

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique – Alger
Département de Métallurgie



Projet de fin d'études

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme
d'Ingénieur d'Etat en Métallurgie

THEME

**Caractérisation métallurgique et
électrochimique des tubings à
13% Chrome**

Promoteur
Co-promotrice
Étudié par

Pr. Hellal F.
Dr. Aourasse N.
Abdelouahab Ali Cherif

Soutenu le 25 Juin 2008

Promotion 2008

Remerciements

Je tiens à remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage, la patience et l'aide pour mener à bien ce modeste travail.

Je tiens à témoigner ma profonde reconnaissance à Monsieur Hellal F. et Madame Aourasse N. pour leurs disponibilités, leurs aides, leurs précieux conseils et les orientations qu'ils m'ont prodigués.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur Chitroub de m'avoir fait l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Je tiens à remercier également Monsieur Laribi et Monsieur Daimellah pour avoir bien voulu accepter d'être membre du jury.

Je tiens à remercier Monsieur Hamadache de l'atelier du CRD de Sonatrach pour son aide et sa disponibilité.

Je tiens à remercier le colonel Sadki qui m'a permis de faire l'analyse chimique au sein du laboratoire du BCL.

Mes remerciements d'adressent aussi à Madame Abbad et Monsieur Naoui pour leur disponibilité et la richesse de leurs conseils et orientations.

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mon père qui est à l'origine du sujet de mon travail, pour son aide et ses précieux conseils tout au long de la rédaction de ce travail,

Ma famille de Sétif, de Constantine, et surtout à ma famille de Tébessa,

Mes amis Azzedine, Djazia, Karim, Kenza, Lamia, Louisa, Mehdi, Mounir, Mounir de Bab Zouar, Rym et Yanis,

Aux agents de sécurité de l'E.N.P. et de Chaabani,

Mes amis policiers,

Ma petite sœur Neila et mon grand frère Mehdi,

Ma mère pour son amour, son affection, son soutien en toutes circonstances et sans qui rien n'aurait été possible.

Zico

Résumé

L'objectif de ce travail est de déterminer le comportement à la corrosion du tubing en acier inoxydable martensitique à 13% Cr conventionnel et amélioré en milieu désaéré contenant des concentrations de 0.3% et 15% en HCl et d'établir des relations entre la microstructure et les paramètres électrochimiques.

Mots clés : acier inoxydable, martensitique, super martensitique, traitement thermique.

Abstract

The objective of this work is to determinate corrosion behaviour's of stainless steel tubing martensitic with 13% Cr conventional and improved in environment without oxygen, contain concentrations of 0.3% and 15% of HCl and establish relation-ship between the microstructure and electrochemical parameters.

Key-words: stainless steel, martensitic, super martensitic, heat treatment.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحديد كيفية تآكل الفولاذ المقاوم للصدأ مارنا نسينك في الأنايب ذو تركيز 13 ٪ كروم التفلدي والمنحسن في وسط خالي من الأكسجين ذوي التركيزات 0.3٪ و 15 ٪ من hcl وإقامة علاقات بين المركبات المجهرية و البارامترات الكهروكيميائية.

الكلمات الرئيسية: الفولاذ المقاوم للصدأ مارنا نسينك، سوبر مارنا نسينك، المعالجة الحرارية.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I : LES ACIERS INOXYDABLES

I.1 Historique.....	2
I.2 Composition chimique et structure.....	3
I.2.1 Action du chrome sur le système Fe-Cr.....	3
I.2.2 Action du carbone et de l'azote sur diagramme Fe-Cr.....	4
I.2.3 Action du nickel sur diagramme Fe-Cr.....	5
I.2.4 Effets des autres éléments d'alliage.....	6
I.3 Classifications des familles des aciers inoxydables.....	8
I.3.1 Aciers inoxydables martensitiques.....	8
I.3.2 Aciers inoxydables ferritiques.....	9
I.3.3 Aciers inoxydables austénitiques.....	9
I.3.4 Aciers inoxydables austéno-ferritiques.....	9
I.4 Les aciers inoxydables martensitiques.....	10
I.4.1 Définition.....	10
I.4.2 Les différentes nuances des aciers martensitiques.....	13
I.4.3 Traitement thermique et caractéristique mécanique.....	14

CHAPITRE II : CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

II.1 Définition.....	17
II.2 Types de corrosion des aciers inoxydables.....	17
II.2.1 Corrosion intergranulaire.....	17
II.2.2 Corrosion par piqûre.....	18
II.2.3 Corrosion caverneuse.....	18
II.2.4 Corrosion sous tension.....	19
II.3 Facteurs influençant la corrosion.....	20
II.3.1 Influence des éléments d'alliages sur la courbe de polarisation.....	20
II.3.2 Influence du pH sur la courbe de polarisation.....	22
II.3.3 Effet des chlorures.....	22
II.3.4 Effet de la température.....	22

CHAPITRE III : LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1 Présentation des matériaux.....	23
III.2 Les techniques d'analyse de la composition chimique.....	24
III.3 Microscopie optique.....	25
III.4 Caractérisation électrochimiques.....	26
III.4.1 Mesure du potentiel à l'abandon.....	26
III.4.2 Courbe de polarisation potentiodynamique.....	27
III.5 Conduite des essais électrochimiques.....	29
III.5.1 Appareillage.....	29
III.5.2 Milieu de travail.....	31
III.5.3 Electrodes de travail.....	31
III.5.4 Conditions opératoires.....	32
III.6 Caractérisation mécanique.....	33

CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1 Caractérisation chimique	34
IV.2 Caractérisation métallographique	35
IV.3 Variation de la microdureté.....	39
IV.4 Caractérisation électrochimique	39
IV.4.1 Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'exposition.....	39
IV.4.2 Comportement potentiodynamique.....	49
Conclusion générale	60
Bibliographie	62

Liste des tableaux

Tableau 1. Les différentes propriétés et domaine d'application des Aciers inoxydables.....	10
Tableau 2. Classification des aciers inoxydables martensitiques.....	13
Tableau 3. Composition chimique des tubings en aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr.....	34
Tableau 4. Mesures de microdureté Vickers (HV).....	39
Tableau 5. Mesures de potentiel de corrosion à l'abandon et du temps de stabilisation correspondants pour chacun des échantillons étudiés, immergé dans une solution 0.3 % HCl.....	44
Tableau 6. Mesures de potentiel de corrosion à l'abandon et du temps de stabilisation correspondants pour chacun des échantillons étudiés, immergé dans une solution 15 % HCl.....	49
Tableau 7. Résultats obtenus pour chacun des échantillons étudiés, immergé dans une solution 0.3 % HCl.....	53
Tableau 8. Résultats obtenus pour chacun des échantillons étudiés, immergé dans une solution 15 % HCl.....	56
Tableau.9. Effet de HCl sur les caractéristiques électrochimiques.....	59

Liste des figures

Figure 1. Diagramme d'équilibre fer-Cr.....	4
Figure 2. Influence de la somme des éléments carbone+azote sur la boucle gamma.....	5
Figure 3. Influence du nickel sur la boucle gamma.....	6
Figure 4. Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables.....	8
Figure 5. Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après Schaeffler.....	8
Figure 6. Déplacement de la boucle γ et du domaine mixte $\alpha+\gamma$ dans le système Fe-Cr sous l'influence des teneurs croissantes en C et Ni.	11
Figure7. Solution du C et températures de transformation résultantes dans les aciers à 13% et 17% et 18% Cr + 8% Ni.	11
Figure8. Exemple typique de la structure martensitique.	12
Figure 9. Diagramme de traitement de l'acier Z20C13.	14
Figure 10. Diagrammes TTT pour un refroidissement continu des aciers inoxydables martensitiques (Z20C13 et Z15CN16.02).	15
Figure 11. Accroissement de dureté en fonction de la teneur en C %.....	16
Figure 12. Comportement à la trempe et au revenu de l'acier martensitique Z100CD17.....	16
Figure13. Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique H ₂ SO ₄	20

Figure 14. Courbe densité de courant global d'alliages Fe-Cr en fonction de diverses teneurs en Cr et en milieu acide sulfurique à 10%.	21
Figure 15. Effet de diverses grandeurs concernant les facteurs d'alliages et d'électrolyte sur les valeurs caractéristique de courbes densité de courant-potentiel.....	21
Figure16. Influence du pH sur la courbe de polarisation.....	22
Figure 17. Principe d'un analyseur à fluorescence X.....	24
Figure18. Principales formes des courbes de potentiels d'abandon-temps.	28
Figure 19. Chaîne de mesure électrochimique.	30
Figure20. Cellule électrochimique.	30
Figure 21. Électrode de travail.....	31
Figure 22. Microstructure du lot A constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.....	35
Figure 23. Microstructure du lot B constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.....	36
Figure 24. Microstructure du lot C constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.....	37
Figure 25. Microstructure du lot D est constitué d'une matrice de martensite fine de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.....	38
Figure 26. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot A Solution 0.3% HCl	40

Figure 27. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot B Solution 0.3% HCl.....	41
Figure 28. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot C Solution 0.3% HCl.....	42
Figure 29. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot D Solution 0.3% HCl.....	43
Figure 30. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot A Solution 15 % HCl.....	45
Figure 31. . Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot B Solution 15%.HCl.....	46
Figure 32. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot C Solution 15 % HCl.....	47
Figure 33. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps du lot D Solution 15 % HCl.....	48
Figure 34. Courbe de polarisation potentiodynamique du lot A,B et C Solution 0.3 % HCl.....	51
Figure 35. Courbe de polarisation potentiodynamique du lot A et D Solution 0.3 % HCl.....	52
Figure 36. Courbe de polarisation potentiodynamique du lot A,B et C Solution 15 % HCl.....	54

Figure 37. Courbe de polarisation potentiodynamique du lot A et D Solution 15% HCl.....	55
Figure 38. Influence de la solution sur les courbes de polarisation potentiodynamique du LOT A.....	57
Figure 39. Influence de la solution sur les courbes de polarisation du lot D.....	58

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'utilisation par la Sonatrach des tubings en acier au carbone dans les puits producteurs des hydrocarbures s'est révélée très insatisfaisante en raison de leur importante détérioration en présence du dioxyde de carbone (CO₂).

Pour remédier à la corrosion par le CO₂, la tendance actuelle est orientée vers l'utilisation des aciers conventionnels à 13% Cr. Cependant, ces derniers sont sensibles à la corrosion par piqûres en milieu contenant des chlorures. Ainsi, ils sont substitués par des tubings en acier inoxydable martensitique amélioré qui se caractérisent par le rajout d'éléments d'alliages qui sont, essentiellement, le Ni et le Mo.

L'objectif de ce travail est de déterminer le comportement à la corrosion du tubing en acier inoxydable martensitique à 13% Cr conventionnel et en acier inoxydable martensitique à 13% Cr amélioré en milieu désaéré contenant des concentrations de 0.3% et 15% en HCl. Il s'agira aussi d'établir des relations entre la microstructure et les paramètres électrochimiques.

Pour étudier le comportement des tubings à 13% Cr (conventionnels et améliorés) vis à vis de la corrosion dans l'acide chlorhydrique (HCl), deux (02) concentrations sont retenues (0.3% et 15% HCl). Ces dernières sont choisies pour une meilleure illustration de leur résistance à la corrosion dans un milieu aussi agressif. Pour mener à bien cette étude, nous avons procédé à des investigations chimiques, métallurgiques, et électrochimiques en milieu désaéré.

Le présent travail est structuré en quatre chapitres :

Le premier chapitre présente les aciers inoxydables. Le deuxième porte sur la corrosion des aciers inoxydables. Le troisième chapitre présente les techniques expérimentales utilisées pour la réalisation de ce travail. Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux obtenus et la discussion.

En fin, ce travail sera achevé par une conclusion et des recommandations.

Chapitre I

LES ACIERS INOXYDABLES

I.1 Historique

L'histoire des aciers inoxydables est intimement lié à celle du chrome et aux travaux du chimiste français Nicolas-Louis Vauquelin (1763-1889) qui, en 1797, fut le premier à isoler cet élément. Les premières observations des propriétés « inoxydables » du fer allié au chrome furent faites par Berthier, un autre français. Il montra dès 1821 que l'alliage fer-chrome était d'autant plus résistant à certains acides que sa teneur en chrome était plus élevée. Par contre, la quasi-impossibilité d'abaisser la teneur en carbone de l'alliage constitua un obstacle majeur à son développement.

En 1904, Léon Guillet puis Albert Portevin publièrent une série d'études relatives à la structure et aux propriétés des alliages fer-chrome couvrant les nuances martensitiques à 13 % de chrome et les nuances ferritiques à 17 % de chrome. En 1909, L. Guillet publia une étude sur les aciers inoxydables au chrome-nickel ou aciers inoxydables austénitiques complétant ainsi ses études précédentes sur les alliages fer-chrome et couvrant pratiquement l'ensemble de la famille des aciers inoxydables. Le métallurgiste allemand W. Giesen fit, de son côté, et à la même époque, des recherches comparables. Les études de L. Guillet, A. Portevin et W. Giesen permirent ainsi, dès 1909, de classer les aciers inoxydables en fonction de leur structure et de définir les trois familles principales : martensitique, ferritique et austénitique.

Le passage au stade industriel est attribué à Harry Brearley pour les aciers inoxydables martensitiques. Il serait à l'origine de la première élaboration réalisée à Sheffield en 1913. Un mérite analogue reviendrait aux allemands Benno Strauss et Eduard Maurer pour la production des aciers inoxydables austénitiques et aux américains Frederick Becket et Christian Dantsizen pour celle des aciers inoxydables ferritiques.

La première description de la passivité des aciers inoxydables est attribuée à l'allemand Philipp Monnartz. Les recherches ultérieures ont notamment porté sur le rôle des éléments d'alliage. Elles ont conduit à la mise au point des nuances à durcissement structural dont les propriétés aux températures élevées ont été mises en évidence par Pierre Chevenard.

Enfin, c'est au début des années 1930 que J. Hochmann a découvert les nuances biphasées austénoferritiques appelées **duplex**. Si la période comprise entre 1904 et 1920 a été riche en travaux de laboratoire, il a fallu attendre presque un demi-siècle pour atteindre un stade véritablement industriel. [1]

I.2 Composition chimique et structure

Les aciers inoxydables sont des aciers fortement alliés, comprenant essentiellement du chrome. Celui-ci est considéré comme élément primordial de la tenue à la corrosion. En effet, le chrome confère à l'acier une passivation. Cette propriété est obtenue pour une concentration en chrome égale ou supérieure à 10%. A cet élément, il est fréquent que le nickel soit ajouté à des teneurs qui peuvent atteindre 12 à 15% ainsi que, d'autres éléments d'alliages tels que C, N, Mo, Ti, Nb et Al. Ces derniers sont rajoutés en quantités relativement faible pour des raisons de traitement thermique et de stabilité.[2]

Dans ce qui va suivre, nous allons aborder en détail l'action de ces éléments sur les caractéristiques et la structure des aciers inoxydables.

I.2.1 Action du chrome sur le système Fe-Cr

L'élément d'adition de base des aciers inoxydables étant le chrome, pour bien comprendre les différentes structures de ces aciers, il faut partir du diagramme d'équilibre fer-chrome comme le montre la **figure 1**. Celui-ci est caractérisé en premier lieu par la disparition du domaine γ lorsque la teneur en chrome dépasse 13%. Un acier à bas carbone à plus de 13% de chrome ne subit plus de transformation $\alpha \rightarrow \gamma$. C'est cet aspect du diagramme fer-chrome qui va déterminer en fonction de l'influence

des différents éléments d'addition les structures fondamentales des aciers inoxydables qui seront suivent les cas, ferritiques, martensitique, austénitiques ou austéno-ferritiques. [2]

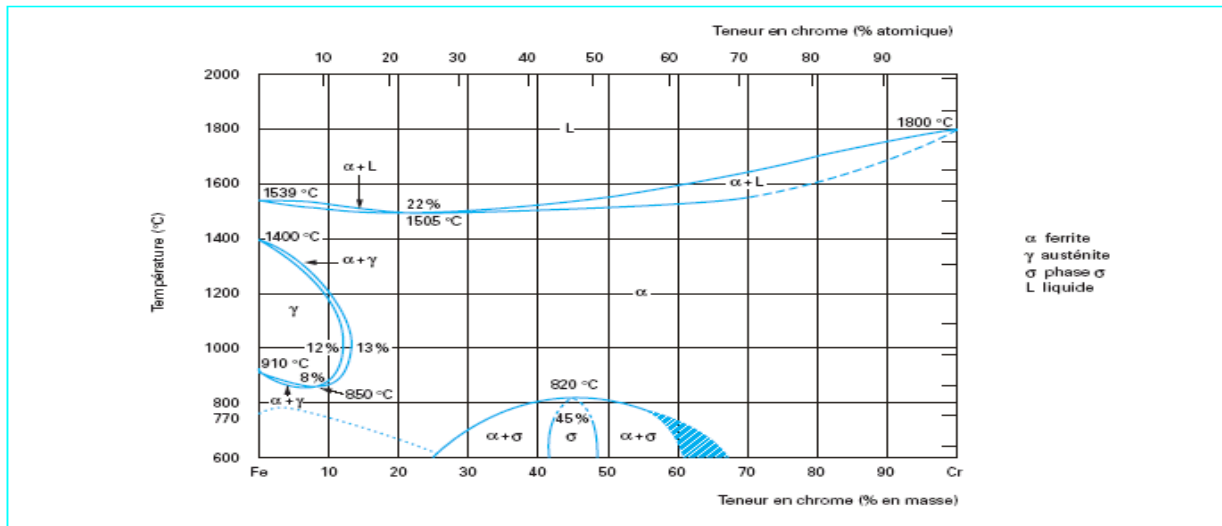


Figure 1. Diagramme d'équilibre Fer-Cr. [2]

I.2.2 Action du carbone et de l'azote sur le diagramme Fe-Cr

Ces éléments ont sensiblement le même effet dans les aciers inoxydables. C'est pourquoi, on a pris l'habitude d'étudier les effets de C+N simultanément. Ces effets sont à considérer sous deux angles: d'une part, les modifications du diagramme d'équilibre fer-chrome et d'autre part, les résultats d'une transformation de l'austénite en martensite.

Le carbone et l'azote ont essentiellement pour effet d'étendre le domaine du fer γ vers des concentrations plus élevées en chrome. Ainsi en l'absence de carbone et d'azote, le domaine γ s'étend jusqu'à 11% de chrome à 1100°C. Pour C+N=0.03, ce domaine atteint 16 à 17% de chrome à 1100°C et pour C+N=0.13, il atteint 24% comme le montre la **figure 2**.

D'autre part, et cela est bien évident en cas de transformation d'austénite en martensite, celle-ci a une limite élastique d'autant plus élevée que le carbone et l'azote sont également plus élevés. [2]

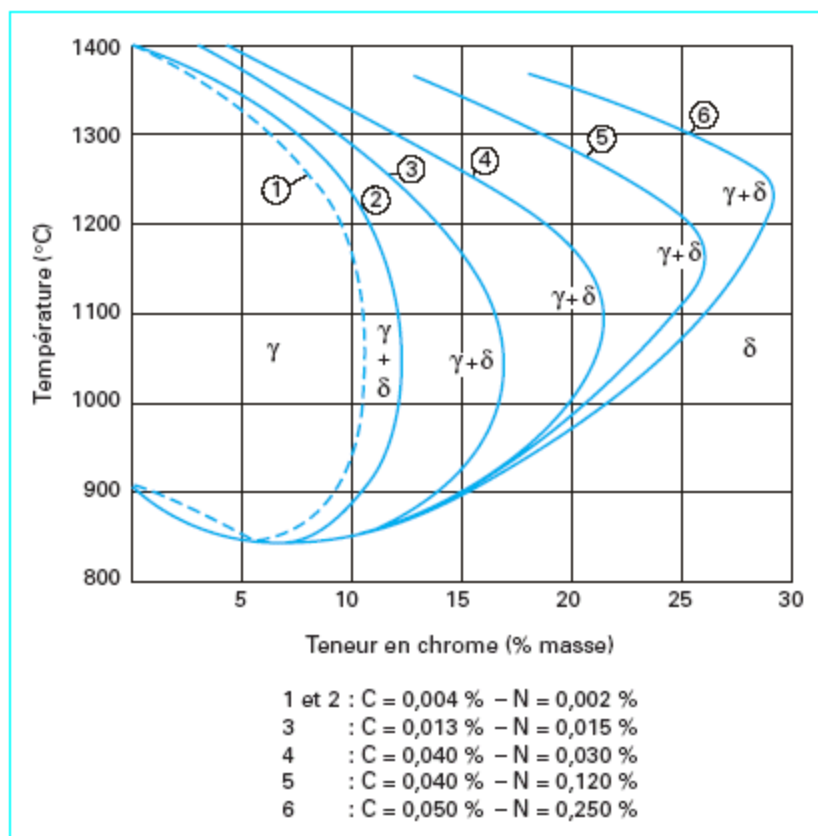


Figure 2. Influence de la somme des éléments carbone+azote sur la boucle gamma. [2]

I.2.3 Action du nickel sur le diagramme Fe-Cr

L'action du nickel est également à considérer sous les deux aspects de la modification du diagramme fer-chrome et de son influence sur la transformation de l'austénite en martensite.

Comme le carbone et l'azote, le nickel étend vers des teneurs en chrome plus élevées le domaine de stabilité du fer γ à haute température. Pour 8% de nickel, par exemple, un acier à 22% de chrome est encore austénitique à 1100°C comme le montre la **figure 3**.

Par ailleurs, dans le cadre de la transformation au refroidissement de l'austénite en martensite, le nickel abaisse le point MS de début de transformation.

C'est ainsi que pour un acier à 17,8% de chrome et 7,4% de nickel, le point MS est à -40°C, alors que pour 17,5% de chrome et 8,3% de nickel, il descend à -196°C et pour 12,6% de nickel MS n'existe plus. [2]

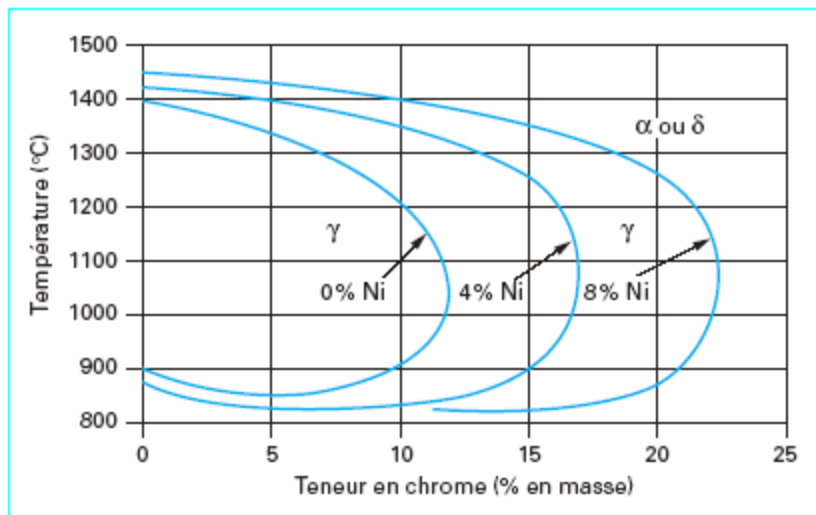


Figure 3. Influence du nickel sur la boucle gamma. [2]

I.2.4 Effets des autres éléments d'alliage

+ Titane

C'est un formateur de ferrite. Il se combine dans les aciers ferritiques et austénitiques avec le carbone pour former un carbure de titane et avec l'azote pour former un nitrure de titane dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion intergranulaire. [3]

+ Niobium

Il s'agit d'un formateur de ferrite. Il se combine également avec le carbone dans les aciers au Cr et au CrNi et s'oppose à la corrosion intergranulaire. [3]

+ Manganèse

Il stabilise le fer γ et n'a pas d'influence reconnue sur la résistance à la corrosion. Il rend plus difficile la transformation de l'austénite en martensite α dans les aciers CrNi et lors de sollicitations mécaniques aux basses températures. [3]

+ Cuivre

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid. [3]

Soufre

Il améliore l'usinabilité par enlèvement de copeaux. L'augmentation de la teneur en S conduit cependant à remettre en cause la résistance à la corrosion ce qui est à considérer lors du choix des aciers dans certaines conditions de sollicitations. [3]

Partant du constat que certains éléments d'alliages ont un effet alphagène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique centrée comme le chrome et que d'autres ont un effet gammagène, c'est-à-dire qu'ils favorisent la formation d'une structure cristallographique cubique à faces centrées comme le nickel, on a regroupé ces éléments en deux familles :

- ✓ la première est celle des **éléments dits « alphagènes »** ; ce sont : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale ;

- ✓ La seconde est celle des **éléments dits « gammagènes »** ; ce sont : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse. Suivant la teneur de ce dernier élément dans l'alliage, son comportement est plus complexe et peut mettre en défaut cette classification.

C'est sur ces bases que plusieurs diagrammes ont été proposés pour déterminer la structure de ces alliages métalliques. Pryce et Andrews ont établi un diagramme permettant de déterminer la structure des alliages Fe-Cr-Ni à 1 150 °C comme le montre la **figure 4**, la température de 1 150 °C correspondant sensiblement à celle de leur transformation à chaud. Le plus connu de ces diagrammes est le diagramme de Schaeffler (**figure 5**). Il permet de prévoir, à la température ambiante, la structure de joints soudés à l'état brut de soudage c'est-à-dire directement après solidification rapide. [3]

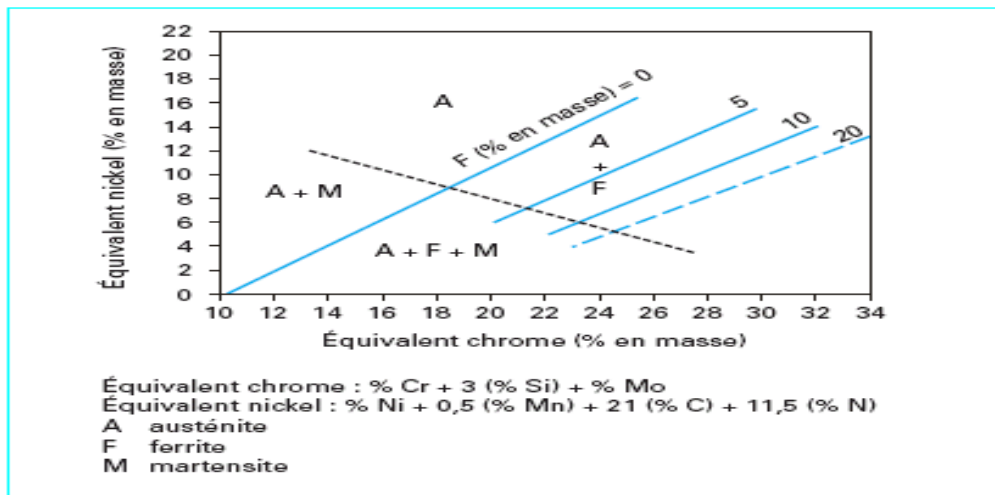


Figure 4. Diagramme de Pryce et Andrews donnant la structure des aciers inoxydables. [3]

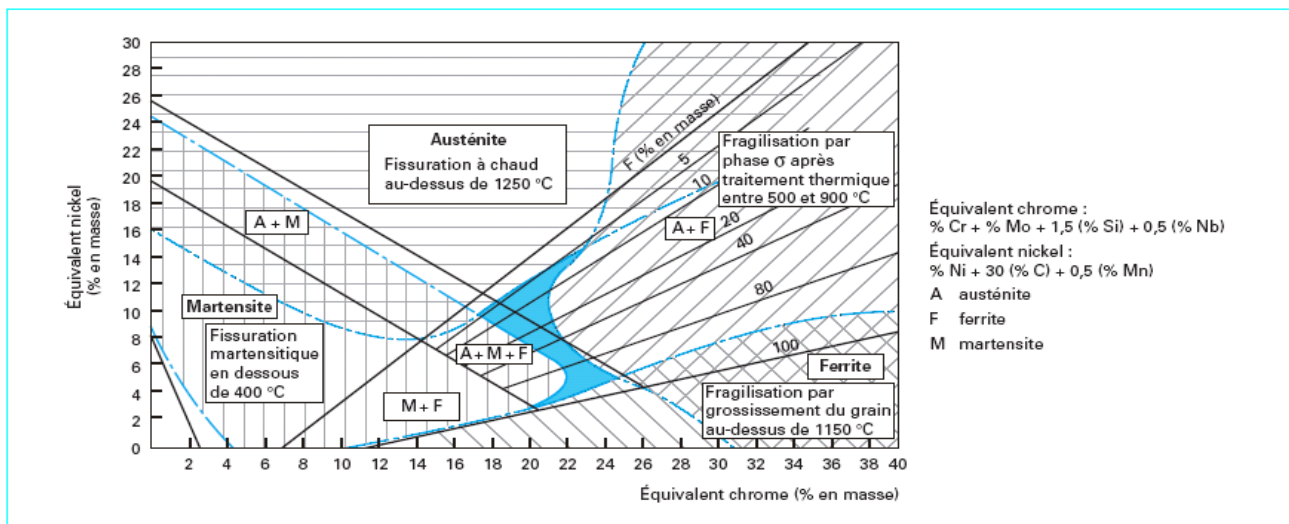


Figure 5. Diagramme de constitution des aciers inoxydables à l'état brut de soudage, d'après Schaeffler. [3]

I.3 Classifications des familles des aciers inoxydables

On ramène habituellement les différents types d'acier inoxydables à quatre grands groupes :

I.3.1 Aciers inoxydables martensitiques

Les aciers martensitiques qui subissent au chauffage une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$, qui au refroidissement se transforment en martensite compte tenu de l'absence ou de faibles teneurs en nickel stabilisant l'austénite.

I.3.2 Aciers inoxydables ferritiques

Les aciers ferritiques dont la teneur en chrome est telle que le domaine γ n'existe plus et qui restent en phase α à haute température.

I.3.3 Aciers inoxydables austénitiques

Les aciers austénitiques où la présence de nickel stabilise l'austénite au refroidissement.

I.3.4 Aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les aciers austéno-ferritiques dont la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ au chauffage est incomplète et dont l'austénite est stabilisée au refroidissement par le nickel.

A ces quatre types d'aciers inoxydables, il faut ajouter les aciers inoxydables à durcissement structural qui sont du type austénitique au nickel chrome sur lesquels on joue sur l'instabilité de l'austénite pour provoquer un durcissement martensitique auquel s'ajoute un durcissement par précipitation. [3]

A ces nuances sont associées des propriétés mécaniques et de tenue à la corrosion différentes dont les principales sont répertoriées dans le **tableau 1**. [4]

Tableau 1. Les différents propriétés et domaine d'application des aciers inoxydables. [4]

FAMILLES	PROPRIETES GENERALES	EXEMPLES D'APPLICATIONS
Aciers inoxydables ferritiques	<ul style="list-style-type: none"> -Matériaux ferromagnétiques -Dilatation relativement faible -Caractéristiques mécaniques faibles -Sensibles au grossissement de grain -Sensibles à la formation de phases fragiles (utilisation à chaud a bannir) 	<ul style="list-style-type: none"> -pétrochimie (revêtement interne de colonne de crackage) -Architectures -plâtrerie
Aciers inoxydables austénitique	<ul style="list-style-type: none"> -Matériaux amagnétiques -Dilatation élevée -Caractéristiques mécaniques faibles 	<ul style="list-style-type: none"> -agro-alimentaire -chimie -pharmacie
Aciers inoxydables austéno-ferritiques	<ul style="list-style-type: none"> -Caractéristiques mécaniques élevés -Résistance à la corrosion sous contrainte 	<ul style="list-style-type: none"> -offshore -dépollution
Aciers inoxydables martensitiques	<ul style="list-style-type: none"> -Matériaux ferromagnétiques -Coefficient de dilatation faible -Caractéristique mécaniques élevées -Fragiles à basse température 	<ul style="list-style-type: none"> -coutellerie -industrie hydroélectrique

I.4 Les aciers inoxydables martensitiques

I.4.1 Définition

Dans les aciers à haute teneur en Cr, des teneurs croissantes en éléments stabilisateurs de l'austénite comme le C et N₂, le Ni conduisent à un élargissement du domaine austénitique comme le montre la **figure 6**. On obtient ainsi des aciers capables de transformation structurale avec formation de produit de transformation comme la martensite. Avec le nickel, on obtient des aciers désignés sous le nom de martensites au nickel.[5]

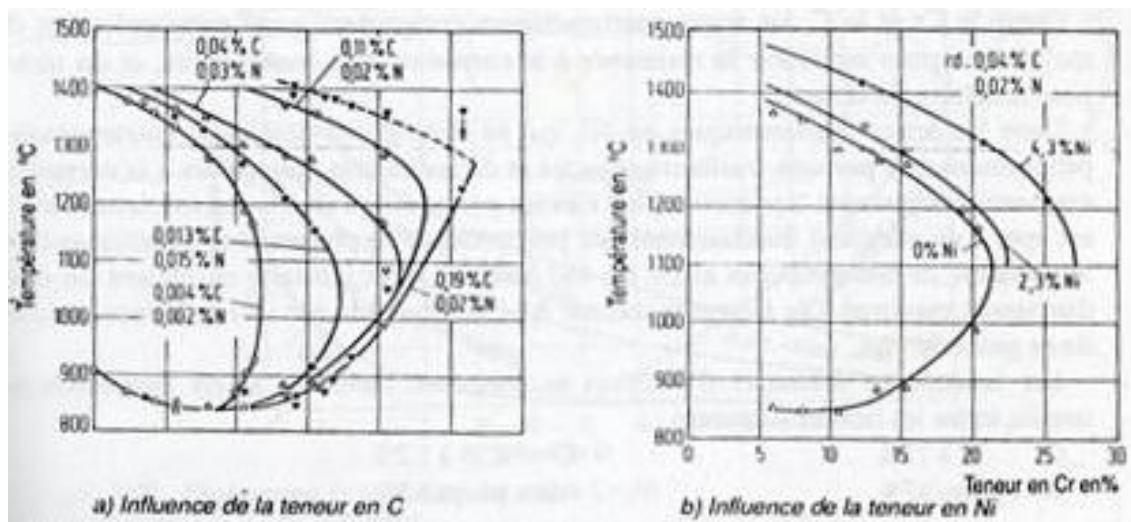


Figure 6. Déplacement de la boucle γ et du domaine mixte $\alpha+\gamma$ dans le système Fe-Cr sous l'influence des teneurs croissantes en C et Ni. [5]

Comme la transformation n'est possible que pour une gamme de compositions données, on désigne ces matériaux sous le nom d'aciers ferritiques-martensitiques. La transformation complète des aciers au Cr est déterminée par les hautes teneurs en C ou en Ni. Les aciers ayant 13% de Cr nécessitent plus de 0.15% de C et une austénitisation à au moins 950°C, ceux ayant 17% de Cr exigent de même 0,3% de C et une température d'austénitisation d'au moins 1100°C comme le montre la **figure 7**. [6]

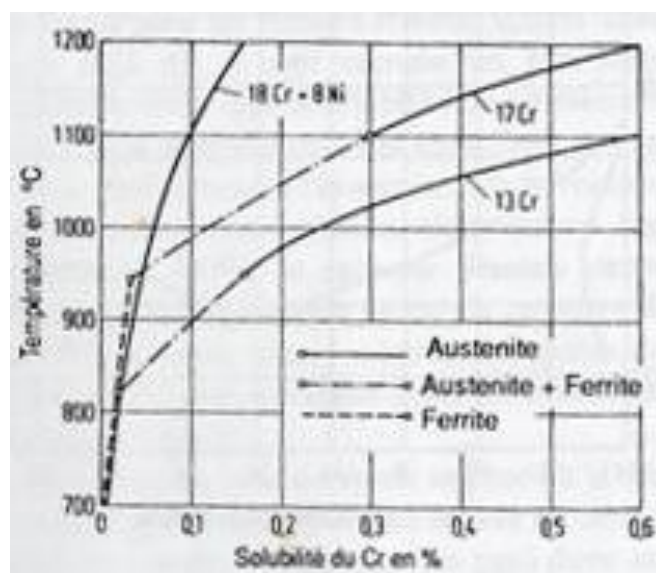


Figure 7. Solution du C et températures de transformation résultantes dans les aciers à 13% et 17% et 18% Cr + 8% Ni. [6]

Les propriétés d'emploi des aciers martensitiques au chrome, qui se différencient de tous les autres groupes d'aciers inoxydables par leur haute dureté et leurs valeurs de résistance mécanique élevées, dépendent fortement de l'état structural obtenu après traitement thermique et varient dans une large mesure. Suivant l'état de traitement thermique existe une structure constituée d'une martensite plus ou moins revenue et de carbures précipités **figure 8**.



Figure 8. Exemple typique de la structure martensitique. [6]

Outre le Cr et le C, les aciers martensitiques comportent aussi principalement du molybdène pour améliorer la résistance à la corrosion et la trempabilité, et du nickel pour améliorer la ténacité.

Dans les aciers martensitiques au Ni, qui se distinguent des aciers martensitiques proprement dits par une meilleure ténacité et de meilleures résistances à la corrosion, ces dernières peuvent être encore plus élevées par addition de Mo. La martensite au nickel est apte à un excellent durcissement par précipitation de phase intermétallique dans le domaine de température allant de 450°C à 600°C. Avec le titane on obtient un effet durcissant maximal. Les éléments comme Al, Cu, Nb, et Mo ont une influence moindre de ce point de vue. [6]

Les teneurs en éléments d'addition meurent, dans les aciers martensitiques usuels, entre les limites suivantes :

Cr : 12 à 18%

C : 0.05 à 1.2%

Ni : jusqu'à 7%

Mo : jusqu'à 3%

I.4.2 Les différentes nuances des aciers inoxydables martensitiques :

Suivant leur composition chimique, ils sont divisés en quatre groupes (**tableau 2**).

Tableau 2 Classification des aciers inoxydables martensitiques				
Groupe	Composition chimique (% en masse)			
	Carbone	Chrome	Nickel	Molybdène
1	≤ 0,15	11,5 à 13,5	≤ 1,0	≤ 0,60
2	0,15 à 0,50	12,0 à 14,5	≤ 1,0	≤ 0,80
3	0,60 à 1,20	14,0 à 18,0	≤ 1,0	≤ 0,80
4	≤ 0,22	12,0 à 18,0	1,5 à 6,0	≤ 3,0

Les **nuances du groupe 1** sont les moins chargées en carbone. Leur teneur en chrome limitée à 13,5 % permet de réaliser le traitement de trempe depuis l'état austénitique situé à l'intérieur de la boucle gamma du diagramme Fe-Cr. Le point de transformation au chauffage se situe vers 900 °C, la fin de transformation représentée par le point Ac3 étant de l'ordre de 920 °C. La transformation complète en austénite nécessite donc un chauffage et un maintien à une température supérieure à 920 °C.

Les **nuances du groupe 2** se caractérisent par une augmentation des teneurs en chrome et en carbone. Cette situation se traduit à la fois par une augmentation de la résistance à la corrosion (effet « chrome ») et de la dureté (effet « carbone »). Contrairement à celles du groupe 1, ces nuances ne sont pas soudables mais peuvent être brasées.

Les **nuances du groupe 3** permettent d'obtenir les duretés les plus élevées, mais ceci est obtenu au détriment de leur ductilité. Elles sont plus difficiles à élaborer et leur traitement thermique doit faire l'objet de procédures strictement respectées. Il faut notamment éviter la formation de tapures aussi bien au chauffage qu'au refroidissement.

En plus des additions de nickel, les **nuances du groupe 4** peuvent contenir du molybdène pour en améliorer la résistance à la corrosion par piqûres. Le maintien d'une teneur en carbone à un niveau inférieur à 0,22 % et l'addition de nickel jusqu'à 6 % confère à ces aciers une bonne ductilité. [1]

I.4.3 Traitements thermiques et caractéristiques mécaniques

Les aciers martensitiques ayant des teneurs en carbone s'élevant jusqu'à 0.4% sont essentiellement des aciers de traitement. Ceux ayant une teneur en C supérieure à 0.4% sont considérés comme des aciers trempants. Les premiers se caractérisent, de la même façon que les aciers de traitement, par de bonnes caractéristiques mécaniques. Le traitement thermique consiste en une trempe dont la température située entre 980 et 1100°C dépend de la teneur en C, en un refroidissement à l'huile ou à l'air et en un revenu final au dessus de 600°C.

Le diagramme de traitement de l'acier Z20C13 est montré à la **figure 9**, on en déduit que les aciers martensitiques possèdent une forte résistance au revenu jusqu'aux environs de 500°C. Pour les températures plus élevées, on observe une chute de la limite de rupture à la traction et la limite d'élasticité et simultanément une augmentation relativement rapide des valeurs d'allongement et de striction. Un traitement entre 500 et 600°C est à éviter pour les aciers martensitiques en raison de l'amointrissement de la résistance à la corrosion. [7]

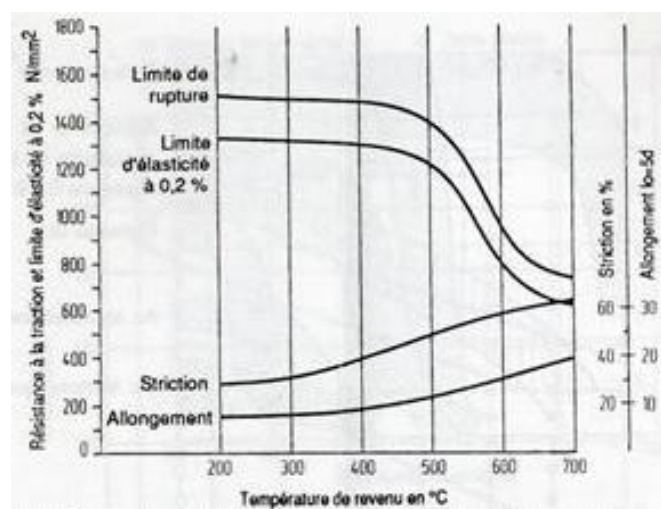


Figure 9. Diagramme de traitement de l'acier Z20C13. [7]

La **figure 10** montre les courbes de refroidissement continu TTT des aciers Z20C13 et Z15CN16.2. De ces figures on déduit que les aciers martensitiques montrent seulement les phases perlite et martensite. Les phases intermédiaires que l'on trouve dans les aciers de traitement moins alliés n'existent pas dans les aciers martensitiques. La teneur en nickel de l'acier Z15CN16.2 repousse la phase perlitique vers des temps notablement plus longs sur quoi repose la meilleure trempabilité à cœur par rapport aux aciers au Cr exempts de Ni. [7]

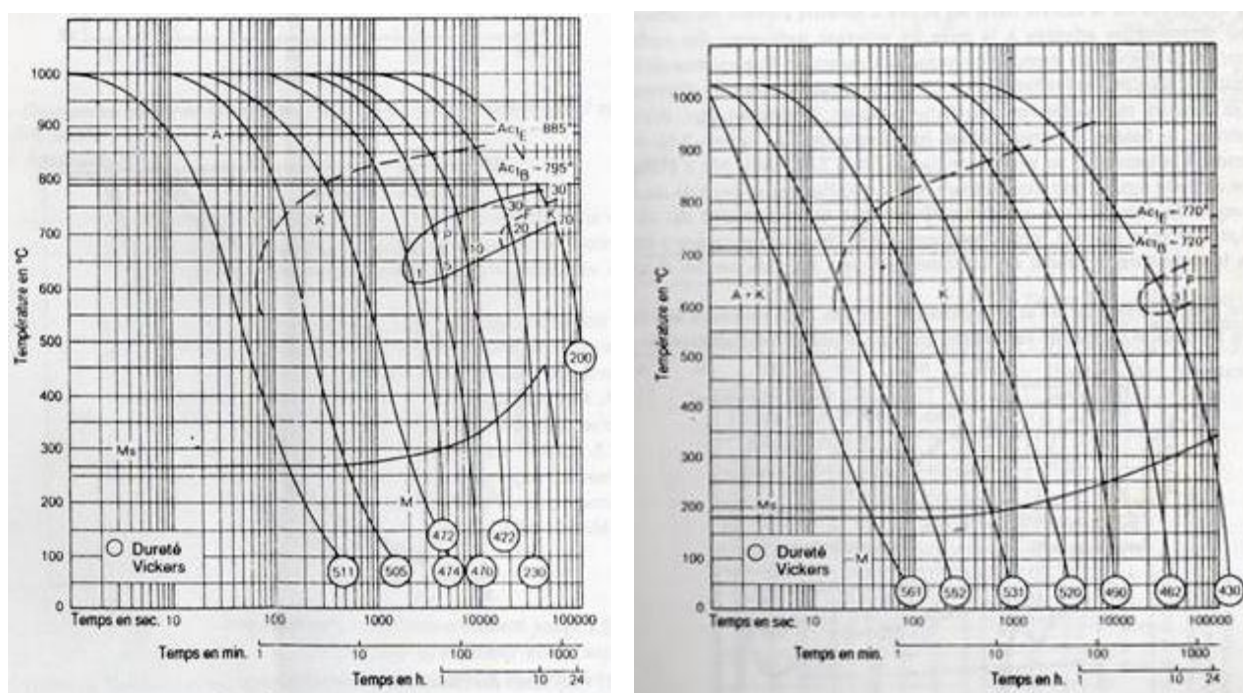


Figure 10. Diagrammes TTT pour un refroidissement continu des aciers inoxydables martensitiques (Z20C13 et Z15CN16.02). [7]

Les aciers martensitiques dont la teneur en carbone est $\geq 0.4\%$ sont avant tout à l'état durci et détendu (température de revenu de 100 à 350°C). La **figure 11** montre l'évolution de la croissance de dureté en fonction de la teneurs en C. pour obtenir une croissance maximale de la dureté dans les aciers à teneurs élevées en carbone on doit choisir une température adaptée à la mise en solution suffisante des carbures. Les températures trop élevées de trempé provoque le maintien d'une partie de l'austénite dans la structure (austénite résiduelle) et par voie de conséquence une diminution de la dureté. Ces teneurs résiduelles en austénite peuvent cependant être détruites par refroidissement à basse ou très basse températures. [7]

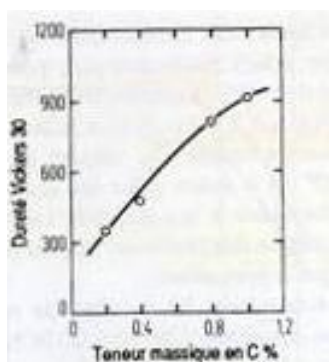


Figure 11. Accroissement de dureté en fonction de la teneur en C %. [7]

La **figure 12** montre le comportement à la trempe et au revenu de l'acier Z100CD17. En haut et à gauche de cette figure, on reconnaît nettement que l'accroissement de dureté, après trempe jusqu'à la température ambiante, passe par un maximum de valeur vers 1030°C. Après trempe suit un refroidissement à très basse température (-180°C) qui déplace la température optimale de durcissement vers de plus hautes duretés (vers 1050°C).

La **figure 12** montre que cet acier martensitique lors d'un revenu à environ 500°C possède un maximum de dureté secondaire provoqué par la précipitation de carbures.

Tout ceci est fortement perceptible lors de l'accroissement de la température de trempe car en dehors de la précipitation des carbures après revenu intervient la formation de martensite issue de l'austénite résiduelle qui disparaît. La dureté maximale secondaire, après trempe à 1100°C jusqu'à la température ambiante, est fortement perceptible. [7]

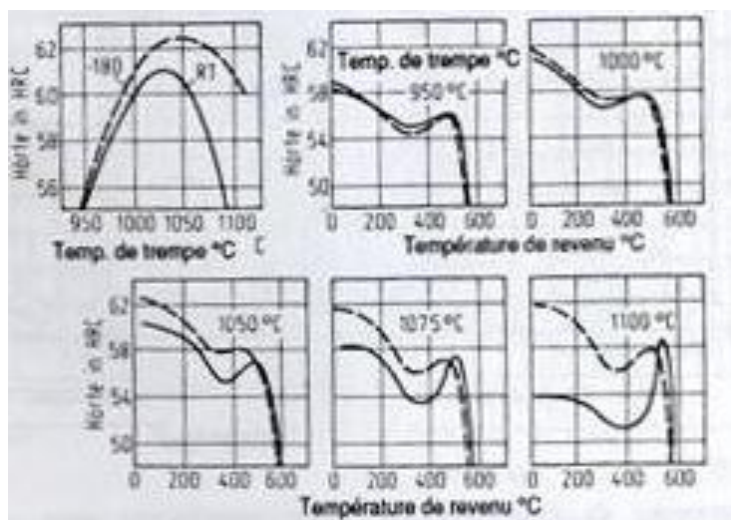


Figure 12. Comportement à la trempe et au revenu de l'acier martensitique Z100CD17. [7]

CHAPITRE II

CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

II.1 Définition

Les aciers inoxydables ont des propriétés qui dépassent largement celles des aciers conventionnels au carbone ou faiblement alliés ; ils ont une grande résistance mécanique, ont une bonne résistance à la corrosion, sont faciles à fabriquer, et ont un bon état de surface. Malgré ces qualités, les aciers inoxydables ne sont pas immunisés contre la corrosion.

En effet, la résistance à la corrosion est assurée par l'existence en surface d'une couche moléculaire protectrice d'oxyde de chrome, imperméable d'environ 50 Å. C'est le phénomène de passivation qui se produit de façon spontanée à l'air libre et par traitement chimique. Si cette couche passive vient à être rompue, soit mécaniquement (coups d'outils, rayures, érosion), soit chimiquement (agents très corrosifs), l'acier perd en partie son inoxydabilité localement.

La résistance à la corrosion dans les milieux les plus agressifs étant souvent le critère de choix le plus important, une connaissance des risques de corrosion des aciers inoxydables dans différents milieux et différentes conditions opératoires s'avère indispensable. [8]

II.2 Types de corrosion des aciers inoxydables

Les principaux types de corrosion rencontrés dans les aciers inoxydables sont les suivantes :

II.2.1 corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion est associé à la précipitation des carbures de chrome de type Cr_{23}C_6 aux joints de grains.

Cette précipitation engendre une déchromisation ou appauvrissement en chrome des zones alentour (matrice). Ces zones devenant anodiques par rapport au reste de la structure, peuvent alors être le siège d'une corrosion dite intergranulaire ou intercrystalline. Plus les plages déchromées anodiques sont étroites plus la corrosion est rapide et dangereuse.

La dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains peut entraîner une décohésion totale des grains et une perte complète des propriétés mécaniques du matériau. L'attaque peut être plus ou moins rapide et orientée.

II.2.2 Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion caverneuse très locale, généralement due à la stagnation d'espèces chimique dépassivantes (fluorures, chlorures, bromures et iodures) piégées à la surface du métal. Ces hétérogénéités aboutissent à la détérioration du film passif qui protège le métal. Des inclusions non métalliques distribuées à la surface d'un acier inoxydable peuvent constituer le point d'amorçage de piqûres.

Dès que la piqûre est amorcée, la solution qui l'occupe devient plus acide par concentration des ions Cl^- vers les parties anodiques, et la densité de courant d'électrolyse atteint des valeurs élevées en raison de la petite surface anodique.

II.2.3 Corrosion caverneuse

Dans le cas d'un acier inoxydable au contact d'une solution aérée de chlorures, le processus de corrosion est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ Diffusion limitée de l'oxygène vers la solution imprégnant la crevasse

- ✓ Déplacement à l'extérieur de la crevasse de la réaction cathodique de l'oxygène ($1/2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$) ; la crevasse devient la zone anodique et les ions Cl^- y affluent.

- ✓ Augmentation de l'agressivité de la solution interne à la crevasse par hydrolyse des sels conduisant à une chute importante du pH.

- ✓ Lorsque le pH de la solution cavernueuse atteint une valeur critique, le film passif protégeant le matériau est détruit .

- ✓ Croissance rapide de la crevasse par dissolution du métal actif.

La corrosion cavernueuse peut affecter les assemblages réalisés par rivetage ou par boulonnage de deux pièces métalliques entre lesquelles une zone occluse ou crevasse peut être créée. Elle peut aussi se produire sous des joints non étanches ou le métal est en contact avec un dépôt non métallique. Ce phénomène est accentué si le dépôt contient du chlore ou du soufre.

II.2.4 Corrosion sous tension

Ce processus fait intervenir simultanément l'action d'une contrainte et celle d'un milieu corrosif généralement aqueux. La contrainte responsable peut être une contrainte de service ou une contrainte interne.

La corrosion sous tension se traduit par une fissuration des matériaux selon des trajets intergranulaires, transgranulaires ou mixtes qui s'orientent généralement perpendiculairement à la direction des contraintes. Cette corrosion n'est pas accompagnée d'une perte de masse appréciable du matériau. [8]

II.3 Facteurs influençant la corrosion

Les courbes de polarisation potentiodynamique sont sensibles à certains facteurs tels que l'état de surface, l'état structural du métal, l'agitation de la solution, la présence des traces d'impuretés dans le réactif.

Les aciers non passivables se caractérisent par une branche cathodique et une branche anodique. Par contre, un acier passivable sa courbe anodique se caractérise par trois domaines (actif, passif et transpassif) (**figure 13**). [9]

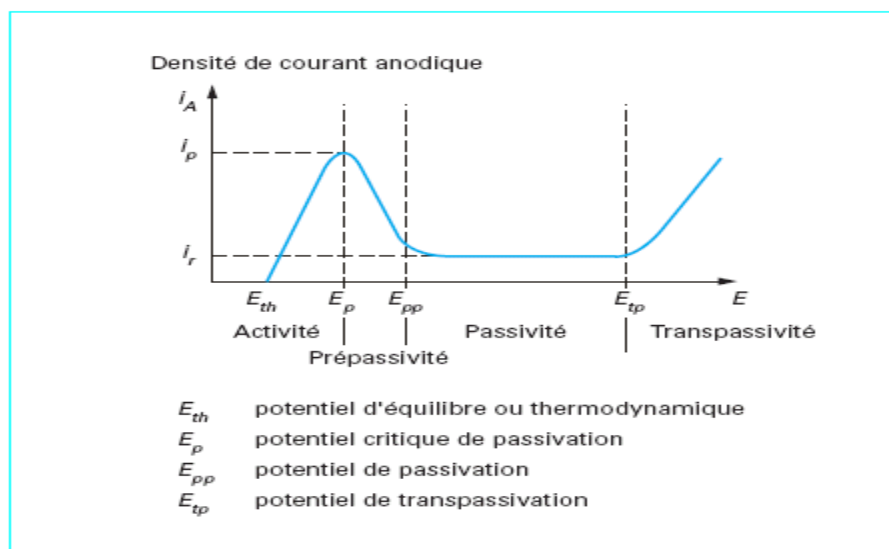


Figure 13. Courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique H_2SO_4). [9]

II.3.1 Influence des éléments d'alliages sur la courbe de polarisation :

Le développement d'une courbe densité de courant potentiel d'un acier inoxydable dépend de différents facteurs concernant le matériau et le milieu. La **figure 14** montre l'influence de l'élément d'alliage Cr. L'accroissement de la teneur en Cr diminue la densité de courant de passivation et favorise ainsi la passivation de l'acier.

En général les éléments d'alliages améliorent l'aptitude à la passivation et déplacent les potentiels d'activation et de passivation vers des valeurs négatives. **La figure 15** montre l'influence de facteurs concernant les éléments d'alliages et l'électrolyte sur les valeurs caractéristiques des courbes densité de courant potentiel d'aciers et d'alliages passifs. Les influences du Ni, de Mo et de Cu sont à mentionner tout particulièrement. Ces éléments d'alliages diminuent la densité de courant de passivation et facilitent

aussi par conséquent la passivation d'un acier inoxydable. Par contre la passivation et la densité de courant de passivation croissent avec la température. De cette façon on aboutit surtout à une restriction des possibilités d'emploi.

Les halogènes du Cl^- et F^- augmentent aussi la densité de courant de passivation particulièrement les fluorures. En outre les chlorures peuvent aussi conduire à une élévation tout à fait considérable du courant, déjà dans le domaine de passivation, élévation qui est responsable des phénomènes de corrosion locale. [12]

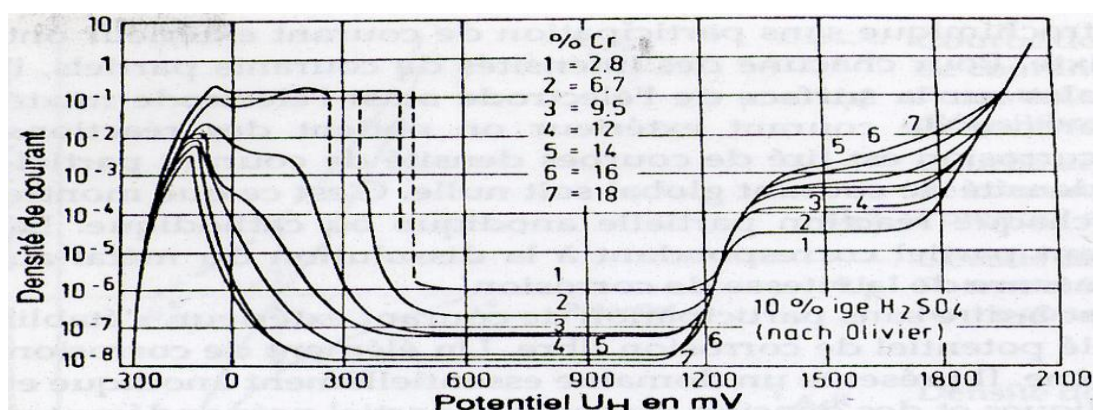


Figure 14. Courbe densité de courant global d'alliages Fe-Cr en fonction de diverses teneurs en Cr et en milieu acide sulfurique à 10%. [12]

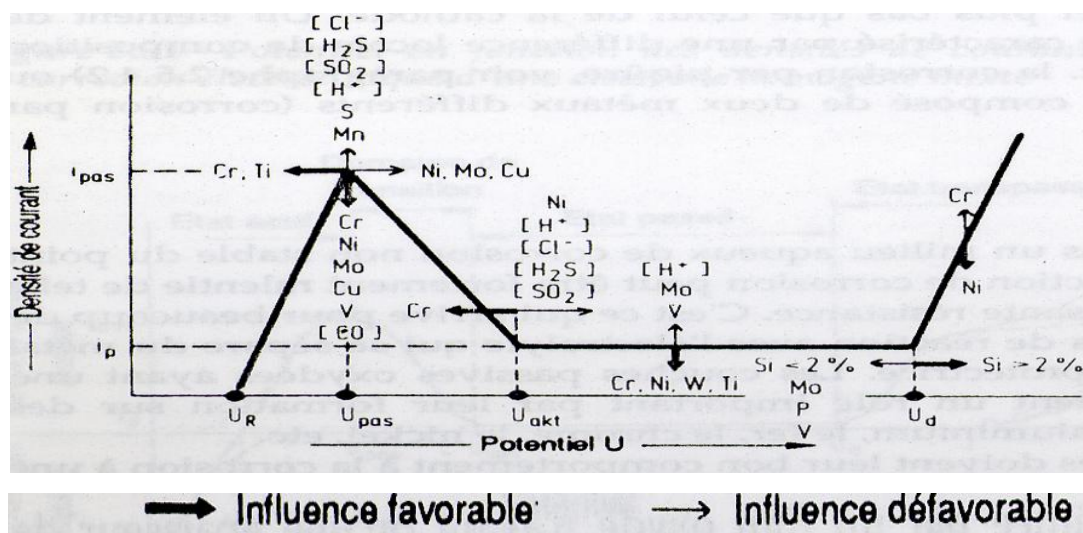


Figure 15. Effet de diverses grandeurs concernant les facteurs d'alliages et d'électrolyte sur les valeurs caractéristique de courbes densité de courant-potentiel. [12]

II.3.2 Influence du pH sur la courbe de polarisation :

Une augmentation de la valeur du pH conduit à une diminution de la densité de passivation et de la densité de courant de passivation (**figure 16**). En outre elle déplace les potentiels d'activité dans le sens négatif. En milieux neutres et déjà en partie en milieux acides, il n'y a déjà plus de domaine actif car le potentiel d'activité se situe plus bas que le potentiel d'équilibre du dégagement d'hydrogène et la densité de courant de passivation est encore très faible. [12]

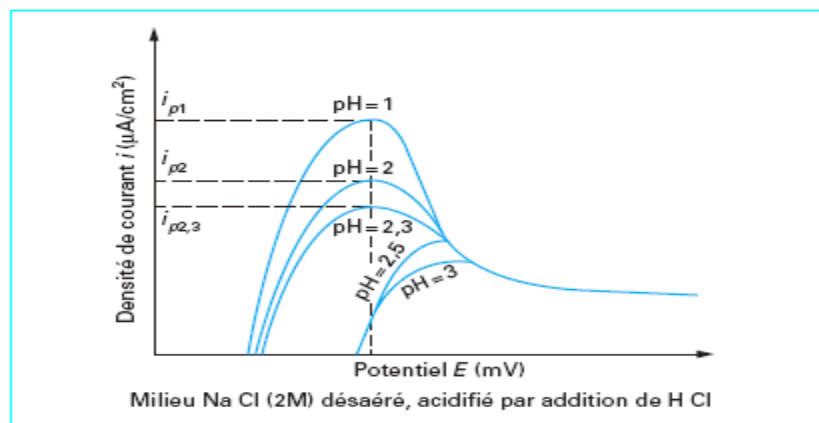


Figure 16. Influence du pH sur la courbe de polarisation. [12]

II.3.3 Effet des chlorures

L'augmentation de la concentration en ions Cl^- d'une solution augmente considérablement la tendance à subir la piqûration. [8]

II.3.4 Effet de la température

Les potentiels de rupture des films passifs sont abaissés par une augmentation de température. [8]

CHAPITRE III

LES TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous avons présenté les matériaux à étudier ainsi que les techniques et les méthodes expérimentales nécessaires pour réaliser des analyses, des examens microscopiques, les essais mécaniques et électrochimiques.

III.1 Présentation des matériaux

Deux matériaux ont fait objet de cette étude. Il s'agit des tubes de production appelés « tubings », en acier inoxydable de classe martensitique et contenant 13% Cr. Ces tubings ont été élaborés conformément à la spécification API5CT.

Le premier matériau appartient à la famille des aciers conventionnels à 13% Cr., par contre, le second appartient à la famille des aciers inoxydables super martensitique (appelés aciers à 13% Cr amélioré). Il est à signaler que cette famille n'a pas encore fait objet de normalisation.

Concernant le premier matériau, nous avons choisi trois coulées distinctes appelées A, B et C :

Lot A : un tube d'acier inoxydable martensitique neuf qui provient d'un lot.

Lot B : un tube d'acier inoxydable martensitique neuf qui provient d'un autre lot.

Lot C : un tube d'acier inoxydable martensitique qui provient d'un lot après utilisation.

III.2 Techniques d'analyse de la composition chimique

Pour déterminer la composition chimique des échantillons métalliques, nous avons un ensemble de technique parmi lesquelles nous citons :

Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de l'échantillon. L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de rayon X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons. Le caractère universel du phénomène, la rapidité des mesures et la possibilité d'examiner la plupart des matériaux sans préparation préalable, expliquent le succès actuel de cette puissante méthode qui ne détruit pas l'échantillon.

La **figure 17** représente le schéma de principe de l'appareillage le plus simple qui comprend deux éléments essentiels : le système de production du rayonnement primaire excitateur et le système d'analyse et de détection. [11]

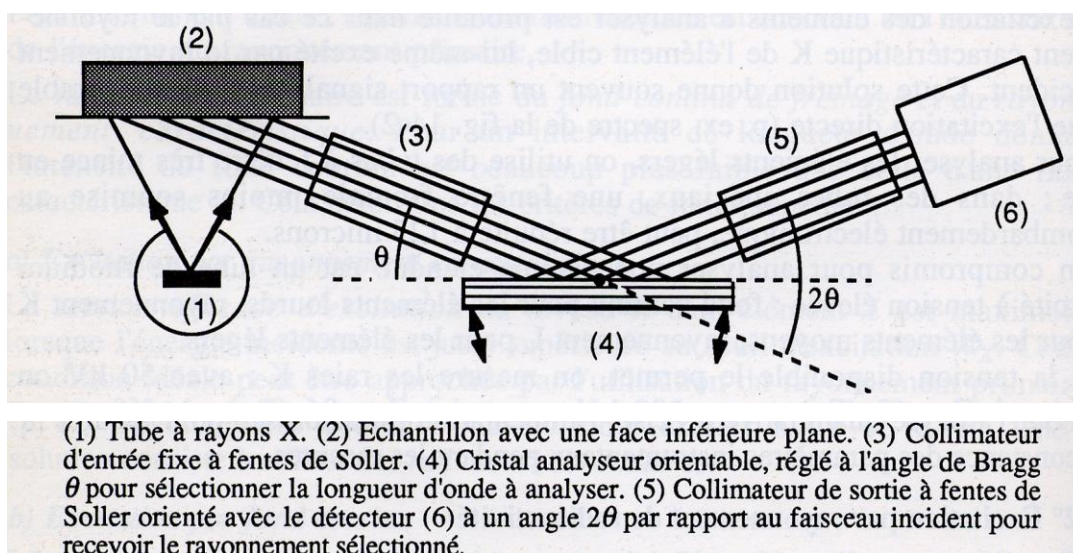


Figure 17. Principe d'un analyseur à fluorescence X. [11]

Il est à signaler que les lot A, B, et C ont été analysés par cette technique. [12]

Spectromètre d'émission atomique

Soumis à des conditions d'excitation convenables, tout élément devient émissif, ce qui permet de le caractériser et de le doser. Cette forme d'analyse élémentaire qualitative et quantitative convient à toute espèce d'échantillons. L'émission optique des échantillons (solutés+matrice) est cependant très complexe. Elle conduit avec les spectromètres classiques à des spectres comportant des milliers de raies, souvent accompagnés d'un fond continu. Les nombreux instruments correspondants s'articulent autour de différentes parties communes : le dispositif chargé de porter la prise d'essai sous la forme d'atomes ionisés et excités (hautes températures produites par des plasmas de gaz inerte, étincelles, arcs électriques, lasers...), l'optique de grande qualité qui conditionne les performances analytiques de ces appareils, la détection et la micro-informatique indispensable à tout l'ensemble. [13]

Dans notre étude, nous avons retenu cette technique pour analyser l'échantillon D qu'on a effectué dans l'unité BCL de Beni Merad. La surface analysée est de 4 cm².

III.3 Microscopie optique

L'étude de la microstructure des aciers fait appel à l'utilisation de la microscopie optique à réflexion. Les observations sont effectuées sur des coupes massives convenablement tronçonnées, enrobées dans une résine thermodurcissable et polies mécaniquement suivie d'une attaque chimique dont le principe consiste à dissoudre ou colorer les différents constituants microstructuraux. La durée de l'attaque varie largement selon les types de réactifs et de structures. [12]

Dans notre étude, pour réaliser nos observations microscopiques, nous avons procédé à la préparation des échantillons pour l'examen métallographique qui nécessite un polissage. Précédée d'une abrasion mécanique d'échantillons sur des disques de papier imprégnés de poudres abrasives de carbures de silicium (SiC) de granulométrie décroissante (180, 320, 600, 1200, 4000). Suite à cela, un pré polissage est effectué à l'aide d'un nylon saupoudré d'une poudre de granulométrie 3 μ auquel on ajoute une huile spéciale. Le matériau ainsi préparé, est nettoyé au moyen d'un appareil ultrasons

dans un bain d'éthanol pendant 3 minutes afin d'en éliminer les impuretés restées en surface ; l'échantillon nettoyé est séché à l'air comprimé.

Un papier feutré, auquel on ajoute de l'alumine (0.05μ) plus de l'eau distillée, est utilisé pour l'opération de polissage, les échantillons sont nettoyés aux ultrasons comme lors de l'étape précédente pour obtenir une surface métallique comparable au poli d'un miroir.

Les échantillons polis subissent une attaque chimique à l'aide du réactif Vilella (acide picrique (1g), HCl (5 ml) et C_2H_5OH (100 ml)) pendant 120 secondes. La surface attaquée est rincée à l'eau distillée puis à l'éthanol et enfin séchée à l'air comprimé.

L'observation microscopique est réalisée à l'aide d'un microscope optique à lumière réfléchie modèle GX 71 de marque OLYMPUS qui permet d'analyser l'image au moyen d'une camera et d'une carte d'acquisition vidéo. L'ensemble est relié à un micro-ordinateur de type PII muni du logiciel 'ANALYSIS' pour le traitement d'image.

III.4. Caractérisation électrochimique

Pour déterminer la résistance à la corrosion d'un matériau vis-à-vis d'un milieu déterminé, on recourt, en général, à diverses méthodes électrochimiques.

III.4.1 Mesure du potentiel à l'abandon

Pour mesurer ce potentiel, on fait appel à la méthode potentiométrique qui consiste à suivre l'évolution du potentiel à l'abandon. Ce potentiel est aussi appelé potentiel de repos ou potentiel en circuit ouvert. C'est la tension d'une électrode mesurée par rapport à une électrode de référence lorsqu'aucun courant ne circule vers cette électrode.

La détermination de cette tension est indispensable avant chaque mesure électrochimique.

Son évolution dans le temps fournit une indication sur les changements qui se produisent à la surface de l'électrode.

Néanmoins, ce potentiel n'est pas caractéristique du métal et dépend des conditions expérimentales, en particulier de la nature, de la concentration et de la température du réactif, mais aussi de l'état de surface du métal. La réaction électrochimique n'est plus réversible puisque la nature de l'interface métal-solution varie avec le temps.

Cependant, le potentiel tend vers une valeur stationnaire pour une durée d'immersion d'un métal qui dépend de sa nature et de celle du réactif.

C'est une grandeur complexe, mais très sensible qui donne des renseignements très utiles sur le fonctionnement des micro-piles locales qui interviennent dans les phénomènes de corrosion.

Les courbes potentiels temps peuvent présenter différents aspects dont les allures sont regroupées dans la **figure 18**.

Le potentiel de corrosion n'est pas stable dans le temps. C'est une variable transitoire ; en effet la nature de la surface de l'électrode peut se modifier au cours du temps, ainsi que les conditions aux interfaces (pH, concentration) ; d'où les différentes évolutions possibles (**figure 18**).

- ✓ Il y a passivation lorsque le métal s'oxyde en donnant des produits insolubles se déposant à la surface du métal et le protégeant petit à petit.
- ✓ On parle d'attaque continue lorsque les produits d'oxydation sont des ions métalliques solubles.
- ✓ Nous trouvons aussi des cas de succession de ces deux phénomènes, lorsque la couche de protection se trouve détruite ou bien qu'elle se forme tardivement.

L'étape d'amorçage de la corrosion par piqûres se caractérise par des fluctuations du potentiel de corrosion libre.

Qualitativement la forme des transitoires (potentiel à l'abandon / temps) dépend de la nature de la réaction cathodique se déroulant sur la surface passive.

* Milieu fortement réducteur, le potentiel chute lentement pendant l'amorçage et la propagation de la piqûre et croit rapidement pendant sa repassivation.

* Milieu peu réducteur (solution neutre aérée); le potentiel chute rapidement durant l'amorçage et remonte lentement après que la piqûre se soit repassivée. [14]

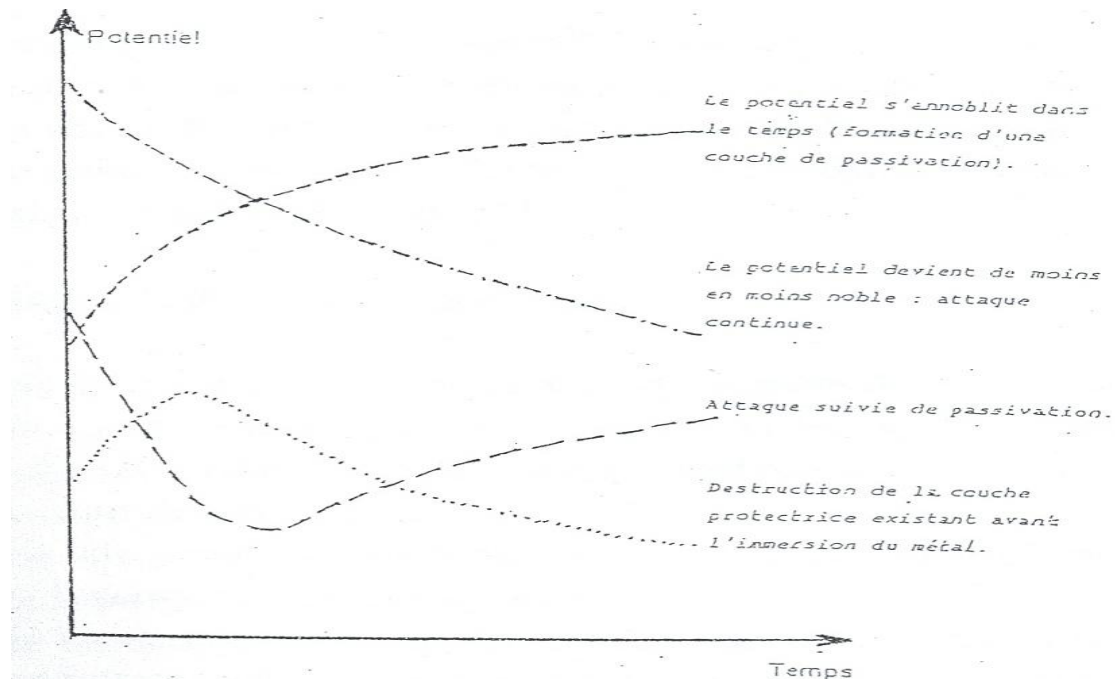


Figure 18. Principales formes des courbes potentiels d'abandon-temps. [14]

III.4.2 Courbe de polarisation potentiodynamique

La polarisation potentiodynamique est une technique qui permet d'avoir les tracés des courbes de polarisation en enregistrant les valeurs du potentiel en fonction de la densité du courant du métal ($E=f(I)$). Cette technique produit une image qualitative du métal en contact de l'électrolyte.

Le traitement des courbes de polarisation potentiodynamique permet d'obtenir un grand nombre de renseignements sur le comportement du métal plongé dans un réactif donné, en particulier, sa tendance à la passivation ou à la corrosion par piqûres.

III.5 Conduite des essais électrochimiques

III.5.1 Appareillage

Les mesures de la polarisation potentiodynamique et du potentiel d'abandon sont réalisées à l'aide d'un équipement composé des éléments suivants (**figure 19**):

- 1- Une cellule de type EGG à cinq orifices (**figure 20**) admettent les contre-électrodes en graphite, le troisième et le quatrième sont destinés aux électrodes de travail et de référence au calomel saturé respectivement, enfin le dernier orifice reçoit le barboteur des gaz.
- 2- Un potentiostat-galvanostat EGG PAR 273 A.
- 3- Un électromètre EGG qui assurera le lien entre la cellule électrochimique et le potentiostat.
- 4- Un micro-ordinateur muni d'un logiciel EGG M 352 pour l'acquisition et le traitement des données.
- 5- Un générateur d'azote.



Figure 19. Chaîne de mesure électrochimique.

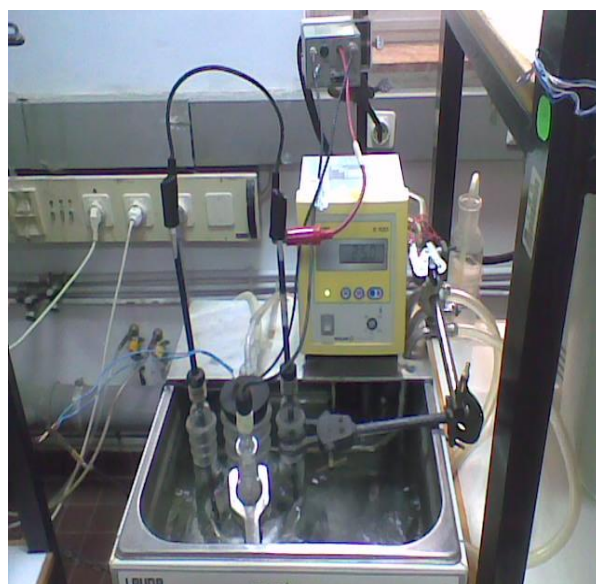
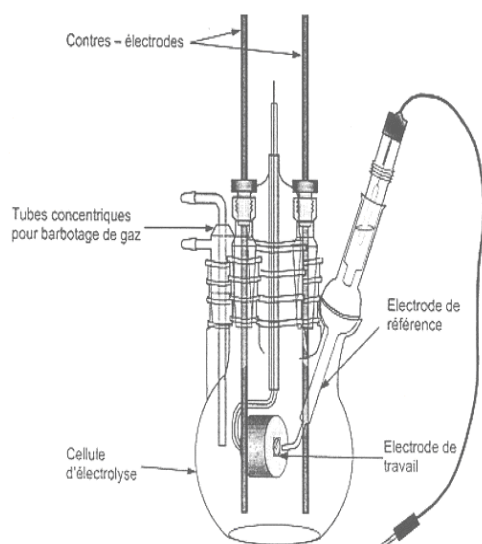


Figure 20. Cellule électrochimique.

III.5.2 Milieu de travail

L'électrolyte est préparé à partir d'acide chlorhydrique à 36% pour analyse et d'eau distillée. Nous avons constitué deux solutions de 0.3% et 15% HCl.

III.5.3 Electrodes de travail

Les électrodes de travail en acier inoxydable sont découpées sous forme de cylindre de base 0.282 cm^2 . Un fil électrique, inséré dans une gaine en verre, est introduit dans l'électrode à l'aide d'un perçage effectué sur ce dernier. Les électrodes ainsi formées, sont ensuite enrobées dans une résine thermodurcissable, telle qu'une seule face soit exposée au milieu agressif (voir la **figure21**)

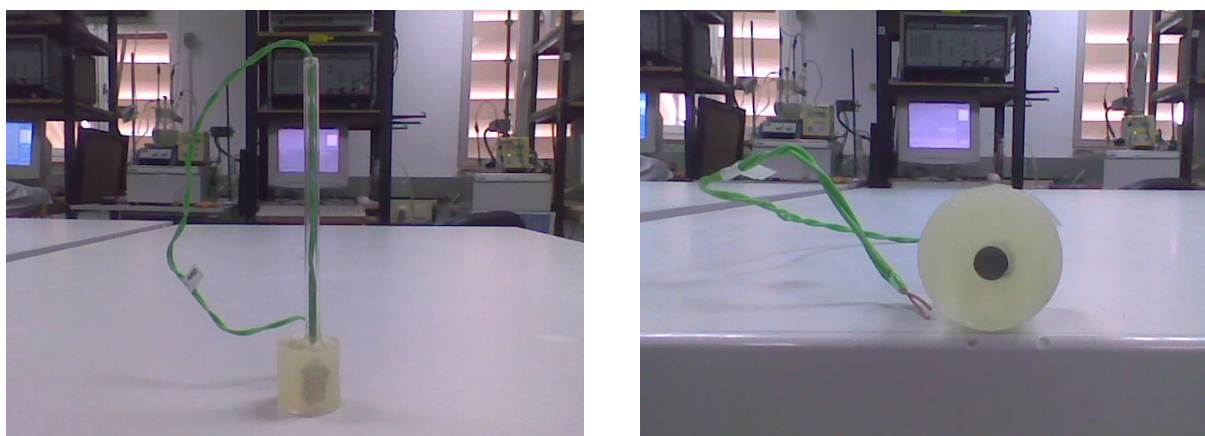


Figure21. Électrode de travail.

La surface exposée des électrodes est polie mécaniquement avec des papiers abrasifs de granulométrie décroissante (60, 240, 320, 400, 600, 800, 1200) sous un flux d'eau. Elle est immergée dans un bain d'acétone pendant quelques secondes afin de la dégraisser. Ces électrodes sont enfin rincées à l'eau distillée puis séchées à l'air libre.

III.5.4 Conditions opératoires

Pour mener à bien les essais électrochimiques, nous avons fixé les conditions expérimentales comme suit :

- ✓ Les essais électrochimiques se font à une température de 25 °C. A l'aide d'un générateur d'azote, un barbotage est effectué pendant 20 minutes pour désaérer le milieu.
- ✓ Les courbes d'évolution du potentiel de corrosion à l'abandon en fonction du temps d'immersion sont effectuées à l'état stationnaire.
- ✓ Les tracés des courbes de polarisation potentiodynamique sont réalisés dans un domaine de potentiel de - 250 à 1600 mV/ECS avec une vitesse de balayage de 0.16 mV/ s.
- ✓ Les tracés de pentes de Tafel sont enregistrés dans un domaine de potentiel de ± 250 mV/ECS ;

Il est à signaler que chaque test électrochimique a nécessité au minimum de deux (02) mesures afin de s'assurer d'une bonne reproductibilité des résultats expérimentaux.

III.6 Caractérisation mécanique

La caractérisation mécanique nous renseigne sur la résistance de l'alliage aux sollicitations mécaniques avant usage. Parmi les essais mécaniques souvent utilisés, nous citons la dureté Vickers (HV), de Rockwell et la résilience qui ciblent la détermination respectivement de la résistance à la pénétration et la résistance au choc (ténacité) de l'alliage étudié. [12]

Le principe de l'essai de dureté est d'appliquer sur une pièce à mesurer, un pénétrateur sous une charge variable. Dans notre cas, nous avons prélevé des échantillons de taille $1.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$, suite à cela, un état de surface est réalisé (polissage jusqu'à l'obtention d'une surface métallique comparable au poli d'un miroir).

La mesure de la micro dureté des tubings est effectuée à l'aide d'un duromètre modèle METALLUX 3 de marque LEITZ. La dureté se calcule en mesurant les deux diagonales de l'empreinte (à l'aide d'un microscope) laissée sur la surface après avoir ôté la charge. La dureté est donnée en Vickers (HV). La charge appliquée dans notre cas d'étude est de 100g.

CHAPITRE IV**RESULTATS ET DISCUSSIONS****IV.1 Caractérisation chimiques**

L'analyse de la composition chimique du tubing amélioré à 13% Cr (Lot D) est réalisé à l'aide du spectromètre d'émission atomique est présenté dans le **tableau 3**.

Pour le besoin de la discussion, nous avons inséré, dans ce même tableau, les compositions chimiques des lots A, B et C ainsi que, celle de la spécification API 5CT.

Tableau 3. Compositions chimiques des tubings en aciers inoxydables martensitiques à 13% Cr

Elem. Lots	C	Mn	Si	S	P	Cr	Ni	Cu	Al	Mo	Co	Ti	W	V	N
Lot D	0.017	0.435	0.269	0.0068	0.02	12.32	5.62	0.188	0.048	1.99	0.139	0.098	0.031	0.047	0.031
Lot A [12]	0.21	0.79	0.72	0.008	0.004	12.90	0.08	0.010	0.018	0.015	0.025	0.014	0.012	0.140	0.012
Lot B [12]	0.19	0.70	0.21	0.015	0.013	13.05	0.16	0.013	0.016	0.040	0.010	0.003	0.011	0.110	0.007
Lot C [12]	0.22	0.74	0.20	0.015	0.017	13.14	0.16	0.013	0.020	0.005	0.006	0.003	0.012	0.018	0.004
API 5CT grade L80 type 13% Cr [15]	0.15 à 0.22	0.25 à 1.00	1.00 max.	0.01 max.	0.02 max.	12.0 à 14.00	0.50 max.	0.250 max.	-	-	-	-	-	-	-

Il ressort du **tableau 3** que :

- ✓ La composition chimique des lots A, B et C sont en accord avec le référentiel retenu à savoir la spécification API 5CT. [15]
- ✓ Le lot D est enrichi en Ni (5.62% en poids), en Mo (1.99% en poids), en Ti (0.098% en poids et en N (0.031).
- ✓ De par la teneur en Ti (0.098% en poids), il est fort probable que des particules de carbo-nitride de Ti (Ti(C, N)) se forment après un traitement thermique adéquat. [16]

IV.2 Caractérisation métallographique

L'examen métallographique des lots A, B, C ainsi que l'échantillon D est réalisé après attaque chimique par le réactif « Villela ». L'observation au microscope optique, avec un grossissement 500X et 1000X, a mis en évidence des microstructures constituées de martensite et d'austénite résiduelle de morphologies distinctes.

Le lot A (**figure 22**) présente une microstructure constituée de martensite de revenu en aiguilles fines et d'austénite résiduelle.



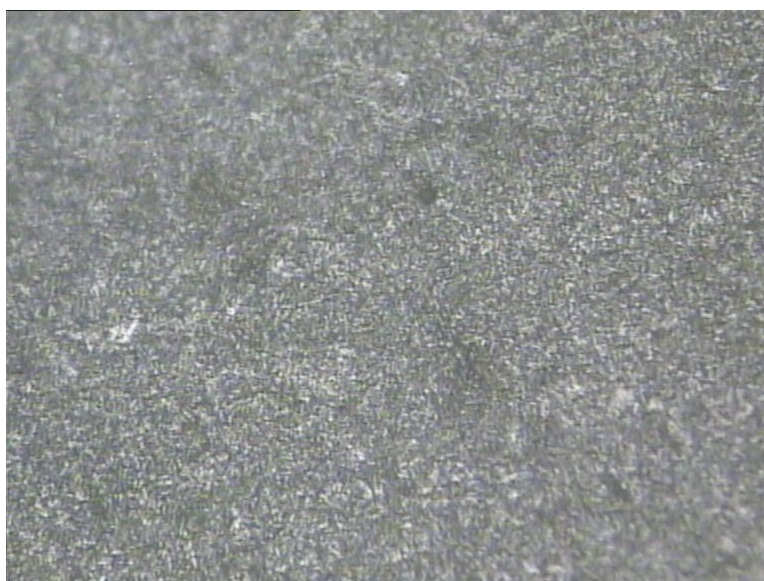
(a) 500X



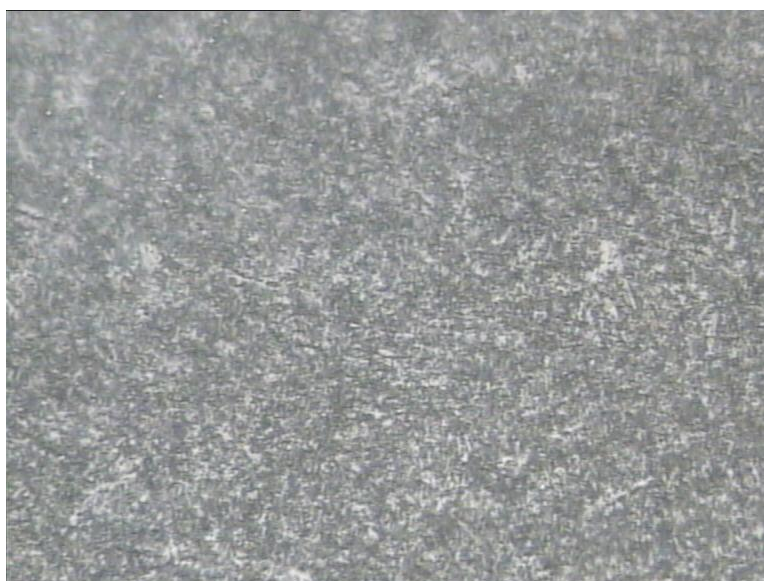
(b) 1000X

Figure 22. Microstructure du lot A constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.

Le lot B (**figure 23**) possède une microstructure martensitique de revenu sous forme d'aiguilles plus fines que celle du lot A et d'austénite résiduelle.



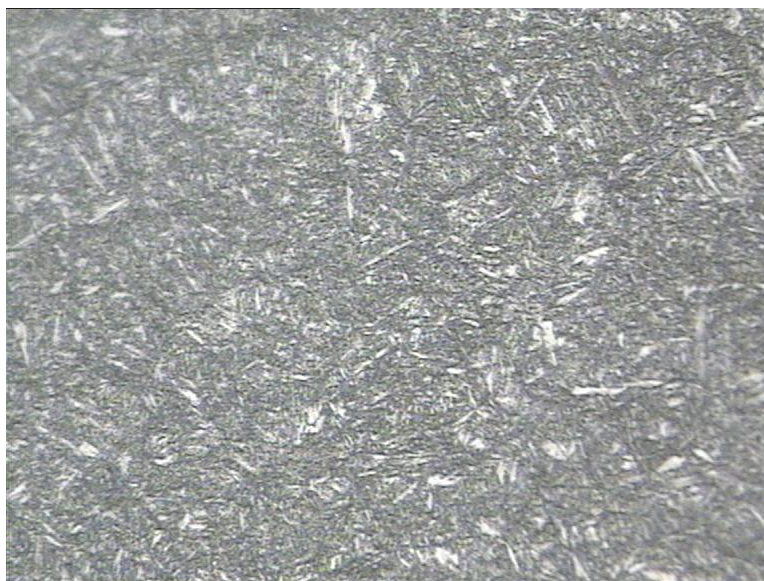
(a) 500X



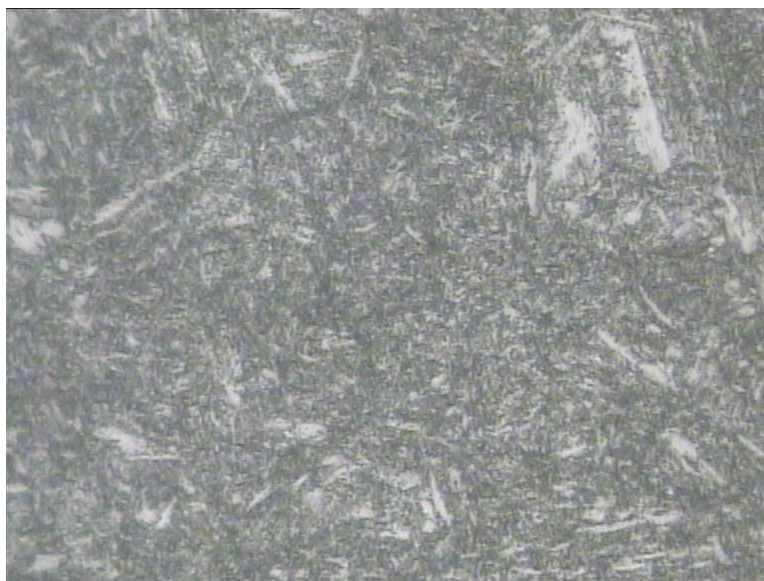
(b) 1000X

Figure 23 . Microstructure du lot B constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.

Le lot C se distingue, lui aussi, par une martensite de revenu et d'austénite résiduelle (**figure24**).



(a) 500X



(B) 1000X

Figure 24 . Microstructure du lot C constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.

L'échantillon D en acier inoxydable martensitique amélioré à 13% Cr présente une microstructure fine constitué d'une matrice de martensite de revenu (**figure 25**) contenant probablement des particule de carbo-nitride du titane (Ti(C, N)) tel que reporté par la littérature. [16]



(a) 500X



(b) 1000X

Figure 25 . Microstructure du lot D est constitué d'une matrice de martensite fine de revenu et d'austénite résiduelle, réactif Villela.

IV.3 Variation de la microdureté

Pour différencier les lots A, B et C ainsi que, l'échantillon D, nous avons mesuré la microdureté Vickers. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 4**

Tableau4. Mesures de microdureté Vickers (HV)

Dureté HV Echantillons	Essai N 1	Essai N 2	Essai N 3	Moyenne
LOT A	272	276	276	275
LOT B	270	266	266	267
LOT C	264	262	260	262
LOT D	285	283	285	284

Il ressort du **tableau 4** que les valeurs des microduretés Vickers sont proches pour les lot A, B et C bien que la morphologie de leurs microstructures soient distinctes.

Quant à l'échantillon D, il présente la microdureté la plus élevée (284 HV). Il se pourrait que cet écart est à attribuer la formation des particules intermétallique parmi lesquelles nous citons les Ti (C, N). [16]

IV.4 Caractérisation électrochimique :

Pour déterminer le comportement électrochimique des échantillons étudiés, nous avons procédé aux tracés de courbes de variation du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'immersion et aux tracés des courbes potentiodynamiques dans les solutions à 0.3% et 15% HCl.

IV.4.1 Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps d'exposition

Le tracé des courbes d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion sont illustrés par les **figures 26 à 33**. La tendance générale de ces courbes est vers des potentiels d'abandon plus électropositifs, par conséquent, les échantillons étudiés ont tendance à s'anoblir.

Cependant, nous constatons qu'en présence de 0.3% HCl, les courbes d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion varie par petit palier (saut de potentiel) et d'une façon progressive pour aboutir à un état stationnaire (**figure 26 à 29**).

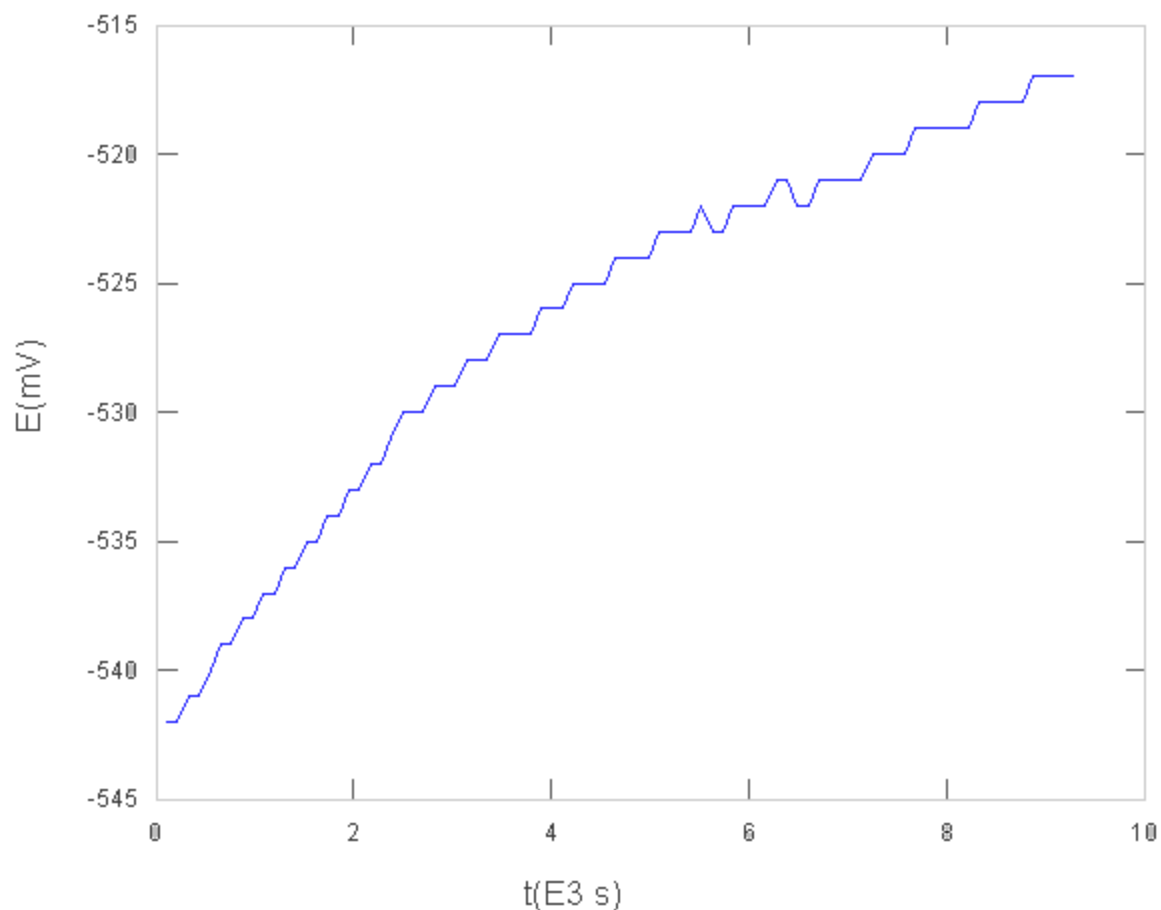


Figure 26. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot A
Solution 0.3% HCl

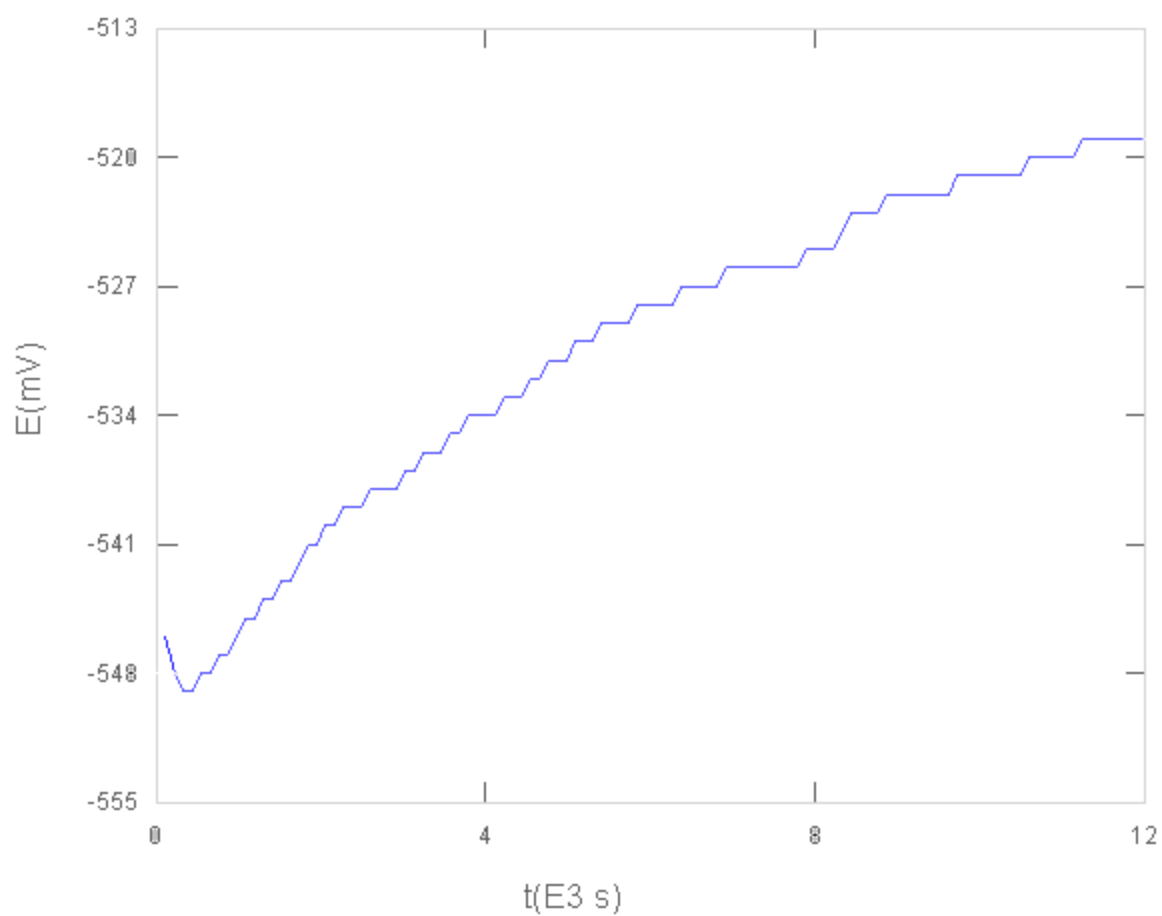


Figure 27. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot B
Solution 0.3% HCl

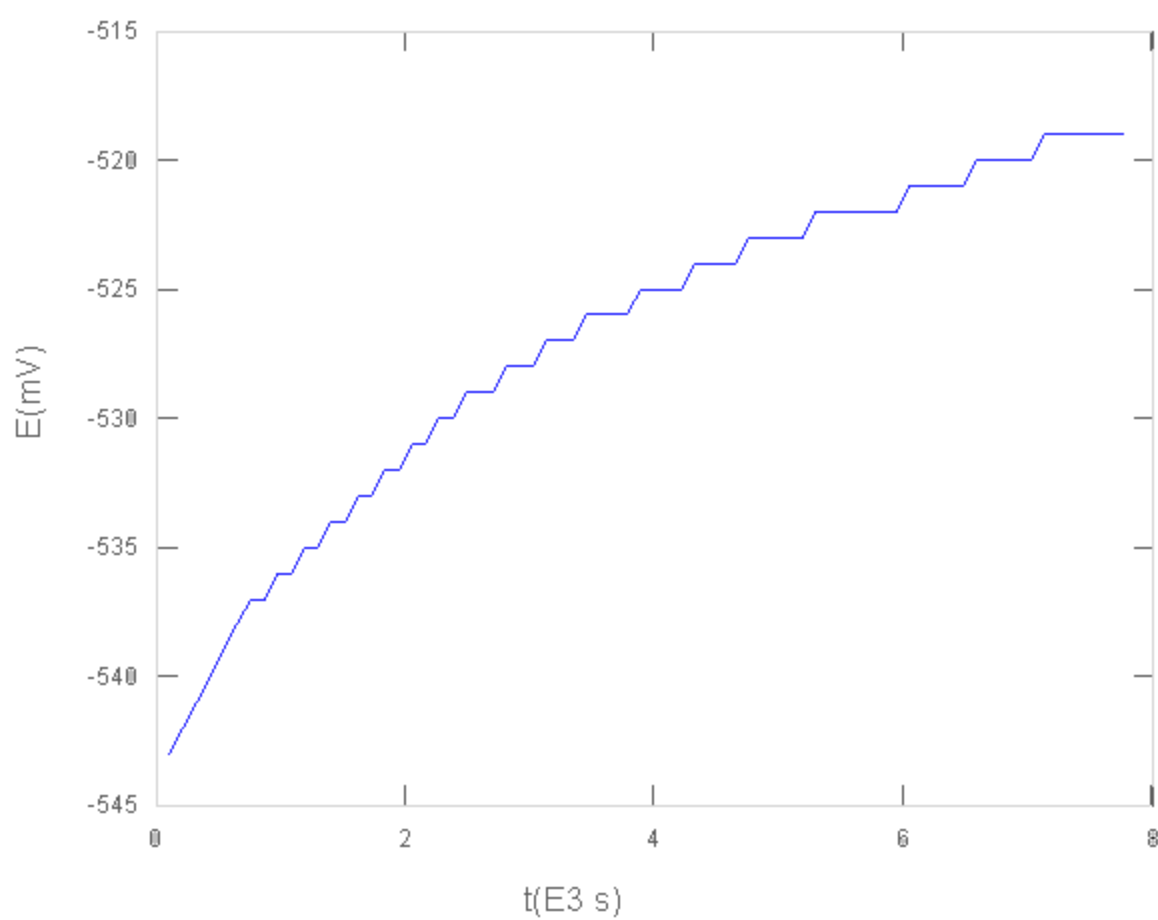


Figure 28. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot C
Solution 0.3% HCl

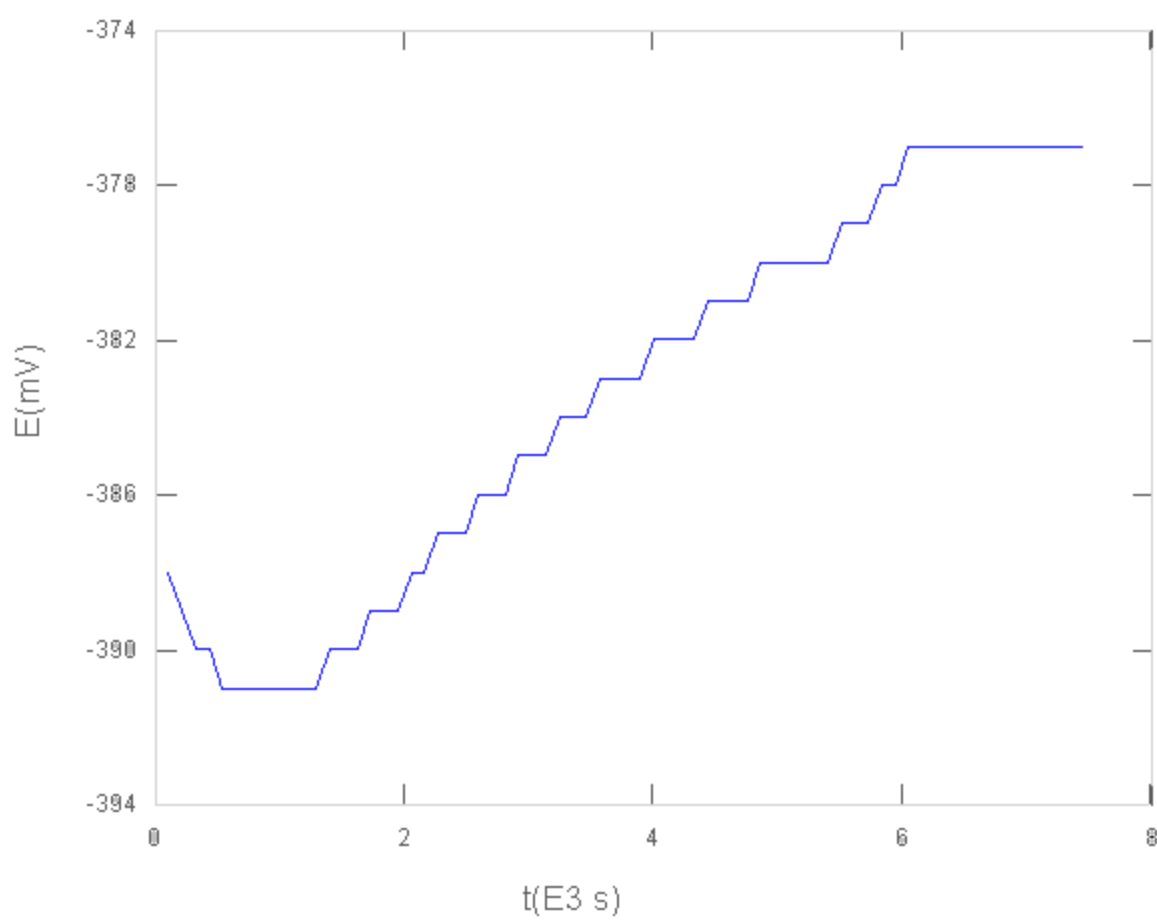


Figure 29. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot D
Solution 0.3% HCl

A partir de ces courbes, nous avons mesuré le potentiel de corrosion à l'abandon et le temps de stabilisation de chacun des échantillons étudiés. Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 5**.

Tableau 5. Mesures de potentiel de corrosion à l'abandon et du temps de stabilisation correspondants pour chacun des échantillons étudiés, immergé dans une solution 0.3 % HCl

	Ecorr (mv/ECS)	Temps de stabilisation (10^3 s)
Lot A	-517	9.29
Lot B	-519	12
Lot C	-519	7.78
Lot D	-377	7.45

Quant aux courbes d'évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion obtenues dans des solutions à 15% HCl (**figures de 30 à 33**), nous constatons que le potentiel d'abandon non seulement tend à s'anoblir mais, aussi, il évolue par paliers. Ces derniers sont plus larges comparativement à ceux obtenus dans 0.3% HCl exception faite pour l'échantillon D. celui-ci a un comportement similaire à celui obtenu dans 0.3% HCl. Ce comportement pourrait être attribuer au fait que nos échantillons sont des alliages industriels autrement dit, des alliages multiconstitués.

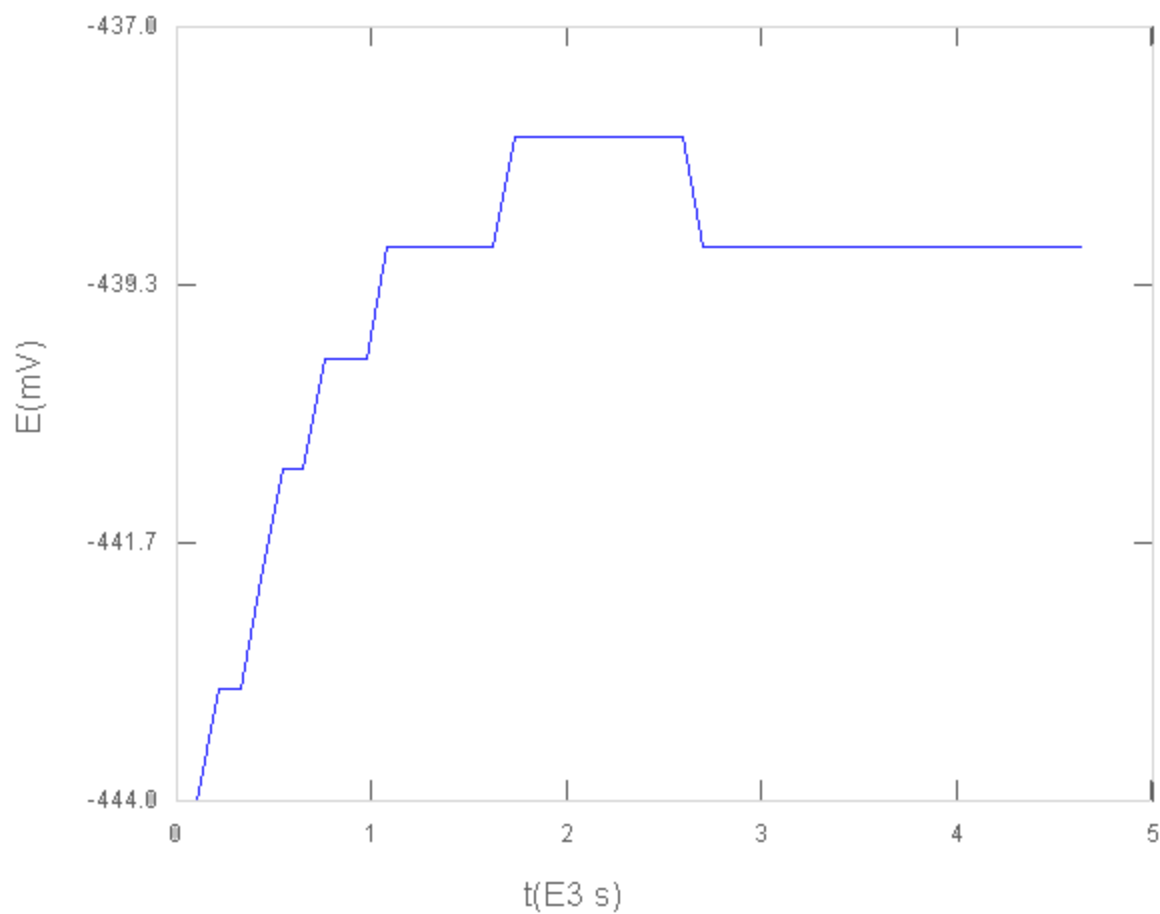


Figure 30. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot A
Solution 15 % HCl

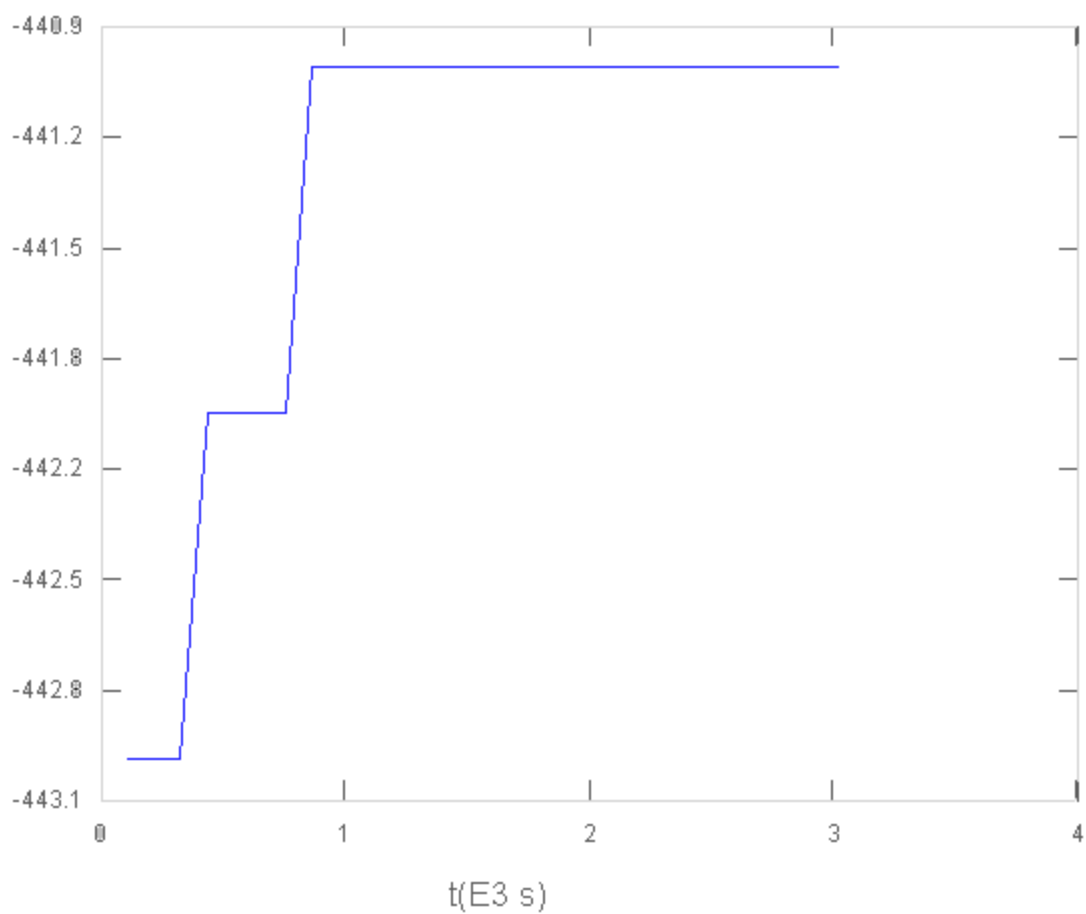


Figure 31. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot B Solution
15 % HCl

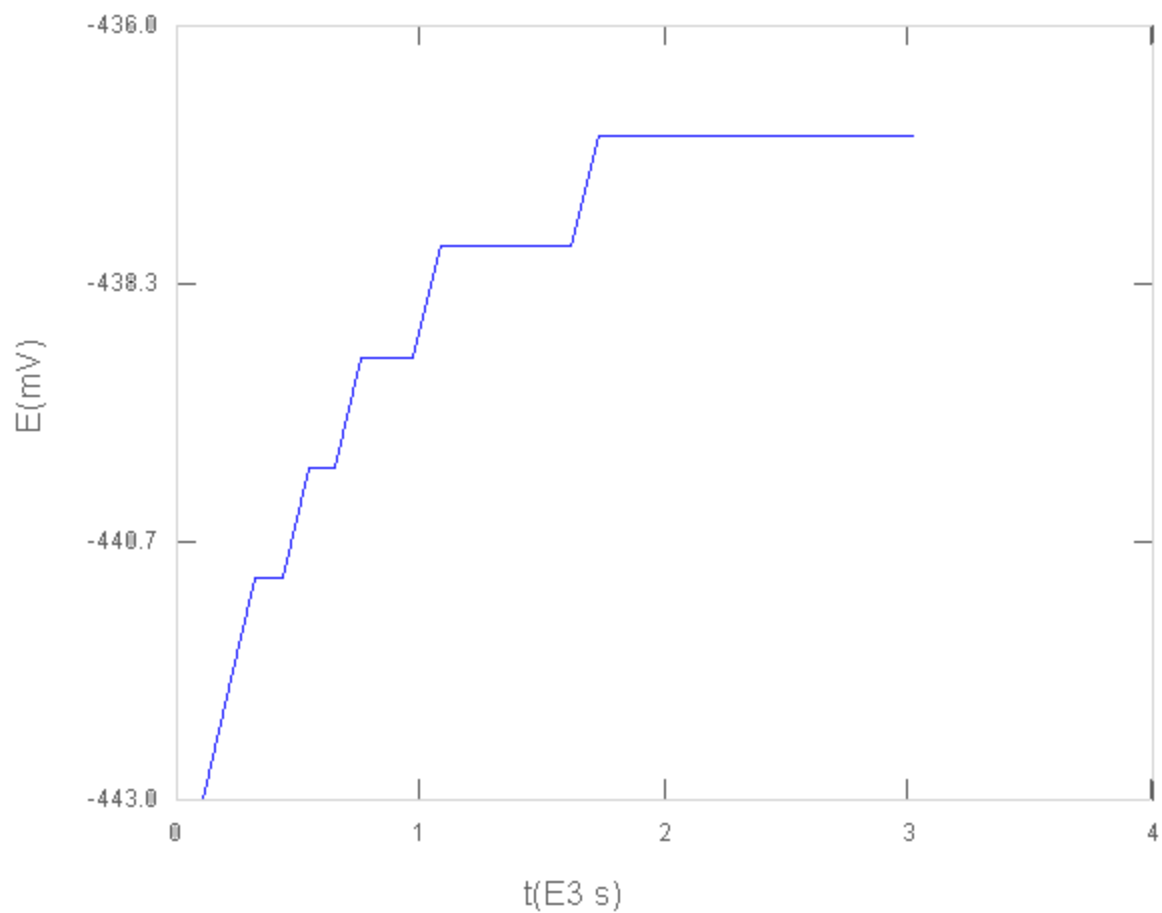


Figure 32. Evolution du potentiel à l'abandon en fonction du temps du lot C

Solution 15 % HCl

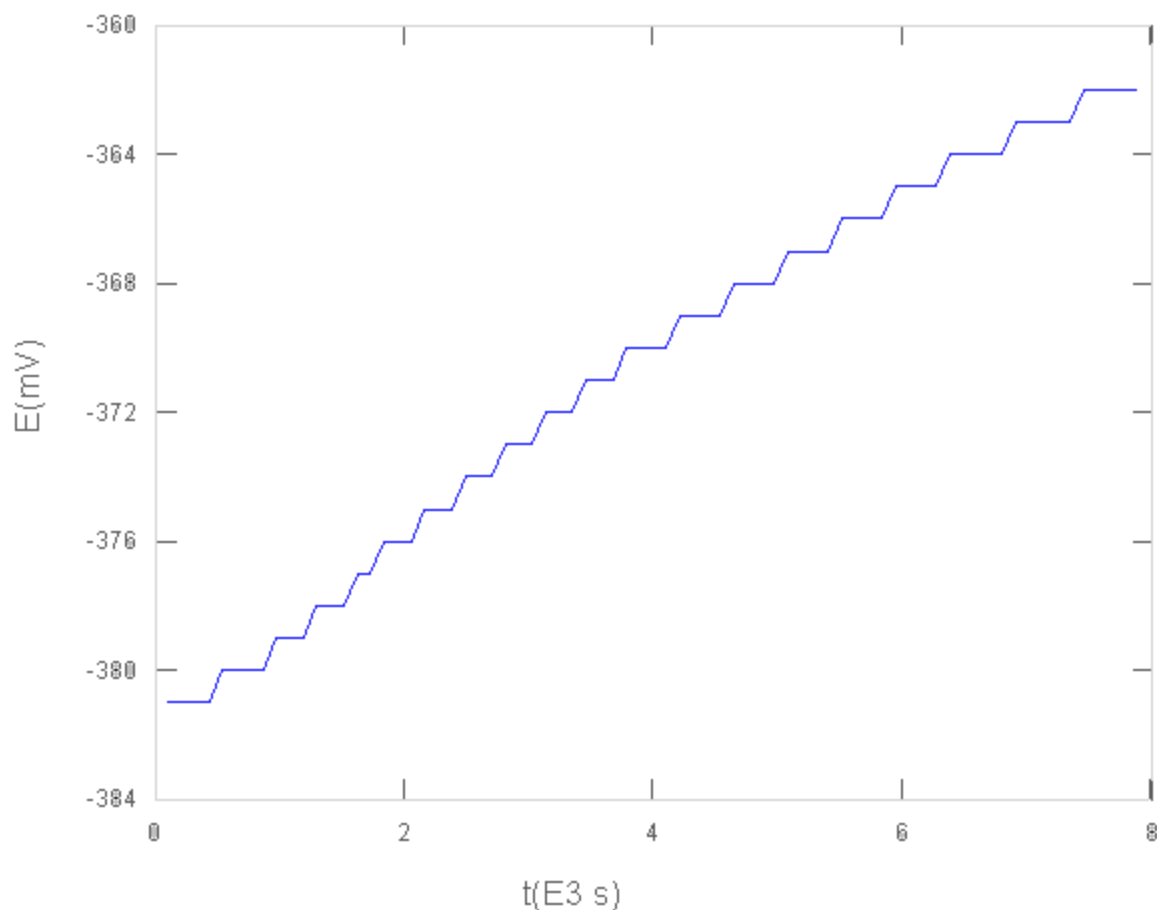


Figure 33. Evolution du potentiel d'abandon en fonction du temps du lot D
Solution 15 % HCl

L'exploitation de ces courbes ont permis de mesurer le potentiel de corrosion et le temps de stabilisation pour chacun des échantillons étudiés et, dont les résultats sont regroupés dans le **tableau 6**

Tableau 6. Mesures de potentiel de corrosion à l'abandon et du temps de stabilisation correspondants pour chacun des échantillons étudiés, immergé dans une solution 15 % HCl

	E _{corr} (mv/ECS)	Temps de stabilisation (10 ³ s)
Lot A	-439	4.64
Lot B	-441	3.02
Lot C	-437	3.02
Lot D	-362	7.88

En tenant compte de l'ensemble des résultats obtenus, nous pouvons avancer que le potentiel à l'abandon croît au cours du temps puis atteint un état stationnaire. Cette stabilisation de potentiel renseigne sur la probabilité qu'il y ait la formation d'une couche passive ou une meilleure résistance à la corrosion acquise en fonction du temps d'immersion.

Par ailleurs, il ressort que les échantillons s'anoblissent avec l'augmentation de la concentration en HCl. Ce résultat est en désaccord avec la littérature qui stipule qu'un milieu fortement agressif maintient le matériau synthétique dans un domaine très actif. Nous estimons que nos échantillons multiconstitués ont contribué à l'anoblissement de ces échantillons.

IV.4.2 Comportement potentiodynamique

Pour déterminer le comportement des échantillons étudiés vis-à-vis de la résistance à la corrosion en milieu chloruré, nous avons tracé des courbes potentiodynamiques ($E = f(I)$) en fonction de HCl pour chacun des échantillons étudiés (**figures 34 et 35**).

Ces figures superposées, montrent une grande réactivité des lots A, B et C qui renseignent sur la dominance de la corrosion générale.

Aussi, nous constatons des mini fluctuations tout le long de la branche anodique. Ce comportement est attribué probablement à la formation des piqûres métastables.

Cependant, nous constatons qu'en présence de 0.3% HCl, les courbes de la potentiodynamique des lots A, B et C (**figure 34**) illustrent des domaines de prépassivation sans avoir le domaine de passivation cela est due qu'ils soient multiconstitués.

En ce qui concerne le lot D (**figure 35**) nous remarquons l'existence d'un domaine de prépassivation entre -300 et 0 mV et entre $E=0$ et $E=200$ mV y'a un domaine de passivation.

Il est à retenir que le domaine de passivation est non seulement étroit mais aussi, il contient des fluctuations de densité de courant de corrosion qui indiquent la formation des piqûres métastables. Suite à ce domaine, nous observons le domaine de transpassivation.

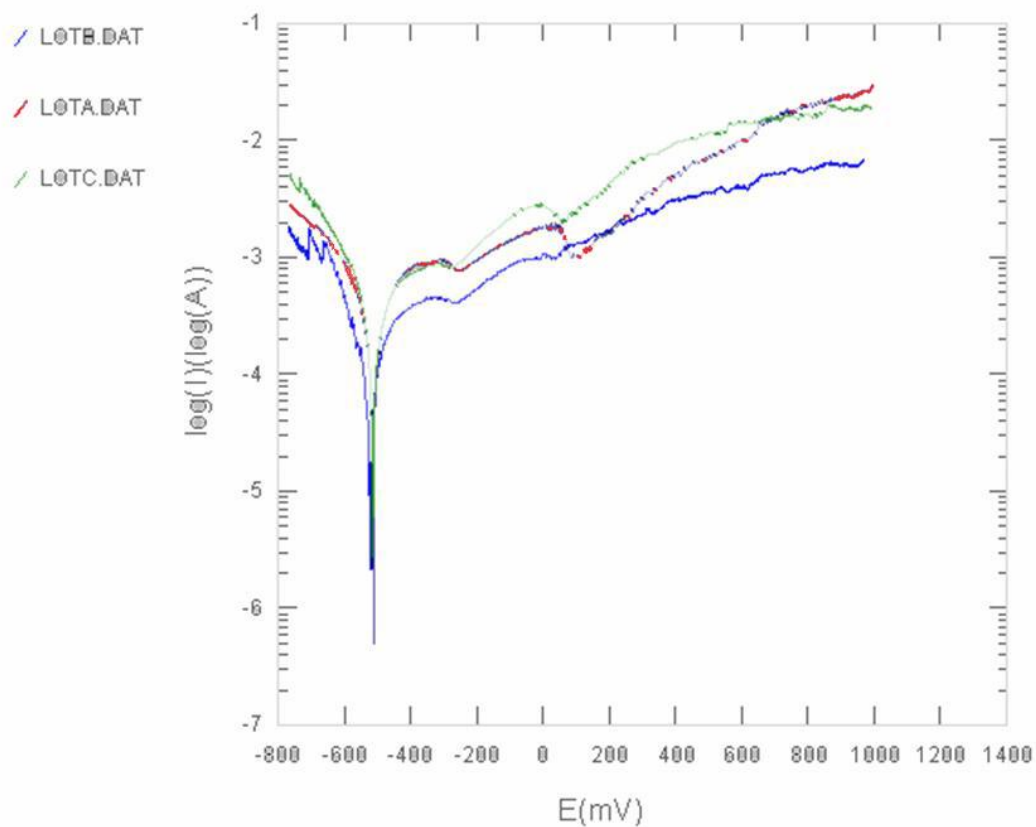


Figure 34. Courbe de polarisation potentiodynamique du lot A,B et C
Solution 0.3 % HCl

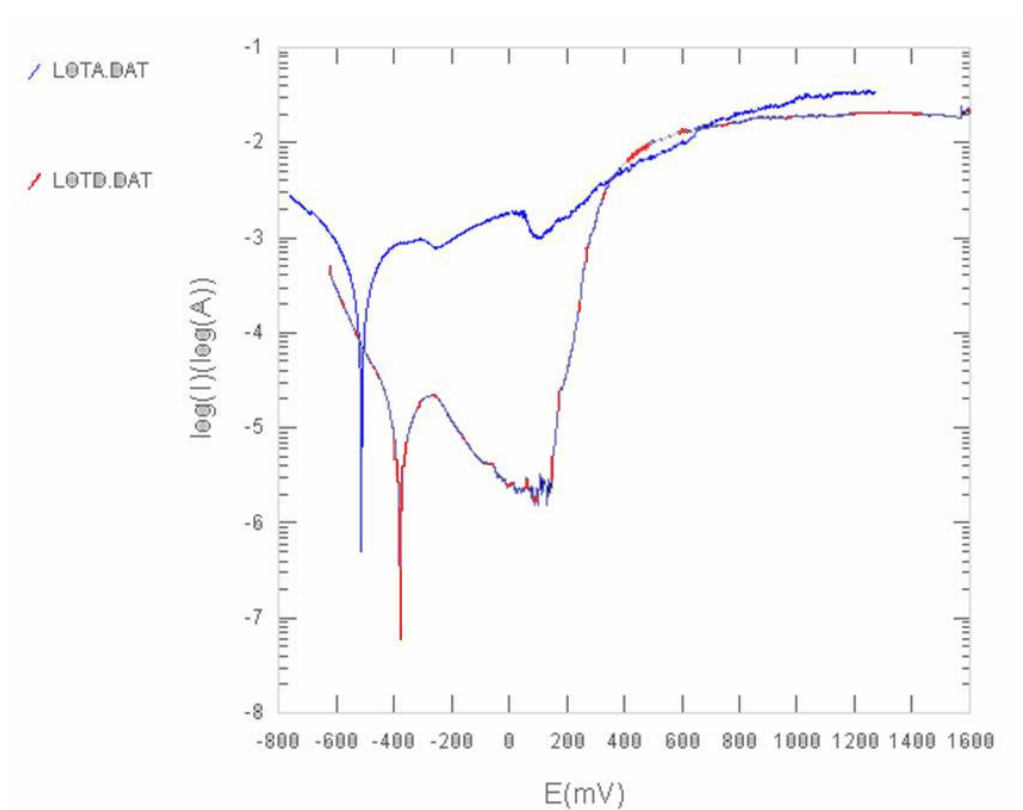


Figure 35. Courbe de polarisation potentiodynamique du lot A et D
Solution 0.3 % HCl

A partir de ces courbes, nous avons mesuré à l'aide du programme 'Quick Calculation' : la vitesse de corrosion, densité de courant de corrosion et le potentiel d'équilibre.

Les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 7**

Tableau 7. Caractéristiques électrochimiques des échantillons états après immersion dans une solution 0.3 % HCl

	E(i=0) (mv/ECS)	I corr (μ A/CM ²)	V corr (mm/année)
Lot A	-516	432.7	18
Lot B	-525.5	485.9	20.22
Lot C	-517.3	537.3	22.35
Lot D	-382	23.32	0.970

Quant aux courbes de polarisation potentiodynamique obtenu dans la solution à 15% HCl (**figures 36 et 37**), nous constatons que l'allure de la branche cathodique des lots A et C superposées est identique, par contre, le lot B présente une branche cathodique différente.

Aussi, nous observons que la branche anodique des lots A et C se ressemble en dépit des fluctuations enregistrées. Quant au lot B, sa branche anodique se distingue par une chute de densité de courant suivie d'une augmentation rapide avec l'apparition des fluctuations qui se produisent dans le même domaine de potentiel et ce, pour les trois lots (A, B et C). Ce comportement pourrait être expliqué par une prépassivation suivie d'une transpassivation. En définitive, il est admis d'avancer que nous sommes en présence d'une corrosion générale dominante dont la cinétique est entravée par la formation de produits de corrosion. (**Figure 36**)

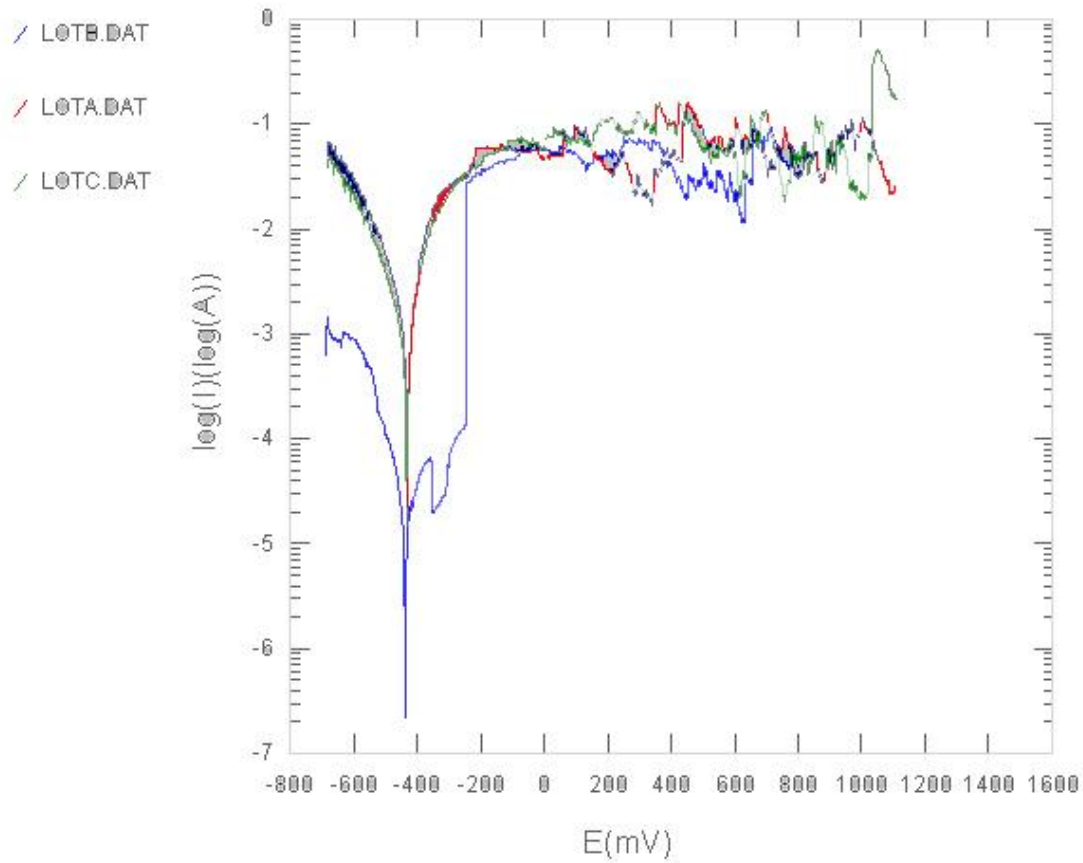


Figure 36. Courbe de polarisation potentiodynamique du lot A,B et C Solution 15 % HCl

En ce qui concerne le lot D, nous relevons que la branche anodique est similaire à celle d'un acier non passivable. En effet, nous n'observons pas de domaine de passivation ni de transpassivation. Ce qui traduit la présence d'une corrosion générale.

En comparant l'échantillon D avec le lot A, nous constatons que l'échantillon D ne forme des piqûres métastables qui se traduisent par des fluctuations de la densité de courant. (**figure 37**)

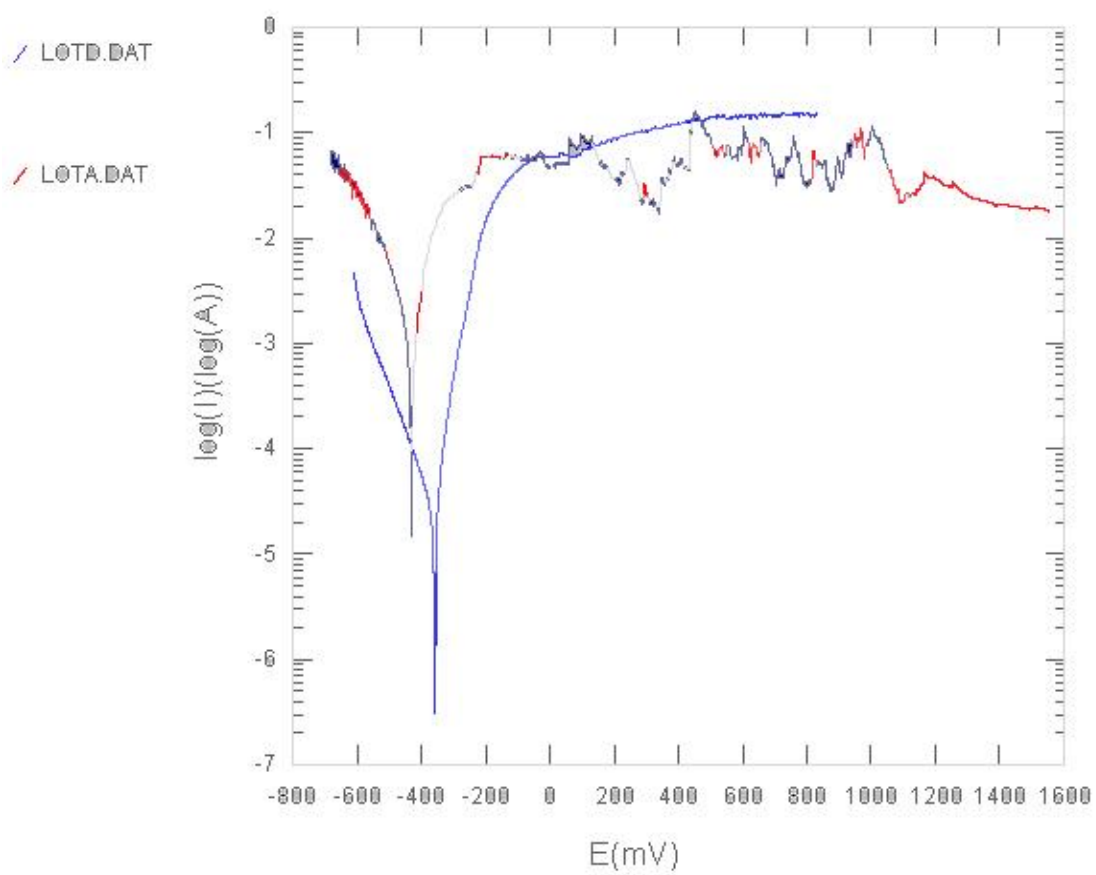


Figure 37. Courbe de polarisation de potentiodynamique du lot A et D
Solution 15 % HCl

A partir de ces courbes, nous avons obtenus les résultats obtenus sont présentés dans le **tableau 8**.

Tableau 8. Résultats obtenus pour chacun des échantillons étudiés, immergé dans une solution 15 % HCl

	E(i=0) (mv/ECS)	I corr (μ A)	V corr (mm/année)
Lot A	-434	415.9	17.3
Lot B	-434	418.9	17.43
Lot C	-430.7	502.2	20.89
Lot D	-361.6	17.44	0.725

Il ressort du **tableau 8** que le lot A présente la vitesse de corrosion la plus faible en comparaison avec les lots B et C. Cependant, l'échantillon D se distingue avec une vitesse de corrosion 24 fois plus faible que celle du lot A.

Effet de HCl sur le comportement potentiodynamique des tubings à 13% Cr

Pour déterminer l'influence de la solution HCl sur le comportement des tubings à 13% Cr. Nous avons retenu le lot A qui présente une meilleure résistance à la corrosion que les lots B et C ensuite, nous l'avons comparé à l'échantillon D.

La superposition des courbes potentiodynamiques obtenues à 0.3% et 15% HCl pour le lot A et l'échantillon D montrent que la solution 15% HCl exerce un effet notable sur les caractéristiques électrochimiques comparativement à celle obtenue dans le lot D (**figures 38 à 39**). Nous constatons que, pour la solution à 15 % HCl, le lot A a tendance à former un domaine de passivation mais les fluctuations enregistrées renseignent sur son incapacité à former complètement ce film ce qui n'est pas le cas pour l'échantillon D qui présente un domaine actif permanent

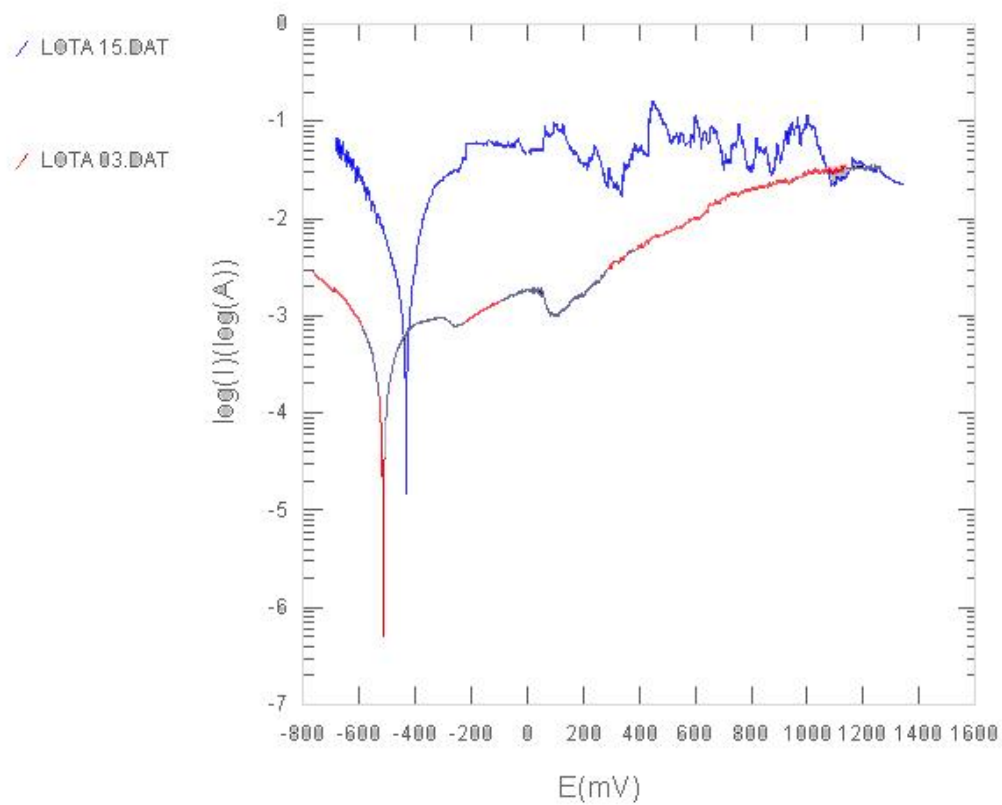


Figure 38. Influence de la solution sur les courbes de polarisation potentiodynamique du LOT A

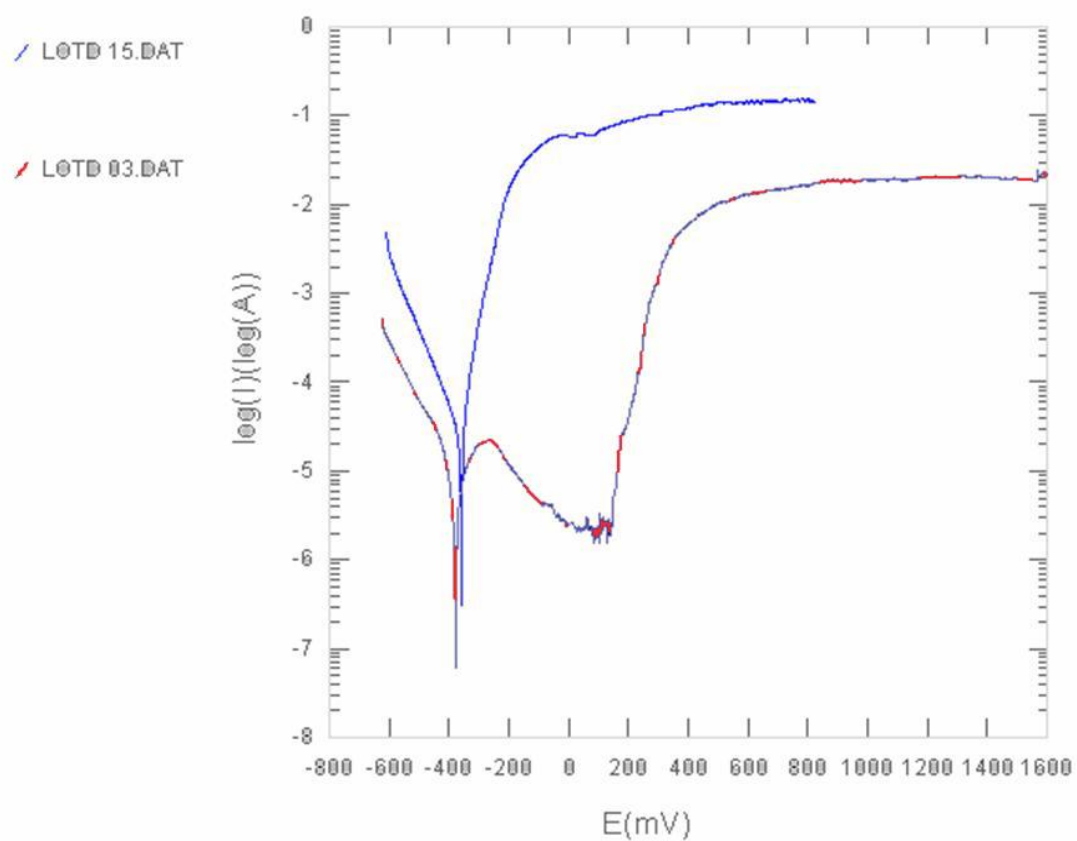


Figure 39. Influence de la solution sur les courbes de polarisation du lot D

Pour une meilleure illustration de l'effet de HCl sur les caractéristiques électrochimiques, nous avons regroupé les données dans le **tableau 9**.

Tableau 9. Effet de HCl sur les caractéristiques électrochimiques

Solutions		0.3% HCl	15% HCl
Lot A	E _{corr} (mV/ECS)	-516	-434
	I _{corr} (μ A)	432.7	415.9
	V _{corr} (mm/année)	18	17.3
Lot D	E _{corr} (mV/ECS)	-382	-361.6
	I _{corr} (μ A)	23.32	17.44
	V _{corr} (mm/année)	0.970	0.725

Il ressort de ce tableau que :

- le potentiel de corrosion devient plus électropositif lors de l'augmentation de la concentration de HCl
- La densité de courant est plus élevée pour des solutions à 0.3% HCl et elle se réduit à 15% HCl
- Il en est de même pour la vitesse de corrosion

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail a permis de mettre en relief l'importance de la qualité du choix de la nuance d'acier industriel pour des utilisations dans un milieu agressif tel que l'HCl.

Pour le tubing en acier inoxydable martensitique conventionnel à 13% Cr, nous avons montré par le biais d'une caractérisation mécanique (Microdureté Vickers) que les lots (A, B, C) n'ont pas une grande différence de la dureté. Dans ce cas, ce tubing ne perd pas ses caractéristiques mécaniques malgré son utilisation. La mesure de la dureté vickers du tubing en acier inoxydable super martensitique à 13% Cr a montré une meilleure caractéristique mécanique.

L'examen métallographique a montré que la microstructure est constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle avec des morphologies distinctes. Cependant, le tubing supermartensitique présente non seulement une martensite très fine mais aussi des Ti (N,C).

Le potentiel de corrosion à l'abandon pour les échantillons étudiés a révélé que le potentiel évolue vers des valeurs plus électropositives qui renseignent sur la tendance générale à l'anoblissement.

La vitesse de corrosion la plus faible est relevée sur le tubing A en comparaison avec les lots B et C. Néanmoins, le tubing supermartensitique a donné une vitesse nettement plus faible que celle du lot A donc, il est le plus résistant à la corrosion.

L'effet de HCl sur la résistance à la corrosion du Lot A et Lot D a pu être déterminé. En effet, nous avons déduit que l'augmentation de la concentration en HCl (15% HCl) réduit la vitesse de corrosion en raison de la formation des produits de corrosion qui contribuent à diminuer la cinétique de dissolution anodique des échantillons étudiés.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE :

[1] P.J. CUNAT

LES ACIERS INOXYDABLES "CRITERE DE CHOIX ET STRUCTURE".

(pages 2-9). Techniques de l'ingénieur.

[2] M. MASSIN

METALLURGIE PRATIQUE POUR MECANICIENS (pages 53-79). Pyc édition.

Paris 1983.

[3] G. DAVID

LES ACIERS INOXYDABLES (pages 17-92). Lavoisier édition. Paris 1990.

[4] P. VARIN

DEGRAISSAGE, DECAPAGE, PASSIVATION DES ACIERS INOXYDABLES EN FABRICATION (page 7). Centre Technique Des Industries Mécaniques (CETIM), 1998.

[5] E. BAERLECKEN, W. FISHER, A. LORENZ

K.DIFFUSION DER ELEMENTE IN FISTEM UND FLUSSIGEM ELISEN. Dusseldorf 1978.

[6] H. KIESHEYER.

UBER DAS AUSSCHIEDUNGSVERHALTEN HOCHREINER FERRITISCHER STAHL MIT 20 BIS 28% Cr UND BIS ZU 5% Mo. RWTH A achen 1974.

[7] L. COOMBIER.

ACIERS INOXYDABLES. Lavoisier édition. Paris 1965.

[8] G. FONTANA

CORROSION ENGINEERING. Third edition. Mars 1988.

[9] P.J. CUNAT

LES ACIERS INOXYDABLES "RESISTANCE A LA CORROSION". (pages 2-31).

Techniques de l'ingénieur.

[10] B. WALLE.

HANDBOOK OF STAINLESS STEELS. New York 1977.

[11] J.P. EBERHART

ANALYSE STRUCTURALE ET CHIMIQUE DES MATERIAUX (pages 321, 322).

Dunod. Mars 1989.

[12] N. AOURASSE

ETUDE DE L'INFLUENCE DE L'ACIDIFICATION SUR LA CORROSION DES

TUBINGS A 13% CHROME (Cr) ET DE SON INHIBITION, Thèse de doctorat

(2008)

[13] F. ROUESSAC

ANALYSE CHIMIQUE (METHODES ET TECHNIQUES INSTRUMENTALES

MODERNES) (pages 112-235). Dunod. Avril 1992.

[14] A. Adjeb

ETUDE DE LA CORROSION DE DEUX TYPES D'ACIERS INOXYDABLES (304

L ET 316 L) EN PRESENCE DE SIX EFFLUENTS INDUSTRIELS. Mémoire

présenté dans le cadre de d'obtention du Diplôme des Hautes Etudes Technologiques

(DHET). L'INPG Grenoble, 1996.

[15] Specification for casing and tubing, API 5CT, seventh Edition, October 1, 2001, Petroleum and Natural Gas Industries-steel pipes for use as casing and tubing for wells.

[16] A. RODRIGUES, A. LORENZO, B. SOKOLOWSKI, C.A. BARBOSA, J.ROLLO.

Engineering School of Sao Carlos, Aeronautics, Automobile and Materials Engineering Department, Sao Paulo University. Received 21 November 2006; received in revised form 8 January 2007; accepted 9 January 2007.