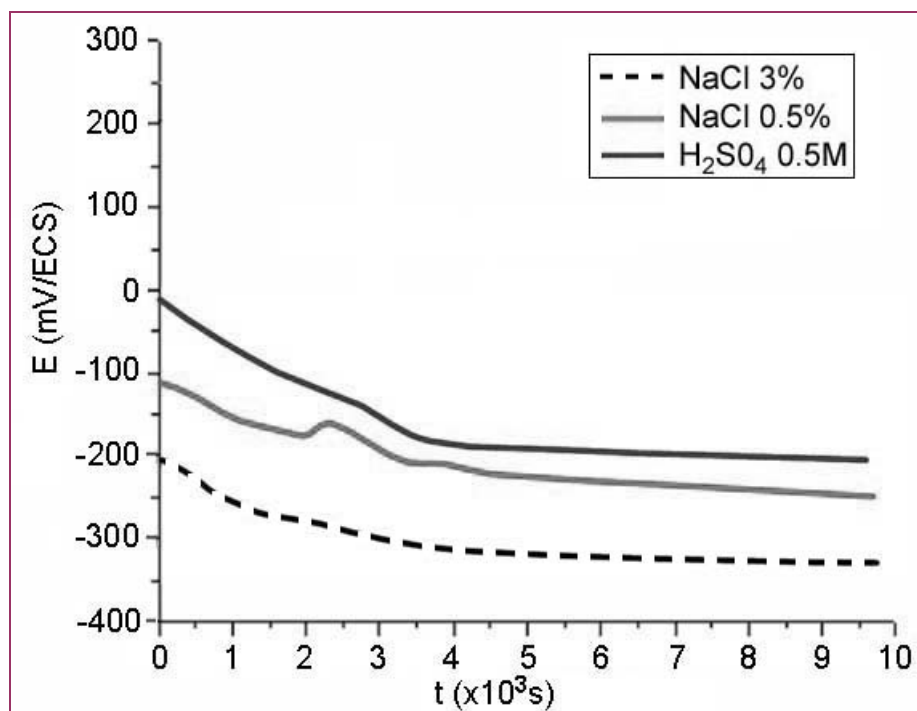
chargées vers l'interface et aussi la formation des films passifs sur la surface des matériaux. Dans notre étude, nous avons réalisé des courbes potentiel-temps, courant-tension sans et avec agitation afin d'évaluer ce paramètre. Mentionnons que les essais effectués débutent 15 mn après l'immersion, ceci afin d'éviter un tant soit peu une modification importante de l'interface du système initial, qui pourrait survenir après à une exposition trop prolongée du matériau dans le milieu considéré (formation d'une couche d'oxyde, dégagement gazeux, par exemple).

## **II.2- ETUDE PRELIMINAIRE DES MATERIAUX DANS LES DIFFERENTS MILIEUX CHOISIS**

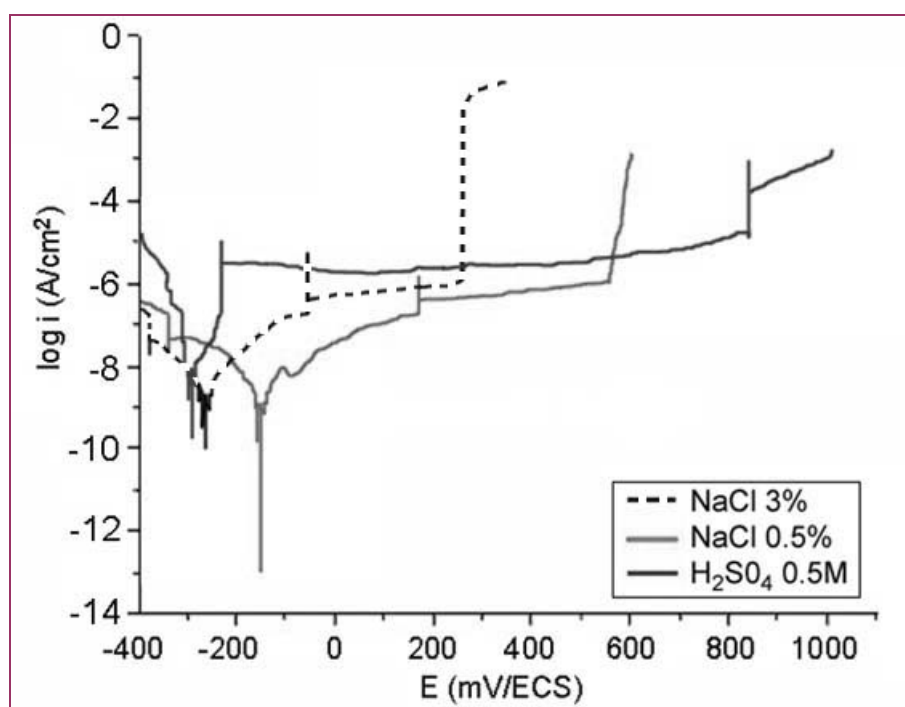
Cette partie vise à mieux cerner le comportement de l'acier inoxydable 304L d'une part, et de l'alliage Ti6Al4V, d'autre part, lorsqu'ils sont confrontés aux trois milieux agressifs choisis, à savoir NaCl 3%, NaCl 0.5% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5%.

### **II.2.1- CAS DE L'ACIER INOXYDABLE**

L'évolution des courbes E(t) (Fig.V.2) montre que le potentiel d'interface métal/solution se stabilise après 1 h d'immersion, temps nécessaire pour la formation d'un film d'oxyde à la surface de l'acier inoxydable 304L dans toutes les solutions d'étude. Le potentiel le plus noble correspond au système 304L/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M suivi par le système 304L/NaCl 0.5% et enfin le 304L/NaCl 3%. Ce résultat donne quelques informations sur l'interaction entre l'acier 304L et les milieux acide et chloruré. En effet, la figure (V.3) montre clairement l'étendue du palier de passivation dans le cas de la solution acide comparativement aux solutions chlorurées.



**Figure (V.2):** Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier inoxydable 304L dans différents milieux, en absence d'agitation.

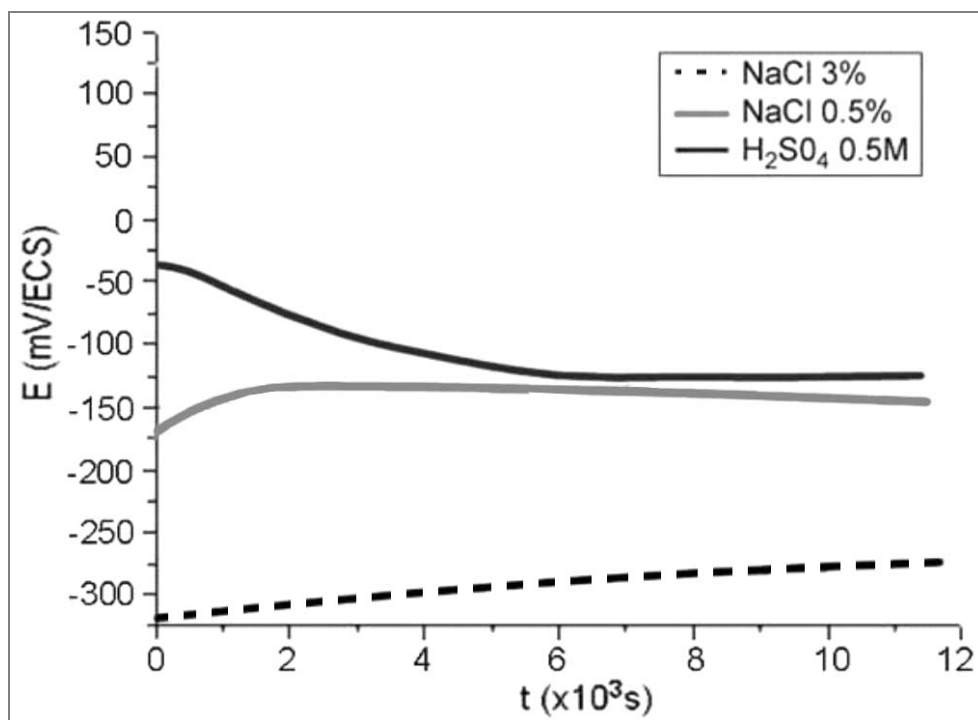


**Figure (V.3):** Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304L immergé dans différents milieux, en absence d'agitation (vitesse de balayage: 1mV/s).

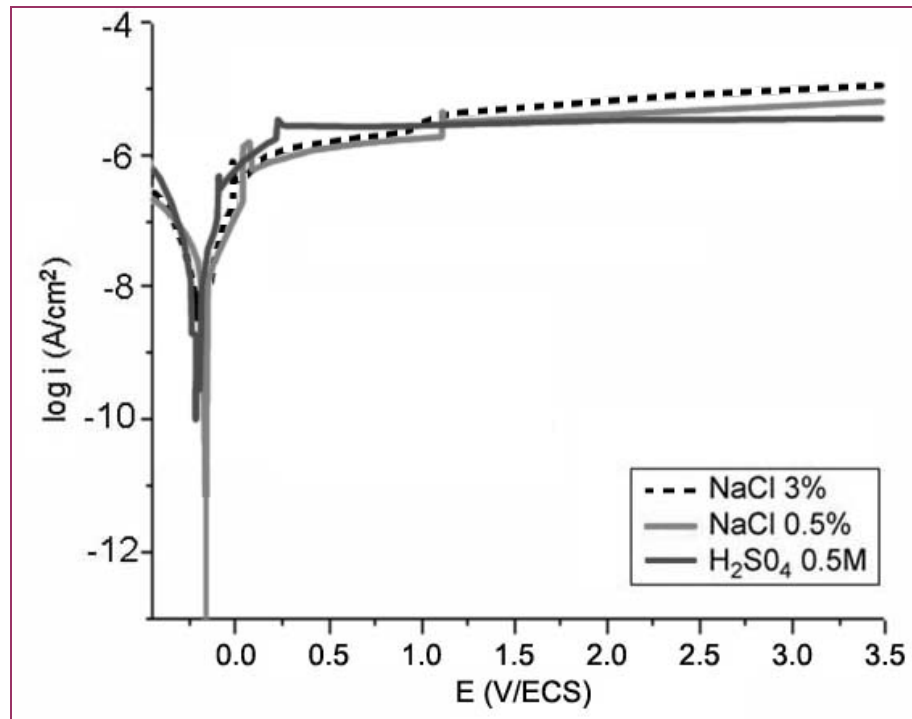
### II.2.2- CAS DE L'ALLIAGE DE TITANE

L'évolution des courbes  $E(t)$  montre que l'alliage Ti6Al4V résiste bien dans ces milieux et surtout dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M : le potentiel se stabilise à une valeur plus positive que dans les autres milieux.

Les courbes de polarisation montrent que l'alliage Ti6Al4V réagit de manière similaire dans tous les électrolytes d'étude: la figure V.5 montre que le potentiel de corrosion est presque le même et un courant de passivation variant légèrement avec une valeur minimale dans le cas de la solution  $H_2SO_4$  0.5M, du fait que cet alliage est très actif dans ce milieu à cause du film plus stable qui recouvre la surface [90].



**Figure (V.4):** Evolution du potentiel d'équilibre de Ti6Al4V dans différents milieux, en absence d'agitation.



**Figure (V.5):** Courbes de polarisation de Ti6Al4V immergés dans différents milieux, en absence d'agitation (vitesse de balayage: 1mV/s).

## II.3- ETUDE DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V ET DE L'ACIER INOXYDABLE 304L EN MILIEU NaCl 3%

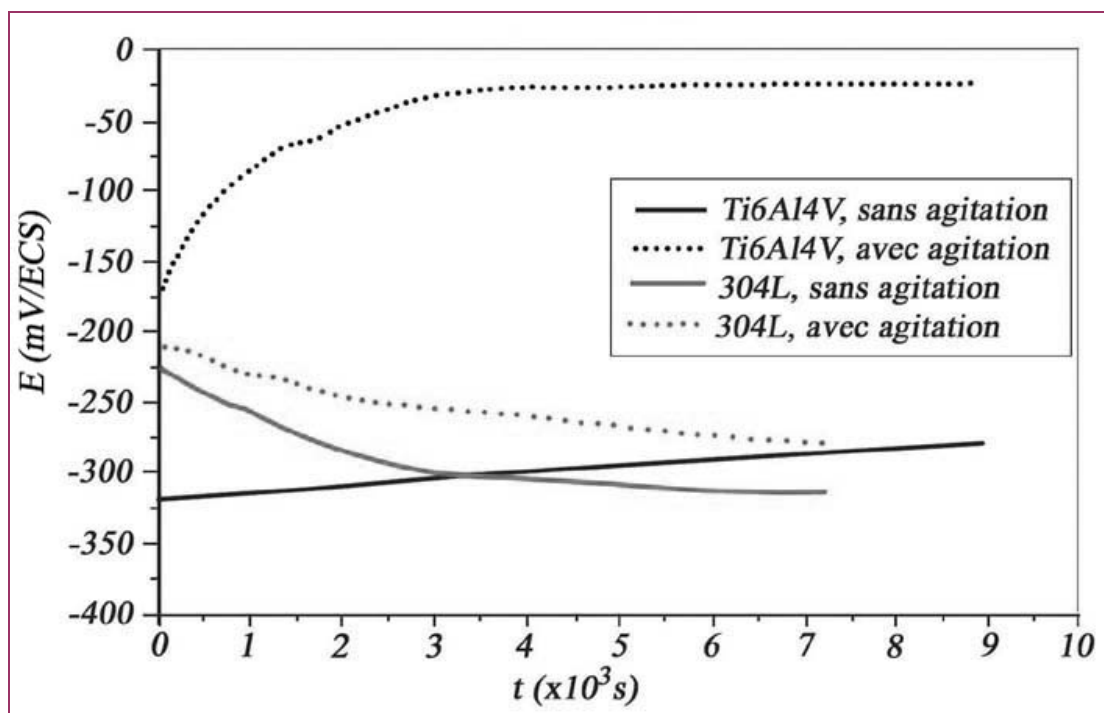
### II.3.1- COURBES POTENTIEL-TEMPS

L'évolution de potentiel en fonction du temps permet de déterminer le degré de stabilité du matériau, lié à l'évolution de l'état de surface. En principe, un état stationnaire est atteint. L'examen des courbes  $E=f(t)$  (Fig.V.6) rend compte de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable 304L et de l'alliage Ti6Al4V dans la solution à 3% de NaCl.

Plusieurs informations peuvent être tirées de ces courbes:

En absence d'agitation, le potentiel se stabilise respectivement à  $-310$  mV et  $-285$ mV pour l'acier 304L et le Ti6Al4V. En présence d'agitation, il est respectivement de  $-225$ mV et  $-25$ mV pour l'acier 304L et le Ti6Al4V. La différence de potentiel est respectivement de 260 mV et 35 mV pour le Ti6Al4V et le 304L, preuve que l'oxygène a un effet beaucoup plus important sur Ti6Al4V que sur l'acier 304L.

L'évolution de la courbe  $E(t)$  montre que, d'une manière générale, dans les deux cas, le potentiel d'interface métal/solution s'ennoblit dans le cas du Ti6Al4V, alors que c'est le contraire pour l'acier 304L.



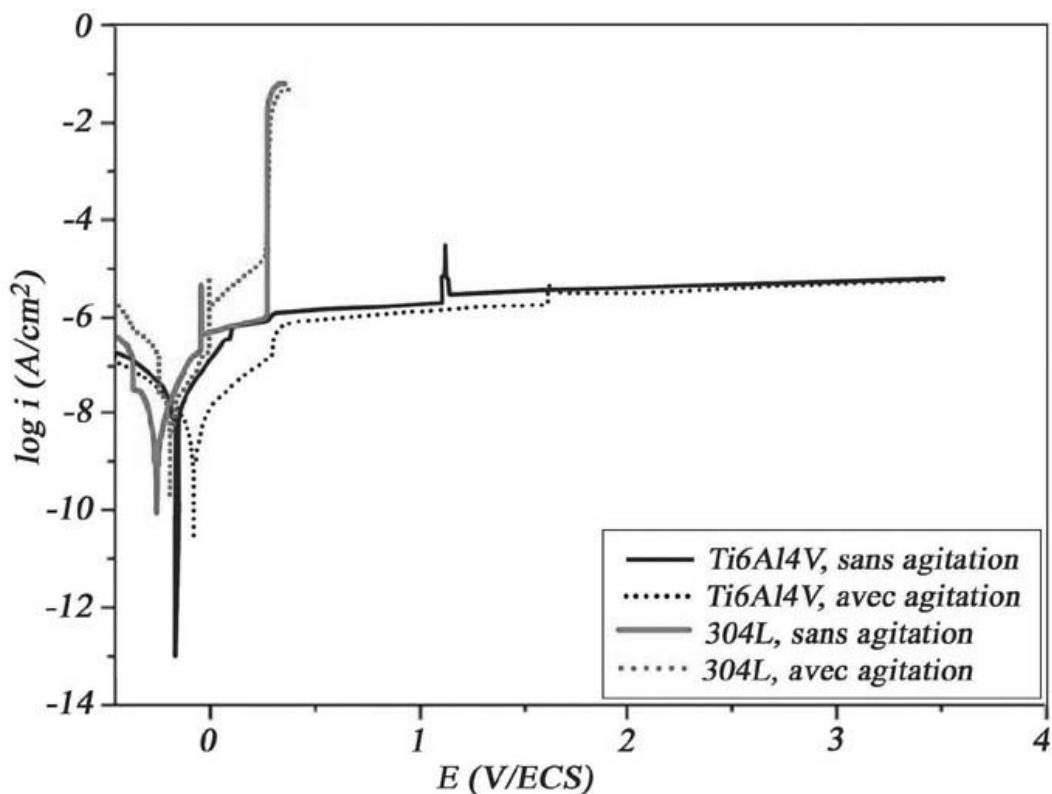
**Figure (V.6):** Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier 304L et de l'alliage de titane Ti6Al4V dans une solution NaCl à 3%, en absence et en présence d'agitation.

### II.3.2- ESSAIS POTENTIODYNAMIQUES

L'examen de la courbe de polarisation  $I=f(E)$  de la figure V.7 montre l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'acier 304L et du Ti6Al4V. En absence d'agitation, le domaine de passivation de l'alliage Ti6Al4V est beaucoup plus étendu, d'un facteur 10, que celui de l'acier 304L: il s'étend respectivement sur 3000 mV et 300 mV: le domaine transpassif est atteint à environ 250 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 304L.

L'aération de la solution par agitation et l'effet de la convection influent sur le potentiel de corrosion, le courant de passivation ainsi que le courant de corrosion dans le cas des deux métaux: le potentiel de corrosion s'ennoblit dans les deux cas; par contre, le courant de passivation dans le cas du Ti6Al4V diminue sensiblement, alors qu'il est multiplié par un facteur 10 dans le cas de l'inox. Concernant le courant de corrosion, il augmente dans le cas du 304L, mais diminue nettement dans le cas du Ti6Al4V.





**Figure (V.7):** Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304L et de l'alliage de titane Ti6Al4V immergés une solution NaCl à 3%, en absence et en présence d'agitation (vitesse de balayage: 1mV/s).

### II.3.3- COURBES DE POLARISATION CYCLIQUE

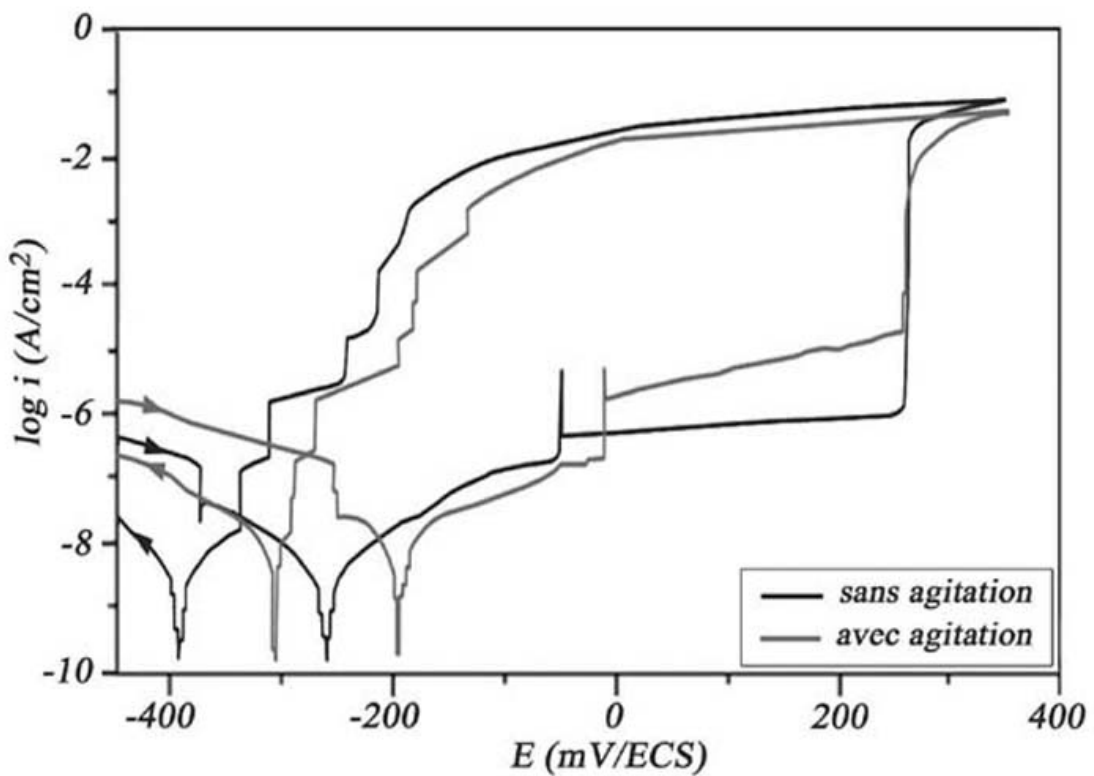
**Tableau (V.2):** Résultats des essais de polarisation cyclique.

	sans agitation				avec agitation			
	E <sub>corr</sub> (aller) (mV)	E <sub>corr</sub> (retour) (mV)	I <sub>corr</sub> (aller) (nA)	I <sub>corr</sub> (retour) (nA)	E <sub>corr</sub> (aller) (mV)	E <sub>corr</sub> (retour) (mV)	I <sub>corr</sub> (aller) (nA)	I <sub>corr</sub> (retour) (nA)
<b>304L</b>	-260	-395	0.4	0.6	-200	-310	0.2	10
<b>Ti6Al4V</b>	-200	-100	7.9	6.3	-100	100	3.2	0.3

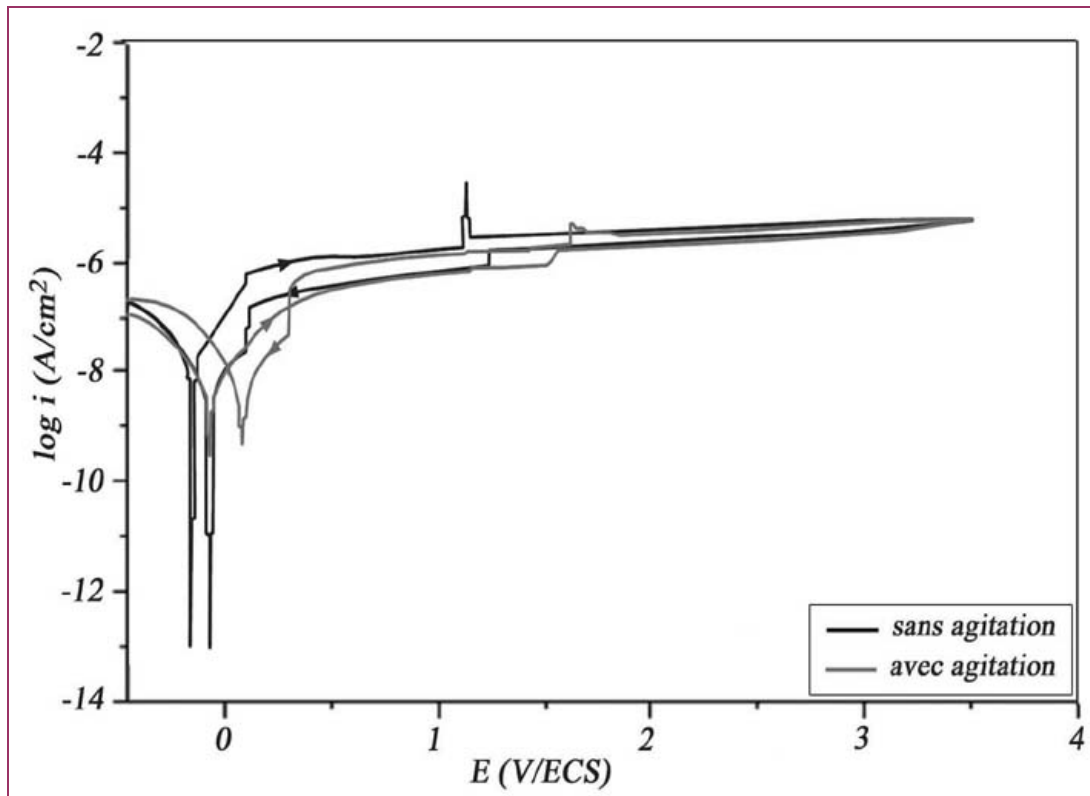
Les courbes de polarisation cyclique montrent clairement que dans le cas de l'acier inoxydable, on observe une hystérésis positive avec un potentiel retour plus négatif. Il faut

noter le très fort courant anodique retour pour le système 304L/NaCl 3%: il est environ multiplié par un facteur  $10^5$ .

Par contre, le cas du titane est particulier, dans la mesure où l'on n'a pas atteint le domaine transpassif. On observe néanmoins une légère hystérésis négative avec ennoblement du potentiel d'équilibre et un courant anodique sensiblement inférieur. L'agitation ne fait qu'accentuer ces observations avec des décalages en potentiels du même ordre de grandeur qu'en milieu stagnant. Le tableau V.2 récapitule les résultats établis à partir de ces courbes.



**Figure (V.8):** Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution à 3% de NaCl (vitesse de balayage: 1mV/s).



**Figure (V.9):** Courbes de polarisation cyclique pour l'alliage Ti6Al4V immergé dans une solution à 3% de NaCl (vitesse de balayage: 1mV/s).

## II.4- ETUDE DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V ET DE L'ACIER INOXYDABLE 304L EN MILIEU NaCl 0.5%

### II.4.1- COURBES POTENTIEL-TEMPS

L'examen des courbes  $E=f(t)$  (Fig. V.10) rend compte de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable 304L et de l'alliage Ti6Al4V dans la solution à 0.5% de NaCl.

Plusieurs informations peuvent être tirées de ces courbes:

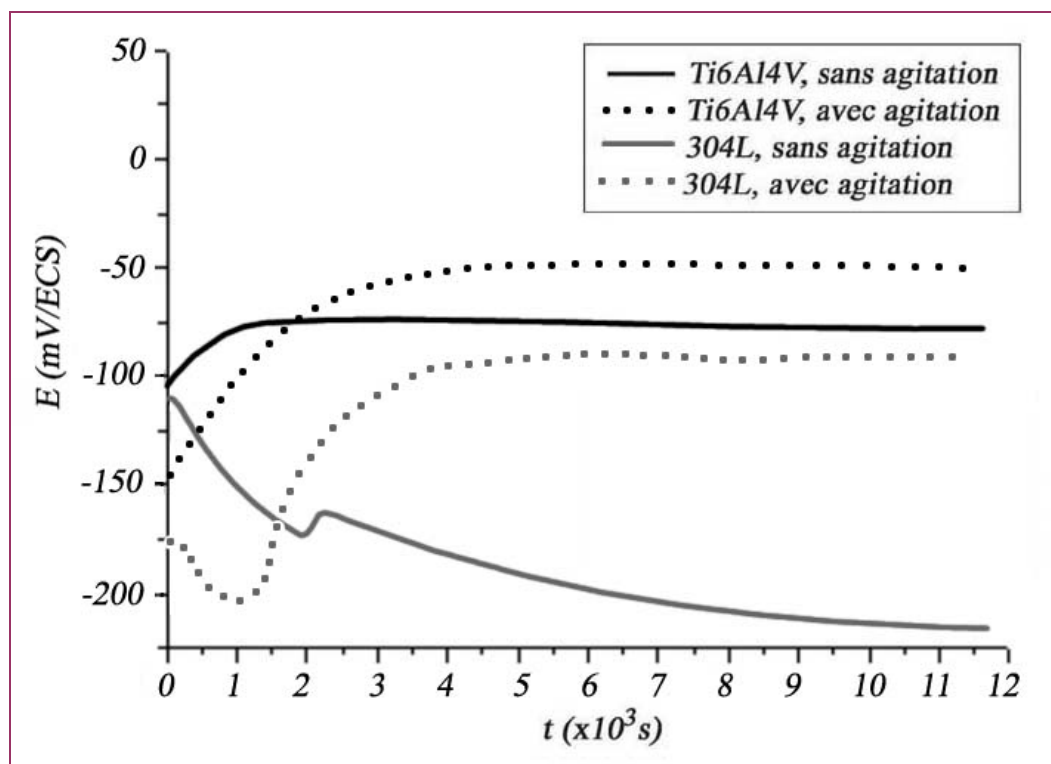
En absence d'agitation, le potentiel se stabilise respectivement à  $-225$  mV et  $-85$  mV pour l'acier 304L et le Ti6Al4V. En présence d'agitation, il est respectivement de  $-120$  mV et  $-50$  mV pour l'acier 304L et le Ti6Al4V. La différence de potentiel est respectivement de 35 mV et 105 mV pour le Ti6Al4V et le 304L.

En absence d'agitation, l'évolution de la courbe  $E(t)$  montre que le potentiel d'interface métal/solution s'ennoblit dans le cas du Ti6Al4V, alors que c'est le contraire pour l'acier 304L. Par contre, l'effet de l'aération entraîne l'ennoblissement des deux matériaux.

La stabilisation a lieu pour l'alliage Ti6Al4V environ 45 minutes dans les deux cas avec et sans agitation. Pour l'acier, sans agitation, celle-ci a lieu environ à 2.5 h après l'immersion.

La courbe représentant l'évolution du potentiel de l'acier se différencie de celles déjà observée en ce sens que le potentiel décroît durant les 10 premières minutes, se stabilise à -200 mV durant 15 mn puis augmente jusqu'à se stabiliser à -120mV. Il semble que cet effet, à toutes conditions égales, ne soit dû qu'à la concentration des ions Cl<sup>-</sup>.

L'effet de l'agitation déplace le potentiel d'équilibre métal/solution vers les potentiels plus positifs.

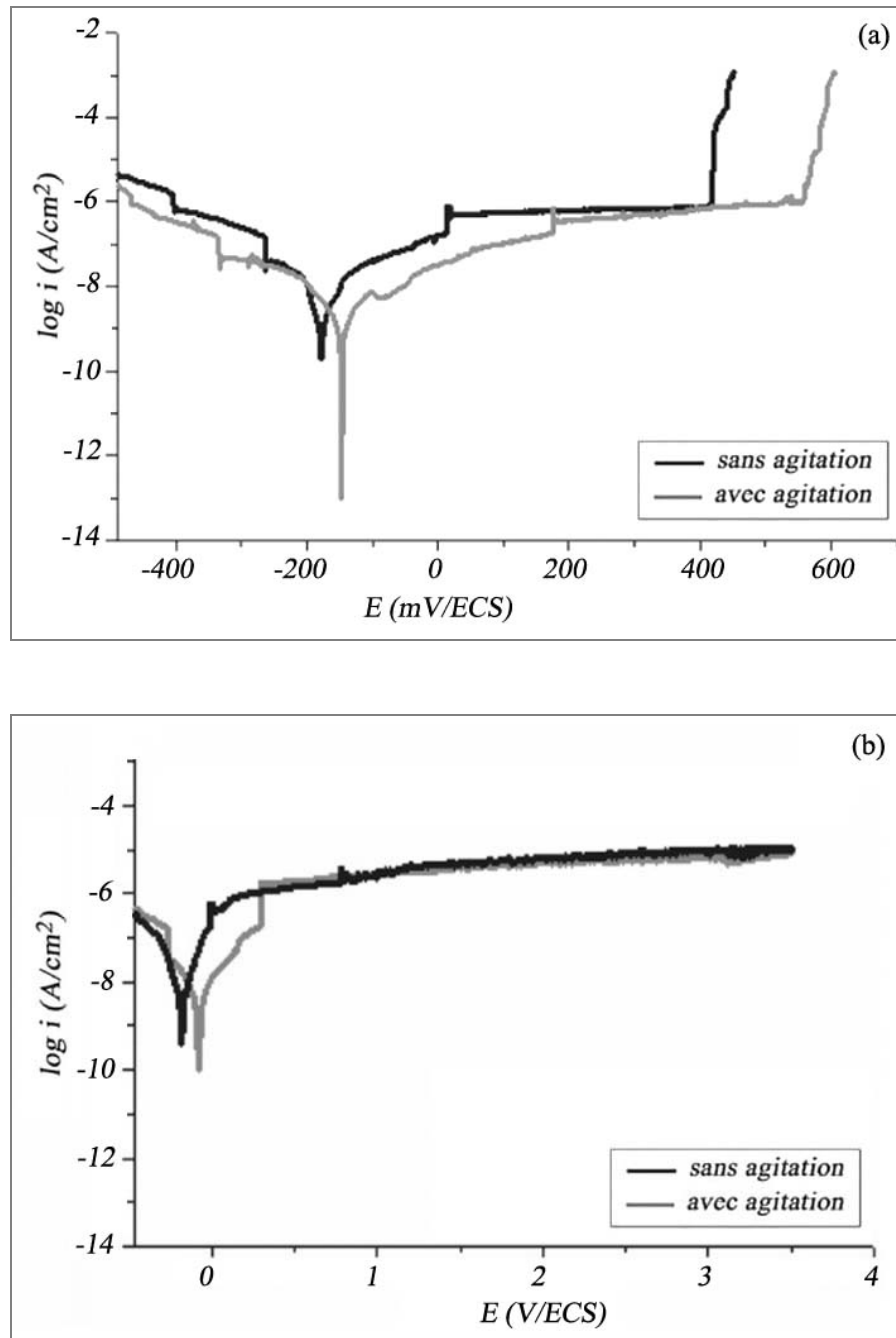


**Figure (V.10):** Evolution de potentiel en fonction du temps pour l'acier inoxydable 304L et l'alliage Ti6Al4V dans la solution NaCl 0.5%.

#### II.4.2- ESSAIS POTENTIODYNAMIQUES

La figure V.11 montre, en absence d'agitation, que le domaine de passivation de l'alliage Ti6Al4V est beaucoup plus étendu, d'un facteur 7, que celui de l'acier 304L: il s'étend respectivement sur 3000 mV et 400 mV: le domaine transpassif est atteint à environ 400 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint.

L'aération de la solution par agitation et l'effet de la convection influent sur le potentiel de corrosion, le courant de passivation ainsi que le courant de corrosion dans le cas de l'acier inoxydable 304L. Cependant, dans le cas de l'alliage Ti6Al4V, l'influence porte beaucoup plus sur le potentiel et le courant de corrosion. Le potentiel de corrosion s'ennoblit dans les deux cas. Concernant le courant de corrosion, il augmente dans le cas du 304L, mais diminue nettement dans le cas du Ti6Al4V.



**Figure (V.11):** Courbes de polarisation dynamiques dans la solution NaCl 0.5%  
(a)-pour l'acier 304L, (b)- pour l'alliage Ti6Al4V.

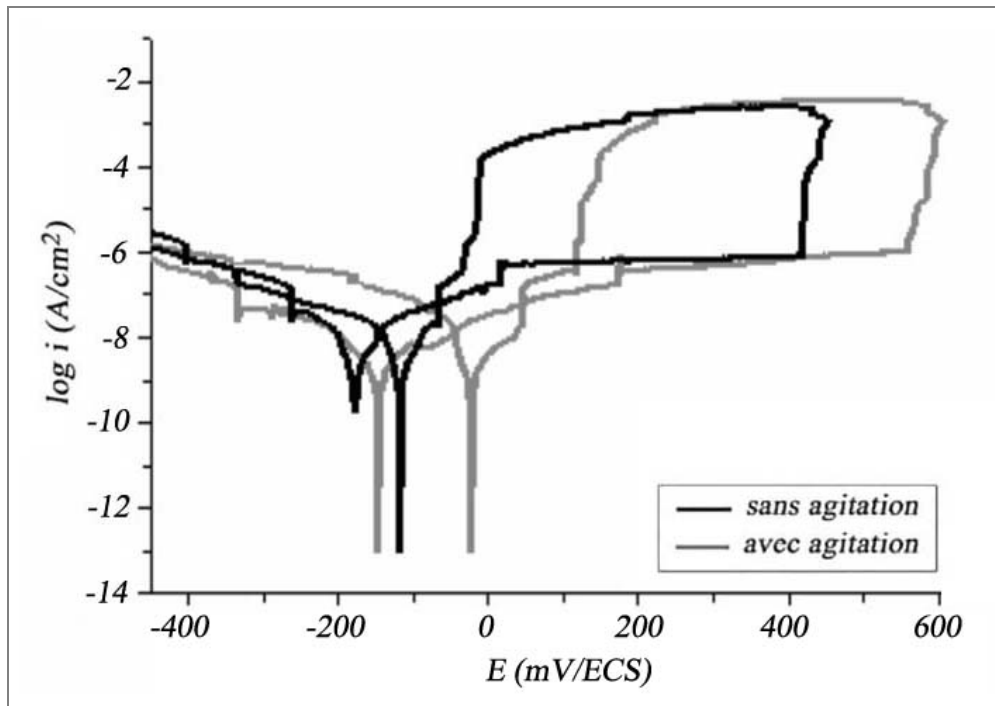
### II.4.3- COURBES DE POLARISATION CYCLIQUE

Les courbes de polarisation cyclique montrent clairement, que dans le cas de l'acier inoxydable, il y a une hystérésis positive, signe que le film d'oxyde n'est pas stable, et que l'on a une forte tendance vers la corrosion localisée. Il faut noter le très fort courant anodique retour pour le système 304L/NaCl 0.5%: il est environ multiplié par un facteur  $10^4$ .

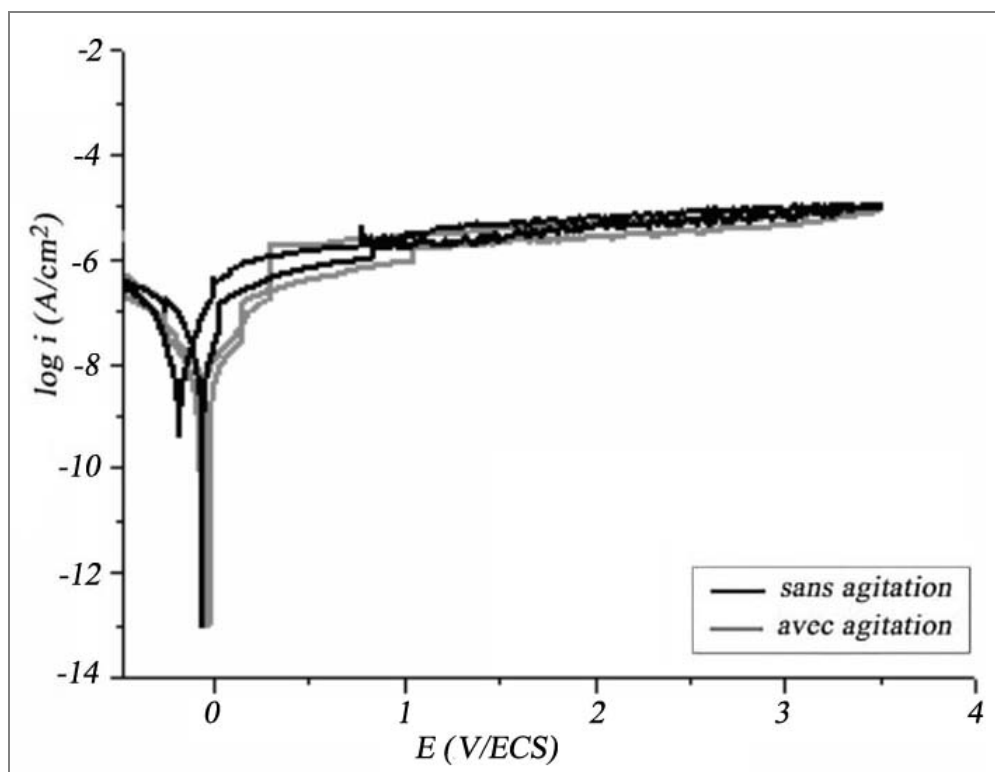
Le cas du titane est particulier, dans la mesure où l'on n'a pas atteint le domaine transpassif. On observe néanmoins une légère hystérésis négative avec ennoblissement du potentiel d'équilibre et un courant anodique sensiblement inférieure. L'agitation ne fait qu'accentuer ces observations avec des décalages en potentiels du même ordre de grandeur qu'en milieu stagnant. Le tableau V.3 récapitule les résultats établis à partir de ces courbes.

**Tableau (V.3):** Résultats des essais de polarisation cyclique dans la solution 0.5% NaCl.

	sans agitation				avec agitation			
	$E_{\text{corr}}$ (aller) (mV)	$E_{\text{corr}}$ (retour) (mV)	$I_{\text{corr}}$ (aller) (nA)	$I_{\text{corr}}$ (retour) (nA)	$E_{\text{corr}}$ (aller) (mV)	$E_{\text{corr}}$ (retour) (mV)	$I_{\text{corr}}$ (aller) (nA)	$I_{\text{corr}}$ (retour) (nA)
304L	-186	-119	1.28	1.4	-146	-39	1.8	1.3
Ti6Al4V	-184	-71	4.9	3	-104	-30	3.2	1.9



**Figure (V.12)** : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution à 0.5% de NaCl (vitesse de balayage: 1mV/s).



**Figure (V.13)** : Courbes de polarisation cyclique pour l'alliage Ti6Al4V immergé dans une solution à 0.5% de NaCl (vitesse de balayage: 1mV/s).

## II.5- ETUDE DE LA CORROSION DE L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V ET DE L'ACIER INOXYDABLE 304L EN MILIEU H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M

### II.5.1- COURBES POTENTIEL-TEMPS

L'examen des courbes  $E=f(t)$  (Fig.V.14) rend compte de l'évolution dans le temps du potentiel en circuit ouvert de l'acier inoxydable 304L et de l'alliage Ti6Al4V dans la solution à 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

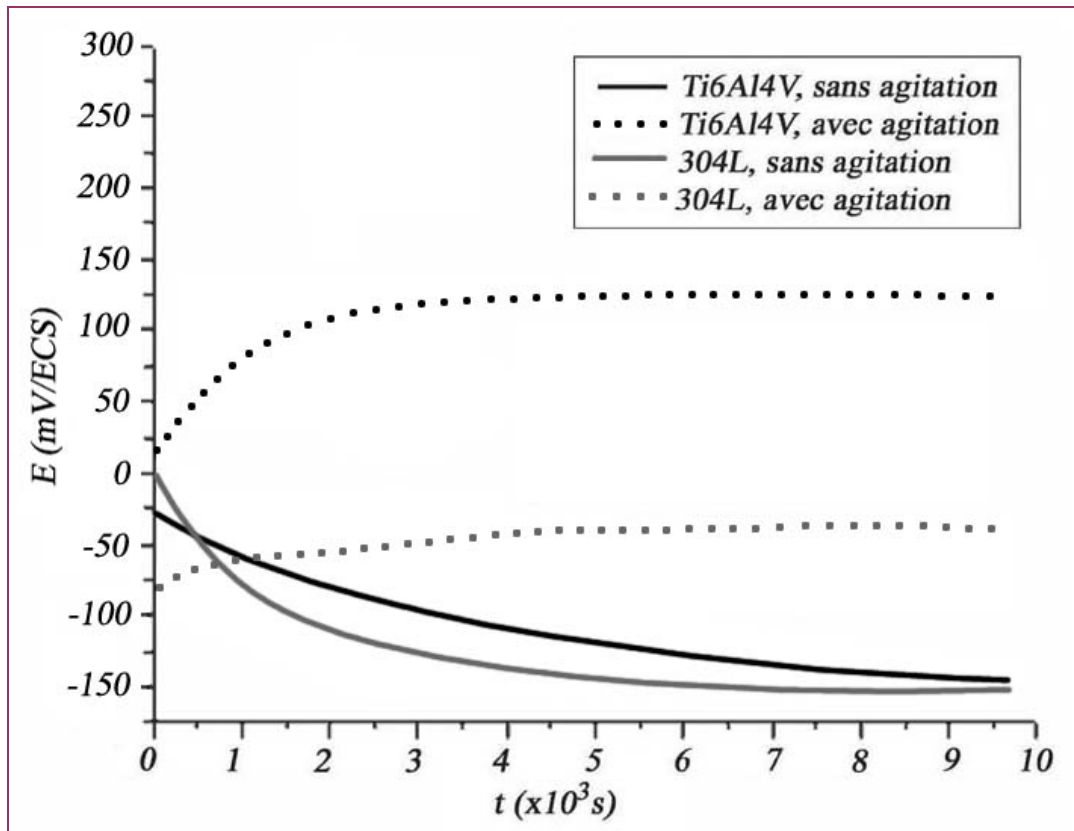
Plusieurs informations peuvent être tirées de ces courbes:

- En absence d'agitation, le potentiel se stabilise respectivement à  $-150$  mV et  $-125$ mV pour l'acier 304L et le Ti6Al4V. En présence d'agitation, il est respectivement de  $-50$  mV et  $125$ mV pour l'acier 304L et le Ti6Al4V. La différence de potentiel est respectivement de  $250$  mV et  $100$  mV pour le Ti6Al4V et le 304L.
- La stabilisation a lieu pour les deux matériaux environ 85 minutes dans le cas d'agitation après d'immersion.
- La stabilisation a lieu pour Ti6Al4V environ 50 minutes dans le cas de sans agitation après d'immersion, mais pour l'acier inoxydable 304L après 85 minutes.
- L'effet de l'agitation déplace le potentiel d'équilibre métal/solution vers les potentiels plus positifs.

Il est clair que l'effet de l'oxygène est plus important dans le cas du titane que de l'inox: en effet, la figure V.14 montre bien que le courant anodique, qui correspond au développement de la couche d'oxyde, est plus du double pour le titane que l'inox, d'où la grande sensibilité du titane vis-à-vis de l'oxygène.

Cette courbe montre également que pour ces deux matériaux en milieu acide, ils stabilisent assez rapidement à des potentiels voisins.

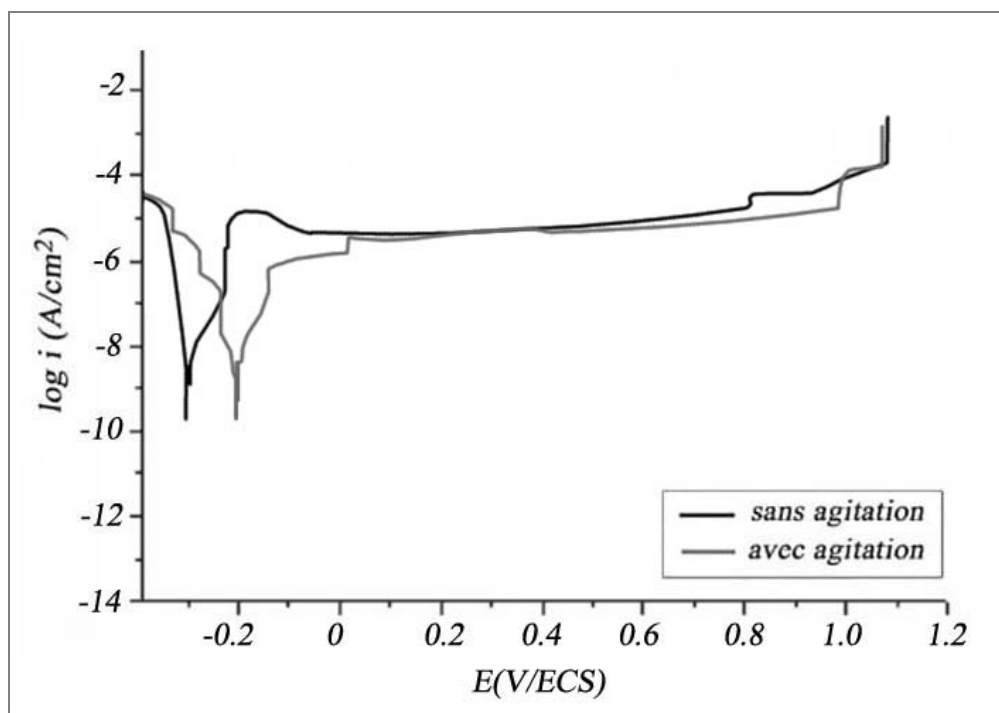




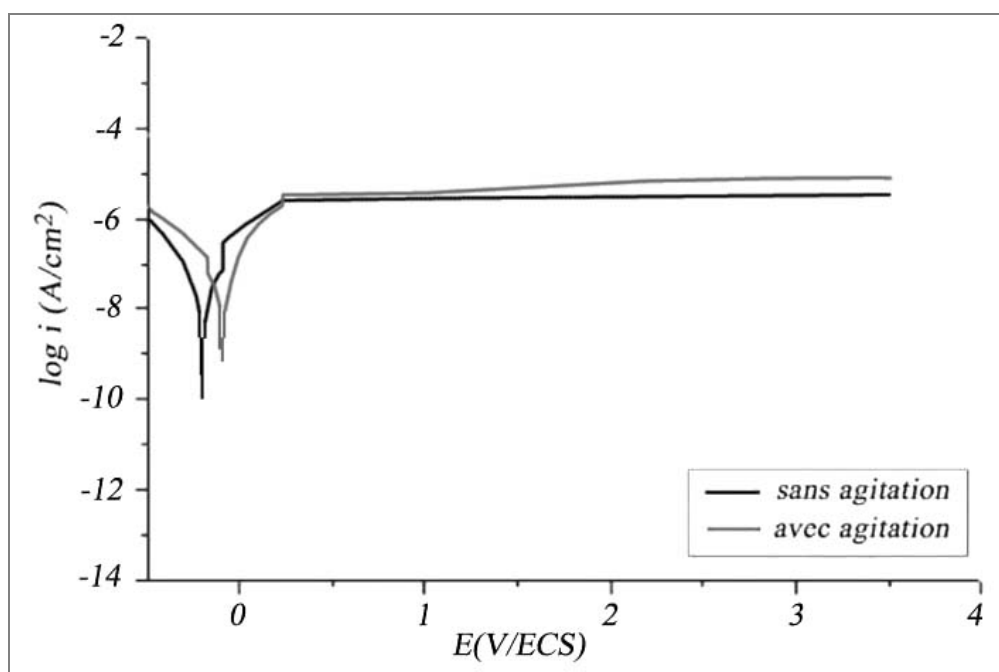
**Figure (V.14):** Evolution du potentiel d'équilibre de l'acier inoxydable 304L et de l'alliage de titane Ti6Al4V dans  $H_2SO_4$  à 0.5M, en absence et en présence d'agitation.

## II.5.2- ESSAIS POTENTIODYNAMIQUES

L'examen de la courbe de polarisation  $I=f(E)$  de la figure V.15 et la figure V.16 montre l'évolution du courant en fonction du potentiel de l'acier 304L et du Ti6Al4V. Le domaine de passivation de l'alliage Ti6Al4V est beaucoup plus étendu, d'un facteur 3, que celui de l'acier 304L: il s'étend respectivement sur 3500 mV et 1200 mV: le domaine transpassif est atteint à environ 1100 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans ce milieu, comparativement à l'acier 304L. L'aération de la solution par agitation et l'effet de la convection influent sur le potentiel de corrosion, plus dans le cas de l'inox que dans le cas du titane, légèrement sur le courant de passivation et le courant de corrosion.



**Figure (V.15):** Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution  $H_2SO_4$  à 0.5M, en absence et en présence d'agitation (vitesse de balayage: 1mV/s).



**Figure (V.16):** Courbes de polarisation de l'alliage Ti6Al4V immergé dans une solution  $H_2SO_4$  à 0.5M, en absence et en présence d'agitation (vitesse de balayage: 1mV/s).

### II.5.3- COURBES DE POLARISATION CYCLIQUE

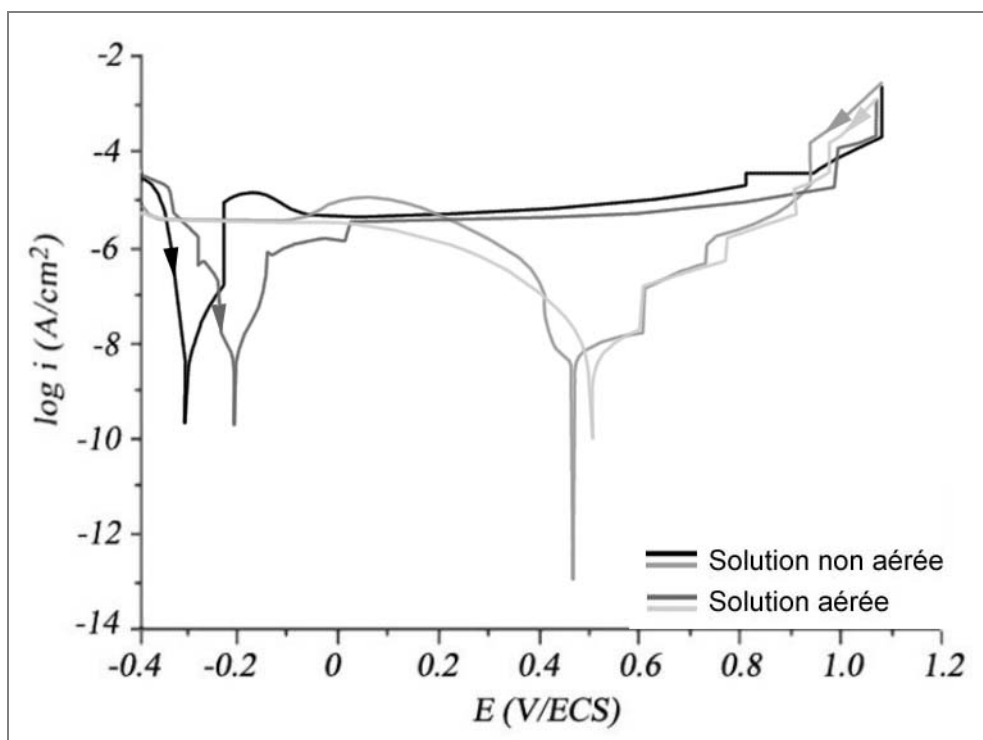
Les courbes de polarisation cyclique  $I=f(E)$  de l'acier inoxydable 304L et Ti6Al4V montrent l'évolution du courant en fonction du potentiel imposé lorsqu'on effectue un balayage en potentiel dans le sens inverse (domaine anodique vers domaine cathodique).

#### \* Cas de l'acier 304L:

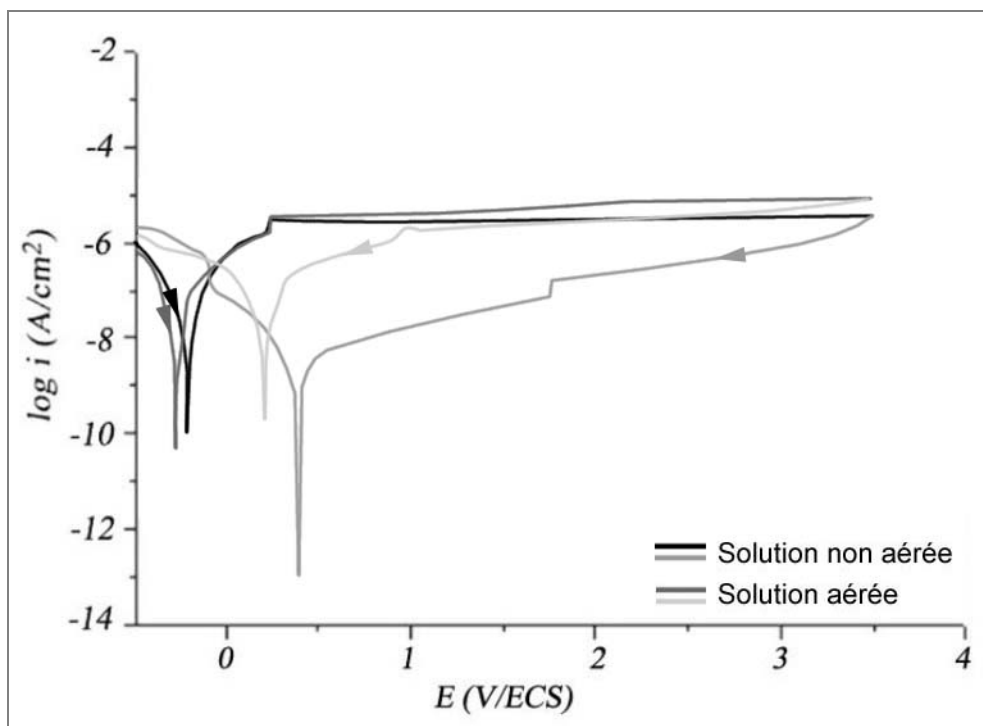
La courbe de polarisation cyclique en absence et en présence d'agitation montre un fort décalage du potentiel d'équilibre de l'ordre de 800 mV: l'oxygénation entraîne un ennoblement très important. Concernant le potentiel de piqûres, il est de l'ordre de 1.1V, et pour ce qui est du potentiel de repassivation, vu la petite hystérésis positive, dans les deux cas, le potentiel de repassivation est proche du domaine transpassif, cela signifiant que le processus de repassivation des piqûres n'est pas à un stade avancé. La micrographie V-19 montre effectivement, qu'au terme de l'essai, le matériau présente une surface presque intacte, avec une faible densité de piqûres, ceci bien que l'essai soit poursuivi jusqu'à un courant anodique assez élevé, voisin de 2 mA, avant le retour.

#### \* Cas de l'alliage Ti6Al4V:

Comme nous l'avons déjà signalé, l'exceptionnelle résistance à la corrosion de notre alliage induit un palier de passivation très étendu. Dans nos essais, et par rapport au milieu étudié, et vu les limites de l'appareil, nous nous sommes arrêtées à 3.5V, pour lequel, le domaine transpassif n'est toujours pas atteint. On remarquera qu'à l'aller comme au retour, les paliers de passivation sont similaires, avec cependant un effet perceptible dans le cas de l'aération. Le phénomène marquant reste le décalage de potentiel entre l'aller et le retour: il est d'environ de 650 mV à l'état agité et 500 mV à l'état stagnant.



**Figure (V.17):** Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution à 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage: 1mV/s).



**Figure (V.18):** Courbes de polarisation cyclique pour l'alliage Ti6Al4V immergé dans une solution à 0.5M de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (vitesse de balayage: 1mV/s).



**Figure (V.19):** Résultats des essais de polarisation cyclique dans la solution 0.5% NaCl : aspect visuel de l'état de surface dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

**Tableau (V.4):** Résultats des essais de polarisation cyclique dans la solution 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

	sans agitation				avec agitation			
	E <sub>corr</sub> (aller) (mV)	E <sub>corr</sub> (retour) (mV)	I <sub>corr</sub> (aller) (nA)	I <sub>corr</sub> (retour) (nA)	E <sub>corr</sub> (aller) (mV)	E <sub>corr</sub> (retour) (mV)	I <sub>corr</sub> (aller) (nA)	I <sub>corr</sub> (retour) (nA)
	<b>Ti6Al4V</b>	-250	200	0.2	8	-200	400	9
<b>304L</b>	-300	250	8	3	-250	500	6	2

## II.6- COMPARAISON ENTRE L'ACIER INOXYDABLE 304L ET L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V DANS LA SOLUTION AERE STAGNANTE

### II.6.1- Dans la solution NaCl 3%

- La stabilisation a lieu pour les deux systèmes environ 1 h après l'immersion, temps nécessaire pour la formation d'un film d'oxyde à la surface du matériau (Fig.V.6).
- Le domaine transpassif est atteint à environ 250 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane (Fig. V.7), il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 304L.
- l'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique avec un potentiel de retour plus négatif montre clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 304L (Fig V.8). Au cours de l'essai, on observe un dégagement gazeux ainsi qu'un changement dans la couleur de la solution.
- la faible hystérésis négative avec ennoblissement du potentiel d'équilibre dans le système Ti6Al4V/NaCl 3% montre que le film passif est plus stable (Fig.V.9).

### II.6.2- Dans la solution NaCl 0.5%

- La stabilisation a lieu après environ 45 min pour l'alliage Ti6Al4V, et 2.5 h pour l'acier inoxydable 304L (Fig. V.10).
- Le domaine transpassif est atteint à environ 450 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint (Fig. V.10).
- l'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique avec un potentiel retour plus négatif et un courant anodique très fort, montre que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 304L (Fig.V.12).

- Dans le cas de Ti6Al4V l'hystérésis négative avec ennoblissement du potentiel d'équilibre et un courant anodique sensiblement inférieure montrent que le film passif est plus stable (Fig. V.13).

### **II.6.3- Dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M**

- La stabilisation a lieu pour Ti6Al4V environ 50 mn après d'immersion, et après 85mn pour l'acier inoxydable 304L (Fig. V.14).

- le domaine transpassif est atteint à environ 1100 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint (Fig. V.15 et V.16).

- Nous observons que l'acier inoxydable 304L subit un type de corrosion localisée par piqûres comme l'atteste la figure V.19. On remarquera l'extension de cette piqûration suite à l'écoulement du liquide corrosif existant en fond de piqûres, le long de la surface verticale de l'échantillon.

- On observe en absence d'agitation une hystérésis négative avec ennoblissement du potentiel d'équilibre et un courant anodique sensiblement inférieure dans les deux matériaux, induisant que le film d'oxyde est plus stable dans ce milieu (Fig. V.17 et V.18).

### **II.6.4- COMPARAISON ENTRE L'ACIER INOXYDABLE 304L ET L'ALLIAGE DE TITANE Ti6Al4V DANS LA SOLUTION AGITEE (MOUVEMENT DE CONVECTION)**

- L'effet de l'agitation déplace le potentiel d'équilibre métal/solution vers les potentiels plus positifs dans tous les milieux. Ce phénomène est beaucoup plus marqué dans le cas de l'alliage de titane, preuve que le film d'oxyde, probablement TiO<sub>2</sub>, qui se développe est nettement plus stable (Fig. V.6, V.10 et V.14).

- L'aération de la solution par agitation et l'effet de la convection influent sur le potentiel de corrosion : l'agitation de la solution favorise la formation des films d'oxyde à la surface des matériaux.

### **II.6-MESURE DES PARAMETRES DE CORROSION**

L'essai consiste à tracer la courbe globale intensité-potentiel. On obtient alors une branche anodique et une branche cathodique. Dans ce cas, les droites de Tafel sont leurs tangentes.

**Tableau (V.5):** Valeurs de  $R_p$  et  $i_{corr}$  dans la solution NaCl 3%.

	Sans agitation				Avec agitation			
	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (nA)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (nA)
<b>304L</b>	-33	56	31	1.2	-35	41	52	1.8
<b>Ti6AlV</b>	-59	63	76	4.6	-45	52	88	1.6

**Tableau (V.6):** Valeurs de  $R_p$  et  $i_{corr}$  dans la solution NaCl 0.5%.

	Sans agitation				Avec agitation			
	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (nA)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (nA)
<b>304L</b>	-39	44	58	2.7	-30	37	75	1.1
<b>Ti6Al4V</b>	-64	70	95	3.4	-34	35	170	1.7

**Tableau (V.7):** Valeurs de  $R_p$  et  $i_{corr}$  dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M.

	Sans agitation				Avec agitation			
	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (nA)	$\beta_c$ (mV/dec)	$\beta_a$ (mV/dec)	$R_p$ ( $M\Omega/cm^2$ )	$I_{corr}$ (nA)
<b>304L</b>	-45	48	50	6.9	-47	50	63	5.5
<b>Ti6Al4V</b>	-79	87	54	7.5	-70	76	55	6.3

L'analyse des tableaux V.5, V.6 et V.7 montre que la résistance de polarisation la plus élevée est obtenue dans la solution NaCl 0.5%. Rappelons que la résistance de polarisation est inversement proportionnelle à la valeur du courant de corrosion.

A partir des valeurs regroupées dans les tableaux V.5, V.6 et V.7, nous notons une résistance de polarisation minimale dans la solution NaCl 3%, suivie de celle de la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M alors que c'est dans la solution présente NaCl 0.5% que la résistance de polarisation est la plus élevée. Les valeurs de  $R_p$  sont confirmées par celle de la vitesse de corrosion calculée graphiquement.



### III-CARACTERISATION DES PRODUITS DE CORROSION

#### III.1- ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La première étape consiste à étudier la structure cristallographique de l'acier 304L et l'alliage Ti6Al4V pour des échantillons avant l'essai.

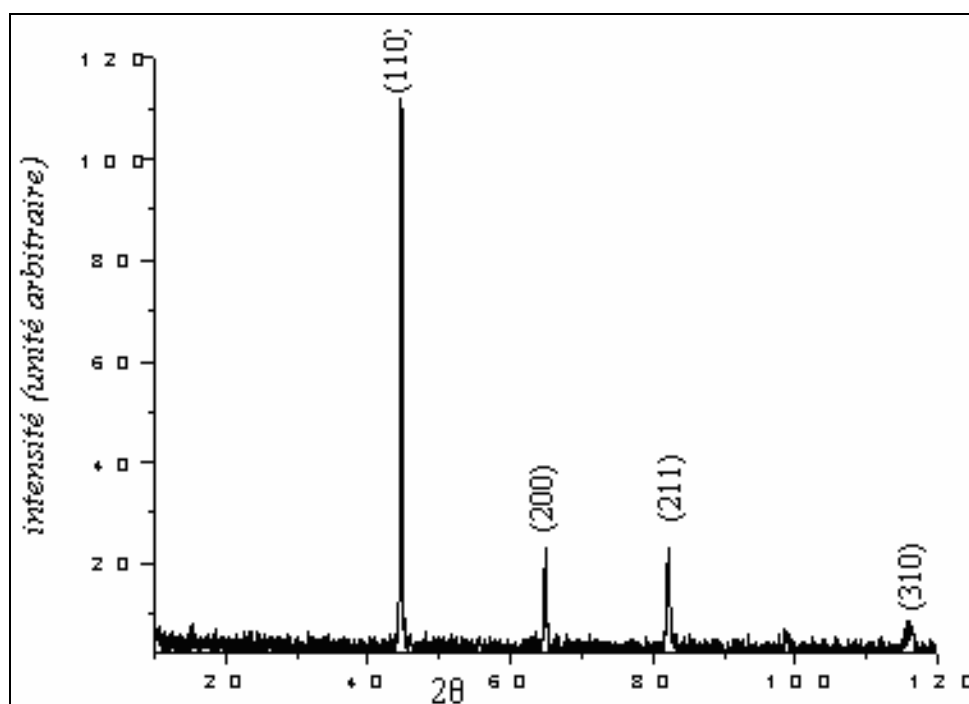
Pour l'acier 304L à l'état brut, en se basant sur la comparaison avec les fiches ASTM, on détecte seulement les pics de l'austénite ( $2\theta = 44.48^\circ$ ,  $64.77^\circ$  et  $81.98^\circ \dots$ ) (Fig. V.20). Après les essais électrochimiques dans les solutions NaCl 3% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5% (Fig. V.21 et V.22), les diagrammes de diffraction donnent plusieurs pics. En se référant aux études bibliographiques [91, 92], ce composé pourrait être : Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, NiCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nous remarquons que du fait de la présence de la couche d'oxyde, les pics de l'austénite ont été masqués.

Dans la solution NaCl 0.5%, le spectre DRX ne donne pas de nouveaux pics.

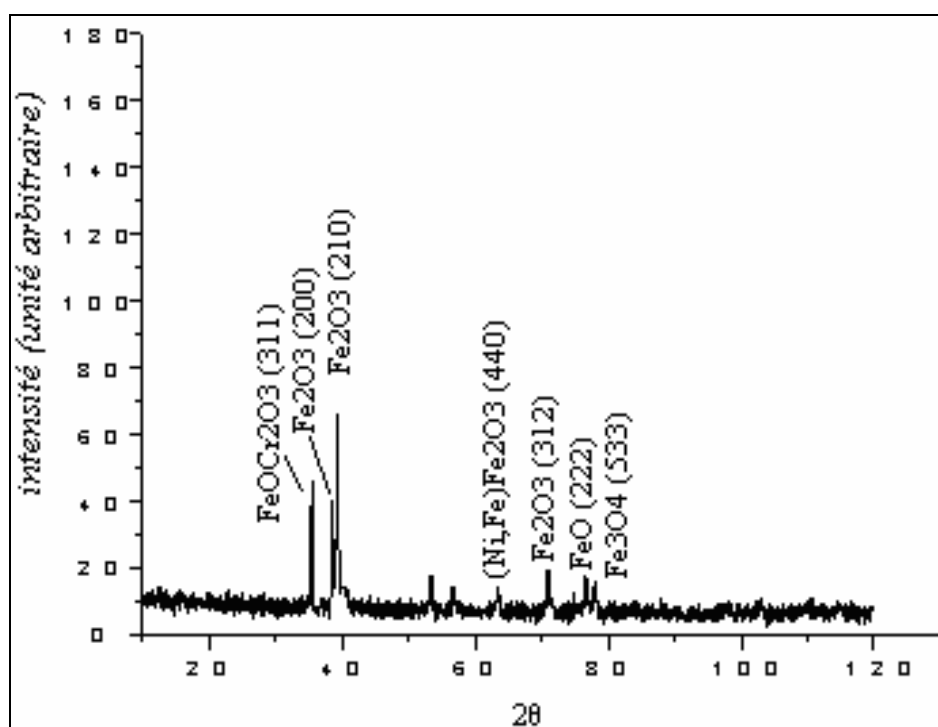
Pour l'alliage Ti6Al4V, à l'état brut, on ne détecte que les pics de Ti hexagonal ( $\alpha$ ) et de Ti cubique ( $\beta$ ) dont les positions angulaires sont données dans le tableau 14 [74].

Les diagrammes de diffraction relatifs à l'échantillon soumis à l'essai électrochimique sont représentés sur les (Fig. V.23 et V.24). Ceux-ci ne comporteraient que les pics relatifs à l'oxyde TiO<sub>2</sub>.

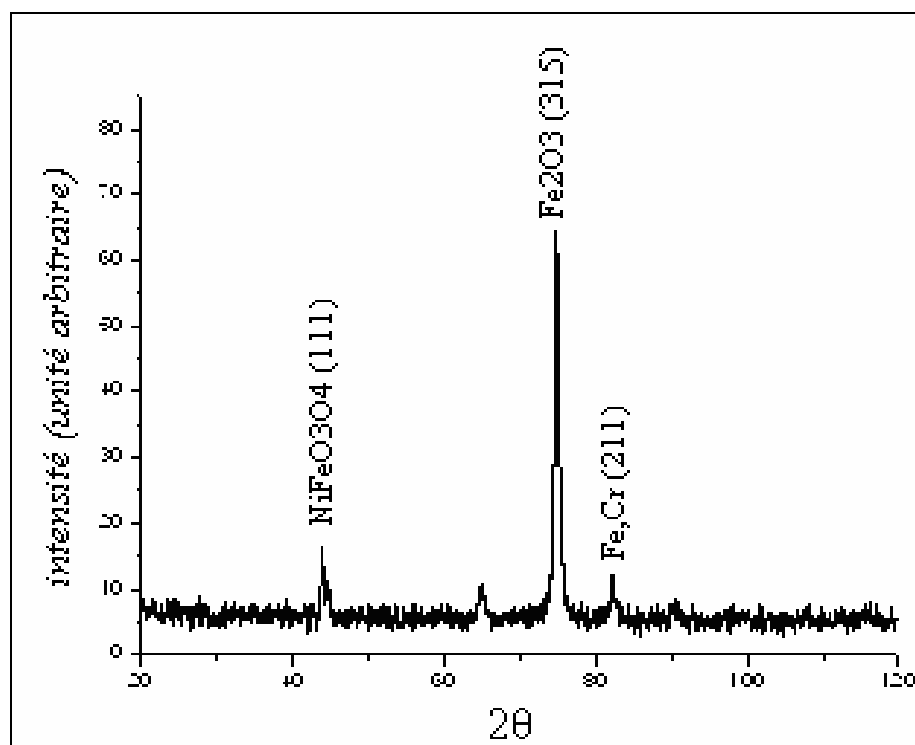
Ti Hexagonal ( $\alpha$ ) (fiche JCPDS 44-1294)					Ti ( $\beta$ ) Cubique (fiche JCPDS 44-1288)				
$2\theta$	Intensité	h	k	l	$2\alpha$	Intensité	h	k	l
35,093°	25	1	0	0	38,481°	100	1	1	0
38,421°	30	0	0	2	55,541°	12	2	0	0
40,170°	100	1	0	1	69,605°	17	2	1	1
53,004°	13	1	0	2					
62,949°	11	1	1	0					
70,661°	11	1	0	3					



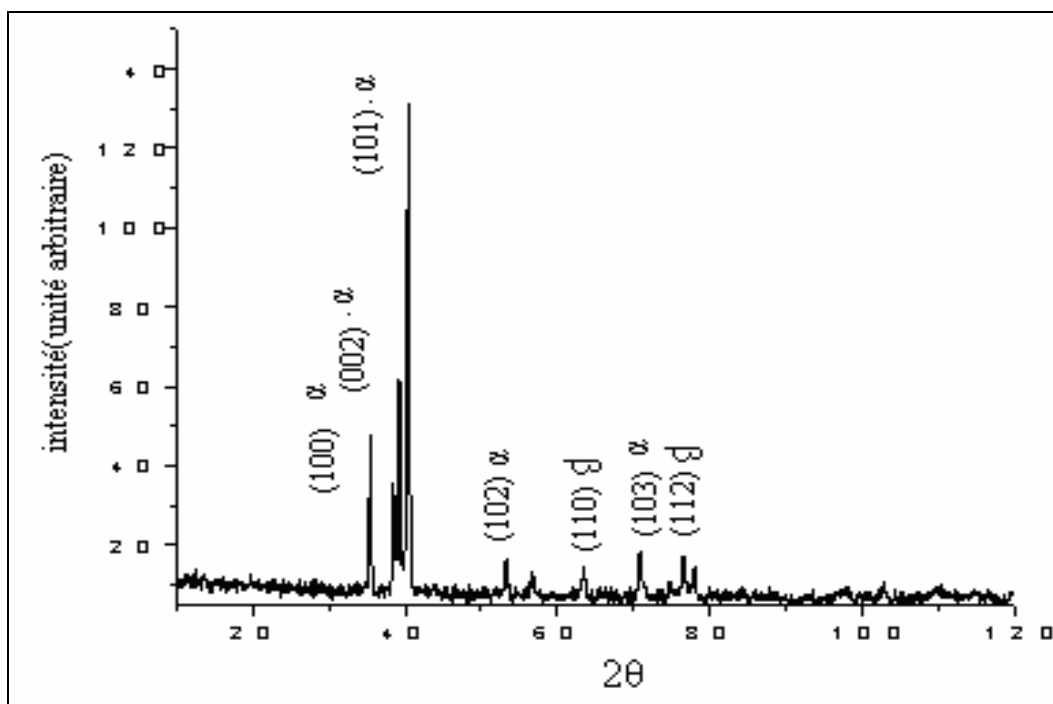
**Figure (V.20):** Spectre RX avant l'essai électrochimique pour l'acier 304L



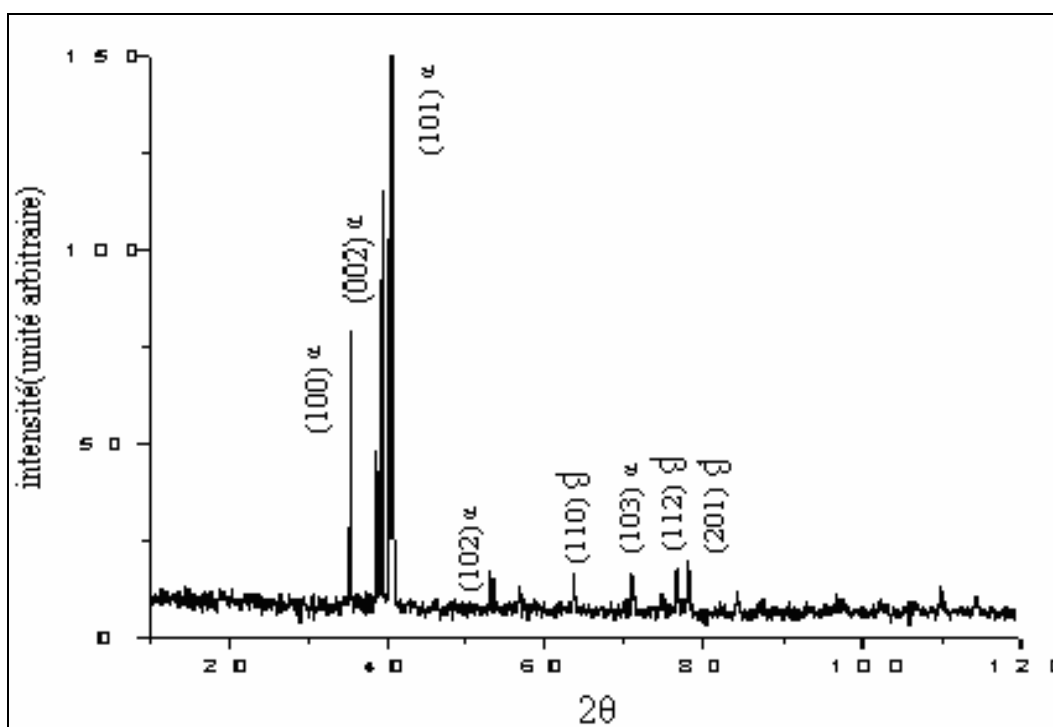
**Figure (V.21):** Spectre RX après l'essai électrochimique dans la solution NaCl 3% pour l'acier 304L.



**Figure (V.22):** Spectre RX après l'essai électrochimique dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M pour l'acier 304L.



**Figure (V.23):** Spectre RX de Ti6Al4V avant l'essai.

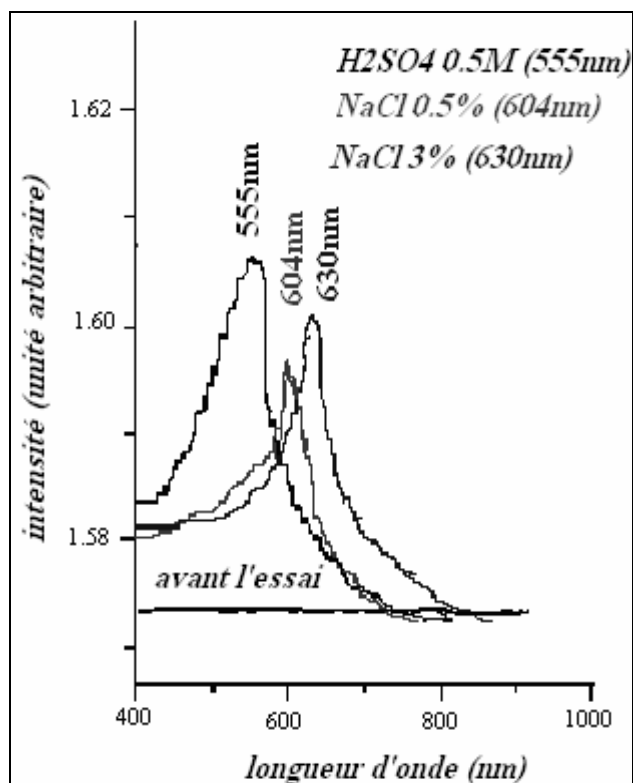


**Figure (V.24):** Spectre RX de Ti6Al4V après l'essai dans les solutions étudiées.

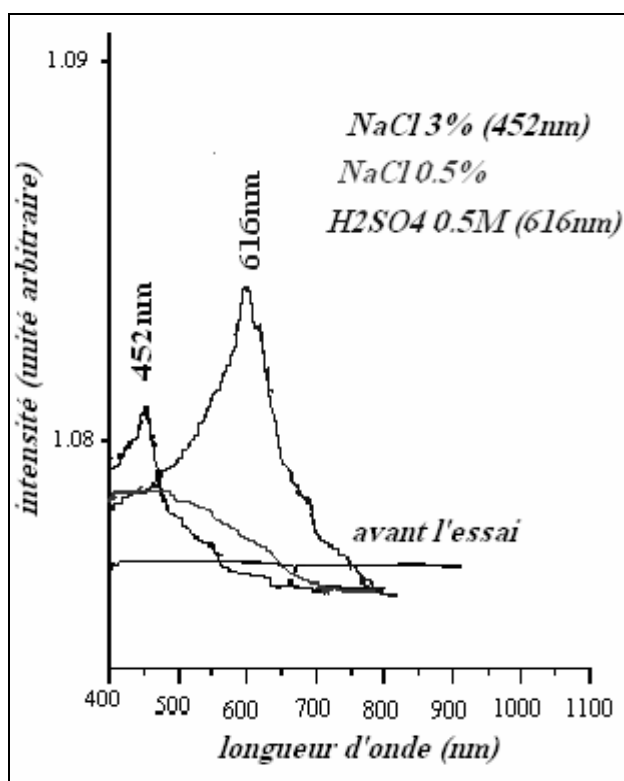
### III.2- ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE UV/VISIBLE

Cette méthode est cependant fortement conditionnée par les rugosités de la couche d'oxyde et de l'interface métal-oxydes. De plus, l'indice de réfraction ( $n$ ), souvent estimé à partir de données de la littérature, constitue un facteur supplémentaire d'incertitude. On considère comme indice de réfraction celui de  $TiO_2$ , soit un indice de 2,5 dans le domaine de longueur d'onde concerné. Le choix d'un indice standard a été effectué en considérant celui de l'oxyde  $Fe_2O_3$  qui est de 2,5. On calcule l'épaisseur de l'oxyde par la relation suivante:  $e=\lambda/4n$  [74].

Les figures V.25 et V. 26 représentent l'absorbance en fonction de la longueur d'onde incidente en nanomètre. Pour chaque échantillon (l'alliage Ti6Al4V ou l'acier 304L) après l'essai, correspondant à des milieux corrosifs NaCl 3%, NaCl 0.5% et  $H_2SO_4$  0.5M une seule frange est enregistrée. On obtient respectivement des longueurs d'onde de 630, 604 et 555nm pour l'acier 304L et 452 , 616nm pour l'alliage Ti6Al4V dans les milieux NaCl 3% et  $H_2SO_4$  0.5M. Les épaisseurs correspondantes selon la relation précédente sont respectivement: 45.2 et 61.6nm pour Ti6Al4V et 63, 60.4 et 55.5nm pour l'acier 304L.



**Figure (V.25):** Spectre UV/visible pour l'acier 304L.



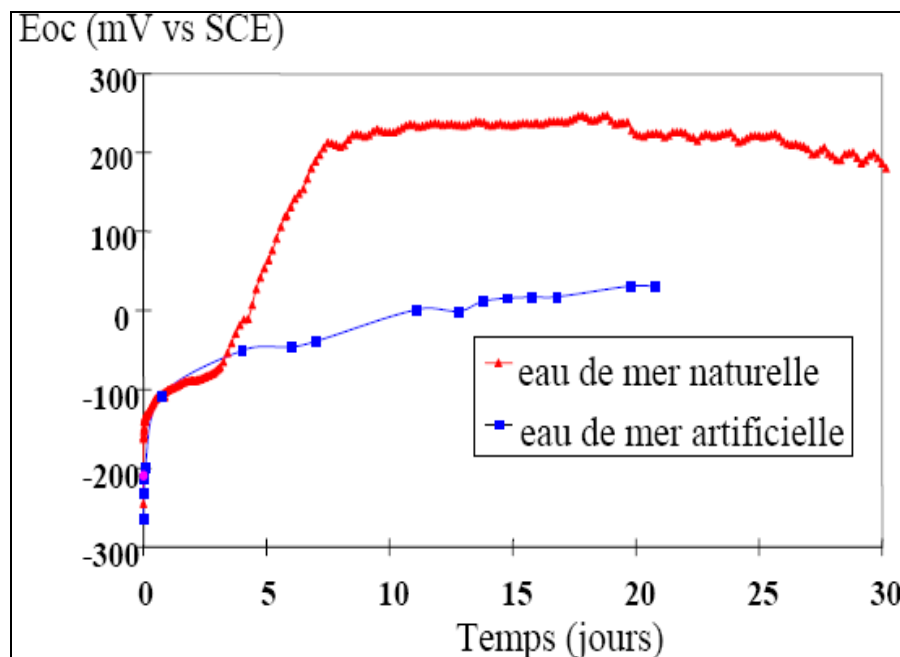
**Figure (V.26):** Spectre UV/visible pour l'alliage Ti6Al4V.

#### IV- ETUDE SOMMAIRE DE LA CORROSION DE L'ACIER 304L EN CONDITION REELLE.

A la différence des essais potentiodynamiques où l'on pratique des essais accélérés de laboratoire, cette partie est réservée à l'étude de l'évolution de l'état de surface de l'acier inoxydable 304L immergé dans l'eau de mer naturelle et l'eau de mer artificielle dans des conditions réelles.

Lors d'un contact prolongé avec l'eau de mer, il se produit une modification du comportement électrochimique, indiquant une évolution des propriétés de la surface. Notons qu'en général, il se produit parallèlement une corrosion de type biologique [93].

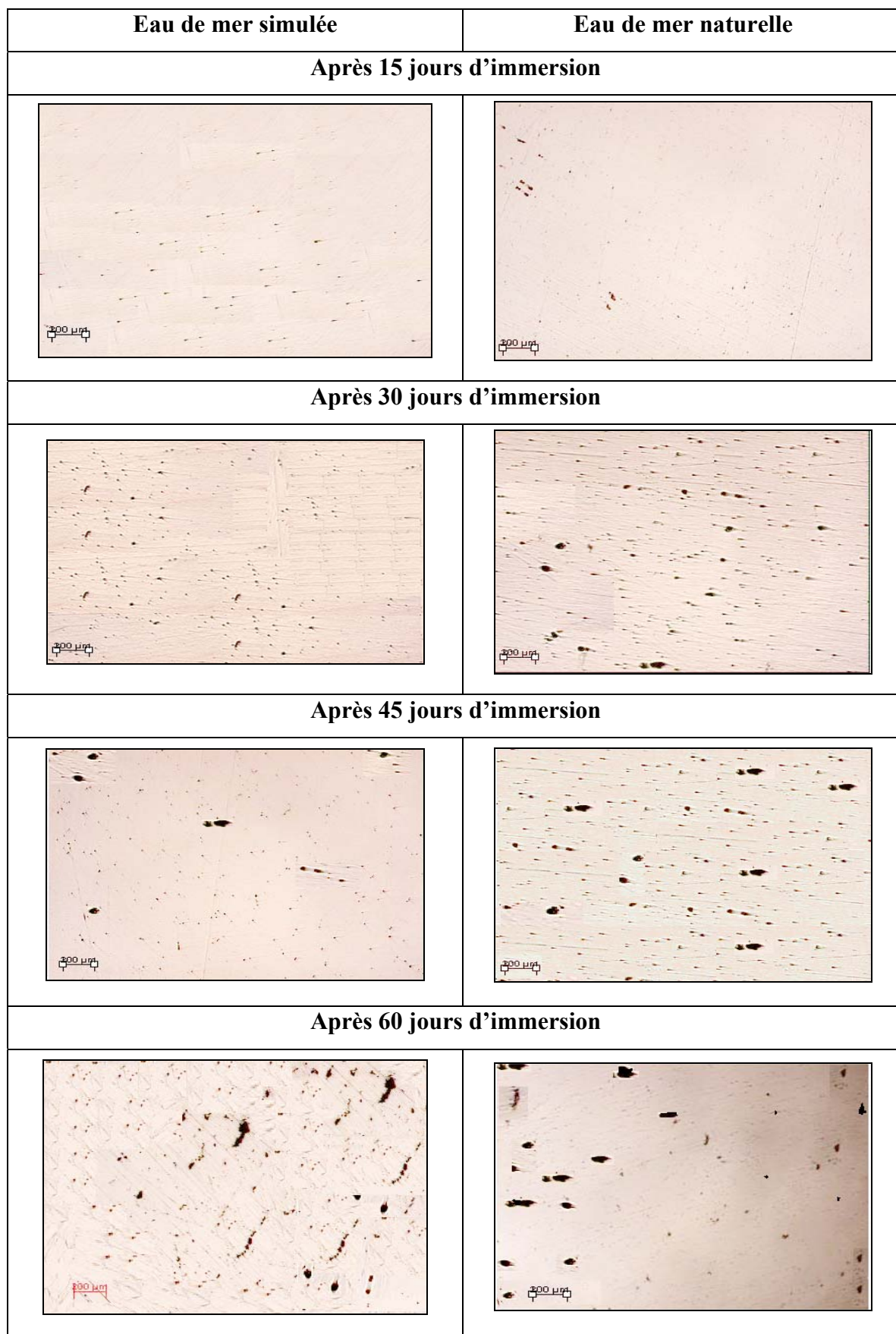
Le comportement des aciers inoxydables a été étudié dans diverses eaux de mer (Océan Atlantique, Mer du Nord, Manche, Mer Méditerranée et Mer Baltique) [93]. L'évolution, en fonction du temps d'immersion en eau de mer naturelle, des paramètres électrochimiques des aciers inoxydables est fortement affectée par la présence ou l'absence d'une activité microbienne. Ainsi, le potentiel d'abandon des aciers inoxydables est nettement plus élevé en eau de mer naturelle qu'en eau de mer artificielle (Fig.V.27). Cette augmentation est observée quels que soient le site, la saison, la composition et la microstructure des aciers inoxydables. En fait, les cinétiques et peut-être aussi les mécanismes de la réaction de réduction de l'oxygène sont modifiés en présence d'un biofilm [91].



**Figure (V.27):** Evolution du potentiel d'abandon d'échantillons d'aciers inoxydables Uranus B6 en eau de mer naturelle et eau de mer artificielle [91].

Nous avons étudié l'évolution de la surface de l'acier inoxydable 304L immergé dans l'eau de mer naturelle (Skikda) et l'eau de mer simulée. Les échantillons sont polis aux papiers abrasifs SiC de granulométrie décroissante jusqu'au papier 1200. L'aspect miroir est obtenu après un polissage à l'alumine 24 h. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. On immerge les échantillons verticalement dans les deux milieux (eau de mer naturelle et l'eau de mer simulée). Tous les 15 jours, on observe au microscope optique l'évolution et la modification de la surface des échantillons. La figure V.28 récapitule les résultats obtenus.



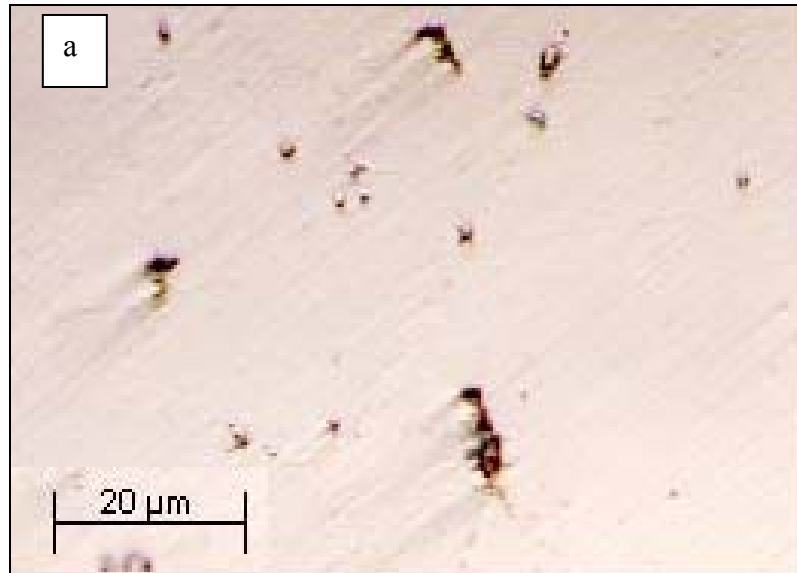


**Figure (V.28):** Evolution de l'état de surface de l'acier 304L immergé dans l'eau de mer naturelle et artificielle.

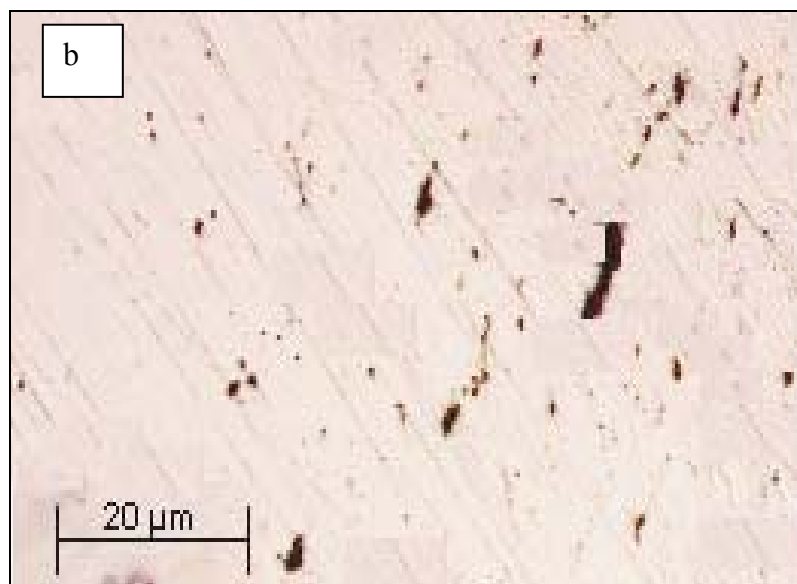
Les aciers inoxydables exposés à l'eau de mer naturelle ou l'eau de mer artificielle sont sujets à la corrosion localisée telle que la corrosion par piqûres. Après 15 jours d'immersion à la température ambiante (les échantillons ont été exposés le 15/05/2007), on observe un début de piquuration dans les deux cas. A 30 jours, la densité des piqûres s'est élevée et leur taille a augmenté; cette augmentation est plus marquée dans le cas de l'eau de mer naturelle, certainement à cause de la composition chimique et/ou biochimique qui est différente. La densité des piqûres reste à peu près constante au bout de 45 jours, mais la taille des piqûres poursuit son évolution. A 60 jours, la densité et la taille des piqûres croient légèrement dans les deux milieux. La taille moyenne d'une piqûre sur la surface des échantillons après 60 jours d'immersion, est de 5  $\mu\text{m}$  et 4  $\mu\text{m}$ , respectivement pour l'eau de mer naturelle et l'eau de mer simulée.

Il faut noter que la période d'exposition de cinq mois est réellement insuffisante pour décrire suffisamment l'évolution de la corrosion ainsi que de prévoir la durée de vie de ces matériaux.

(a)- Immersion dans l'eau de mer naturelle.



(b)- Immersion dans l'eau de mer artificielle.



**Figure (V.29):** Aspect visuel de l'état de surface après deux mois d'immersion.

## ***CONCLUSION GENERALE***

Ce travail avait pour objectif d'étudier comparativement deux métaux ayant des propriétés de passivité, en milieux neutre, alcalin et acide: l'acier inoxydable 304L et l'alliage de titane Ti6Al4V.

Pour cela, nous avons utilisé plusieurs méthodes expérimentales adaptées à ce genre de travaux scientifiques. Ce travail a d'abord présenté une caractérisation microstructurale de nos matériaux, puis les mesures de microdureté. Les essais électrochimiques nous ont permis d'étudier l'influence des milieux chlorurés et acide sur le comportement électrochimique des deux matériaux en tenant compte du paramètre d'aération par convection de la solution.

Sur la base d'analyses par diffraction des rayons X et de spectroscopie UV/visible, nous avons tenté de caractériser les produits de corrosion formés, après les essais électrochimiques.

Les systèmes étudiés, par le biais des courbes de polarisation réalisées, se distinguent par des réponses différentes, preuve que la concentration des chlorures, l'acidité du milieu et l'oxygénation de la solution ont une grande influence sur le comportement électrochimique des deux matériaux.

De part l'importance des applications des aciers inoxydables surtout dans le domaine marin, nous avons exposé notre échantillon dans l'eau de mer naturelle et dans l'eau de mer simulée, puis nous avons suivi l'évolution de l'état de surface au cours du temps.

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

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

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

- La microstructure de l'alliage Ti6Al4V, quant à elle, présente une microstructure homogène caractéristique d'un système biphasé ( $\alpha + \beta$ ) sous forme de cellules  $\alpha$  contenant des lamelles de la phase  $\beta$ .

-Les mesures de la microdureté montrent que l'alliage Ti6Al4V est plus résistant mécaniquement que l'acier inoxydable 304L.

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

-le tracé des courbe  $E=f(t)$  pour l'acier inoxydable 304L révèle que le potentiel le plus noble correspond au système 304L/  $H_2SO_4$  0.5M suivi par le système 304L/NaCl 0.5% et enfin le 304L/NaCl 3%.

- L'évolution des courbes  $E=f(t)$  montre que l'alliage Ti6Al4V résiste bien dans ces milieux et surtout dans la solution  $H_2SO_4$  0.5M : le potentiel se stabilise à une valeur plus noble que dans les autres milieux.

-les courbes de polarisation dans les trois milieux pour l'acier inoxydable 304L montre clairement l'étendue du palier de passivation dans le cas de la solution acide comparativement aux solutions chlorurées.

-les courbes  $E=f(t)$ , établies pour les trois solutions, révèlent que les potentiels d'équilibre de l'alliage Ti6Al4V sont plus nobles que ceux correspondant à l'acier inoxydable 304L, d'où une meilleure résistance de l'alliage Ti6Al4V.

La comparaison entre l'acier inoxydable 304L et l'alliage Ti6Al4V dans les milieux d'étude permet de conclure que:

• **Dans la solution NaCl 3%:**

- Le domaine transpassif est atteint à environ 250 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 304L.

- l'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique avec un potentiel de retour plus négatif (-395mV) montre clairement que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 304L.

- l'hystérésis négative avec ennoblement du potentiel d'équilibre dans le système Ti6Al4V/NaCl 3% montre que le film passif est plus stable.

• **Dans la solution NaCl 0.5%:**

- Le domaine transpassif est atteint à environ 450 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans les milieux chlorurés, comparativement à l'acier 304L.

- l'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique avec un potentiel retour plus négatif et un courant anodique très fort (inférieur à celui obtenu pour la solution NaCl 3%), montre que le film passif n'est pas stable dans le cas de l'acier inoxydable 304L.

- Dans le cas de Ti6Al4V l'hystérésis négative avec ennoblissement du potentiel d'équilibre et un courant anodique sensiblement inférieur attestent que le film passif est plus stable.

• **Dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5% :**

- le domaine transpassif est atteint à environ 1100 mV dans le cas de l'acier inoxydable, alors qu'à 3500 mV, dans le cas du titane, il n'est toujours pas atteint, preuve de l'exceptionnelle propriété de passivation de l'alliage Ti6Al4V, et de sa grande résistance dans ce milieu, comparativement à l'acier 304L.

- dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, l'acier inoxydable 304L n'est attaqué que légèrement par piqûres. On observe aussi le défaut d'hystérésis positive dans les courbes de polarisation cyclique indiquant que le 304L est peu susceptible à la corrosion localisée, telle que la corrosion par piqûres, dans l'électrolyte étudié à la température ambiante.

- L'aération de la solution par agitation et l'effet de la convection influent sur le potentiel de corrosion : l'agitation de la solution favorise la formation des films d'oxydes à la surface des matériaux, surtout dans le cas de Ti6Al4V, preuve que le film d'oxydes, probablement TiO<sub>2</sub>, qui se développe est nettement plus stable.

-Le calcul des paramètres de corrosion montre que la résistance de polarisation la plus élevée est obtenue dans la solution NaCl 0.5%, donc correspondant, d'après la loi de Stern et Geary, à un courant de corrosion le plus faible. Notons que la résistance de polarisation de Ti6Al4V est plus élevée que celle de l'acier 304L.

- Après avoir été soumis aux essais électrochimiques dans les solutions NaCl 3% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5%, le diagramme de diffraction pour l'acier 304L donne plusieurs pics. En se référant aux études bibliographiques et la superposition des fiches ASTM, ce composé pourrait être respectivement : Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Ni, Fe) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, etc. et NiFeO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, Cr, etc.

- Les épaisseurs correspondantes selon la spectroscopie UV/visible dans les solutions NaCl 3% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5% sont respectivement: 45.2 et 61.6nm pour Ti6Al4V.

- Les épaisseurs correspondantes selon la spectroscopie UV/visible dans les solutions NaCl 3% , NaCl 0.5% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5% sont respectivement: 63, 60.4 et 55.5nm pour l'acier 304L

- Les aciers inoxydables exposés à l'eau de mer naturelle ou l'eau de mer artificielle sont sujets à la corrosion par piqûres.

### **PERSPECTIVES:**

Le travail entrepris a abouti à un certain nombre de résultats accompagnés de leurs interprétations, avancées à l'aune des expériences réalisées, mais il est certain qu'elles nécessitent des affinements qui font l'objet de nos perspectives de recherche. En particulier, l'analyse des produits de corrosion au moyen de la sonde électronique et l'infrarouge, les mesures des impédances électrochimiques en vue de cerner les mécanismes de corrosion, un plus grand suivi des faciès de corrosion au moyen de la microscopie électronique, nous aiderons à mieux comprendre l'influence des milieux basiques et acides sur le comportement électrochimique des deux matériaux. Par ailleurs, notre intérêt portera également sur la recherche des conditions susceptibles d'améliorer ces matériaux vis-à-vis de la corrosion.

## *Références bibliographiques*

- [1]- S. Krakowiak., K. Darowicki, P. Electrochimica Acta 50 (2005) 2699–2704.
- [2]- G.M. Ingo, S. Kaciulis, A. Mezzi, T. Valente, F. Casadei, G. Gusmano, Electrochimica Acta 50 (2005) 4531–4537.
- [3]- S. Girija, U. Kamachi Mudali, V.R. Raju, R.K. Dayal, H.S. Khatak, Baldev Raj, Materials Science and Engineering A 407 (2005) 188–195.
- [4]- T. Sourisseau, E. Chauveau, B. Baroux, Corrosion Science 47 (2005) 1097–1117.
- [5]- F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique (Avenue du Hoggar, Zone industrielle de Courtaboeuf) 305(1987).
- [6]- D. Foucat, Thèse Docteur de l'université de Louis Pasteur – Strasbourg I (2003).
- [7]- W. Baeckmann, W. Schwenk, W. Prinz, Cathodique corrosion protection, Theory and practice of Electrochemical protection processes, Corrosion and Electrochemical Corrosion Protection, Elsevier Science (USA), 22 (1997).
- [8]- L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume I Metal / Environment Reactions, PLANTA TREE, (1:7-1:8)1993.
- [9]- W. Stephentait, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, pair OD act publications, 2,18, 44 (1994).
- [10]- F. Henn, Cours d'électrochimie - L3 Chimie-Physique et M1 Matériaux concours, Université Montpellier (2005).
- [11]- J. Benard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot. Métallurgie générale, Masson, 329, 436(1969).
- [12]- L. Lavine, mémoire présenté à l'université du quèbec à Chicoutimi comme exigence partielle de maîtrise en ressource et systèmes (1991).
- [13]- V. Nobel, Thèse Docteur de l'université de Paris 6 (université de Pierre et Marie Curie), (2004).
- [14]- N. Lebozec, Thèse Docteur de l'université de Bretagne Occidentale (2000).
- [15]- S. Payan, Thèse Doctorat, de l'université de Bordeaux (2001).
- [16]- J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 121-123, 125, 136(1995).
- [17]- H.H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod Paris, 204(1970).



- [18]- L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control , Planta Tree, 10:20, 10:29, 10:56 (1995).
- [19]- F. Cardarelli, thèse Docteur de l'université de Paul Sabatier-Toulouse, (1996).
- [20]- Corrosion dans l'industrie alimentaire et agricole, Centre Français de la Corrosion, 4 (1980).
- [21]- P. Lours, G. Bernhart, T. Cutard, D. Delagnes, V. Velay. Axe "Comportement, Durabilité et Structure des Matériaux (CDSM)" (2006).
- [22]- I. Fonteneau, J. Ledion, G. Nouail, Pour le Groupe de travail "Acier inoxydable" de la Commission "Corrosion - Protection des réseaux" de l'ASTEE (2003).
- [23]- M. Haidopoulos, Thèse docteur de l'université de Laval (2005).
- [24]- J. D. Majumdar, A. Pinkerton, Z. Liu, I. Manna, L. Li ,Applied Surface Science 247 (2005) 373–377.
- [25]- K. R. Mohan, S. Mukherjee, P.M. Raole, I. Manna, Surface & Coatings Technology, 200 (2005) 2049– 2057.
- [26]- N. Ben Fredja, H. Sidhoma, C. Brahamb, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 4846 – 4860.
- [27]- J.L. Grolet, Revue de Métallurgie (1978).
- [28]- S. Krakowiak, K. Darowicki, P. Slepski, Electrochimica Acta 50 (2005) 2699–2704.
- [29]- C. Pierre-Jean, Acier inoxydable, Critère de choix et structure, In : Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol, MB4, dossier M4540, Paris (2000).
- [30]- S. Maker, Thèse doctorat, Lyon (2006).
- [31]- M. Guy, transformation dans les aciers, In : Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol M, dossier M1115 (1998).
- [32]- S. Hervé, Traitement thermique des aciers inoxydables, In : Techniques de l'ingénieur, traité matériaux métallique, Vol M, dossier M1115 (1997).
- [33]- S. Hervé, traitement thermique des aciers inoxydables, Guide de choix, In : Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol M, dossier M1160 (1997).
- [34]- G. David, Les aciers inoxydables, propriété, mise en ouvres, emploi, Technique et Documentation-Lavoisier, 43, 47 (1990).
- [35]- C. R. Alentejano, I. V. Aoki, Electrochimica Acta 49 (2004) 2779–2785.
- [36]- S. Brunet, H. Coriou, L. Grall, C. Mahieu, M. Pelras, desalination, 3(1967) 118-124.
- [37]- M. Abdallah, Materials Chemistry and Physics 82 (2003) 786–79211.
- [38]- C. Huang, Y. Z Chang, S.C. Chen, Corrosion Science 46 (2004) 1501–1513.
- [39]- D. Sazou, M. Kourouzidou, E. Pavlidou, Electrochimica Acta 52 (2007) 4385–4397.

- [40]- K.M. Perkins, M.R. Bache, *International Journal of Fatigue* 27 (2005) 1499–1508.
- [41]- L. Hamadou, M. Oulladj, A. Kadri, *Laboratoire des matériaux, électrochimie et corrosion (université Mouloud Mammeri, Algérie), Matériaux* (2002).
- [42]- A.A. Hermas, M. Nakayama, K. Ogura, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 3640–3647.
- [43]- Béranger G, Lemaître C., *Université Technologie, Compiègne, France*, 2006.
- [44]- S.A.M. Refaey, F. Taha, A.M. Abd El-Malak, *Applied Surface Science* 236 (2004) 175–185.
- [45]- J.R. Galvele, *Corrosion Science* 47 (2005) 3053–3067.
- [46]- A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, *Corrosion Science* 48 (2006) 1513–1527.
- [47]- C.M. Rangel, T.M. Silva, M. Cunha Belo, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5076–5082.
- [48]- I.T. Hong, C.H. Koo, *Materials Science and Engineering A* 393 (2005) 213–222.
- [49]- G. Rauwel, F. Durand, J. Criquelion, *Corrosion des aciers de l'instrumentation chirurgicale* (1999).
- [50]- N.J. Laycock , J.S. Noh , S.P. White , D.P. Krouse, *Corrosion Science* 47 (2005) 3140–3177.
- [51]- P-Fievet, *Thèse de docteur, INP Toulouse* (1992).
- [52]- A.-F Gourgues-Lorenzon, *Chapitre XXV : Durabilité et effets d'environnement*.
- [53]- C. Lemaître, *Thèse de Doctorat d'Etat de l'Université de Technologie de Compiègne, France* (1990).
- [54]- P. Lacombe, B. Baroux et G. Béranger, *les aciers inoxydables, les éditions de physique, France*, 1016 (1990).
- [55]- A. Fossati , F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, *Corrosion Science* 48 (2006) 1513–1527.
- [56]- P. Peyre, X. Scherpereel, R. Fabbro, L. Berthe, E. Bartnicki G. Beranger, C. Lemaitre, *Rapport LULI* (1997).
- [57]- H.P. Fevg, C-H. Hsu, K. Luj, Y.H. Shy, *Material Science and Engineering*, 347(2003)123-129.
- [58]- M.A.M. Ibrahim, S.F Korablou, M. Yoshimura, *Corrosion Science*, 44(2002)815-828.
- [59]- C. Wang, F. Jiang, F. Wang., *Corrosion Science*, 46(2004)75-89.
- [60]- S Frangini., N. Dcristofaro, *Corrosion Science*, 45(2004)2769-2786.
- [61]- K.J Vetter., *Electrochemical kinetics, The critical and experimental aspects, New York: Academic Press*, 789 (1967).

- [62]- H. Ardéléan, B. Diawara, I. Frateur, L. Klein, J. Lecoer, P. Marcus, V. Maurice, K. Ogle, *Electrochimie des surfaces et corrosion* (2006).
- [63]- M.-F. Guidoin, R.G. Guidoin, *RBM* 25 (2004) 126–138.
- [64]- L. Vandebulcke, C. R. Acad, Paris, Série IIC, *Chimie : Chemistry* 3 (2000) 21–25.
- [65]- M Cariola , *Corrosion Science* 25(2000)151-159.
- [66]- S.J Gerdemann, *American Society for Metals*, 159 (2001) 41-43.
- [67]- S. Bana, Y. Iwaya, H. Kono, H. Sato, *dental materials* 22 (2006) 1115-1120.
- [68]- L. Thair, U. K. Mudali, S. Rajagopalan , R. Asokamani, *Corrosion Science* 45 (2003) 1951–1967.
- [69]- P. Budzynski , A.A. Youssef , J. Sielanko, *Wear* 261 (2006) 1271–1276.
- [70]- Conférence A.T.T.T. Association Technique de Traitement Thermique, Toulouse (2001).
- [71]- C. Perrina,, D. Simonb, *Chemistry* 3 (23) 365–371.
- [72]- Y.Z. Huang, D.J. Blackwood, *Electrochimica Acta* 51 (2005) 1099–1107.
- [73]- G.T. Liua, J.G. Duha, K.H. Chungb, J.H. Wangc, *Surface & Coatings Technology*, 200 (2005) 2100– 2105.
- [74]- T. Haure, Thèse docteur de l’université de Limoges (2003).
- [75]- G. Texier, Thèse Docteur devant l’Institut National des Sciences Appliquées de Rennes, (2005).
- [76]- P. Bourdeta, F. Vacandioa, L. Arge`mea, S. Rossib, Y. Massiania, *Thin Solid Films* 483 (2005) 205– 210.
- [77]- M.D Bermudez., F.J. Carrion, G. M. Nicolas, R. Lopez, *Wear* 258 (2005) 693–700.
- [78]- S. Malinov, W. Sha, *Materials Science and Engineering A*365 (2004) 202–211.
- [79]- X .Youtao, L. Xuanyong, K .Paul, X.Zheng, C. Ding, *Surface & Coatings Technology* 200 (2005) 1950 – 1953.
- [80]- K.H. Chunga, G.T. Liub, J.G. Duhb, J.H. Wangc, *Surface & Coatings Technology* 188–189 (2004) 745– 749.
- [81]- I. Gurappa, *Materials Characterization* 49 (2002) 73– 79.
- [82]- H-Deleiris, *Métaux et alliages, métaux alliages autres que le fer, aciers et fonte III*, Masson 174(1971).
- [83]- M. Geetha, U. Kamachi Mudali, A.K. Gogia, R. Asokamani, Baldev Raj, *Corrosion Science* 46 (2004) 877–892.
- [84]- C.S. Sandu, R. Sanjinés, M. Benkahoul, M. Parlinska-Wojtan, A. Karimi, F. Lévy, *Thin Solid Films* 496 (2006) 336 – 341.

- [85]- M.M. Khaled, B.S. Yilbas , I.Y. Al-Qaradawi, P.G. Coleman, D. Abdulmalik, Z.S. Seddigi, A. Abulkibash, B.F. Abu-Sharkh, M.M. Emad, Surface and Coatings Technology, 201(2006)932-937.
- [86]- A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, A. Long, Surface & Coatings Technology 200 (2005) 2192– 2207.
- [87]- F. Gouin, A. Moreau, J. Guicheux, N. Passuti, D. Heymann, Physiopathologie de l'ostéolyse tumorale, Masson Paris 208(1999).
- [88]- M. Castel, partage d'expérience, Université de Montpellier 2 (2005).
- [89]- P.Y. Lim, P.L. She, H.C. Shih, Applied Surface Science 253 (2006) 449–458.
- [90]- Z. Jiang, J. Wang, S Huang, Corrosion Science 1995 31(1995)1245-1252.
- [91]- J. Wang, W .Yejun, Y. Zhu, Materials Chemistry and Physics, 106(2007)1-4
- [92]- A. S. antic, A. Mogus, K. Furic, V. Bermanec, C.W. Kim and D.E. Day, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 1070–1077
- [93]- C. Compère, Biofilms en milieu marin, Techniques Sciences Méthodes 11(1999)48-54.

# **A comparative study between two passives metal in neutral, alkaline and acid solutions: 304L stainless steel and titanium alloy Ti6Al4V**

## **Abstract:**

In the case of the stainless steels and of the Ti6Al4V alloy, at the time of a contact prolonged with neutral, basic or acid solutions there is a modification of the electrochemical behavior, indicating an evolution of the properties of surface.

The objective of this study is the comparison of behaviour with respect to the corrosion of the stainless steel 304L and the Ti6Al4V alloy in the following solutions: sea water simulated with a solution of NaCl with 3%, NaCl with 0.5% and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M as well as the effect of the diffusion of oxygen.

The realization of this study was carried out by electrochemical measurements (potentiodynamic and cyclic polarization). We also characterized the modification of surface by observations in optical microscopy, like by analyses in diffraction of the x-rays, Ultra Purple and the infra-red IR.

The results of this study are as follows:

- Those stainless steels exposed to sea water simulated with a solution of NaCl with 3% and NaCl with 0.5% are prone to a corrosion located by punctures. On the contrary, the Ti6Al4V alloy resists much better this mode of corrosion.

- The stainless steel 304L and the Ti6Al4V alloy exposed in solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M resist the corrosion located by punctures but the field of passivation of Ti6Al4V is largely wider than that of steel 304L

- It potential of corrosion of the Ti6Al4V alloy than the potential of corrosion of the stainless steel 304L is nobler.

- The field of passivation of Ti6Al4V is largely wider in all the solutions than that of steel 304 L.

- The agitation of the solution at the court of the test modifies the potential of corrosion, suggesting a clear evolution of the nature of passive film.

**Key words:** Electrochemical corrosion, located corrosion, Ti6Al4V, stainless steel 304L, passivation.

## دراسة مقارنة بين معدنين غير قابلين للصدأ في أوساط محايدة، قلوية وحمضية: الفولاذ غير القابل للصدأ 304L والسبيكة Ti6Al4V

### الملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو مقارنة للسلوك فيما يتعلق بتآكل الفولاذ الغير قابل للصدأ 304L و السبيكة Ti6Al4V في المحاليل التالية: مياه البحر 3 % NaCl، 0.5 % NaCl، و 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> بالإضافة إلى تأثير الأوكسجين.

تمت هذه الدراسة بواسطة قياس الصلادة و قياسات الكتروكيميائية، النتائج المحصل عليها بعد إجراء هذه القياسات في مختلف المحاليل المدروسة (3 % NaCl، 0.5 % NaCl و 0.5 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) بينت تغير الخواص الالكتروكيميائية للمعدنين.

تمت معاينة نتائج التآكل بواسطة المجهر الضوئي. كما قمنا بتحليل الاشعة السينية و مطيافية الأشعة فوق البنفسجية.

نتائج هذه الدراسة هي على النحو التالي :

- الفولاذ الغير قابل للصدأ 304 L الموضوع في المحلول 3 % NaCl و 0.5 % NaCl محل للتآكل الممركز لكن على العكس السبيكة Ti6Al4V تقاوم هذا النوع من التآكل.
- الفولاذ الغير قابل للصدأ 304 L و السبيكة Ti6Al4V داخل المحلول H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> M0.5 يقاومان هذا النوع من التآكل لكن مجال تحمل السبيكة Ti6Al4V اطول من مجال تحمل الفولاذ الغير قابل للصدأ 304 L
- توتر التآكل لسبيكة Ti6Al4V اكثر إيجابية من توتر التآكل للفولاذ الغير قابل للصدأ 304L
- إدخال الأوكسجين إلى المحلول يؤثر على طبيعة الأكسيد المشكل على سطح المعدنين و كذلك على توتر التآكل.

الكلمات المفتاحية: التآكل الالكتروكيميائي، التآكل الممركز، السبيكة Ti6Al4V، الفولاذ الغير قابل

للصدأ 304L

# Etude comparative entre deux métaux passifs en milieux neutre, alcalin et acide: l'acier inoxydable 304L et l'alliage de titane Ti6Al4V

## Résumé:

Dans le cas des aciers inoxydables et de l'alliage Ti6Al4V, lors d'un contact prolongé avec des solutions basiques ou acides il se produit une modification du comportement électrochimique, indiquant une évolution des propriétés de la surface.

L'objectif de cette étude est la comparaison du comportement vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable 304L et de l'alliage Ti6Al4V dans les solutions suivantes: l'eau de mer simulée à une solution de NaCl à 3%, NaCl à 0.5% et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M ainsi que l'effet de la diffusion de l'oxygène.

La réalisation de cette étude a été effectuée par des mesures électrochimiques (polarisation potentiodynamique et cyclique). Nous avons également caractérisé la modification de la surface par des observations en microscopie optique, ainsi que par des analyses en diffraction des rayons X et en Ultra Violet.

Les résultats de cette étude sont les suivants :

-les aciers inoxydables exposés à l'eau de mer simulée à une solution de NaCl à 3% et NaCl à 0.5% sont sujets à une corrosion localisée par piqûres. Au contraire, l'alliage Ti6Al4V résiste beaucoup mieux à ce mode de corrosion.

-l'acier inoxydable 304L et l'alliage Ti6Al4V exposés dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M résistent à la corrosion localisée par piqûres mais le domaine de passivation du Ti6Al4V est largement plus étendu que celui de l'acier 304L

-le potentiel de corrosion de l'alliage Ti6Al4V est plus noble que le potentiel de corrosion de l'acier inoxydable 304L.

- le domaine de passivation du Ti6Al4V est largement plus étendu dans toutes les solutions que celui de l'acier 304 L.

-l'agitation de la solution au cour de l'essai modifie le potentiel de corrosion, suggérant une nette évolution de la nature du film passif.

**Mots clés :** Corrosion électrochimique, corrosion localisée, Ti6Al4V, acier inoxydable 304L, passivation.