

N°d'ordre : /2013 /DM

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

UNIVERSITE HADJ LAKHDAR BATNA
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Mémoire

Présenté pour l'obtention du diplôme de

MAGISTERE

En

MECANIQUE

Option : Construction mécanique

Par

OUCHEN Mohamed

Thème

**EFFET DU pH DU MILIEU SUR LA CORROSION
DE L'ACIER INOXYDABLE 304 L**

Soutenu le : 01 / 10 /2013, devant le jury composé de :

MIHI Abdelkader	Professeur	Université de Batna	Président
BRIOUA Mourad	Professeur	Université de Batna	Rapporteur
BENBOUTA Rachid	Professeur	Université de Batna	Examineur
BENTEMAME EIHachemi	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année Universitaire 2012/2013

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Corrosion du département de Mécanique à l'université de Batna.

Je tiens avant tout à exprimer ma reconnaissance la plus chaleureuse à Monsieur YAHIA Lazhar (Université d'Oum El-Bouaghi), qui m'a proposé ce thème et qui a su me soutenir dans les problèmes rencontrés et les difficultés que l'on trouve à l'orientation d'un tel travail. Qu'il trouve en ces quelques lignes l'assurance de mon profond respect et de mes sentiments de gratitude.

Je suis très reconnaissant à mon promoteur Monsieur Brioua Mourad (Université de Batna), d'avoir accepté de diriger ce modeste travail, pour son aide et ses encouragements durant toute la période de préparation de ce travail et qui m'a fait l'honneur d'être mon encadreur.

Je remercie tous les membres de jury de cette thèse. Je le prie de trouver ici l'expression de mes plus sincères remerciements.

Mes remerciements, et ma grande gratitude s'adressent particulièrement à Mr. BENAOUF Moussa, technicien au laboratoire de corrosion.

J'exprime ma gratitude à tout le personnel de la société BCR de Bordj M'Nail (Boumerdes), qui ont accepté de consacrer leur temps pour nous fournir les échantillons d'acier inoxydables 304L.

A ma femme et mes enfants,

*A qui je dois tout. Que ce travail, aboutissement de mes études, soit le symbole de l'attachement que je vous porte et de l'exemple que j'ai reçu.
Merci.*

Et à tous mes amis.

Ouchen Mohammed

Sommaire

<u>Titre</u>	<u>Page</u>
<u>INTRODUCTION</u>	<u>1</u>
<u>CHAPITRE I</u>	
<u>Généralités sur les aciers inoxydables</u>	
1.1- Introduction.....	<u>3</u>
1.2- Généralités.....	<u>3</u>
1.3- Naissance des aciers inoxydables.....	<u>4</u>
1.4- Nuances d'acier inoxydable.....	<u>5</u>
I.4.1- Aciers martensitiques.....	<u>5</u>
I.4.2- Aciers ferritiques.....	<u>5</u>
I.4.3- Aciers austénitiques.....	<u>5</u>
I.4.4- Aciers dits Duplex	<u>6</u>
I.4.5- Aciers inoxydables à durcissement par précipitation.....	<u>7</u>
1.5- Composition des aciers inoxydables	<u>8</u>
I.5.1- Équivalences des désignations.....	<u>8</u>
1.6- Structure métallurgique et rôle des éléments d'addition.....	<u>10</u>
I.6.1- Les éléments d'addition.....	<u>10</u>
1.7- Conditions à réunir pour favoriser la résistance à la corrosion.....	<u>13</u>
1.8- Mise en œuvre des aciers inoxydables.....	<u>13</u>
I.8.1- Problèmes particuliers du travail à chaud.....	<u>13</u>
I.8.2- Traitements thermiques.....	<u>14</u>
I.8.3- Usinage.....	<u>15</u>
I.8.3 - Formage à froid.....	<u>15</u>
I.8.4- Assemblage des aciers inoxydables.....	<u>16</u>
<u>CHAPITRE II</u>	
<u>La corrosion des aciers inoxydables</u>	
I.1- Définition.....	<u>18</u>
II.2- Origines des différents types de corrosion.....	<u>18</u>
II.3. Résistance à la corrosion.....	<u>19</u>
II.4 Interprétation électrochimique.....	<u>20</u>

II.5- Différents formes de corrosion.....	<u>25</u>
II.5.1- Corrosion uniforme.....	<u>25</u>
II.5.2- Corrosion galvanique.....	<u>25</u>
II.5.3- Corrosion caverneuse.....	<u>26</u>
II.5.4- Corrosion intergranulaire.....	<u>27</u>
II.5.5- Corrosion sélective.....	<u>28</u>
II.5.6- Corrosion érosion.....	<u>29</u>
II.5.7- Corrosion sous contrainte.....	<u>29</u>
II.5.8- Corrosion par piqures.....	<u>30</u>
II.5.9- Biocorrosion.....	<u>31</u>
II.6- Influence de divers milieux.....	<u>32</u>
II.7- Lutte contre la corrosion.....	<u>33</u>
II.7.1- Protection cathodique.....	<u>33</u>
II.7.2- Protection anodique.....	<u>34</u>
II.7.2- Inhibition.....	<u>34</u>

CHAPITRE III

Matériaux et procédures expérimentales

III.1- Matériau utilisé.....	<u>36</u>
III.2- Procédures expérimentales.....	<u>36</u>
III.2.1- Préparation des échantillons.....	<u>36</u>
III.2.2- Préparation des solutions d'essai.....	<u>38</u>
III.3- Essai électrochimiques.....	<u>39</u>
III.3.1 Principe.....	<u>39</u>
III.4 Caractérisation métallographique.....	<u>41</u>
III.2.3- Microscopie optique.....	<u>41</u>
III.4.2- Microscopie électronique à balayage.....	<u>41</u>
III.5- Caractérisation mécanique.....	<u>42</u>
III.5.1- Microdureté.....	<u>42</u>

CHAPITRE IV

Résultats et discussion

IV.1- Caractérisation métallographique.....	<u>43</u>
IV.1.1- Microstructure.....	<u>43</u>
IV.1.2- Microscopie électronique à balayage.....	<u>44</u>

IV.1.3- Microdureté.....	<u>44</u>
IV.1.2- Résultats électrochimiques.....	<u>45</u>
IV.2.1-.Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée de 3 % de NaCl aux différents pH.....	<u>45</u>
IV.2.2- Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau traitée de 3 % de NaCl aux différents pH.....	<u>56</u>
Conclusion.....	<u>65</u>
Références Bibliographiques.....	<u>66</u>

INTRODUCTION

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

La résistance supérieure à la corrosion de l'acier inoxydable est due à la présence d'une couche passive d'oxyde formée naturellement sur la surface de l'acier, compacte et plus ou moins parfaite. Ce film passif est riche en chrome. Ces films passifs, cependant, sont souvent susceptibles de dégradation localisée sur le site du défaut dans des milieux en présence d'ions chlorure agressifs, provoquant des piqûres de corrosion qui détériorent la structure. Ces ions chlorures accélèrent la dissolution active de l'alliage, retardent l'établissement de la passivité et surtout provoquent une destruction locale de la couche de passivité. [11]

L'agressivité des ions chlorures est due à leur petite taille, la diffusivité élevée et à leur forte nature anionique et à la très grande solubilité du sel de chlorure. Ainsi, l'étude de la corrosion localisée des aciers inoxydables dans les milieux de chlorure est d'une grande importance pratique. La rupture du film passif par les chlorures avec l'amorçage de piqûres se produit à un potentiel critique appelé potentiel de piqûre, E_p . C'est l'une des caractéristiques les plus importantes qui caractérisent la sensibilité des métaux et alliages à la corrosion par piqûres. Nombreux tentatives ont été faites pour explorer des piqûres de l'acier. La plupart des théories estiment que Cl^- pénètre et migre à travers les films passifs. Une relation linéaire entre les piqûres potentielle et la concentration en Cl^- a été rapporté ailleurs. Certains chercheurs ont attribué à l'influence de l'inclusion comme l'azote et le soufre et de leur interaction avec les chlorures au cours des piqûres. D'autres ont étudiés l'effet du pH sur la corrosion des aciers inoxydables [19].

L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence du pH sur le comportement électrochimique de l'acier inoxydable 304L dans une solution de 30 g/l de NaCl simulée à l'eau de mer en utilisant la méthode potentiodynamique et la microscopie optique et électronique. Les valeurs de pH prises dans notre étude varient entre 4 et 8,5.

Ce mémoire est composé de deux parties :

Une partie théorique qui débute par un premier chapitre qui représente les caractéristiques des aciers inoxydables.

Le phénomène de la corrosion et ses différentes formes sont représentés dans le deuxième chapitre.

Une partie expérimentale qui est constitué de deux chapitres, le premier concerne la procédure expérimentale qui sera consacré à la description de la méthode électrochimique et des outils expérimentaux de caractérisations utilisés au cours de ce travail et le deuxième représente les résultats obtenus avec une discussion.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion.

CHAPITRE I

I- Généralités sur les aciers inoxydables

I.1- Introduction :

Dans les années 1890, l'Allemand Hans Goldschmidt développa et breveta un procédé appelé la thermité qui permettait d'obtenir du fer sans carbone. Entre 1904 et 1911, divers chercheurs, notamment le Français Léon Guillet, mirent aux points différents alliages que l'on pourrait aujourd'hui considérer comme inoxydables. En 1911, l'Allemand Philip Monnartz mettait en évidence l'influence du taux en chrome des alliages et leur résistance à la corrosion.

Enfin, en 1913, l'Anglais Harry Brearley des laboratoires Brown-Firth, en travaillant sur l'érosion dans les canons d'armes à feu, développa, dans la ville de Sheffield en Angleterre, un acier appelé rustless (« sans rouille ») et qui sera ensuite renommé stainless (« sans tache », ou « pur ») qui sera officiellement le premier acier à porter le nom d'« inoxydable » ; Brearley entra dans l'histoire comme leur inventeur. Il s'agissait alors d'un acier inoxydable martensitique (0,24 % en carbone et 12,8 % en chrome). [10]

I.2- Généralités

Les aciers inoxydables, couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans d'innombrables domaines : vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 12 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité.

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

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 :

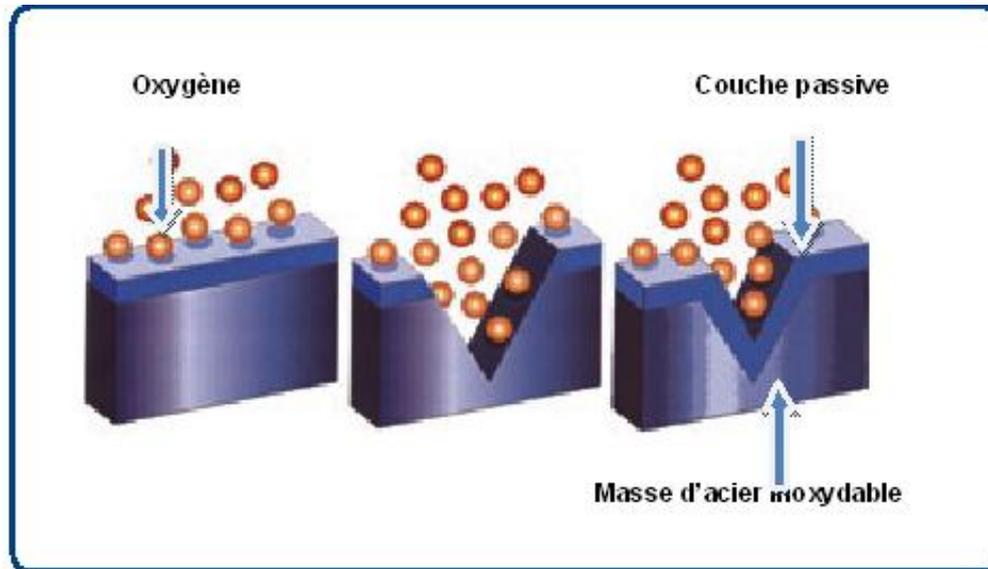
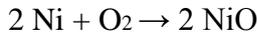
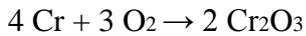


Figure I.1- Schéma représentatif d'un acier inoxydable.

I.3- Naissance des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont nés au début du 20^e siècle. Leur résistance à la corrosion est due à une teneur en chrome d'au moins 12%. Ces aciers permettent de répondre aux problèmes de corrosion sévère (industrie chimique, eau de mer...) ainsi qu'à la corrosion douce lorsque toute contamination est interdite (industrie agroalimentaire, pharmacie, industrie nucléaire...). Ils permettent aussi de résoudre les problèmes d'aspect de surface en milieu atmosphérique (bâtiment, mobilier...).

A la fin du 19^e siècle Brustlein et Boussingault ont, chacun de leur côté, mis en évidence le rôle du chrome sur la résistance à l'oxydation des alliages ferreux [Colombié, 1991]. Au tout début du 20^e siècle, Goldschmidt développe les premières nuances d'aciers inoxydables à bas carbone [Castro 1990]. Les grandes familles d'aciers inoxydables se développent progressivement.

Dès 1909, les principales nuances de base d'aciers martensitiques, ferritiques et austénitiques connues actuellement sont élaborées. Il faudra attendre 1931 pour voir apparaître les premières nuances d'aciers austéno-ferritiques. [10]

Au contraire des aciers martensitiques qui sont formés par trempe de la phase austénitique, pour les nuances ferritiques, austénitiques et austéno-ferritiques, les transformations de phase ne touchent qu'une partie mineure du matériau. La phase principale reste principale. Leurs propriétés ne peuvent être améliorées par une trempe.

I.4- Nuances d'acier inoxydable

Il existe de nombreux types différents d'aciers inoxydables. Tous ne conviennent pas aux applications de construction, en particulier lorsqu'on envisage le soudage.

On compte cinq groupes fondamentaux d'aciers inoxydables, classés selon leur structure métallurgique : ce sont les groupes austénitique, ferritique, martensitique, duplex et durcis par précipitation.

I.4.1- Aciers martensitiques

Ils sont utilisés lorsque les caractéristiques de résistance mécanique sont importantes. Les plus courants titrent 13 % de chrome avec au moins 0,08 % de carbone. D'autres nuances sont plus chargées en additions, avec éventuellement un faible pourcentage de nickel. Exemples : X20Cr13, X46Cr13, X29CrS13.

I.4.2-Aciers ferritiques

Ils ne prennent pas la trempe. On trouve dans cette catégorie des aciers réfractaires à haute teneur en chrome (jusqu'à 27 %), particulièrement intéressants en présence de soufre. Les aciers ferritiques sont parfois utilisés comme barrière de résistance à la corrosion (tôles plaquées, tôle revêtues, protégées (dites « claddées ») des parois d'équipements sous pression en acier utilisés dans les industries pétrochimique et chimique. Exemples : X6Cr17, X6CrMo17-1, X3CrTi17.

I.3.3- Aciers austénitiques

L'inoxidabilité de certains aciers est due à la formation d'une couche d'oxyde de chrome protectrice à la surface de l'alliage métallique, appelée couche de passivation. La formation de cette couche de passivation nécessite une teneur en chrome de l'alliage au moins égale à 12%.

Les aciers inoxydables austénitiques sont des alliages de fer et de carbone qui contiennent, en général, de 0,02% à 0,1% de carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel, 2 à 5% de molybdène et d'autres éléments d'addition comme le cuivre, le silicium, le titane, le niobium ... (Cunat, 2000). Les éléments d'addition permettent d'améliorer la tenue à la corrosion ou les propriétés mécaniques du matériau. Depuis quelques décennies, le nickel

coûteux, est progressivement remplacé par l'azote grâce à des procédés d'élaboration qui améliore sa solubilité dans l'acier liquide (Lacombe, Baroux, & Béranger, 1990).

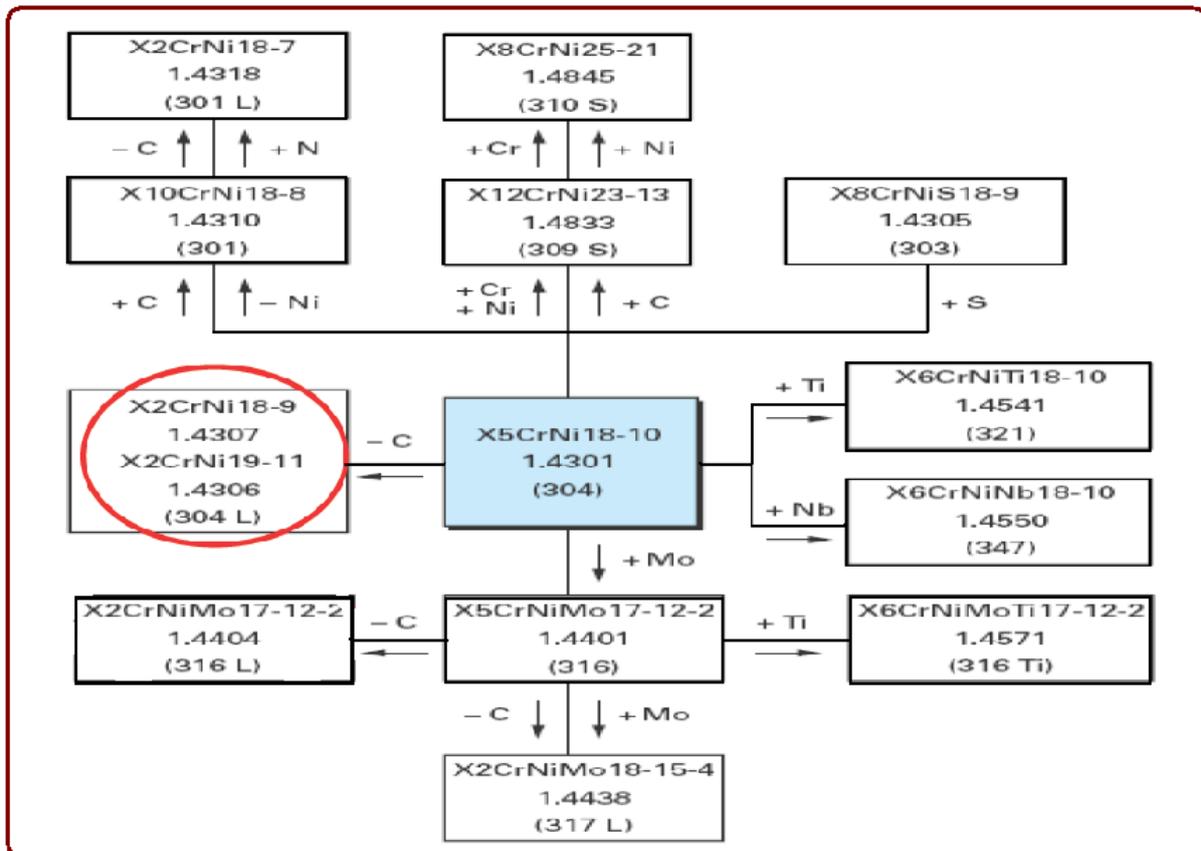


Figure II. 2– Aciers inoxydables austénitiques dérivés de la nuance de base 304 (Cunat 2000)

Les nuances les plus couramment utilisées, souvent appelées nuances austénitiques standards, sont les nuances 1.4301 (connue sous l'appellation américaine 304) et 1.4401 (connue sous l'appellation américaine 316). Elles contiennent 17 à 18 % de chrome et 8 à 11 % de nickel. La nuance 1.4301 convient pour des sites ruraux, urbains et légèrement industriels alors que la nuance 1.4401, qui est plus fortement alliée, est bien adaptée à des sites industriels ou en atmosphère marine.

I.4.4- Aciers dits duplex

Les propriétés des aciers duplex sont dues, pour la plupart, à la structure biphasée de l'alliage. Ils combinent favorablement les propriétés mécaniques et de corrosion des aciers austénitiques et ferritiques. Ceci se traduit par une limite d'élasticité élevée (entre 200 et 600 MPa) alliée à une ductilité satisfaisante (25 à 45%). La résistance à la rupture peut atteindre 850 MPa, pour des aciers duplex contenant 80% de ferrite [Desestret 1990].

Contrairement aux aciers ferritiques, ils n'ont pas de transition brutale ductile-fragile, ils peuvent donc être utilisés sans précautions particulières jusqu'à -50°C [Bavay 1990]. Les

aciers duplex ont une grande résistance à la corrosion, en particulier en milieu agressif (acide, chloré ou marin). Ils possèdent, de plus, une excellente coulabilité, c'est pourquoi ils constituent la majorité de la production de pièces moulées en acier inoxydable. La production de tôles fortes ou minces, de produits longs ou de tubes est moins développée en raison des précautions particulières à mettre en œuvre, car la teneur en ferrite et la taille de grains visés dépendent étroitement des conditions de refroidissement.

I.4.4 .1- Aciers austéno-ferritiques

Ils ont des propriétés de résistance à la corrosion intergranulaire ainsi qu'à la corrosion en eau de mer remarquables et présentent, pendant l'essai de traction, un palier élasto-plastique. Ils ont un comportement mécanique semblable aux aciers de construction. La transformation liquide / solide se traduit par une solidification en phase ferritique (ferrite delta) puis d'une seconde transformation, à l'état solide, en austénite. Ils devraient donc, en conséquence, être dénommés aciers ferrito-austénitiques. Le simple fait de désigner correctement ces aciers permet de tout de suite comprendre qu'un refroidissement lent, pendant le soudage, permettra à un maximum de phase ferritique de se transformer en phase austénitique et réciproquement, un refroidissement rapide aboutira à un gel de la ferrite laissant peu de possibilités à la transformation austénitique. Exemple : X2CrNiN23-4.

I.4.5- Aciers inoxydables à durcissement par précipitation

Il s'agit d'une famille d'aciers inoxydables dont les caractéristiques mécaniques sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire suivant un traitement thermique de trempe ou d'hypertrempe.

Il existe trois groupes d'aciers inoxydables à durcissement par précipitation.

- a) Aciers martensitiques à transformation directe.
- b) Aciers semi-austénitiques ou à transformation martensitique Indirecte.
- c) Aciers austénitiques à durcissement par durcissement secondaire.

I.5 - Composition des aciers inoxydables : [4]

Pour être classé dans la catégorie inoxydable, un acier doit contenir au moins 10,5 % de chrome et moins de 1,2% de carbone (Norme EN 10020).

Les aciers inoxydables les plus courants :

X2CrNi18-10 (AISI 304L) : C : 0,02 %, Cr : 17 à 19 %, Ni : 9 à 11 %, utilisés pour la réalisation d'ouvrages toutes qualités ;

X2CrNiMo17-12 (AISI 316L) : C : 0,02 %, Cr : 16-18 %, Ni : 11-13 %, Mo (molybdène) : 2 %, utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutique, pétrolières, agro-alimentaires et aussi intensément en milieu nautique ;

X8Cr17 (AISI 430) : C : 0,08 %, Cr : 16-18 %, utilisés pour les articles de ménage, l'électroménager, les éviers ;

X6CrTi12 (AISI 409) : C : 0,06 %, Cr : 11-13 %, Ti (titane), utilisé dans les échappements automobiles, fourneaux etc.

(Analyse chimique en % pondéral) La plupart des aciers inoxydables utilisés sont conformes à des normes :

Européennes (norme EN 10088) ;

Américaines (normes de l'ASTM) ; L signifie low carbon (bas carbone), H signifie High carbon (haut carbone).

Les normes d'autres pays existent également mais sont peu connues internationalement.

Concernant le tableau d'équivalence ci-dessous il faut remarquer que la nuance américaine de type 316 autorise une teneur en molybdène de 3% maximum ce qui peut poser un problème de conformité lorsque la spécification préconise une norme européenne qui limite la teneur en molybdène à 2,5 %.

I.5.1- Équivalences des désignations :

Tableau (I.1): Équivalences des désignations [4]

Afnor NF A 35573 (France)	EN 10027 (européenne)	AISI (États -Unis)	Composition								
			% C	% Cr	% Ni	% Mo	% Si	% Mn	% P	% S	Autres
X12CrNi18-09	Z10CN18-09	302	0,12	16 à 18	6 à 8	—	1	2	0,04	0,03	—
X12CrNi18-08	Z10CNF18-09	303	≤ 0,12	17 à 19	8 à 10	0,6	1	2	0,06	≥ 0,15	—
X5CrNi18-09 1.4301	Z6CN18-09	304	0,07	17 à 19	8 à 10	—	1	2	0,04	0,03	—
X2CrNi18-09 1.4307	Z2CN18-10	304 L	0,03	17 à 19	9 à 11	—	1	2	0,04	0,03	—
X5CrNi19-11 1.4303	Z8CN18-12	305	0,1	17 à 19	11 à 13	—	1	2	0,04	0,03	—
X7CrNi23-14	Z12CNS25-13	309	0,2	22 à 25	11 à 14	—	1	2	0,04	0,03	—

X12CrNiSi25-20	Z12CNS25-20	310	0,15	23 à 26	18 à 21	—	1	2	0,04	0,03	—
X5CrNiMo18-10 1.4401	Z6CND17-11	316	0,07	16 à 18	10 à 12,5	2 à 2,5	1	2	0,04	0,03	—
X2CrNiMo18-10 1.4404	Z2CND17-12	316 L	0,03	16 à 18	10,5 à 13	2 à 2,5	1	2	0,04	0,03	—
X10CrNiMoTi18-10 1.4571	Z6CNDT17-12	316 Ti	0,1	16 à 18	10,5 à 13	2 à 2,5	1	2	0,04	0,03	—
X10CrNiTi18-09 1.4541	Z6CNT18-10	321	0,12	17 à 19	10 à 12	—	1	2	0,04	0,03	—
X7Cr13 1.4003	Z6C13	403	0,08	11,5/13,5	—	—	1	1	0,04	0,03	—
X10Cr13 1.4006	Z12C13	410	0,08/ 0,15	11,5/13,5	—	—	1	1	0,04	0,03	—
X12CrS13	Z12CF13	416	0,08/ 0,15	12 à 14	0,5	0,15/ 0,6	1	1,5	0,06	≥ 0,15	—
X20Cr13 1.4021	Z20C13	420	0,16 /0,25	12	—	—	≤ 1	≤ 1,5	≤ 0,04	≤ 0,01 5	—
X30Cr13	Z30C13	420 B	0,3	12 à 14	—	—	1	1	0,04	0,03	—
X6Cr17 1.4016	Z8C17	430	0,08	16/18	0,5	—	1	1	0,04	0,03	—
X12CrMoS17	Z10CF17	430 F	0,12	16/18	0,5	0,2/ 0,6	1	1,5	0,06	≥ 0,15	—
X22CrNi17 1.4057	Z15CN16-02	431	0,1/ 0,2	15/17	1,5/3	—	1	1	0,04	0,03	—
X105CrMo17	Z100CD17	440 C	1	17	—	—	—	1	—	—	—

I.6- Structure métallurgique et rôle des éléments d'addition :

I.6.1- Les éléments d'addition :

a- Le chrome :

Les aciers inoxydables sont des alliages fer-chrome ou plus exactement acier-chrome c'est-à-dire fer-carbone-chrome. Conformément à la norme européenne EN 10088-12, un acier

est classé acier inoxydable s'il contient au minimum 12 % en masse de chrome et moins de 2 % de carbone.

C'est le chrome qui donne aux aciers inoxydables leur résistance à la corrosion.

b- Le carbone :

La teneur en carbone est limitée à un maximum de 1,2 % en masse afin d'éviter la formation de carbures (notamment les carbures de chrome, qui sont des composés très stable mais qui n'empêche pas l'oxydation du fer) qui sont préjudiciables au matériau. Par exemple, le carbure $M_{23}C_6$ qui peut apparaître dans l'austénite 18-9 a un effet négatif vis-à-vis de la corrosion intergranulaire.

c- Autres éléments :

Le **nickel** favorise la formation de structures homogènes de type austénitique, intéressantes pour éviter la corrosion mais à éviter soigneusement dans le domaine du frottement.

Le **manganèse** est un substitut du nickel. Certaines séries d'alliages austénitiques ont été développées permettant de faire face aux incertitudes d'approvisionnement du nickel.

Le **molybdène** et le **cuivre** améliorent la tenue dans la plupart des milieux corrosifs, en particulier ceux qui sont acides, mais aussi dans les solutions phosphoriques, soufrées, etc. Le molybdène accroît la stabilité des films de passivation.

Le **tungstène** améliore la tenue aux températures élevées des aciers inoxydables austénitiques.

Le **titane** doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure où il prend la place du chrome pour former un carbure de titane évitant de ce fait la perte du caractère d'inoxidabilité dans les zones affectées par la chaleur du fait de la captation du chrome, conséquence directe de la formation de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$.

Le **niobium** a un point de fusion beaucoup plus élevé que le titane et présente des propriétés semblables. Il est utilisé dans les métaux d'apport pour soudage à l'arc électrique en lieu et place du titane qui serait volatilisé pendant le transfert dans l'arc électrique.

Le **silicium** joue également un rôle dans la résistance à l'oxydation, notamment vis-à-vis des acides fortement oxydants (acide nitrique concentré ou acide sulfurique concentré chaud).

d- Système fer-chrome.

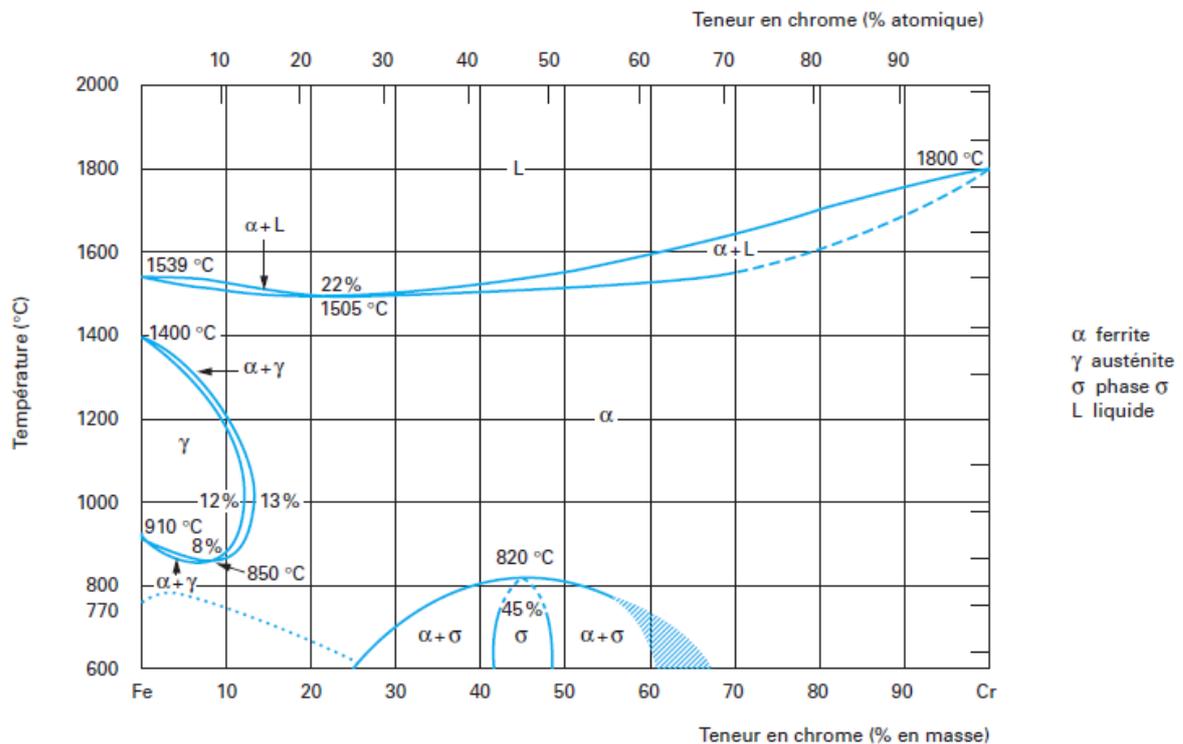


Figure II.3- Diagramme de phase fer-chrome.[10]

Le fer pur possède trois formes allotropiques en fonction de la température :

jusqu'à 910 °C (point A3) : forme alpha (α), ferrite (cubique centré) ;

de 910 à 1 400 °C (point A4) : forme gamma (γ), austénite (cubique à faces centrées) ;

de 1 400 à 1 538 °C (température de fusion) : forme delta (δ), ferrite (cubique centré).

Le chrome est un élément dit alphagène. Il favorise fortement la forme ferritique. Sur le diagramme de phase Fe-Cr, le domaine austénitique est assez réduit et est représenté par un domaine limité appelé boucle gamma.

Pour des teneurs supérieures à 11,5 % de chrome, l'alliage reste ferritique dans toute la plage de température. Il y a disparition de la transformation allotropique α - γ . Entre 10,5 et 11,5 % de chrome, l'alliage est biphasé ferrite + austénite dans certaines plages de température. Il subit une transformation ferrite/austénite pour des teneurs inférieures à 10,5 %.

On notera que le chrome jusqu'à 8 % abaisse la température A3 et se comporte comme un élément gammagène. Ce comportement s'inverse pour des teneurs supérieures à 8 %, point à partir duquel cette température augmente.

Pour certaines teneurs de chrome, dans le cadre d'un refroidissement lent, il peut y avoir formation de phase intermétallique sigma (σ) à des températures inférieures à 820 °C. Elle précipite au joint de grain ou dans la matrice ferritique entraînant une fragilité.

e- Système fer-chrome-nickel :

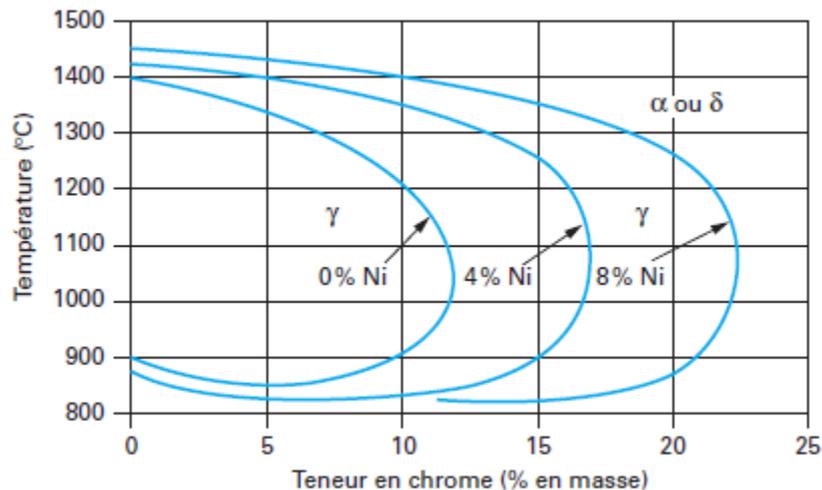


Figure II.4- diagramme de Phase fer-chrome- nickel [10]

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La figure II.4 qui est une coupe du diagramme de phase ternaire Fe-Cr-Ni montrant l'évolution du domaine austénitique γ en fonction de la teneur en nickel.

Le nickel est à l'opposé du chrome un élément dit gammagène. Il ouvre le domaine austénitique.

Concrètement, l'addition de nickel augmente la taille de la boucle gamma.

Éléments α -gènes γ -gènes.

D'autres éléments ont un rôle alphasgène ou gammagène. Un rôle particulier est tenu par le carbone et l'azote.

Le carbone à un rôle gammagène et rentre donc en « compétition » avec le chrome⁴. En fait plus que le carbone seul, c'est le couple carbone-azote dont il faut tenir compte. Ces deux éléments étant des éléments d'alliage d'insertion contrairement aux autres éléments qui sont des éléments de substitution.

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

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

1.7- Conditions à réunir pour favoriser la résistance à la corrosion :

Les facteurs favorables à la lutte contre la corrosion sont également applicables aux aciers inoxydables :

les surfaces doivent être décapées pour éliminer tous les oxydes résultant du travail à chaud : laminage, forgeage, traitements thermiques, assemblages par soudure, etc. ;

ne traiter thermiquement que des pièces propres et sèches, sans traces de graisses, de résidus de produits dégraissants, et surtout sans particules ferreuses. Le nettoyage à l'acide nitrique avant traitement est généralement une excellente solution, supprimer les tensions résiduelles résultant d'un écrouissage à froid, en particulier celles qui résultent de l'emboutissage ; éviter, lors de la conception des pièces, de créer des zones difficiles à nettoyer ; éviter tous les contacts non indispensables entre les pièces d'acier inoxydable et les autres matériaux, métalliques ou non ; utiliser des outils (brosse, piquettes, marteaux, disques de meule, etc.) n'ayant servi que sur ce type d'acier ; protéger des projections et des poussières métalliques provenant de la mise en œuvre, à proximité, d'aciers non inoxydables. Favoriser le travail en atelier blanc ; Plus encore pour les aciers inoxydables que pour les autres métaux, l'état de surface doit être particulièrement soigné car il conditionne l'établissement d'un film passivant.

1.8- Mise en œuvre des aciers inoxydables :

1.8.1- Problèmes particuliers du travail à chaud :

Par rapport à d'autres matériaux métalliques, les aciers inoxydables possèdent certaines propriétés particulières dont il faut tenir compte lors de la mise en forme :

- ils réagissent énormément aux températures assez hautes ;
- ils sont très mauvais conducteurs de la chaleur ;
- leur résistance mécanique est élevée, surtout dans le cas des austénitiques (à froid ce sont au contraire les martensitiques les plus résistants) ;
- le grain tend à grossir à chaud et ne peut être régénéré que par corroyage ;
- le travail doit être suivi d'un recuit et d'un décapage permettant de profiter de la résistance à la corrosion.

Les pièces massives doivent donc être chauffées lentement jusqu'à environ 800 °C avant d'être portées plus rapidement à la température de travail, qui se situe aux alentours de 1 000 °C. Il faut éviter avant tout la décarburation des aciers martensitiques, le maintien prolongé à haute température des aciers ferritiques et des aciers austénitiques, dont le grain grossit facilement et se révèle difficile ou parfois même impossible à régénérer. Le refroidissement rapide à l'eau, après travail, est souvent préconisé.

1.8.2- Traitements thermiques

C'est le plus souvent sous forme de tôles ou de tubes que l'on utilise les aciers inoxydables, et dans ce cas on est souvent obligé de pratiquer un recuit d'adoucissement après des opérations telles que l'emboutissage, pour éviter le maintien de contraintes résiduelles trop élevées.

Le dégraissage avant traitement doit être particulièrement soigné, les atmosphères oxydantes sont les plus indiquées et les atmosphères carburantes doivent être proscrites.

Les aciers martensitiques trouvent leur principale utilisation en construction mécanique, sous forme de pièces massives. Pour obtenir la résistance voulue, ils sont généralement trempés puis revenus. L'adoucissement s'impose généralement après l'écrouissage résultant du travail à froid. Le revenu abaissant la résistance à la corrosion, il vaut mieux utiliser une nuance moins riche en carbone qui diminue l'intensité de la trempe et permet d'éviter un revenu à trop haute température.

Les aciers ferritiques ne prennent pas la trempe mais il faut souvent les recuire, par exemple entre deux passes d'emboutissage et, dans des cas bien particuliers et après avis du producteur de l'acier, après soudure. Un trop long maintien à température élevée engendre une certaine fragilité par suite du grossissement du grain.

Les aciers austénitiques et austéno-ferritiques sont adoucis par un traitement à haute température, de 900 °C jusqu'à 1 150 °C, suivi d'un refroidissement aussi rapide que possible. La résistance à la corrosion, particulièrement à sa forme intergranulaire, nécessite de pratiquer autant que possible un traitement d'hypertrempe.

La détente des tensions internes peut se faire à température relativement basse, environ 400 °C ou 450 °C.

Les aciers inoxydables à durcissement structural nécessitent des traitements particuliers selon les nuances.

Tableau (I.2): Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [16].

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

1.8.3- Usinage

L'usinabilité peut être définie comme l'aptitude d'un matériau à subir une mise en forme par enlèvement de matière. Les techniques d'usinage sont nombreuses, la plupart pouvant être appliquées aux aciers inoxydables.

Nous limiterons aux méthodes d'usinage, qui resteront pour longtemps encore le moyen privilégié d'usinage des aciers inoxydables.

L'enlèvement de matière par un outil coupant peut être obtenu par diverses méthodes, principalement fonction des caractéristiques géométriques de la pièce à réaliser : tournage, fraisage, filetage, perçage, alésage, taraudage, opérations de décolletage (chariotage, fonçage, tronçonnage, perçage...

1.8.4 - Formage à froid

Toutes les techniques habituelles du travail à froid sont applicables aux aciers inoxydables et donc aux pièces obtenues à partir de tôles ou de fils que l'on peut trouver dans d'innombrables objets d'usage courant.

Les aciers inoxydables sont relativement durs et cette dureté s'élève par écrouissage, au fur et à mesure qu'on les déforme. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les aciers austénitiques. Les aciers ferritiques s'écrouissent moins et l'allongement qu'on peut leur imposer est plus faible.

Le « retour élastique » après formage est beaucoup plus grand que pour les aciers doux « ordinaires ».

La lubrification entre les pièces en cours de formage et les outils est essentielle et ne pose pas de problèmes particuliers pour la plupart des opérations. Toutefois, pour les pièces à caractère décoratif, il faut faire attention à la formation de défauts superficiels à la suite d'un grippage intempestif.

L'écrouissage diminue la résistance à la corrosion et crée parfois un magnétisme résiduel par suite de la formation de martensite (dite « martensite d'écrouissage ») dans la famille des austénitiques. Un recuit permet de restaurer les structures.

Le pliage à la presse ou à la molette ne présente pas de difficulté particulière.

L'emboutissage nécessite des machines deux fois plus puissantes que celles qui servent pour l'acier doux. La pression exercée par les serre-flans doit être suffisante pour éviter les plissements mais pas trop pour éviter les déchirures. Les fontes alliées au nickel-chrome donnent les meilleurs outillages, les feuilles minces peuvent être conformées dans des matrices en alliage cuivre-zinc. Les congés doivent avoir un rayon ni trop petit, ni trop grand, pour éviter à la fois un écrouissage excessif et les plissements, on prend en général entre 5 et 10 fois l'épaisseur des flans. La lubrification s'effectue avec tous les lubrifiants classiques, solutions savonneuses, huiles solubles ou non. Les recuits se font de préférence en atmosphère oxydante et autant que possible aussitôt après l'emboutissage.

Le repoussage ne pose pas de problème particulier, les précautions à prendre sont les mêmes que pour l'emboutissage, les meilleurs outils sont en acier cémenté.

1.8.5- Assemblage des aciers inoxydables :

a- Soudage et brasage :

Les procédés de soudage existants restent valables dans l'ensemble ; on recherche naturellement des soudures saines, sans porosités, dotées d'une bonne résistance mécanique, mais ici il faut en outre qu'elles conservent les qualités de résistance à la corrosion qui sont celles des matériaux de base.

Le meilleur moyen pour souder les aciers inoxydables, lorsque c'est possible, est le soudage avec métal d'apport austénitique. tous les procédés traditionnels sont utilisables, soudage à l'arc à l'électrode enrobée, le soudage à l'arc submergé, les procédés sous atmosphère inerte comme le TIG et le MIG, le soudage plasma. Le flux d'argon ou d'hélium autour de l'arc électrique empêche l'oxydation du bain de fusion ainsi que pendant le transfert du métal d'apport.

b- Rivetage et boulonnage :

Les rivets donnent des joints bien serrés en raison de leur coefficient de dilatation élevé. Au-dessous de 5 mm on peut riveter à froid. L'étanchéité est généralement moins bonne que pour les aciers ordinaires, en raison de l'absence de rouille.

Il est bien entendu conseillé de ne pas « marier » les métaux de façon disparate, afin d'éviter la corrosion électrochimique. La visserie et la boulonnerie en acier inoxydable s'imposent donc tout naturellement.

c- Découpage :

Les aciers ferritiques et martensitiques se travaillent comme les aciers courants, mais pas les austénitiques. Ceux-ci ont une forte propension au grippage et il faut veiller à la bonne dépouille latérale des scies et des poinçons ; la puissance des machines doit être nettement plus élevée. Dans tous les cas on veillera à bien éliminer les parties endommagées, particulièrement dans le cas de découpage au chalumeau.

d- Traitements de surface :

Le caractère d'inoxidabilité primaire de l'acier dit inoxydable étant essentiellement dû à la protection offerte par la couche d'oxyde de chrome, il est parfois indispensable de la reconstituer au moyen d'un traitement de surface approprié.

e- Décapage et passivation :

Il faut avant tout éliminer toute la calamine, les particules ferreuses plus ou moins adhérentes à la suite du passage dans les outillages de fabrication ou du brossage à la brosse métallique, les résidus d'outillages abrasifs (surtout s'ils ont auparavant servi à travailler des aciers ordinaires). Le décapage chimique et le sablage sont vivement conseillés.

Il faut toujours veiller à ce que les pièces que l'on met en service soient convenablement passivées, ce qui peut se faire si on les abandonne suffisamment longtemps à l'air ou si on les oxyde chimiquement pour gagner du temps.

f- Meulage et polissage :

Pour éviter la contamination des surfaces, les outils de meulage et de polissage doivent autant que possible être réservés au travail des aciers inoxydables. Les pellicules graisseuses qui se forment souvent au cours de ces opérations doivent être soigneusement éliminées car elles isolent le métal et empêchent sa passivation.

CHAPITRE II

II- La corrosion des aciers inoxydables :

II.1- Définition

Un métal conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés.

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique exercée sur le métal par son milieu environnant, entraînant des modifications de ses propriétés et très souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même causant des pertes. Peu de matériaux se trouvent à l'état natif dans la nature, ils offrent une grande résistance plus au moins grande à l'altération par l'air atmosphérique, quelques-uns se trouvent sous forme métallique comme l'or ou le platine.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau où réduit ses propriétés. Parfois la corrosion est un phénomène bénéfique et souhaitée, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature comme ceux des matériaux biodégradables qui sont utilisés dans la fabrication d'emballage laissés par insouciance. [11]

La corrosion est un véritable fléau industriel, on estime en effet que 20 % de la production mondiale d'acier est perdue sous forme de rouille chaque année.

II.2- Origines des différents types de corrosion

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes:

1er Groupe : composition chimique de l'environnement

- Teneur en O₂.
- PH.
- température.
- Pression.
- Addition d'inhibiteurs.
- Concentration des réactifs.

2e Groupe : composition chimique et microstructure du matériau

- Composition de l'alliage.
- Procédé d'élaboration.
- Impuretés et inclusions.
- Traitements thermiques.
- Traitements mécaniques.

3e Groupe : facteurs dépendent des modes d'emploi

- Etat de surfaces.
- Formes des pièces.
- Sollicitations mécaniques.
- Procédés d'assemblage.

4e Groupe : facteurs dépendent du temps

- Vieillessement.
- Tensions mécaniques (contraintes, etc.).
- Température.
- Modification des revêtements protecteurs.

II.3. Résistance à la corrosion :

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu. D'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus (Dieter L, 1997).

II.3.1 Passivité :

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 11 %. Autrement dit, il existe un effet de seuil au-delà duquel le phénomène de passivité peut exister et au-dessous duquel il est impossible. De plus, si la

couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'auto passivation de l'alliage métallique dans ce milieu.

Plusieurs travaux ont été réalisés sur la nature du film passif formé sur l'acier inox (Surtout de types 304 et 316L), dans des milieux neutres ou légèrement alcalins. Ces études montrent que le film passif est généralement formé par :

- Une couche interne d'oxyde de chrome, Cr_2O_3

- Une couche externe d'oxyde de fer. Cette couche dépend du potentiel appliqué lors de l'étude électrochimique. Pour de faibles potentiels, l'oxyde de fer est sous forme Fe_3O_4 ($FeO \cdot Fe_2O_3$). A des potentiels élevés, l'oxyde de fer est sous forme Fe_2O_3 et $FeOOH$.

- Une couche d'oxyde du nickel (NiO) en quantité moins élevée que celle trouvée dans du nickel massif contribue également à la formation du film passif.

Milosev et Strehblow ont également montré qu'une couche mince de Cr_2O_3 est immédiatement formée, à la surface de l'acier inox, par contact avec l'air. C'est cette couche qui majoritairement protège l'acier du milieu environnant.[11,19]

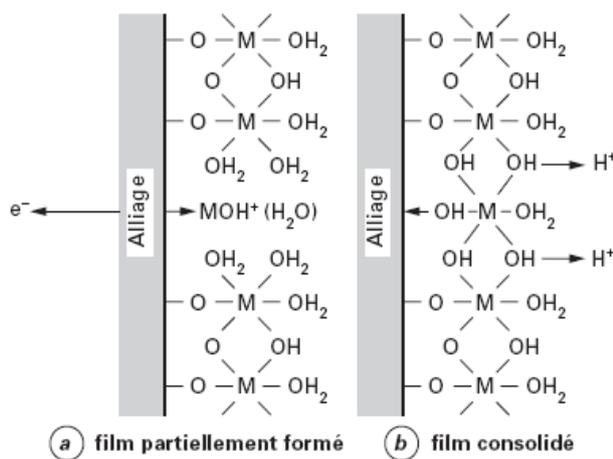


Figure II.1 – Représentation schématique du film passif [11]

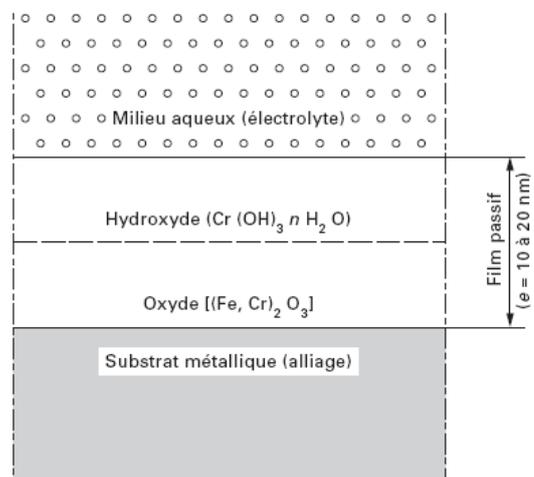


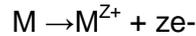
Figure II.2 – Modèle bicouche du film passif des aciers Inoxydables, selon Okamoto et Shibata.[11]

II.4 Interprétation électrochimique

En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution.

La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées :

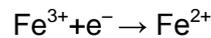
- la réaction anodique d'oxydation qui correspond à la dissolution du métal dans la solution (électrolyte) avec libération d'électrons :



- la réaction cathodique de réduction d'un oxydant dissous dans la solution s'écrit de manière générale :



Dans le cas du fer, il s'agit de la réduction de l'ion métallique Fe^{3+} en un ion métallique Fe^{2+} de valence inférieure :



La corrosion d'un métal tel que le fer nécessite la présence d'un oxydant dans la solution car la réaction de réduction utilise les électrons produits lors de la réaction de dissolution du métal.

Comme dans toute réaction électrochimique, les réactions anodique d'oxydation et cathodique de réduction ont un potentiel d'équilibre noté :

- EK pour la réaction cathodique ;
- EA pour la réaction anodique d'oxydation.

Le potentiel d'équilibre EK correspond au potentiel que prend un métal inattaquable dans une solution qui contient un système oxydoréduction. En l'absence de tout courant imposé, il se produit un échange entre le métal et la solution et à l'équilibre, la vitesse de réduction de l'oxydant Ox^{n+} / Red est égale à la vitesse d'oxydation au réducteur. La réaction correspondante s'écrit :

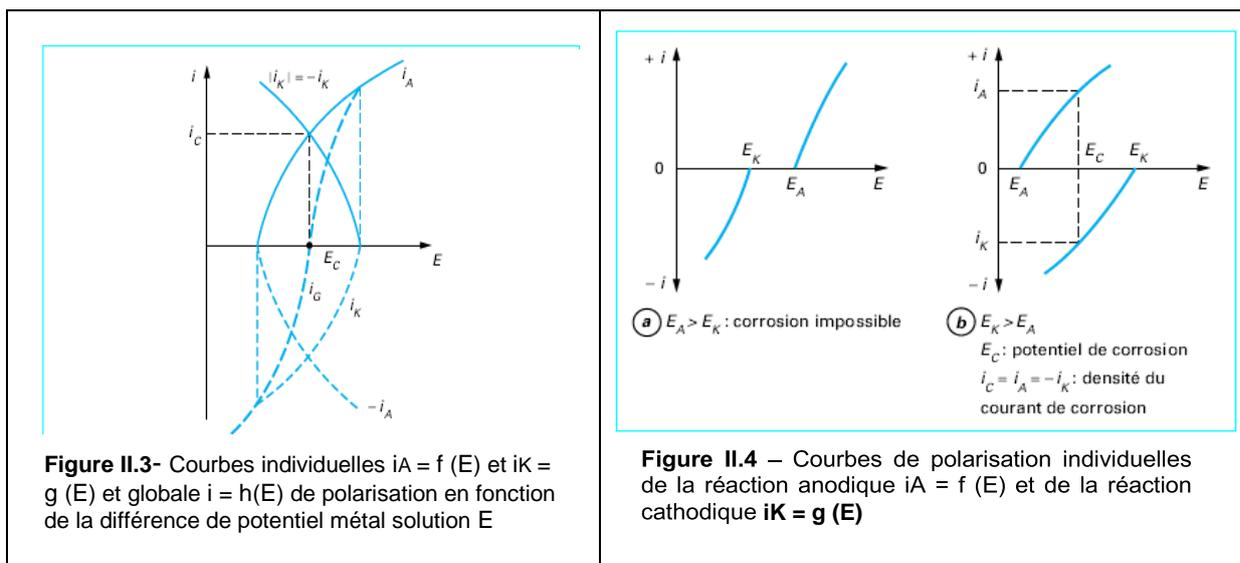


Si à l'aide d'une source extérieure, on impose un potentiel E différent du potentiel d'équilibre EK, on provoque soit une réaction anodique si E est inférieur à EK ($E < EK$), soit une réaction cathodique si E est supérieur à EK ($E > EK$). Les réactions anodique (A) et cathodique (K) se traduisent par des densités de courant électrique anodique (i_A) et cathodique (i_K) évoluant en fonction de la différence de potentiel entre le métal ou alliage et la solution aqueuse. La courbe résultante ou courbe globale $i = h(E)$, obtenue en faisant varier de manière continue le potentiel (E), est la somme algébrique des courbes individuelles de polarisation relatives à l'oxydation et à la réduction (figure 3). La valeur

absolue de la densité de courant d'échange varie avec le métal ou l'alliage, son état de surface, la concentration des espèces Oxn + et Red, et également avec la température.

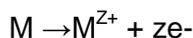
Le potentiel d'équilibre EA de la réaction de dissolution anodique représente le potentiel pris par le métal ou l'alliage par rapport à la solution. Pour qu'un métal ou alliage puisse se corroder, il faut qu'il existe dans la solution un oxydant tel que le potentiel d'équilibre EK de sa réaction cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique de dissolution, c'est-à-dire que $E_K > E_A$. Dans le cas contraire ($E_K < E_A$), un processus de corrosion ne peut s'établir (figure II.4). Le raisonnement basé sur les deux potentiels d'équilibre EA et EK reste théorique, car la complexité des alliages métalliques et des solutions ne permet pas un accès direct à ces potentiels ou aux courbes de polarisation individuelles. Par contre, la courbe globale, qui est la résultante des courbes individuelles, peut être déterminée expérimentalement (figure II.3). Le point EC pour lequel la densité de courant totale est nulle ($i_A = -i_K$) est dit potentiel de corrosion dans le milieu considéré. La densité du courant de corrosion au point EC est :

$$i_c = i_A = |i_K|$$



Lorsqu'on s'éloigne du potentiel de corrosion E_C en imposant une différence de potentiel positive $E - E_C > 0$, la réaction de dissolution ou réaction anodique d'oxydation l'emporte et la densité de courant anodique i_A augmente.

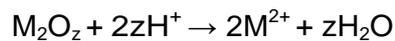
Pour certaines caractéristiques de la solution, la courbe de polarisation anodique $i = f(E)$ des alliages métalliques a la forme caractéristique de la figure 5. Elle présente un maximum pour $E = E_p$. Pour $E_{th} < E < E_p$, il y a dissolution selon la réaction :



Pour $E_p < E < E_{pp}$; (E_{pp} représentant le potentiel de passivation), on observe la réaction : $2M + zH_2O \rightarrow M_2O_z + 2zH^+ + 2ze^-$

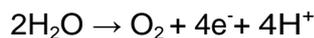
qui se produit simultanément avec la précédente. La formation de l'oxyde M_2O_z freine la dissolution du substrat métallique et on note corrélativement une diminution de la densité de courant.

Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$; (E_{tp} représentant le potentiel de transpassivation), la densité de courant reste constante, ce qui signifie que l'alliage métallique se passive spontanément dans le milieu considéré. Dans cet état stationnaire, les réactions se déroulant à l'interface substrat métallique/couche passive sont identiques aux deux précédentes et à l'interface couche passive/solution, la réaction traduisant la dissolution de la couche passive est de type :



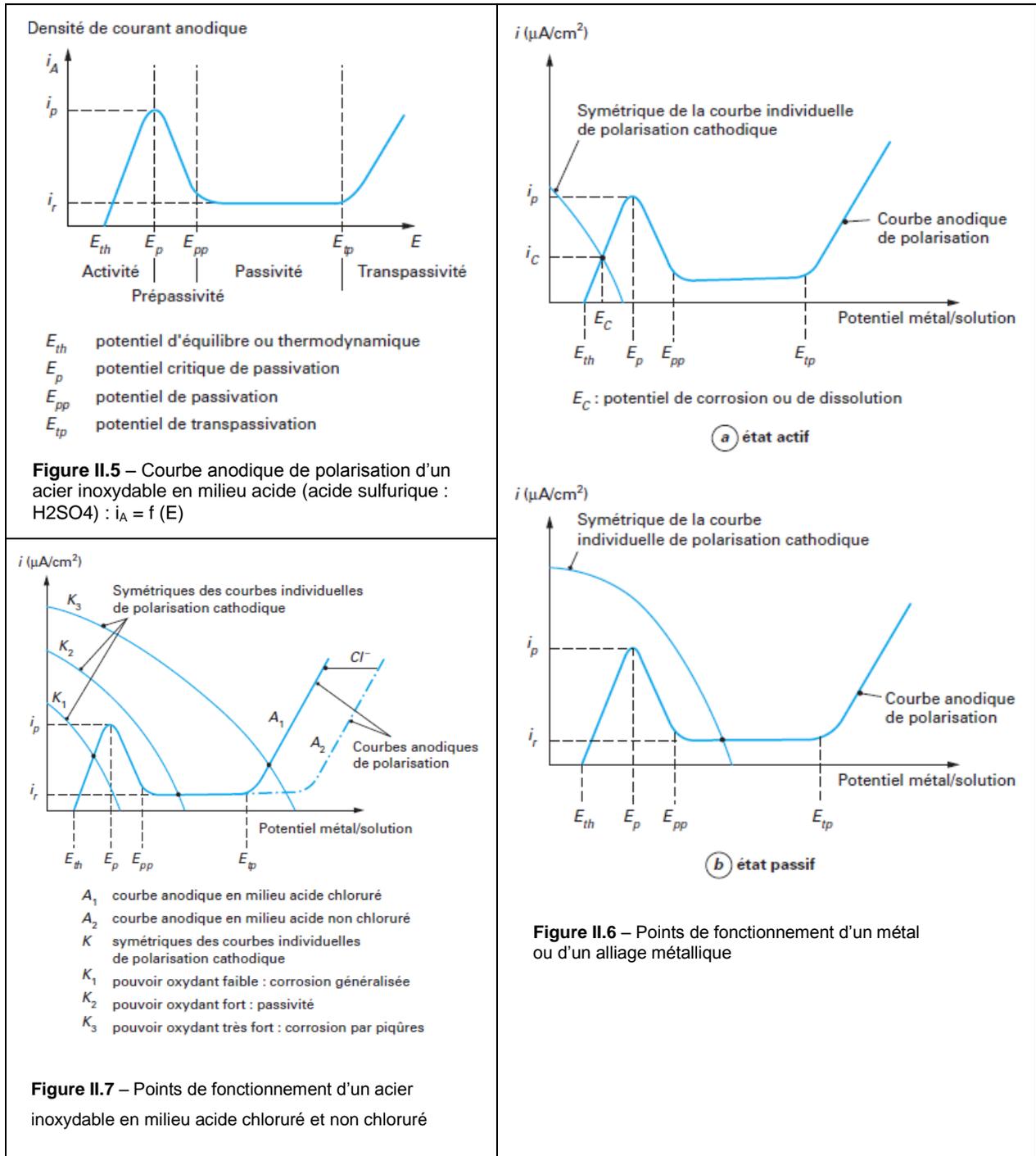
Par contre, la densité de courant résiduel i_r est très faible, voire négligeable.

Pour $E > E_{tp}$, la densité de courant augmente de nouveau (transpassivité) et il se produit une réaction (oxydation de l'eau) de type :



qui entraîne la destruction de la couche passive. Selon la position relative des courbes élémentaires de polarisation des réactions anodique et cathodique, trois cas peuvent se présenter.

- a) Le potentiel de corrosion E_c (figure II.6 a), est défini par l'intersection de la courbe anodique et de la courbe cathodique de polarisation. Si le métal est plongé dans la solution, la densité du courant de corrosion est i_c . Dans ce cas, le film passif préalablement formé va être détruit car un état passif stable ne peut être maintenu.
- b) Au potentiel critique de passivation E_p , la densité du courant cathodique est supérieure à la densité du courant critique de passivation i_p (figure II.6 b). Le métal ou l'alliage métallique se passive spontanément (auto passivation) dans le milieu considéré. On est en présence d'un état passif stable. C'est le cas des aciers inoxydables dans un grand nombre de solutions.
- c) Le pouvoir oxydant de la solution joue également un rôle important. Dans le cas d'un alliage métallique passivable, tel qu'un acier inoxydable (figure II.7), l'accroissement de la teneur en oxydant augmente d'abord la densité du courant de corrosion à l'état actif (courbe cathodique K1), puis la rend négligeable à l'état passif (courbe cathodique K2). Par contre, si la concentration de l'oxydant augmente encore (courbe cathodique K3), le point de fonctionnement se trouve dans le domaine transpassif et on observe alors une rupture localisée de la couche passive.



II.5- Différentes formes de corrosion [11,21]

On rencontre régulièrement certains types de corrosion, on peut les classer comme suit :

II.5.1- La corrosion uniforme

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée que nous examinerons dans les paragraphes suivants.

La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque l'alliage métallique est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc.



Figure II.8- La corrosion uniforme

II.5.2- La corrosion galvanique

Elle est appelée aussi corrosion bimétallique est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.



Figure II.9- La corrosion galvanique

II.5.3- La corrosion caverneuse

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



Figure II.10- La corrosion caverneuse.

II.5.4- La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui précipité lors d'un traitement thermique.



Figure II.11- La corrosion intergranulaire

a- Aciers inoxydables austénitiques

Le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire pour ces aciers est consécutif à un traitement thermique à température moyenne (600 à 700° C) pouvant être dû à une opération de soudage et qui provoque une précipitation de carbures de chrome Cr_{23}C_6 aux joints de grains. Cette précipitation entraîne dans son voisinage une diminution importante de la teneur en chrome susceptible de former un oxyde passivant. Les aciers inoxydables présentant cette caractéristique sont dits sensibilisés.

La corrosion intergranulaire qui peut en résulter se rencontrera dans les milieux où le potentiel de corrosion de l'acier se situe à une valeur pour laquelle il existe une différence marquée de comportement entre les zones déchromées et la matrice. La précipitation des carbures de chrome étant régie par la diffusion du chrome et du carbone, l'état de sensibilisation d'un acier inoxydable austénitique dépendra non seulement de la température de traitement mais aussi du temps de maintien.

b- Aciers inoxydables ferritiques

Les aciers inoxydables ferritiques peuvent également être sensibles à la corrosion intergranulaire. Toutefois, le coefficient de diffusion du carbone étant plus élevé dans la matrice ferritique que dans la matrice austénitique. En général, un court maintien à une température de 800°C suffit à réhomogénéiser la teneur en chrome de ces aciers. Dans la pratique industrielle, on utilise trois méthodes de prévention du risque de corrosion intergranulaire :

- Traitement thermique des pièces sensibilisées (par exemple les zones soudées) pour solubiliser les carbures et réhomogénéiser le chrome dans l'alliage.
- Utilisation d'aciers inoxydables à très faible teneur en carbone (moins de 0,03%) de type AISI 304 L ou 316 L (L pour Low carbon).
- Utilisation d'aciers inoxydables dits stabilisés (type AISI 316 Ti), c'est à dire contenant un élément d'addition tel que le titane ou le niobium qui, par leur grande affinité pour le carbone, préviennent la formation de carbures de chrome.

II.5.5- La corrosion sélective

La corrosion sélective est l'oxydation d'un composant de l'alliage, conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.

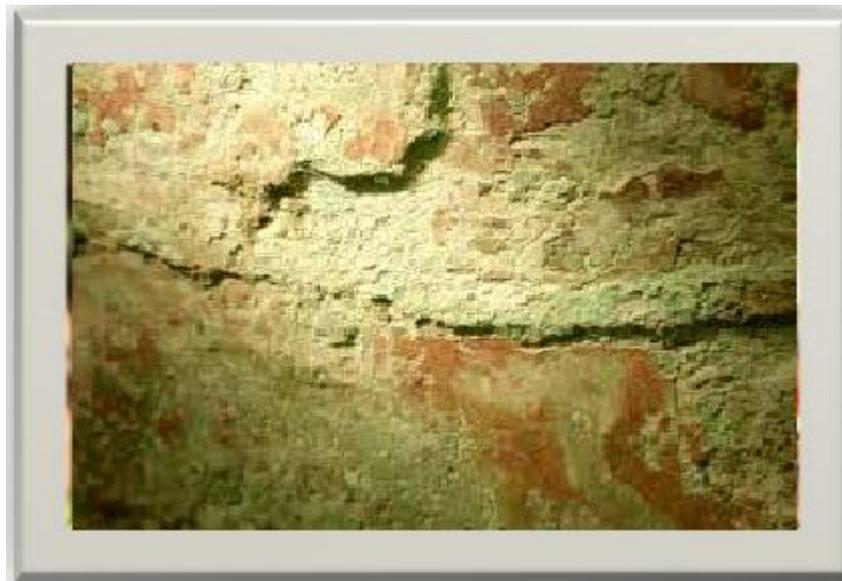


Figure II.12- La corrosion sélective

II.5.6- La corrosion érosion

C'est la détérioration qui se produit à l'interface entre des surfaces en contact, suite à la conjugaison de la corrosion et d'un faible glissement réciproque des deux surfaces.



Figure II.13- Corrosion érosion

II.5.7- La corrosion sous contrainte

C'est une fissuration du métal qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique (force de traction) et d'une réaction électrochimique. La corrosion sous l'effet de la fatigue est due à l'application répétée des contraintes.



Figure II.14- La corrosion sous contrainte

II.5.8- La corrosion par piqures

Elle est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.

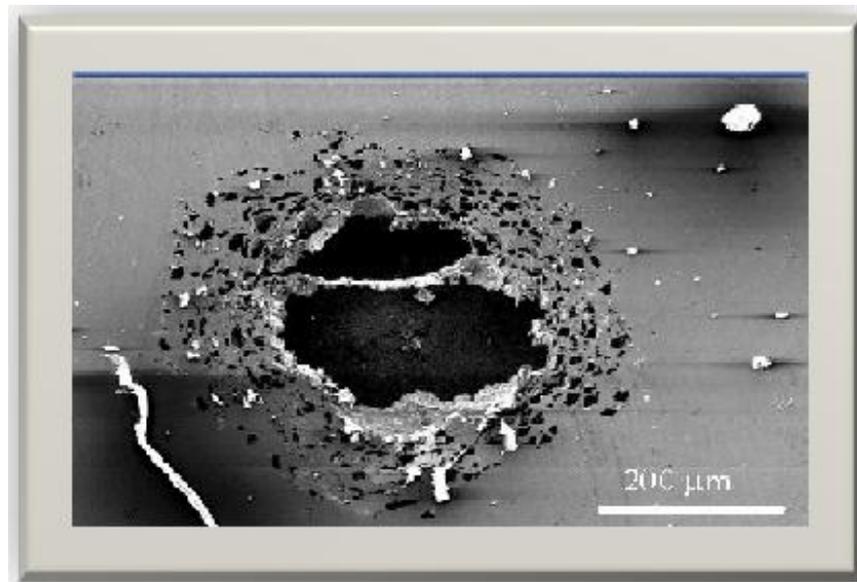


Figure II.15- La corrosion par piqures.

La courbe de polarisation en milieu neutre chloruré présente l'allure schématisée à la figure II.16 Si à l'aide d'une méthode potentiocinétique à faible vitesse de balayage, on suit l'évolution de la densité du courant $i = f(E)$ en fonction de différents potentiels appliqués E , on observe que, au voisinage du potentiel E_{piq} , la densité du courant i augmente brusquement. Cette brusque augmentation est généralement précédée d'instabilités liées à l'apparition de piqûres qui se repassivent après dissolution de certaines inclusions.

En milieu réel, des piqûres stables se développent si le point d'intersection des courbes cathodique (courbe K1) et anodique se situe à un potentiel E_1 supérieur à E_{piq} ($E_1 > E_{piq}$) appelé aussi potentiel de germination de piqûre. Si au contraire le point d'intersection se situe à un potentiel E_2 inférieur à E_{piq} ($E_2 < E_{piq}$) on est en présence d'une passivité stable (courbe K2).

La courbe « retour » (R), obtenue en inversant le sens de balayage en potentiel à partir d'un point arbitraire F de la courbe anodique, $i = f(E)$ permet de déterminer le potentiel de protection E_{pr} ou potentiel de repassivation, c'est-à-dire le potentiel en dessous duquel il faut redescendre pour repassiver la piqûre. Le potentiel de piqûre est donc bien un critère pour apprécier la résistance à la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable. Le domaine d'utilisation de la nuance sera d'autant plus large que le potentiel de piqûre sera plus élevé.

Le potentiel de piqûre diminue lorsque la température augmente et/ou lorsque la concentration en chlorures augmente également. [11]

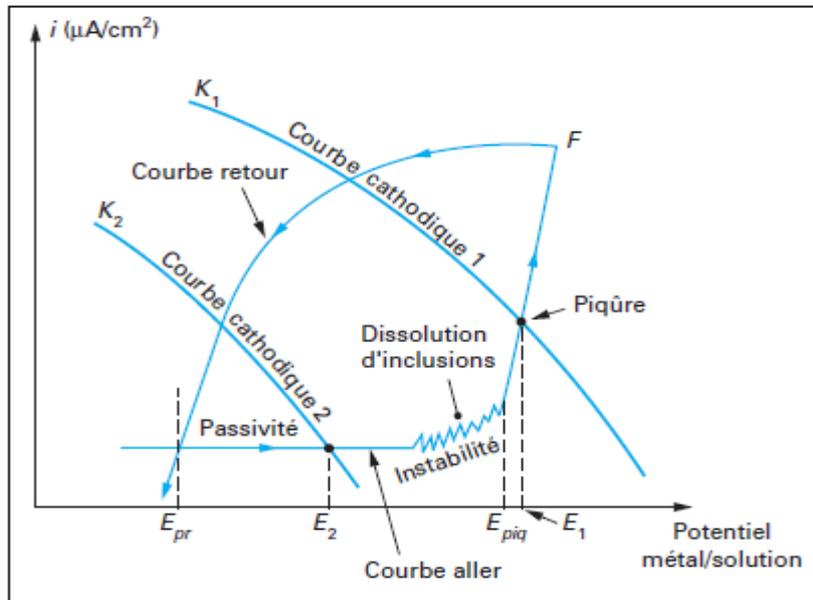


Figure II.16- Courbe potentiocinétique « aller » et « retour » pour un acier inoxydable. Détermination des potentiels de piqûres E_{piq} et de Protection E_{pr} [11]

La faible différence ($E_{piq} - E_{pr}$) 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 ($E_{piq} - E_{pr}$) traduit l'aptitude des piqûres à se repassiver.[11]

II.5.9- La biocorrosion

La biocorrosion, appelée encore corrosion bactérienne, rassemble tous les phénomènes de corrosion dans lesquels les bactéries agissent directement ou par l'intermédiaire de leur métabolisme en jouant un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant les conditions favorables à son établissement. Lorsque les colonies de microorganismes se fixent à la surface du matériau, elles créent ce que l'on appelle alors un biofilm.

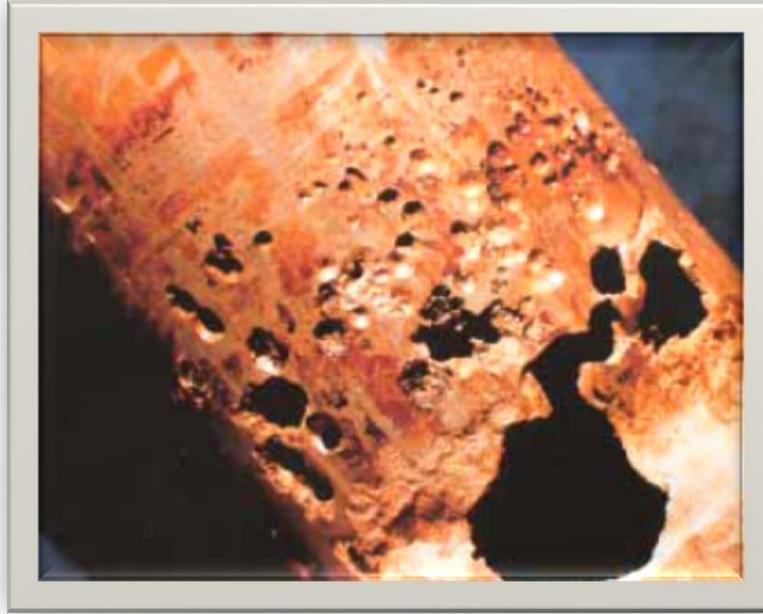


Figure II.17- La biocorrosion

II.6- 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.
- Vapeur d'eau : normalement sans effet, elle peut toutefois poser des problèmes si elle contient certaines impuretés.
- Atmosphères naturelles, à l'exception des atmosphères marines : elles posent d'autant moins de problèmes que l'acier contient d'avantage d'éléments nobles et que la surface est mieux polie.
- Atmosphères marines et industrielles : les aciers au chrome s'altèrent très lentement mais on préfère en général utiliser des aciers au molybdène.
- 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 intéressant que si l'acide contient des impuretés.
- 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.
- Acide phosphorique : la résistance est généralement bonne mais il faut surveiller les impuretés, en particulier l'acide fluorhydrique.

- Sulfites acides : la corrosion peut être catastrophique car ces solutions, que l'on rencontre souvent dans les papeteries, comportent beaucoup d'impuretés ; là encore les alliages au molybdène sont préférables.
- Acide chlorhydrique : la corrosion augmente régulièrement au fur et à mesure que la concentration augmente, l'association est donc à éviter.
- Acides organiques : ils ne sont généralement pas aussi corrosifs que les acides minéraux et ceux que l'on rencontre dans l'industrie alimentaire (acides acétique, oxalique, citrique, etc.) sont pratiquement sans effet.
- 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.
- 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. l'acide nitrique en mélange avec des saumures saturées peut provoquer des destructions de l'acier inox (même des nuances en 316L).
- Produits alimentaires : il n'y a généralement aucun problème de corrosion sauf avec certains produits qui contiennent des composants sulfureux naturels ou ajoutés.
- Produits organiques : ils sont généralement sans action sur les aciers inoxydables, sauf s'ils sont chlorés et à chaud (la javel à plus de 60 °C et à des concentrations élevées peut détruire (piques noires) l'acier inox. Les colles, savons, goudrons, produits pétroliers, etc. ne posent aucun problème.
- Sels et autres produits minéraux fondus : les produits alcalins corrodent tous les aciers inoxydables mais pas les nitrates, cyanures, acétates, etc. La plupart des autres sels et des métaux fondus produisent des dégâts rapides.

II.7- Lutte contre la corrosion

II.7.1- Protection cathodique

a- 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 [19-21]. 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 :

à l'anode : $Zn \rightarrow Zn_{2+} + 2e^{-}$

à la cathode (acier de la coque) : $1/4 O_2 + 1/2 H_2O + e^{-} \rightarrow OH^{-}$

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.

b- 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 $E_p < E_m$.

La réaction suivante se produit alors : $\frac{1}{4} O_2 + \frac{1}{2} H_2O + e^- \rightarrow OH^-$ C'est à dire la réduction de l'eau en H_2 , l'ion OH^- réagissant aussitôt. Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre 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 OH^- , ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions H^+ (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. Au contraire, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner.

De plus, les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} présents en milieu marin vont former en surface des dépôts de $Mg(OH)_2$; 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 [19-21].

II.7.2- 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 [19-21].

II.7.2- Inhibition :

Les protections cathodique et anodique essayent 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 oeuvre et peu onéreux.

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [19,20].

II.7.2.1- Les classes d'inhibiteurs

a- Les inhibiteurs organiques

Les molécules organiques sont promises à un développement plus que certain en termes d'inhibiteur de corrosion : leur utilisation est actuellement préférée à celle d'inhibiteurs inorganiques pour des raisons d'écotoxicité essentiellement. Les inhibiteurs organiques sont généralement constitués de sous-produits de l'industrie pétrolière.

Ils possèdent au moins un centre actif (les atomes N, S, P, O) susceptible d'échanger des électrons avec le métal, tel que : l'azote, l'oxygène, le phosphore ou le soufre. Les groupes fonctionnels usuels, permettant leur fixation sur le métal, sont : [23]

- le radical amine (-NH₂),
- le radical mercapto (-SH),
- le radical hydroxyle (-OH),
- le radical carboxyle (-COOH).

b. Les inhibiteurs minéraux

Les molécules minérales sont utilisées le plus souvent en milieu proche de la neutralité, voire en milieu alcalin, et plus rarement en milieu acide. Les produits se dissocient en solution et ce sont leurs produits de dissociation qui assurent les phénomènes d'inhibition (anions ou cations). Les principaux anions inhibiteurs sont les oxo-anions de type XO₄ⁿ⁻ tels les chromates, molybdates, phosphates, silicates, etc. Les cations sont essentiellement Ca²⁺ et Zn²⁺ et ceux qui forment des sels insolubles avec certains anions tels que l'hydroxyle OH⁻. Le nombre de molécules en usage à l'heure actuelle va en se restreignant, car la plupart des produits efficaces présentent un côté néfaste pour l'environnement. [2]

CHAPITRE III**III- Matériaux et procédures expérimentales :****III.1- Matériau utilisé**

Le matériau, utilisé dans cette étude, est l'acier austénitique 304L. Sa composition chimique est représentée dans le tableau III.1

Tableau III.1- Composition chimique de l'acier inoxydable AISI 304L.

Composition chimique (%)								
Fe	Cr	Ni	Si	Mn	Mo	C	S	Mg
Base	17,5	8,85	0,4	1.7	0,1	0.04	0.02	-

III.2- Procédures expérimentales**III.2.1- Préparation des échantillons**

L'acier inoxydable austénitique AISI 304L a été fourni sous forme de tôle par la société BCR de Bordj M'Nail (Boumerdes).

Les aciers inoxydables austénitiques présentent une excellente résistance à la corrosion. Ces aciers riches en chrome sont ductiles et ont une résistance mécanique élevée. Ils sont amagnétiques et sont formables et soudables

Ces tôles sont ensuite découpées par poinçonnage pour fournir les échantillons utilisés dans les tests électrochimiques. Ces derniers ont un diamètre de 14,5 mm et une épaisseur de 2.5 mm (figure III.1).

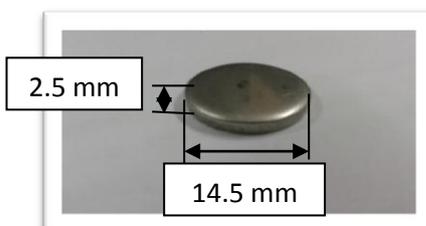


Figure III.1- Dimensions d'échantillon utilisé dans les tests électrochimiques

Tous ces échantillons ont été traités thermiquement à une température d'homogénéisation $T = 950^{\circ}\text{C}$ dans un four de modèle « NABERTHERM » pour une durée de six minutes, afin de rendre la répartition en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation en phases riches en chrome, on assurant une bonne résistance à la corrosion.



Figure III.2- Four électrique, modèle « NABERTHERM ».

La préparation de la surface consiste à un polissage sur papiers abrasifs de granulométrie 600 à 2000 (figure III.3) suivi d'un polissage fin au moyen d'une pâte diamantée de $3\ \mu\text{m}$; jusqu'à obtention de l'aspect miroir. Finalement, ils ont été nettoyés dans un bac à ultra-son contenant de l'acétone (figure III.4) puis séché à l'air chaud.



Figure III.3- Polisseuse MECAPOL P251



Figure III.4- Bain ultrasonique

III.2.2- Préparation des solutions d'essai :

Les solutions de test ont été préparées, dans le laboratoire, par la dissolution 30 g de NaCl en poudre cristallisé dans un litre d'eau distillée ou dans un litre d'eau de barrage, puis agitée par un barreau aimanté afin d'avoir une solution homogène.

Le pH des solutions a été ajusté à l'aide de l'addition d'une solution d'acide de HCl. Pour la solution de test composée avec de l'eau distillée à un pH qui varie entre 4, et 8,5 a été maintenu alors que pour la solution d'essai constitué d'eau traitée du barrage (voir fiche d'analyse tableau III.2) à un pH qui varie entre 4, et 8,5 a été maintenu.

Tous les essais ont été réalisés à la température ambiante.

Le tableau III.2 résume les conditions opératoires utilisées dans notre travail.

Tableau III.2- Conditions opératoires.

Solutions	pH				
	4	5	6	7	8.5
Eau distillée à 3 % de Na Cl	4	5	6	7	8.5
Eau de barrage à 3 % de Na Cl	4	5	6	7	8.5

Tableau III. 3- Fiche d'analyse physico chimique de l'eau traitée du barrage

pH	Ca ²⁺ (Mg/l)	Chlorures (Mg/l)	Mg ²⁺ (Mg/l)	Conductivité (μS/cm)	TAC (F°)	TH (F°)	Turbidité (NTU)	SO ₄ ²⁻ (Mg/l)
7,95	94,58	70,1	33,04	926	10,5	37,2	0,4	327

III.3- Essais électrochimiques

Les essais de corrosion ont été réalisés par la méthode de polarisation. Cette technique permet de déterminer un certain nombre de grandeurs tels que le taux de corrosion, le potentiel de piquation et le potentiel de repassivation des aciers par rapport au milieu agressif considéré.

Les mesures des potentiels de corrosion, de piquation et de repassivation, dans les essais potentiocinétiques, fournissent des paramètres adéquats pour l'évaluation de l'influence de pH du milieu sur la susceptibilité de l'acier inoxydable à la corrosion par piqûres.

III.3.1 Principe :

Nous avons utilisé un potentiostat/galvanostat modèle PGP 201 (Fig.III.5) relié à une cellule électrochimique à trois électrodes contenant 450 ml de solution : l'échantillon, une électrode de référence au calomel saturé et une contre-électrode en platine (Figure III.6).



Figure III.5- Potentiostat/galvanostat modèle PGP 201

Le Principe de fonctionnement du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel imposée fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire (Figure III.6).

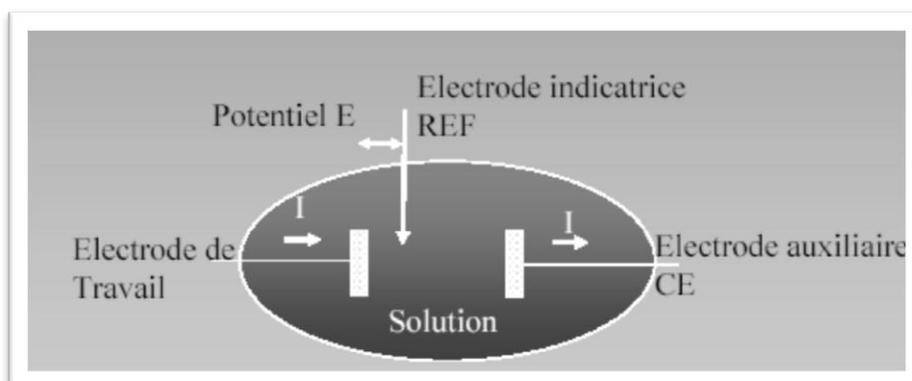


Figure (III.6): Représentation schématique d'une cellule à trois électrodes [12].

Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. La vitesse de balayage choisie est de 50 mV/mn.

La morphologie de la corrosion résultante est similaire à celle de la corrosion naturelle si le potentiel choisi est proche du potentiel de corrosion naturelle.

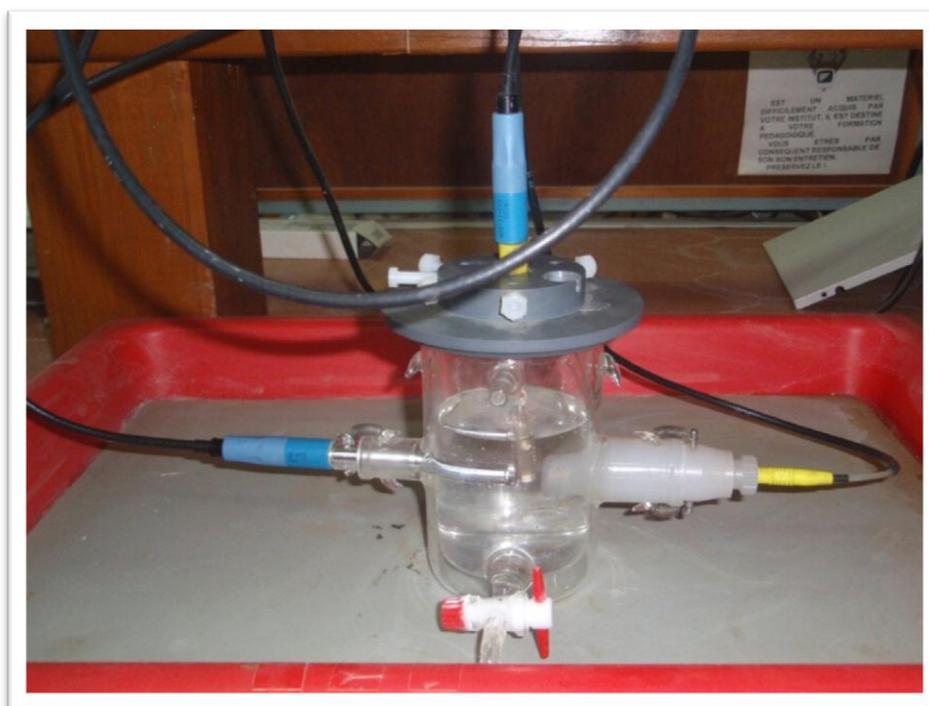


Figure III.7- cellule électrochimique à trois électrodes

III-4 Caractérisation métallographique :

III.4.1- Microscopie optique

Elle sert pour observer la microstructure du matériau. Le microscope optique, utilisé dans notre travail, est un microscope optique de type NIKON EPIPHOT (Figure III.8) muni de lentilles, permet le grossissement de l'image et donc d'observer les petits détails, il est utilisé pour déterminer la microstructure de notre substrat.



Figure III.8- Microscope optique de type « NIKON EPIPHOT »

III.4.2- Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un outil de choix pour l'observation et la caractérisation de l'acier 304L étudiés dans ce mémoire.

A une échelle de l'ordre du micromètre, le MEB (figure III.9) avec ses modes d'imagerie et d'analyse chimique par spectroscopie de dispersion des rayons X contribue à la caractérisation morphologique et à la détermination des dimensions de piqures.



Figure III.9- Microscope électronique à balayage

III.5- Caractérisation mécanique :

III.5.1- Microdureté

La machine de mesure de la microdureté est présentée dans la figure III.10. Elle permet de mesurer la microdureté Vickers, grâce à une pyramide diamantée qui est imprimée dans le matériau à évaluer. On obtient ainsi une empreinte de forme carrée dont on peut mesurer les diagonales. A partir de la longueur de la diagonale, et connaissant la charge appliquée à la pyramide, on peut en déduire la microdureté Vickers.



Figure VI.10- Machine de mesure de la micro dureté

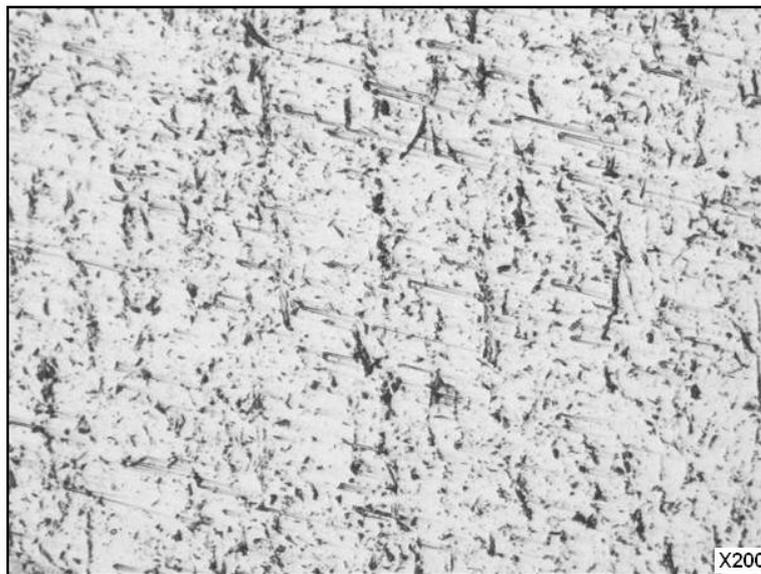
CHAPITRE IV

IV- Résultats et discussion

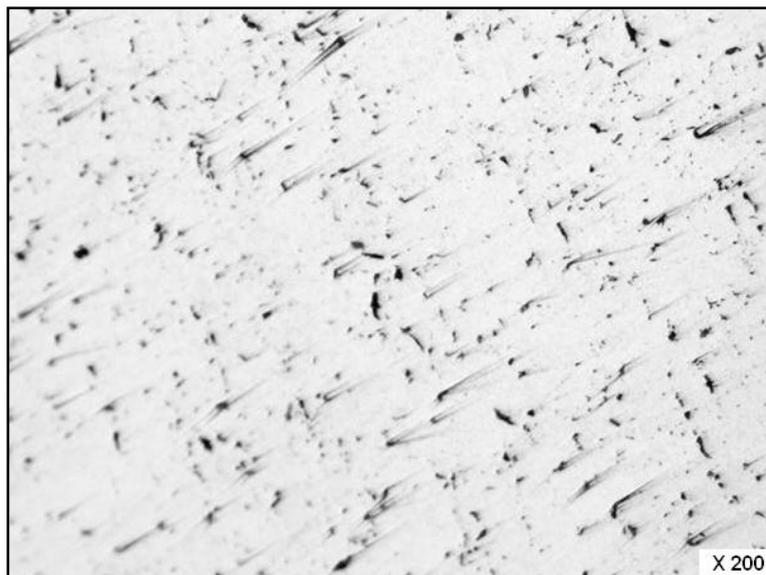
IV.1- caractérisation métallographique

IV.1.1- Microstructure

La structure métallographique de l'acier inoxydable AISI 304L, à la réception (Figure IV.1) et après un traitement thermique de recuit à une température 950°C pour un temps de maintien de six min (Figure IV.2) a été révélée à l'aide d'une solution d'attaque constituée de : 5g FeCl_3 + 10ml de HCl + quelques gouttes de HNO_3 .



FigureIV.1-Microstructure de l'acier inoxydable AISI 304L à réception



FigureIV.2-Microstructure de l'acier inoxydable AISI 304L après le traitement de recuit

D'après les figures IV1.et IV.2 on observe bien la diminution de l'ampleur des ségrégations et l'obtention d'une phase plus homogène de la structure de l'acier après le traitement de recuit d'homogénéisation.

IV.1.2- Microscopie électronique à balayage

L'observation au microscope électronique à balayage de la surface de l'acier inoxydable 304L après corrosion dans 30g/l de NaCl à Ph=8,5 montre une piqure de taille de quelques micromètres. Cela révèle de la corrosion par piqûres dans ces conditions.

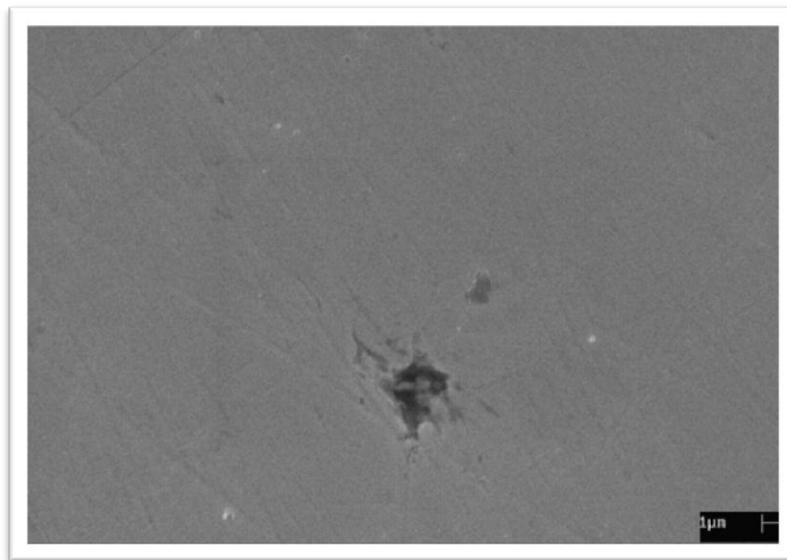


Figure IV.3–Image MEB montrant une piqure observée sur l'acier 304 L dans une solution d'eau distillée à 3 % de NaCl à pH = 8,5

IV.1.3- Microdureté :

Chaque échantillon est placé sur le support. La charge appliquée est égale à 100g. Pour chaque échantillon, 5 empreintes sont réalisées, donnant ainsi 5 mesures de la microdureté Vickers. La moyenne et l'écart-type ont été calculés pour chaque échantillon. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau IV.1

Tableau IV.1.- Résultats de mesure de la microduretéVickers de l'acier inoxydable AISI 304L.

Type d'échantillon	Micro dureté HV
A la réception	383,14
Après TT d'homogénéisation	175,27

IV.2- Résultats électrochimiques

L'acier inoxydable AISI 304L étudié se présente sous forme cylindrique de 15 mm de diamètre et de 3 mm d'épaisseur. La surface exposée à la solution électrolytique est de l'ordre de 1.1cm^2 .

La figure IV.1 montre que le potentiel de corrosion (E_{corr}) de l'acier inoxydable austénitique AISI 304L diminué de façon constante avec le temps d'immersion dans une solution de 3% NaCl à pH 8,5.

La stabilité de ce potentiel de corrosion a été atteinte après un temps d'immersion de 20mn.

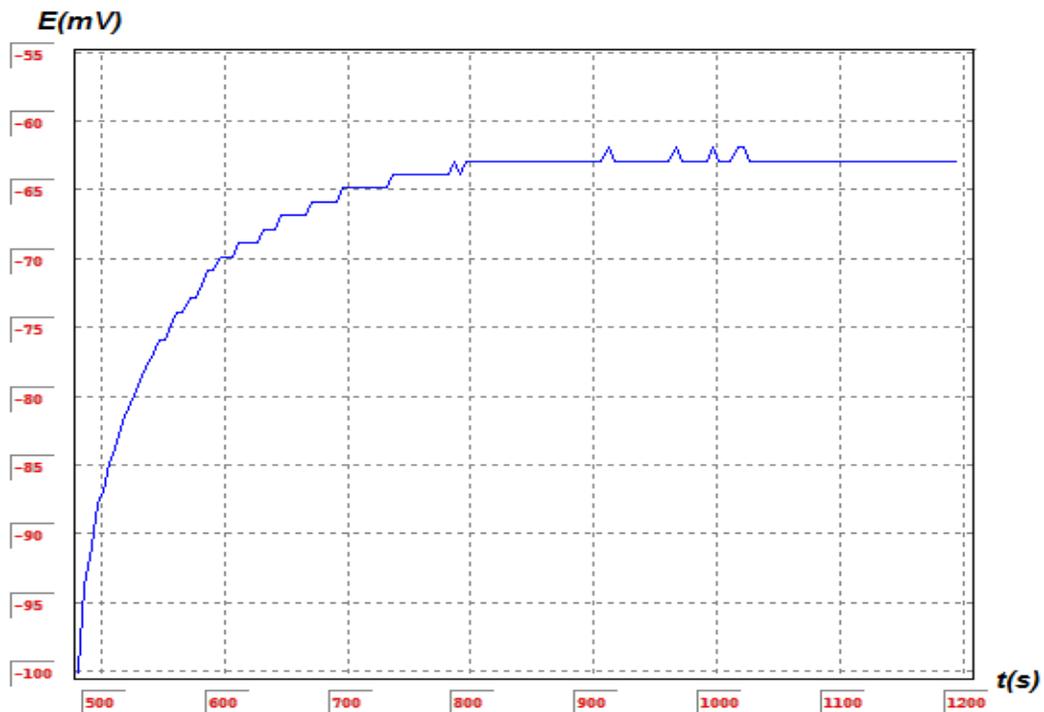


Figure IV.4- Evolution du potentiel de corrosion (E_{corr}) avec le temps

IV.2.1. Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée de 3 % de NaCl aux différents pH :

Les figures (IV.5, 7, 9, 11,13) montrent le comportement potentiodynamique de l'acier inoxydable austénitique 304L dans une solution de 30 g/l de NaCl à des pH qui varient entre 4 et 8,5, La vitesse de balayage est de 50 mV/min.

La technique de polarisation cyclique nous a permis de tracer la variation d'intensité de courant en fonction du potentiel à l'aller et au retour. On a constaté la formation d'une boucle d'hystérésis positive liée à la formation de piqûre.

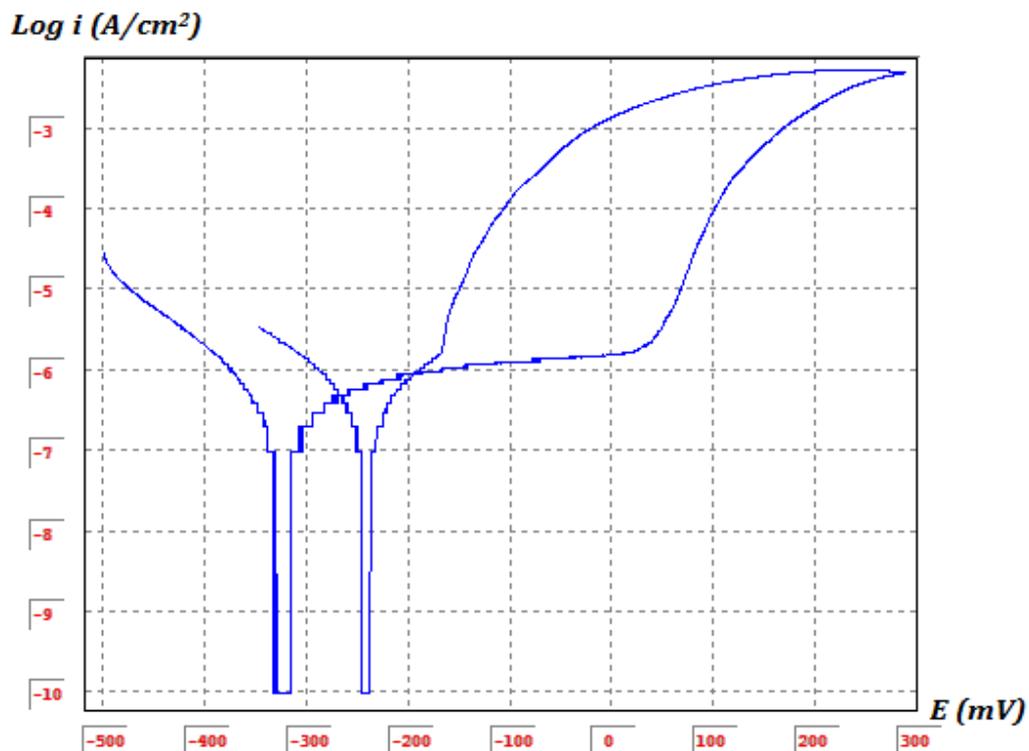


Figure (IV.5) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée à un pH = 8,5.



Figure (IV.6): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau distillée à un pH = 8,5

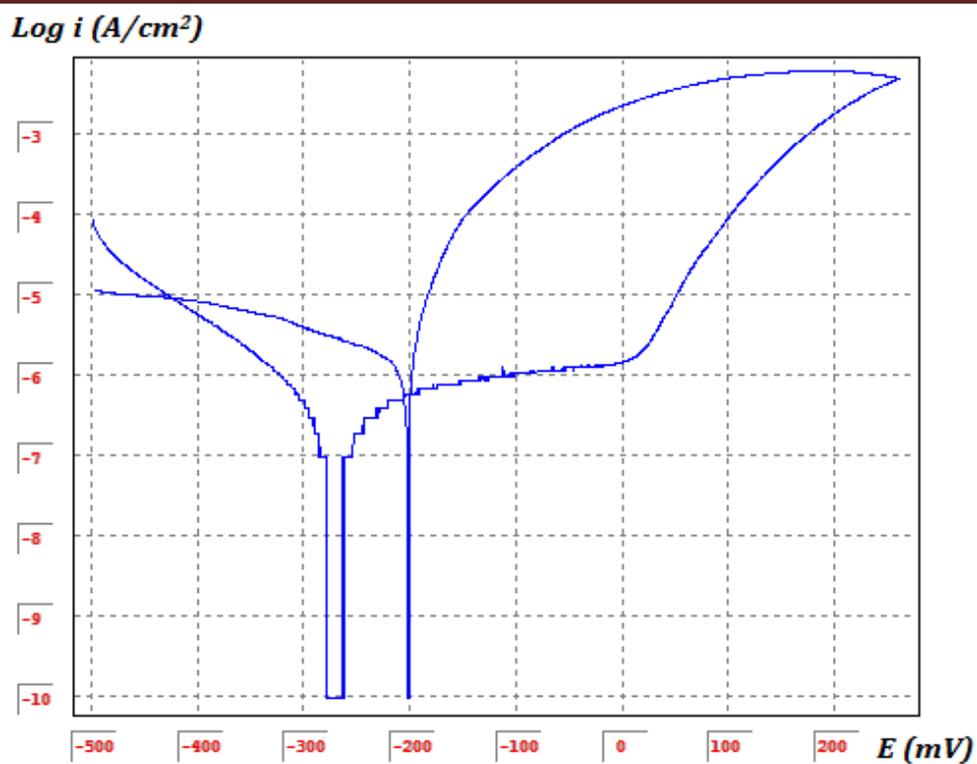


Figure (IV.7) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée à un pH = 7.

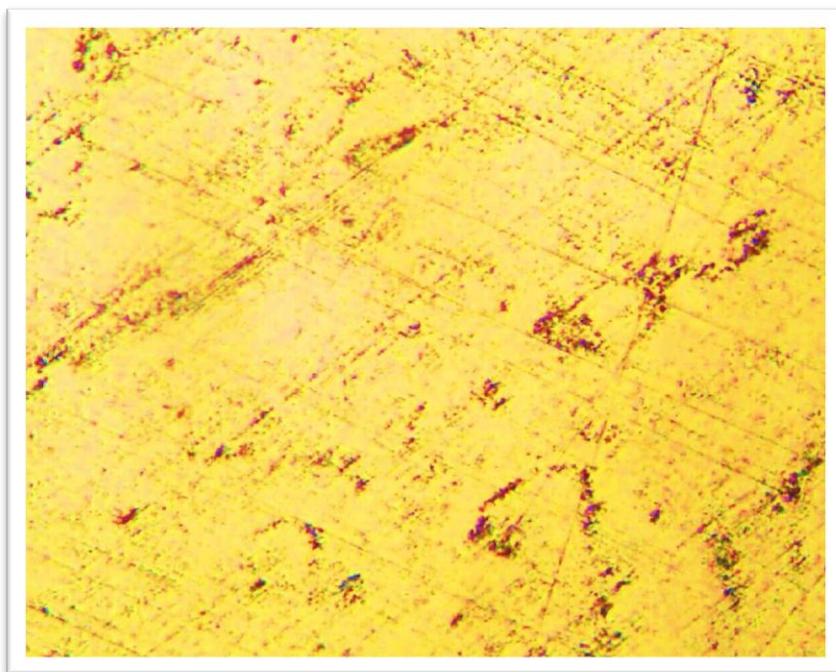


Figure (IV.8): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau distillée à un pH = 7

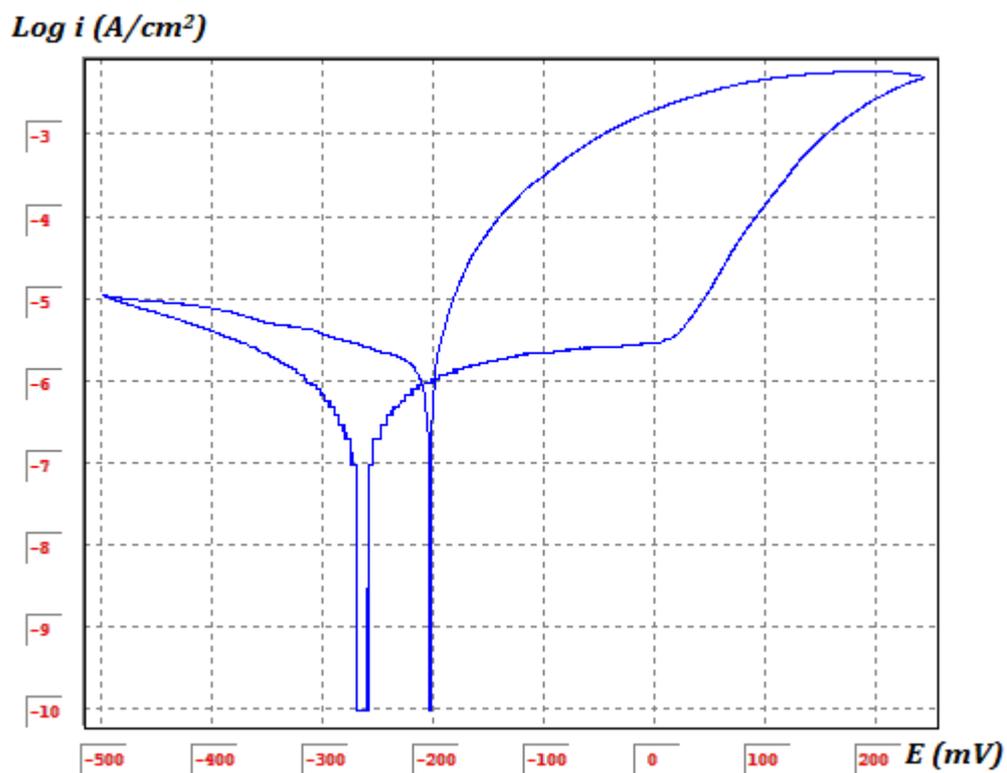


Figure (IV.9) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée à un pH = 6.

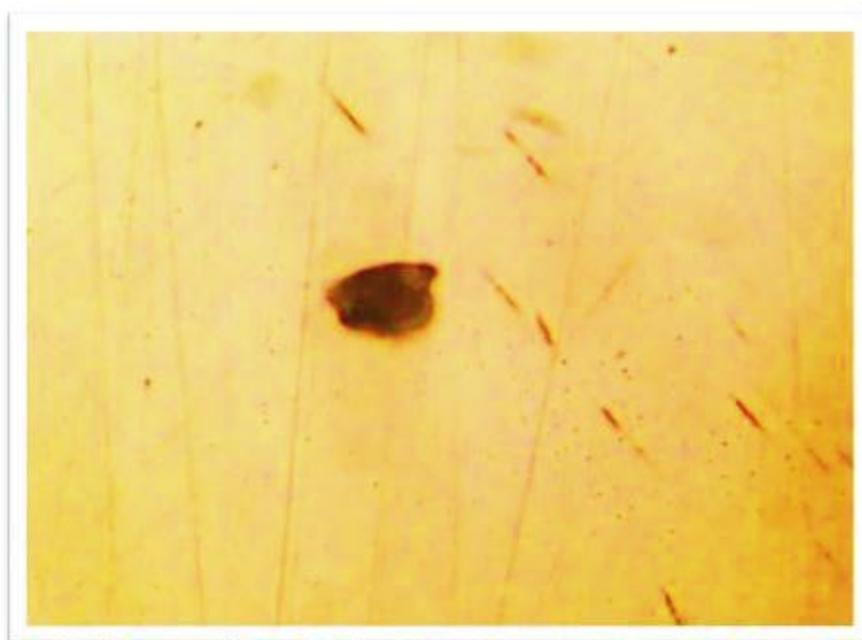


Figure (IV.10): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau distillée à un pH = 6

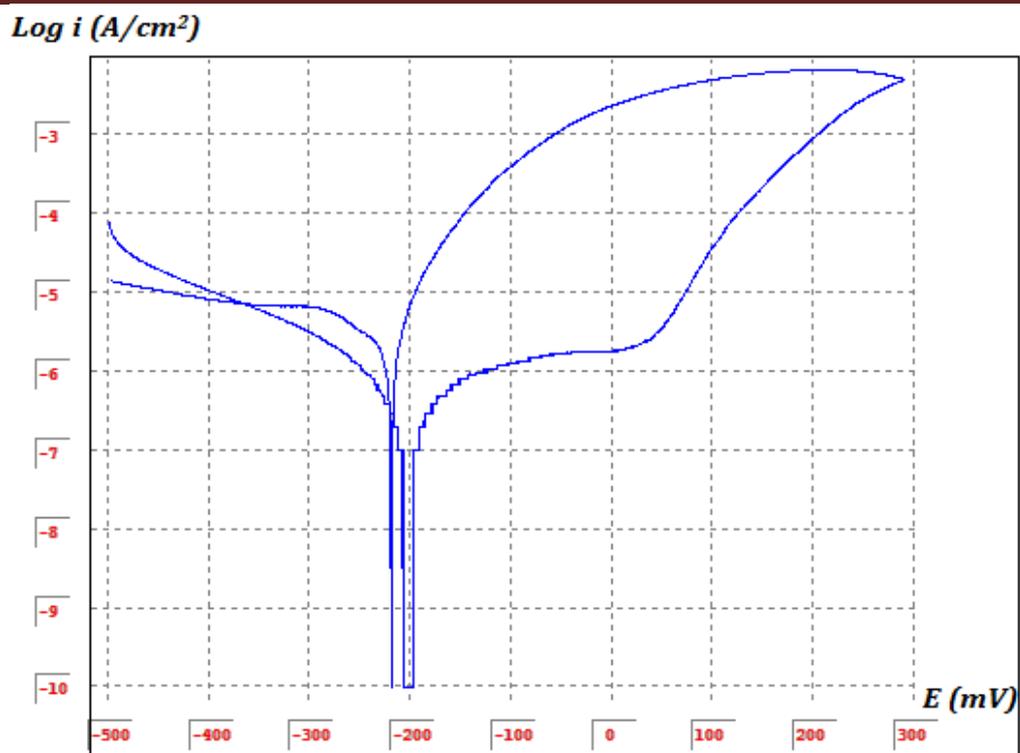


Figure (IV.11) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée à un pH = 5.

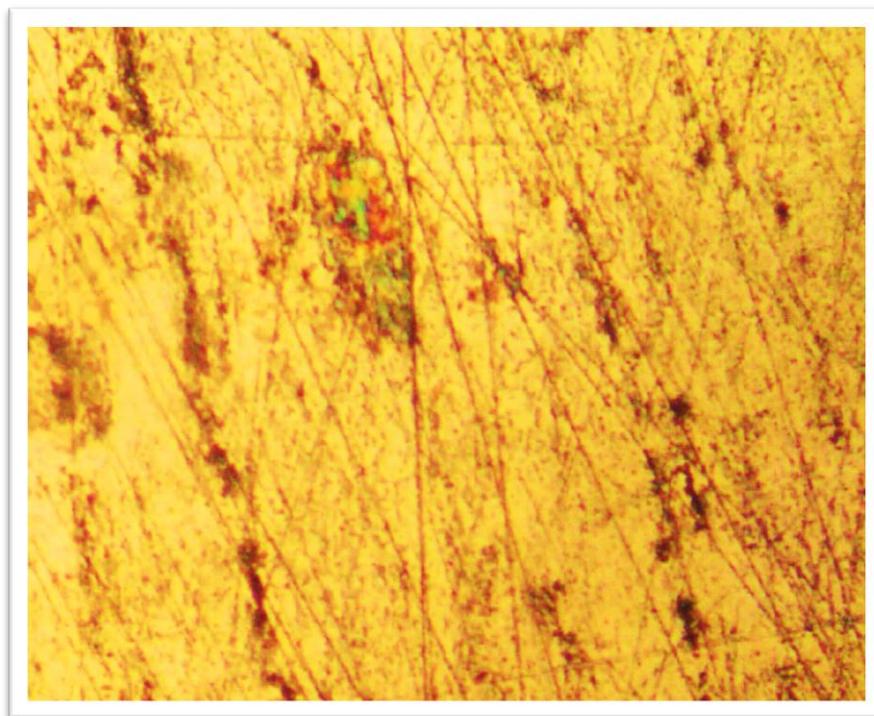


Figure (IV.12): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau distillée à un pH = 5

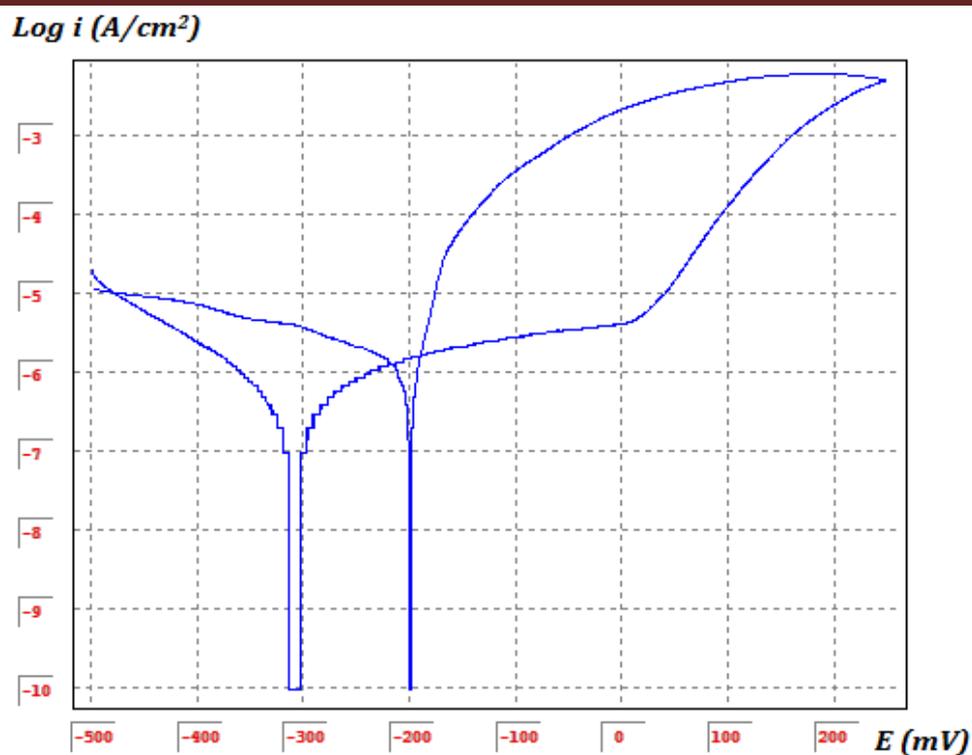


Figure (IV.13) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée à un pH = 4.

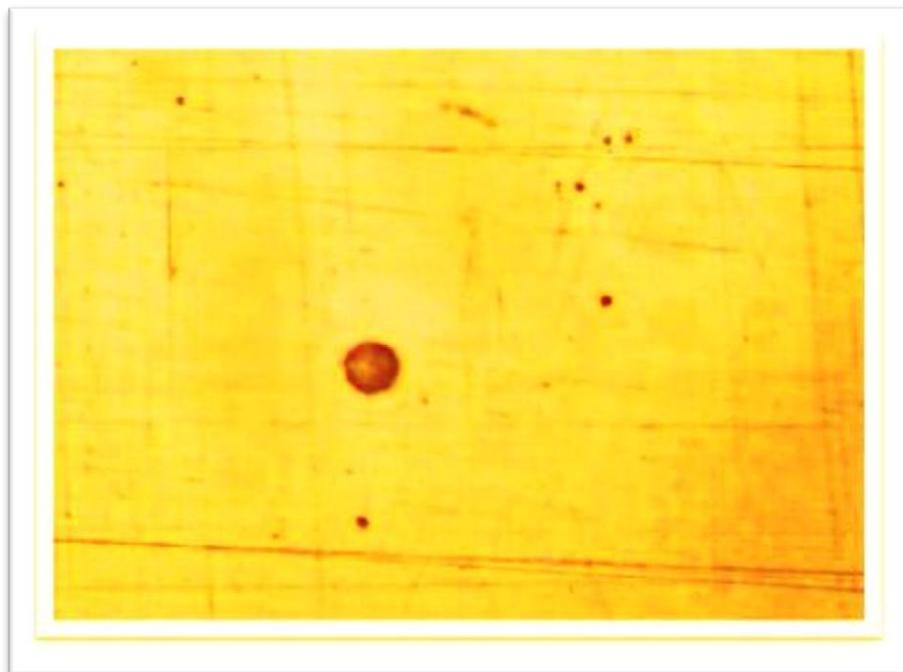


Figure (IV.14): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau distillée à un pH = 4

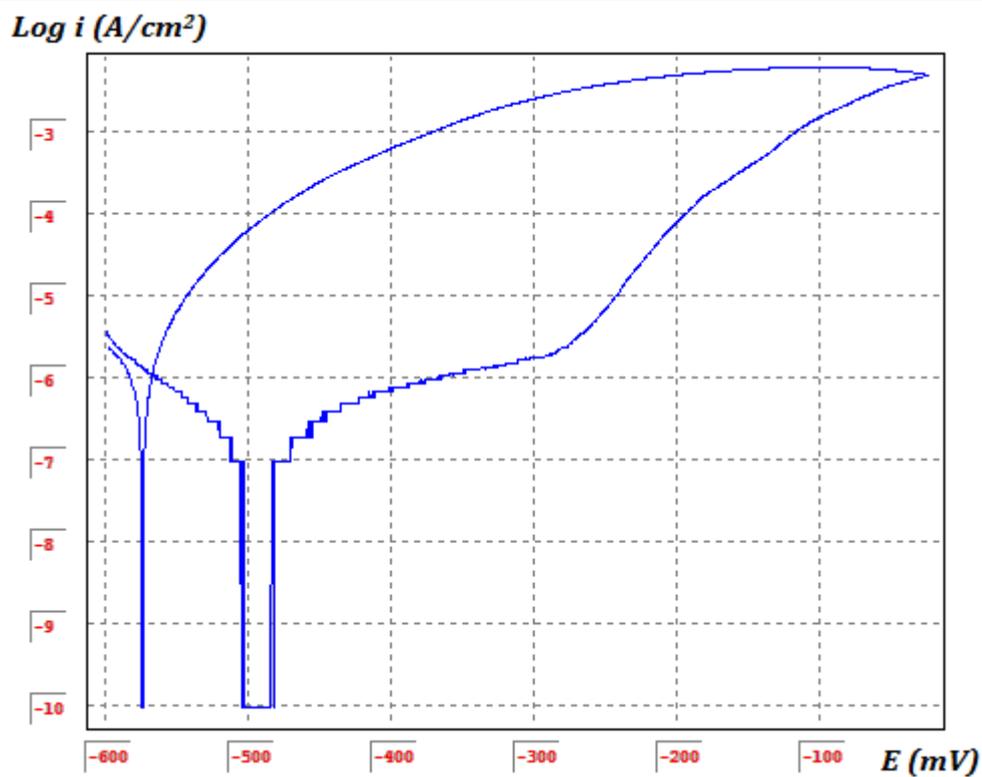


Figure (IV.15) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau distillée à un pH = 8,5. Échantillon à la réception.



Figure (IV.16): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau distillée à un pH = 8,5, échantillon à la réception

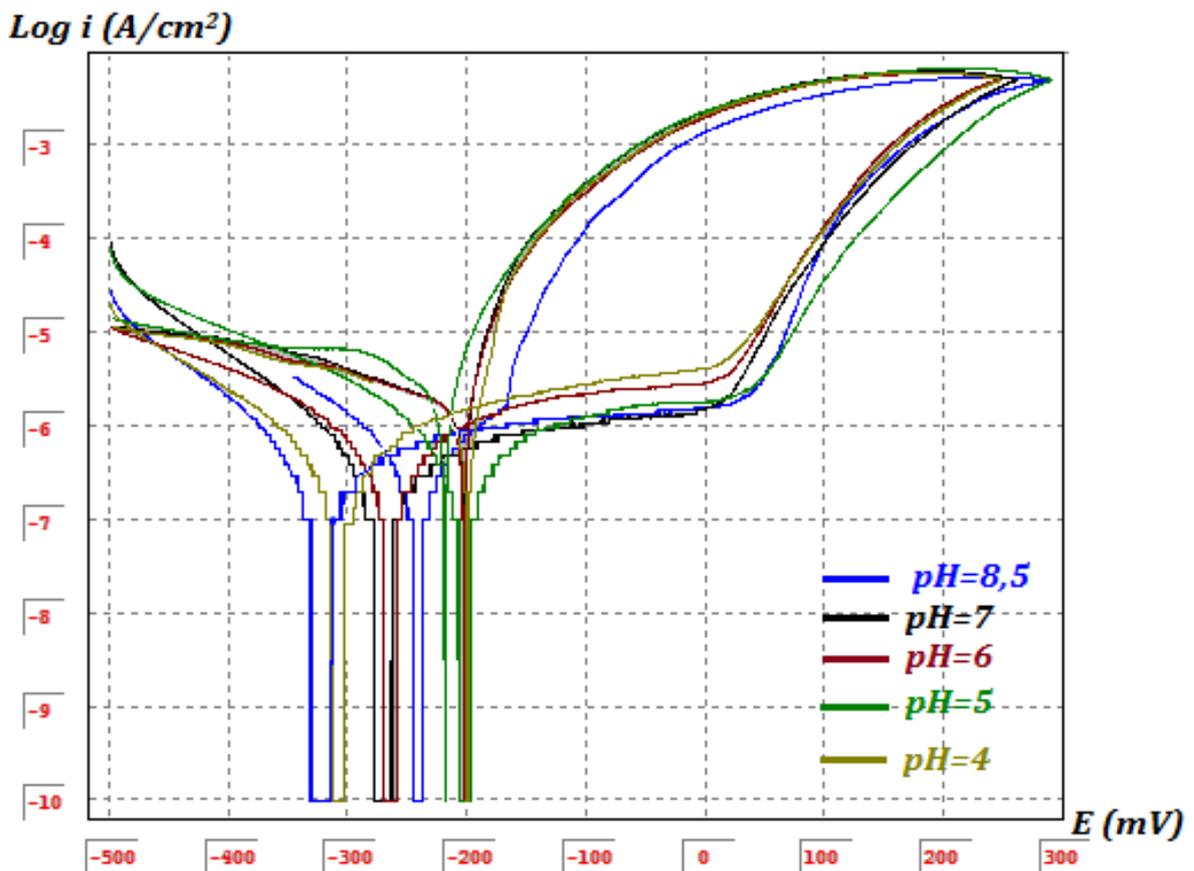


Figure (IV.17) : Superposition des différentes courbes, solutions eau distillée

Les courbes (Figure IV.17) représentent la variation d'intensité de courant en fonction du potentiel avec une vitesse de balayage de 50 mV/mn sur un intervalle de [-0.5 ~ 0.5 V]. On remarque que l'acier inoxydable 304L subit une dissolution rapide (pente accrue dans la partie négative du potentiel) due au premier contact avec la solution, puis l'alliage a un comportement passivable dû à la formation d'une couche protectrice qui empêche la mise en solution des ions métalliques. Elle joue le rôle d'une barrière. La rupture du film passif se diffère d'un pH à un autre : c'est le domaine transpassif. Ce phénomène est dû à la présence de chlore après corrosion ce qui atteste que les ions de Cl^- (Fig. 13) ont été adsorbés par la couche passive de l'acier inoxydable 304L qui produit la corrosion par piqûres. Plusieurs piqûres ont été observées sur la surface de l'échantillon après corrosion (Fig. IV.6, IV.8, IV.10, IV.12 et IV.14)

On traçant les droites de Tafel des différentes courbes on obtient les résultats résumés dans le tableau IV.2

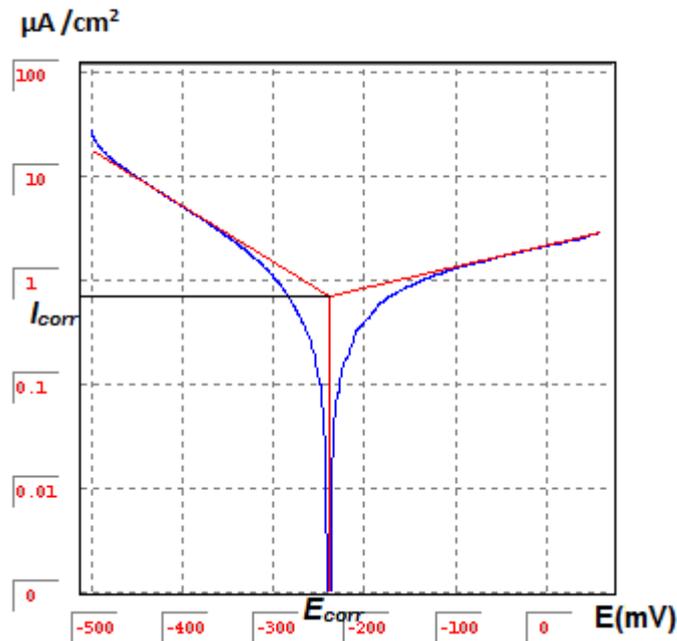


Figure (IV.18) : Courbe avec Droite de TAFEL

Tableau (IV.2): Résultats des essais de polarisation cyclique dans la solution d'eau distillée à 3% de NaCl.

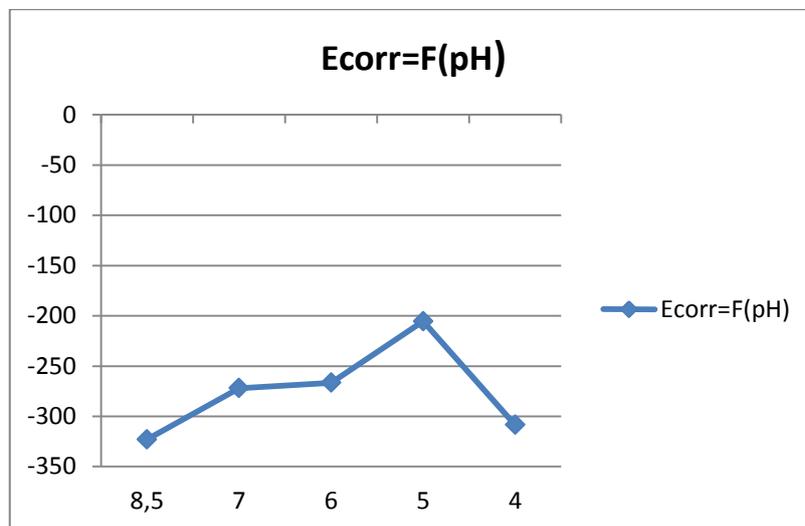
Solution d'eau distillée					
PH	$I_{corr}(\mu A)$	$E_{corr}(mV)$	$E_p(mV)$	$E_{rep}(mV)$	$E_p-E_{rep}(mV)$
8,5	1,01	-323	86	-165	251
7	2,2	-272	68	-200	268
6	0,15	-266,5	58	-190	248
5	0,35	-205,4	115	-215	330
4	0,82	-308,5	58	-199	257
Echantillon à la réception					
8,5	0,18	-493,5	-200	-565	365

Les courbes ci-dessous (Figure IV.19.a, b, c, d, e) montrent que, l'augmentation du pH favorise la formation d'un film passif plus stable à la surface de l'acier inox. Ceci peut être observé sur les courbes du potentiel en fonction du pH, un décalage de E_{corr} vers des potentiels plus élevés dans le sens négatif, en augmentant la valeur du pH, à l'exception de la valeur du pH = 5 qui correspond à une valeur du potentiel plus au moins élevée, c'est la rupture du film passif due à la concentration des ions de chlorures (domaine transpassif).
Figure- a.

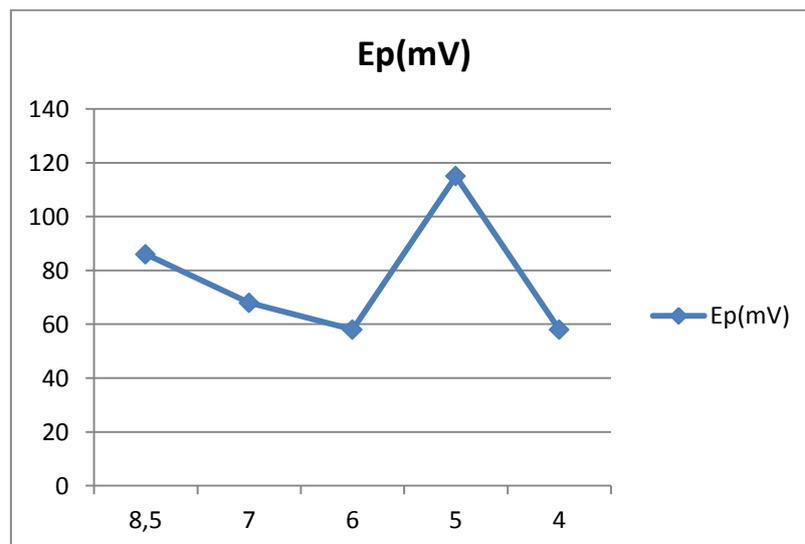
- Le film passif, qui se forme à la surface de l'acier inox, est constitué majoritairement des oxydes de fer et de chrome. Les oxydes de nickel sont des constituants mineurs du film passif.
- La variation du pH influe sur la dissolution du Nickel et la formation d'un film Passif plus ou moins résistant vis-à-vis de l'attaque des chlorures. Généralement, l'augmentation du pH favorise la formation d'un film passif plus stable.

Figure (IV.19.a,b,c,d,e) : Courbes des potentiels E_{corr} , E_p et E_{rep} en fonction du pH, solution d'eau distillée à 3% de NaCl

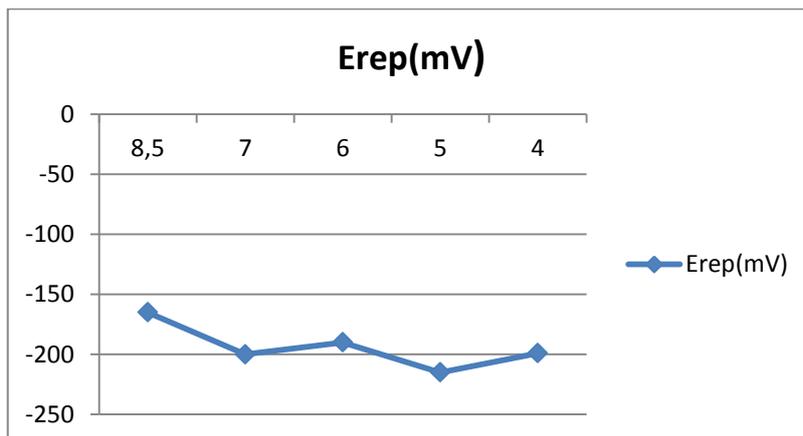
-a-



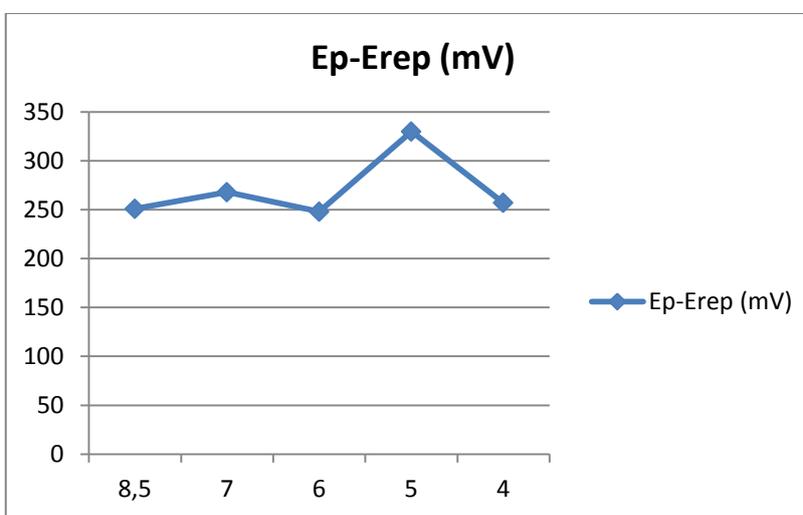
-b-



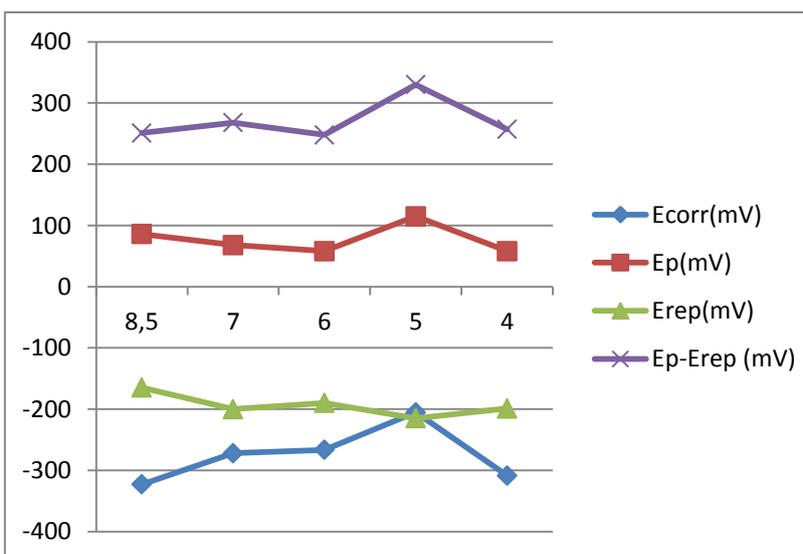
-c-



-d-



-e-



IV.2.2- Courbes de polarisation de l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau traitée de 3 % de NaCl aux différents pH :

Dans le cas de la solution d'eau traitée du barrage, (solution contient des inhibiteurs), les courbes courant-tension stationnaires ont permis d'estimer la vitesse de corrosion et d'appréhender la formation du film inhibiteur. En effet, la présence du film formé peut se caractériser sur ces courbes par l'invariance du courant sur un large domaine de surtension appliquée.

Les courbes de polarisation sont déterminées en appliquant un potentiel entre une électrode de travail et une électrode de référence (ECS). Un courant stationnaire s'établit après un certain temps. Il est mesuré entre l'électrode de travail et une contre-électrode (ou électrode auxiliaire).

D'un point de vue cinétique, deux modes de contrôle sont distingués selon l'étape réactionnelle limitant :

- le transport de charges à l'interface métal/électrolyte (activation),
- le transport de masse de l'espèce électroactive ou des produits de réaction (diffusion).

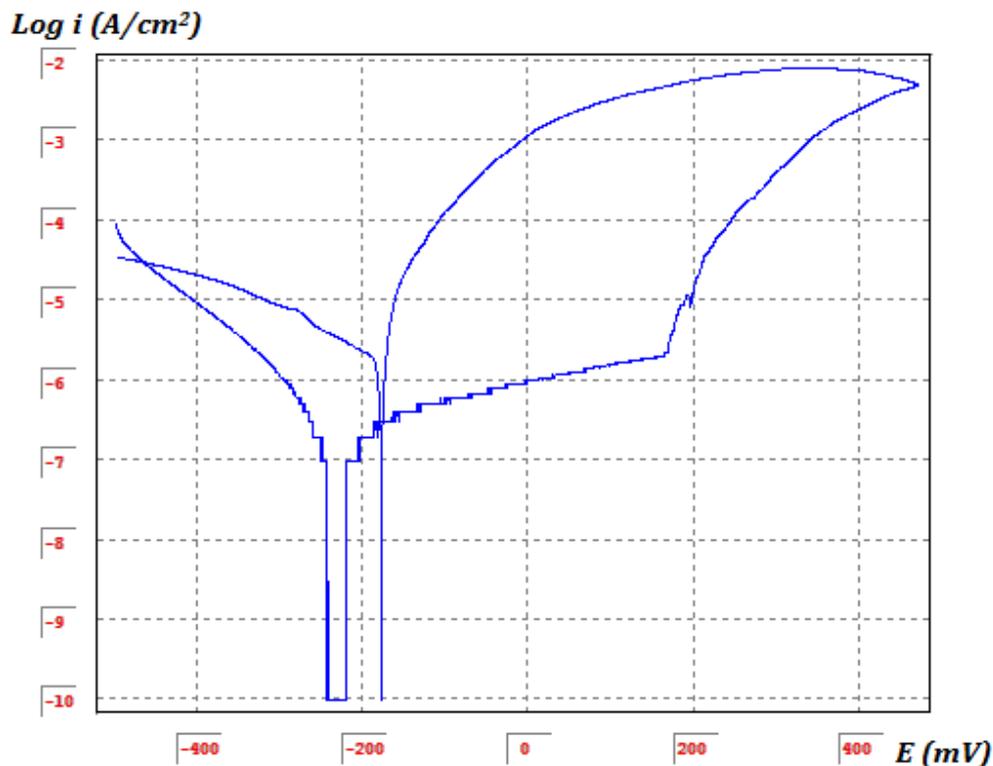


Figure (IV.20) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau traitée à un pH = 8,5

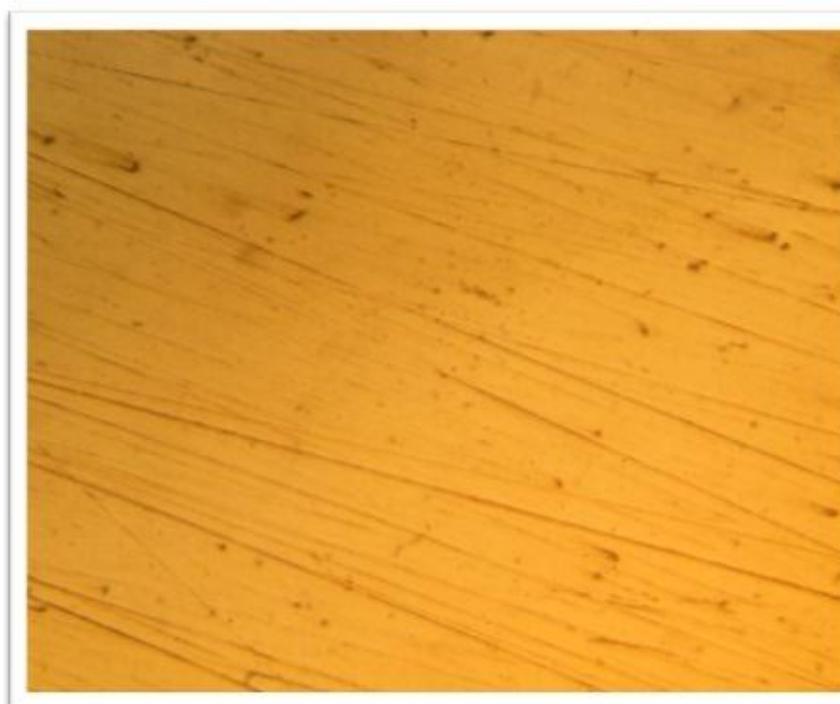


Figure (IV.21) Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau traitée à un pH = 8,5

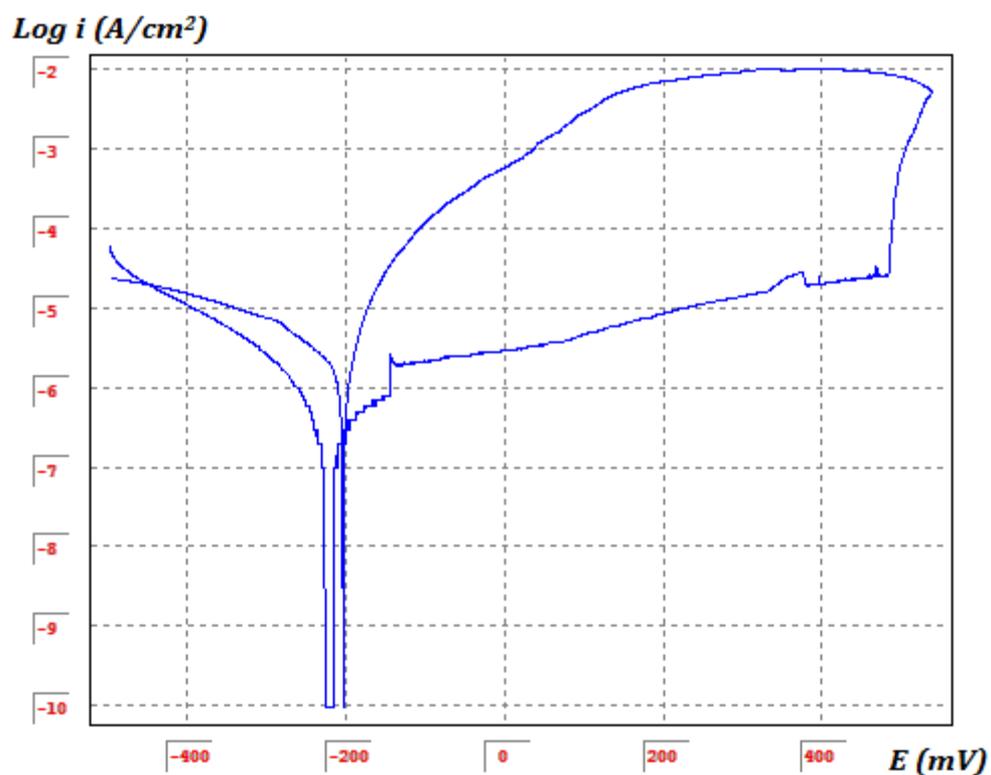


Figure (IV.22) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau traitée à un pH = 7



Figure (IV.23): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau traitée à un pH = 7

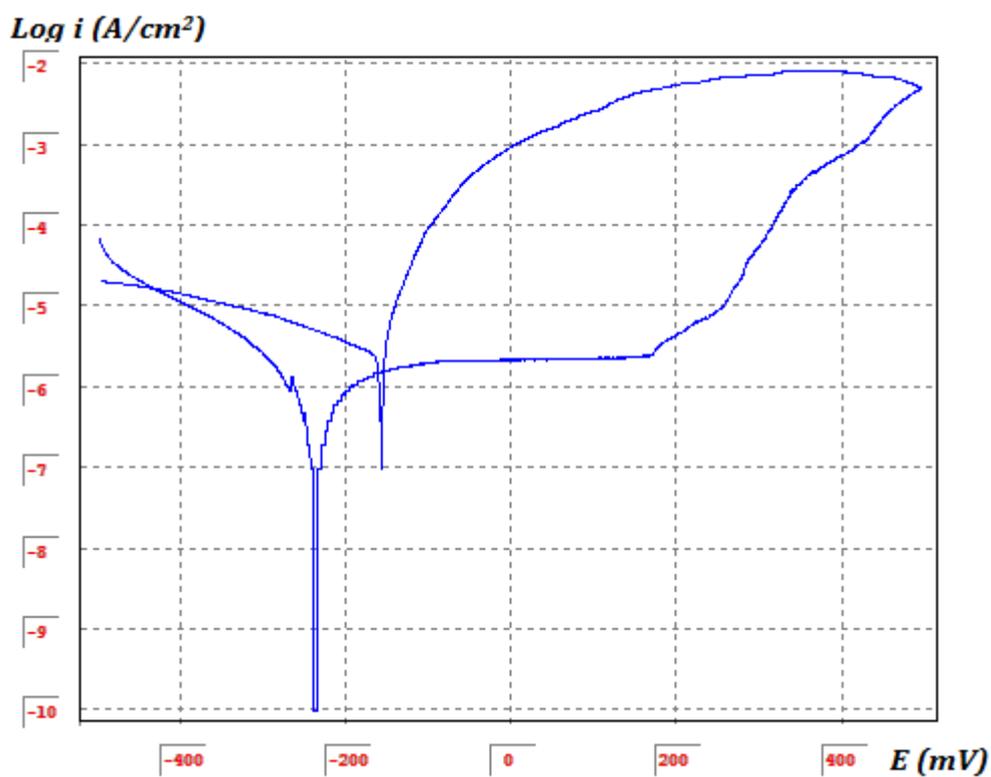


Figure (IV.24) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau traitée à un pH = 6

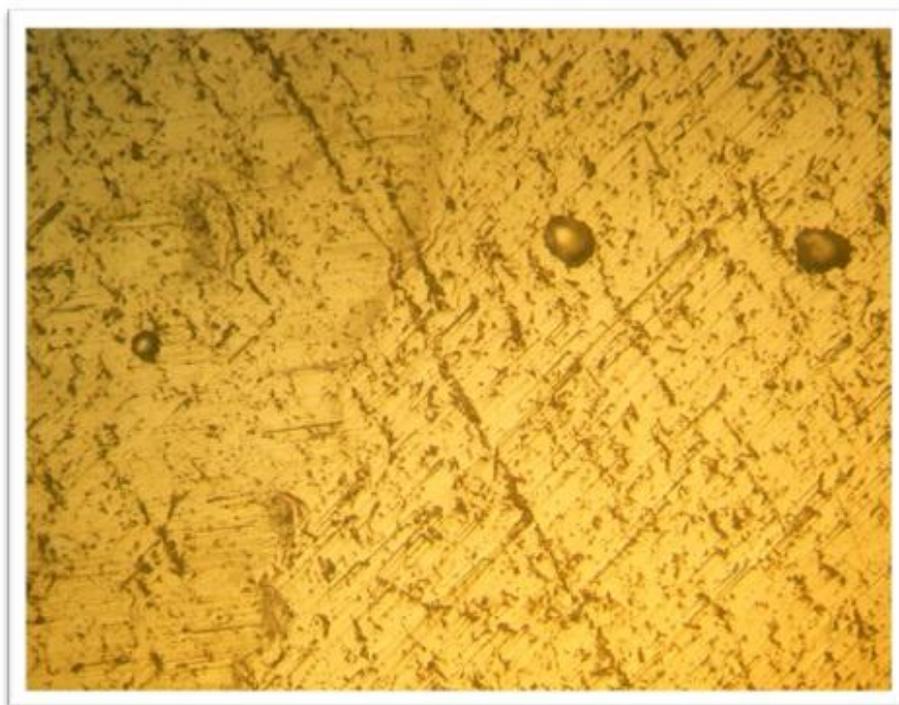


Figure (IV.25): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau traitée à un pH = 6

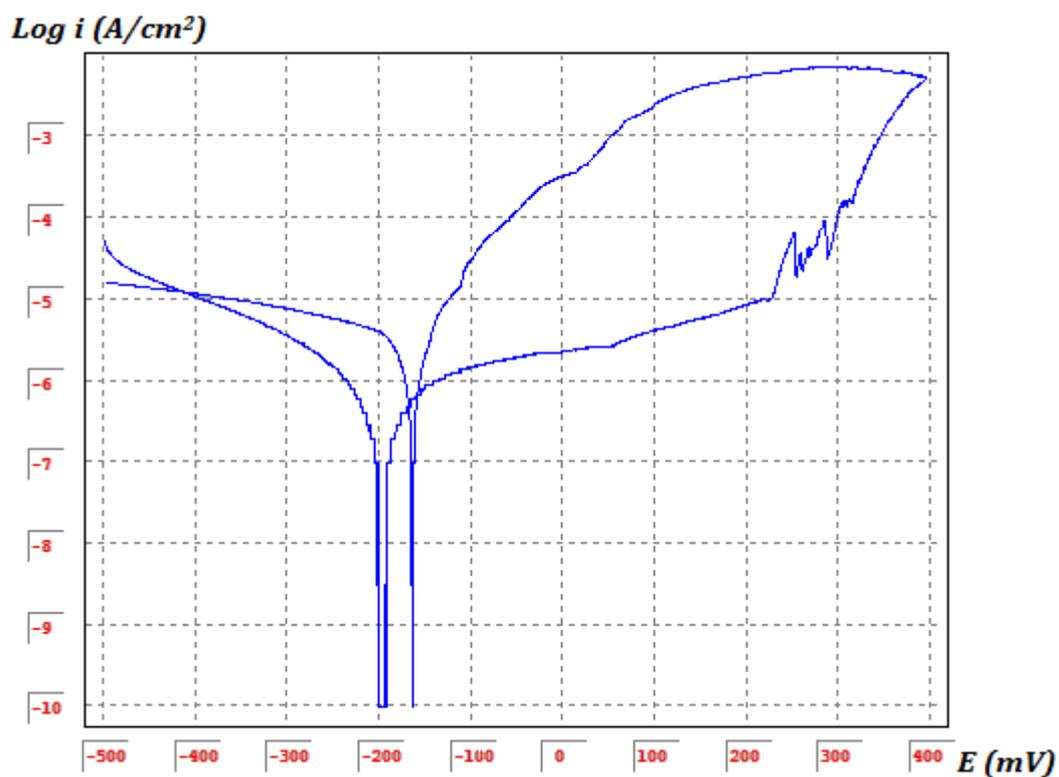


Figure (IV.26) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau traitée à un pH = 5



Figure (IV.27): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau traitée à un pH = 5

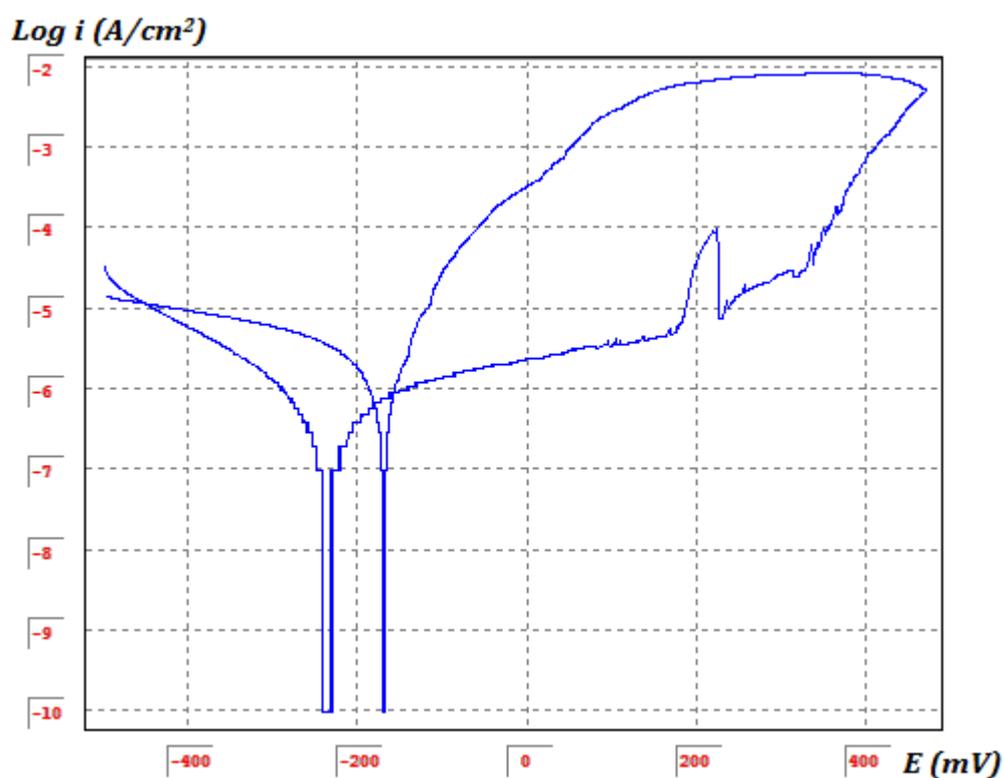


Figure (IV.28) : Courbes de polarisation cyclique pour l'acier inoxydable 304L immergé dans une solution d'eau traitée à un pH = 4

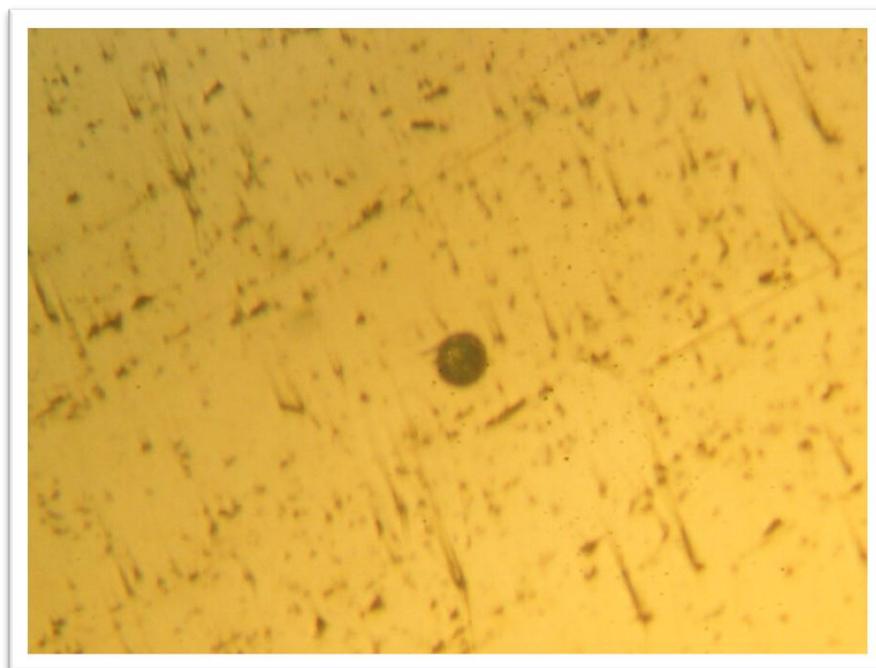


Figure (IV.29): Aspect visuel de l'état de surface dans la solution d'eau traitée à un pH = 4

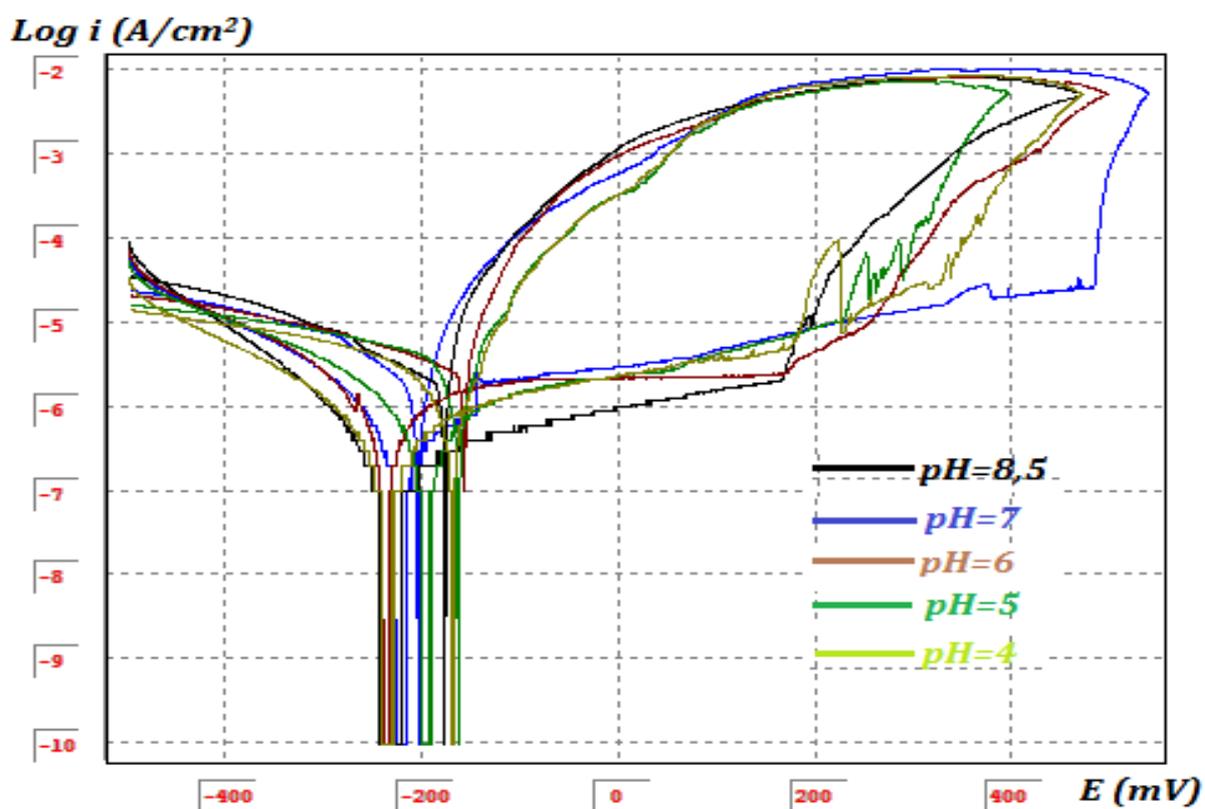


Figure (IV.30) : Superposition des différentes Courbes, solution d'eau traitée

La figure (IV.30) montre clairement l'étendue du palier de passivation Spécialement dans le cas de la solution de pH 7 par rapport aux courbes de polarisation des échantillons immergés dans la solution d'eau distillée à 3% de NaCl.

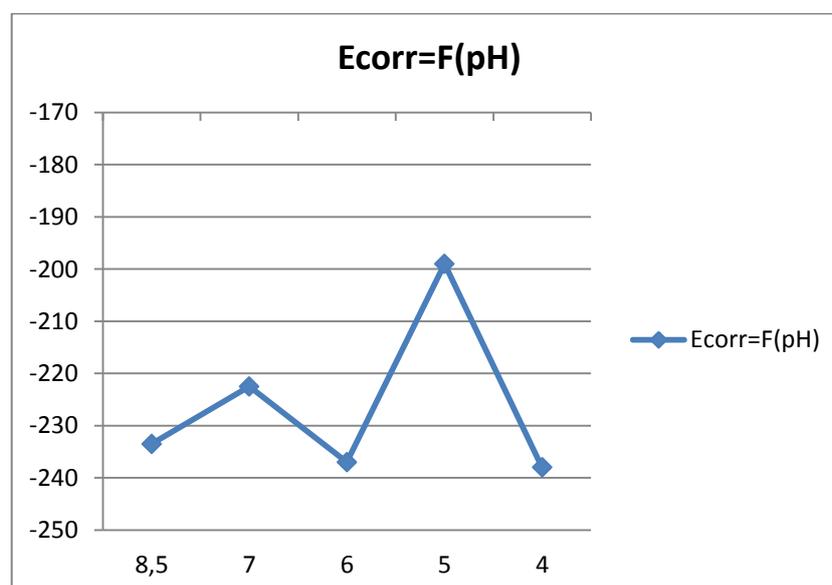
- On traçant les droites de Tafel des différentes courbes on obtient les résultats résumés dans le tableau IV.3

Tableau (IV.3): Résultats des essais de polarisation cyclique dans la solution d'eau traitée 3% de NaCl

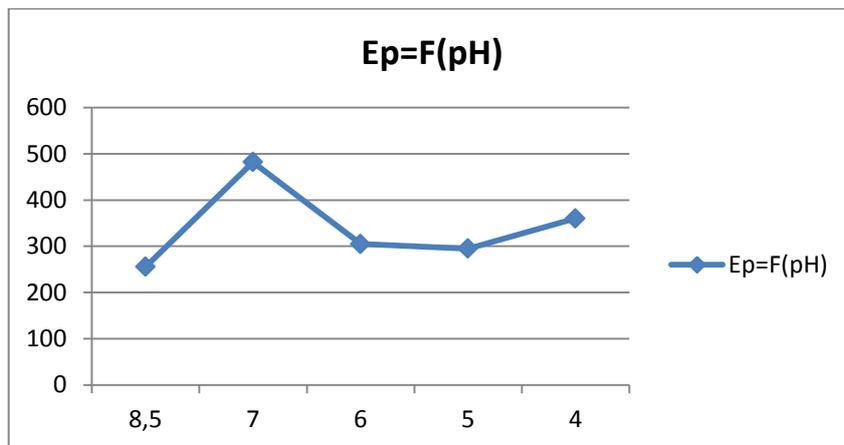
Solution d'eau traitée					
PH	I _{corr} (μ A)	E _{corr} (mV)	E _p (mV)	E _{rep} (mV)	E _p -E _{rep} (mV)
8,5	0,66	-233,5	255,5	-200	455,5
7	0,94	-222,5	482	-177	659
6	1,08	-237	305	-155	460
5	0,66	-199	295	-157	452
4	0,73	-238	360	-155	515
Echantillon à la réception					
8,5	0,35	-240	165	-210	375

Figure (IV.31.a,b,c,d,e) : Courbes des potentiels E_{corr}, E_p et E_{rep} en fonction du pH, solution d'eau traitée à 3% de NaCl

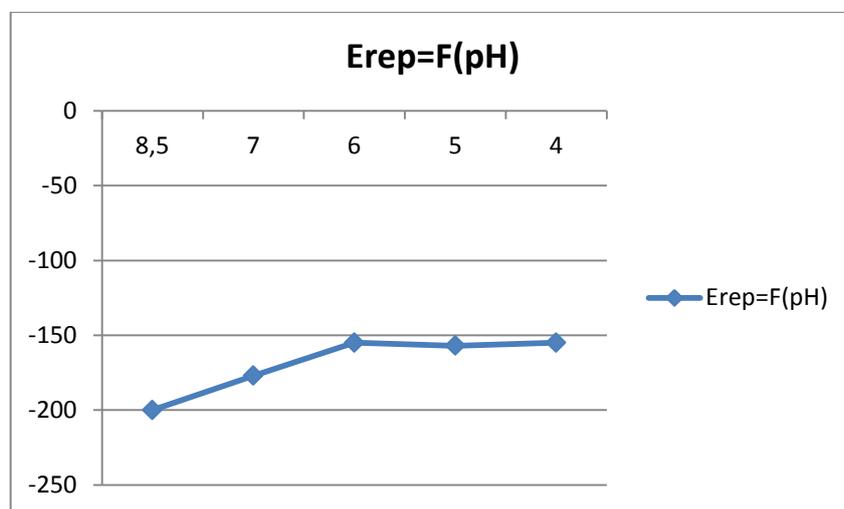
-a-



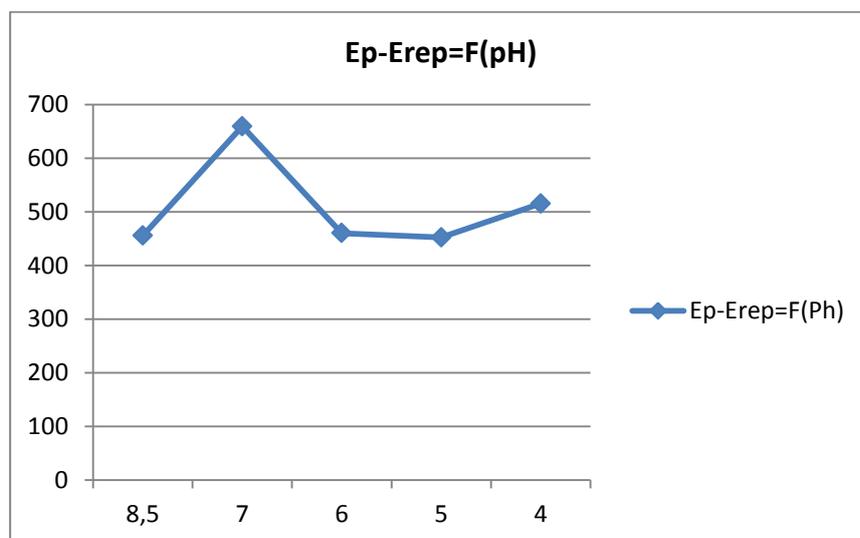
-b-



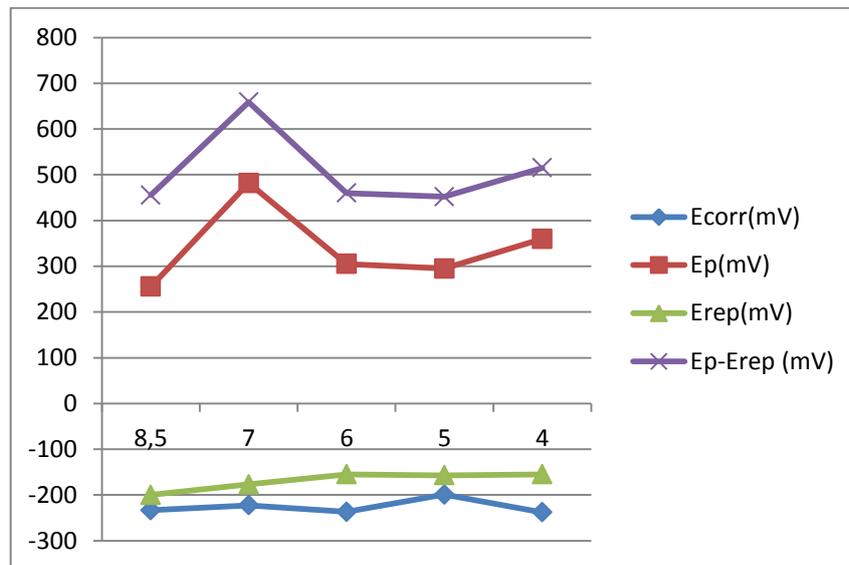
-c-



-d-



-e-



Les inhibiteurs ont un effet sur la corrosion localisée de l'acier inoxydable, en minimisant l'attaque des ions chlorures à la surface du film passif, ce qui se traduit clairement dans les courbes des potentiels en fonction du pH (figure IV.29.a,b,c,d,e) par l'augmentation des valeurs des différents potentiels (E_{corr} , E_p et E_{rep}) pour les différents pH dans la solution d'eau traitée qui contient des inhibiteurs minéraux tel que : les cations Ca^{2+} , et anions SO_4^{2-} selon la fiche d'analyse de l'eau traitée du barrage.

CONCLUSION

Les aciers inoxydables sont largement utilisés dans l'industrie pétrolière, pour la production et le transport de pétrole brut ou de gaz, dans l'industrie chimique, dans l'industrie nucléaire, dans le domaine maritime, la médecine...

Ces aciers sont très intéressants, aussi bien pour leur résistance à la corrosion que pour leurs propriétés mécaniques, ainsi que pour un coût de production raisonnable.

Notre travail au sein de ce thème "Effet du pH du milieu sur la corrosion de l'acier inoxydable 304L, nous a conduit d'effectuer les opérations suivantes :

- Une caractérisation mécanique a été faite par les mesures de micro dureté des échantillons avant et après le traitement de recuit d'homogénéisation.
- Une caractérisation métallographique a été effectuées par microscope optique et électronique à balayage nous a permet de voir le changement de la microstructure de l'acier inoxydables après le traitement de recuit, et de constater l'évolution de l'état de surface des échantillons et l'observation de la corrosion par piqures après Les essais électrochimiques.
- Par une méthode électrochimique, nous avons déterminé l'effet du pH du milieu sur la susceptibilité de l'acier inoxydable 304 L dans deux milieux différents.

Les caractéristiques électrochimiques de cet acier (304 L) : potentiel de corrosion, courant de corrosion, potentiel de piquation et le potentiel de repassivation ont été étudiés en fonction de la variation du pH.

Ce qui nous a permis de dégager les constatations et conclusion ci-après :

- La susceptibilité de l'acier inoxydable 304L à la corrosion par piqure augmente avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures dans le milieu.
- Le potentiel de piqûration E_p diminue avec l'augmentation de la concentration d'ions chlorures du milieu.
- La rupture du film passif se diffère d'un pH à un autre : c'est le domaine transpassif. Ce phénomène est dû à la présence de chlore après corrosion ce qui atteste que les ions de Cl^- ont été absorbés par la couche passive de l'acier inoxydable 304L qui produit la corrosion par piqûres.
- Les inhibiteurs ont un effet protecteur contre la corrosion localisée de l'acier inoxydable, en minimisant l'attaque des ions chlorures à la surface du film passif, par la création d'une barrière entre le métal et la solution.

Références Bibliographiques

- [1] Claude GABRIELLI, « Méthode électrochimiques », traité « Mesures d'impédance », Techniques de l'ingénieur, PE 2 210.
- [2] C. FIAUD, Inhibiteurs de corrosion, Technique de l'ingénieur, Traite de métallurgie, Doc. M 160, 7, 1994.
- [3] Michel Dupeux, Aide-mémoire sciences des matériaux, éditions Dunod, Paris, 2004 (ISBN 2-10-005458-9).
- [4] a, b et c J. Barralis, G. Maeder, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005 (ISBN 2-09-179582-8).
- [5] A.A. Hermas, M.S. Morad, a comparative study on the corrosion behaviour of 304 austenitic stainless steelin sulfamic and sulfuric acid solutions. Corrosion Science 50 (2008) 2710-2717.
- [6] P-Fievet, Thèse de docteur, INP Toulouse (1992).
- [7] J. Philibert et al. Métallurgie, du minerai au matériau, Éditions Dunod, 2e édition, 2002, (ISBN 2-10-006313-8).
- [8] J. Barralis, G. Maeder, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005 (ISBN 2-09-179582-8), p. 102.
- [9] J. Philibert et al, op. cit., p. 617.
- [10] a et b Pierre-Jean Cunat, « Aciers inoxydables, critères de choix et structures », traité « Matériaux métalliques », Techniques de l'ingénieur, mars 2000, M4540.
- [11] Pierre-Jean Cunat. Les techniques de l'ingénieur : Aciers Inoxydables - Propriétés - Résistance à la corrosion, édition 2000, M4541.
- [12] M. Castel, partage d'expérience, Université de Montpellier 2 (2005).
- [13]- I.Milosev, H.-H. Strehblow, Biomedical Materials Research, 2000.
- [14]- N.E.Hakiki, M.Da Cunha Belo, A.M.P. Simoes, M.G.S.Ferreira, Journal of Electrochemical Society, 1989.
- [15]- S. Hervé, traitement thermique des aciers inoxydables, Guide de choix, In : Techniques de l'Ingénieur, traité matériaux métalliques, Vol M, dossier M1160 (1997).
- [16] Hervé SASSOULAS, traitements thermiques des aciers inoxydables, Techniques de l'ingénieur, 1997, M1115.
- [17] M. Asaduzzaman, Chand MM, Mayeedul.I « effets of concentration of sodium chloride solution on the pitting corrosion behavior of aisi-304l austenitic stainless steel »2011
- [18] P. Lacombe, B. Baroux et G. Béranger, les aciers inoxydables, les éditions de physique, France, 1016 (1990).

- [19] J.C. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux, MASSON, 1995).
- [20] H.H. Uhlig, Corrosion et protection, Dunod Paris, 204(1970).
- [21] L.L. Shreir, C.Chem, R.A. Jarman, G.T. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion Control, Planta Tree, (1995).
- [22] H. Ardéléan, B. Diawara, I. Frateur, L. Klein, J. Lecoeur, P. Marcus, V. Maurice, K.Ogle, Electrochimie des surfaces et corrosion (2006).
- [23] C. Fiaud, Lemaitre, N. Pebere, Inhibiteurs de Corrosion in : BERANGER. G, MAZILLE. H, Corrosion et anticorrosion. Mécanique et ingénierie des matériaux, Lavoisier. Paris, Hermès Science Publications, pp. 245-266, (2002).
- [24] M.Cariola , Corrosion Science 25(2000).
- [25] S Frangini., N. Dcristofaro, Corrosion Sience, 45(2004)2769-2786.
- [26] G. David, Les aciers inoxydables, propriété, mise en ouvres, emploi, Technique et Documentation-Lavoisier, 43, 47 (1990).
- [27] A.J. Sedriks, Corrosion of stainless steels, John Wiley, New York, 1979,
- [28] E.A. Abd El Meguid, A.A. Abd El Latif, Corros. Sci. 49 (2007) 263.
- [29] P.A. Schweitzer, Encyclopedia of Corrosion Technology, 2nd ed., CRC Press, USA, (2004)
- [30] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, Corrosion localisées, les éditions de physique (Avenue du Hoggar, Zone industrielle de Courtaboeuf) 305(1987).
- [31] G. David, Les aciers inoxydables, propriété, mise en ouvres, emploi, Technique et Documentation-Lavoisier, 43, 47 (1990).
- [32] B. Jegdic , D.M. Draz ic , J.P. Popic , Corros. Sci. 50 (2008) 1235-1244.
- [33] (a) M. Jamialahmadi, H. Muller-Steinhagen, Trans. I Chem. E, Part A, Chem. Eng. Res. Des. 85 (2007) 245-255, and references therein;
(b) D.K. Louie, Handbook of Sulphuric Acid Manufacturing, second ed., DKL Engineering, Inc., 2008.

EFFET DU pH DU MILIEU SUR LA CORROSION DE L'ACIER INOXYDABLE 304 L

Résumé

L'effet du pH sur la corrosion de l'acier inoxydable AISI 304 dans une solution 30 g/l de NaCl simulée à l'eau de mer a été étudiée par l'utilisation de plusieurs expériences de polarisation qui ont été menées pour des valeurs de pH entre 4 et 8,5. En plus des examens par microscope optique et par microscope électronique à balayage ont été réalisées.

L'objectif primordial de ce travail est l'étude de l'effet du pH sur les différents paramètres électrochimiques (potentiel de corrosion, potentiel de piquation, potentiel de repassivation et courant de corrosion). Les résultats indiquent que :

La susceptibilité de l'acier inoxydable 304L à la corrosion par piquure augmente avec l'augmentation de la concentration des ions chlorures dans le milieu.

Le potentiel de piquation E_p diminue avec l'augmentation de la concentration d'ions chlorures du milieu.

La rupture du film passif se différencie d'un pH à un autre : c'est le domaine transpassif. Ce phénomène est dû à la présence de chlore après corrosion ce qui atteste que les ions de Cl^- ont été adsorbés par la couche passive de l'acier inoxydable 304L qui produit la corrosion par piqûres.

Les inhibiteurs ont un effet protecteur contre la corrosion localisée de l'acier inoxydable, en minimisant l'attaque des ions chlorures à la surface du film passif, par la création d'une barrière entre le métal et la solution.

L'analyse effectuée par microscope optique et électronique à balayage nous a permis de voir le changement de la microstructure de l'acier inoxydable après le traitement de recuit, et de constater l'évolution de l'état de surface des échantillons et l'observation des piqûres après les essais électrochimiques.

Mots clés : Corrosion électrochimique, corrosion localisée, corrosion par piquure, acier inoxydable 304L, passivation.
