

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



CRTI
Centre de Recherche en Technologies Industrielles

Département Métallurgie

Entreprise Centre de recherche en technologie industriel

Mémoire de master en Génie des matériaux

l'application de traitement thermique comme remède contre la corrosion d'un acier inoxydable austénitiques 316L déformé.

Fakhreddine MEZOUAR

Sous la direction de

M. Pr.Hamid YOUSFI

Présenté et soutenu publiquement le 29/06/2017

Composition du Jury :

Président	M. M.E DJEGHLAL	Professeur	ENP
Promoteur	M. H. YOUSFI	Professeur	ENP
Co-Promoteur	M. A.HADDAD	Directeur de recherche	CRTI
Examineur	M. K. ABADLI	Docteur	ENP

ENP 2017

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



CRTI
Centre de Recherche en Technologies Industrielles

Département Métallurgie

Entreprise Centre de recherche en technologie industriel

Mémoire de master en Génie des matériaux

l'application de traitement thermique comme remède contre la corrosion d'un acier inoxydable austénitiques 316L déformé.

Fakhreddine MEZOUAR

Sous la direction de

M. Pr.Hamid YOUSFI

Présenté et soutenu publiquement le 29/06/2017

Composition du Jury :

Président	M. M.E DJEGHLAL	Professeur	ENP
Promoteur	M. H. YOUSFI	Professeur	ENP
Co-Promoteur	M. A.HADDAD	Directeur de recherche	CRTI
Examineur	M. K. ABADLI	Docteur	ENP

ENP 2017

Je dédie ce travail

A mes Chers Parents,

A mes sœurs,

A ma grande famille,

A tous mes amies,

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans la division Corrosion et durabilité des matériaux au sein du Centre de Recherche en Technologie industrielle (**CRTI**) à Chéraga, Alger.

Je remercie **ALLAH** qui m'aide et me guide dans mes études et dans ma vie entière.

Je tiens d'abord à remercier le Directeur du centre **Pr.YAHI Musatapha**, ainsi que le sous-directeur **Dr.BADJI Ryad** de m'avoir accueilli dans le Centre.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance a **Dr.HADDAD Ahmed**, qui a voulu proposé ce sujet et qui m'a suivi et orienté tout le long de ce projet. De plus je remercie Mme **ZIOUCHE Aicha** pour son aide et support.

J'adresse mes remerciements a toute l'équipe de division de corrosion plus spécialement Mohamed, Abderrazak, Ahmed, Malek ainsi que Nabila, Sara, Amira.

Je voudrais également remercier tous les personnes qui m'ont aidé au niveau de ce centre, je nomme : M.Rachid, Walid, Amine.

J'adresse mes plus profonds remerciements au **Pr.YOUSFI Hamid**, qui a assuré l'encadrement de cette étude jusqu'au bout. Sans lui, ce travail n'aurait pas été ce qu'il est aujourd'hui.

Je remercie vivement Monsieur **Pr. Mohamed Elamine DJEGHLAL**, Professeur à l'école nationale polytechnique, d'avoir accepté de présider de mon jury de master.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur **Dr.Kamel ABADLI**, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'a fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'aimerais aussi remercier tous mes collègues de l'école qui m'ont accompagné pendant toute cette période d'étude.

ملخص:

أشكال التآكل مختلفة في حالة الصلب الأوستنيتي عن ما تكون عليه في حالة الصلب الكربوني. التآكل عملية خطيرة جداً، لأن شكل التآكل هنا هو التآكل بين الحبيبات و التآليب . الصلب المقاوم للصدأ الأوستنيتي يظهر ارتفاع مستوى المقاومة للتآكل. ونحن نعلم أن التشوه البلاستيكي و المعالجة الحرارية تخفض من المقاومة. شكل التآكل في حالة هذا الصلب هو خاص جداً و اختبارات التآكل صعبة. لقد طبقنا المعالجة الحرارية للتخفيف من حدة تأثير التشويه البلاستيكي. أردنا أن نجد علاقة بين انخفاض مقاومة التآكل ومعدل التشوه البلاستيكي. كما أردنا أن نظهر هذا السلوك من ناحية التغيرات المجهرية و الميكانيكية. أيضاً سوف يتم استخدام تقنيات حديثة لدراسة التغيرات الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: التشوه، الأوستنيتي، مقاوم للصدأ، الحديد، التآليب، المعالجة الحرارية.

Abstract:

The corrosion forms are different in case of the austenitic steel than in case of carbon steels. Corrosion is very dangerous process, because that corrosion form is the intergranular and pitting corrosion. The austenitic stainless steel shows high corrosion resistance level. We know that plastic deformation and the heat treating decrease it's resistance. The corrosion form in case of this steel is very special and the corrosion tests are difficult. We applied a specific heat treatment to reduce the effect of plastic deformation. We wanted to find a relationship between the corrosion resistance decreasing and the rate of the plastic deformation. We wanted to show this behaviour from microstructural and mechanical changing. Also we will be using recent techniques to study the electrochemical changes.

Keywords: plastic, deformation, austenitic, stainless, steel, pitting, heat treatment.

Résumé:

Les formes de corrosion sont différentes dans le cas de l'acier austénitique que dans le cas des aciers au carbone. La corrosion est un processus très dangereux, car cette forme de corrosion est la corrosion intergranulaire et par piqures. L'acier inoxydable austénitique présente un haut niveau de résistance à la corrosion. Nous savons que la déformation plastique et le traitement thermique diminuent sa résistance. La forme de corrosion dans le cas de cet acier est très spéciale et les essais de corrosion sont difficiles. Nous avons traité thermiquement afin de réduire l'effet de la déformation plastique. Nous voulions trouver une relation entre la diminution de la résistance à la corrosion et le taux de déformation plastique. Nous voulions montrer ce comportement à partir d'un changement microstructurale et mécanique. Nous utiliserons également des techniques récentes pour étudier les changements électrochimiques.

Mots clés: déformation, plastique, austénitique, acier, inoxydables, corrosion sèche, traitement thermique.

Table des matières

Table des figures

Liste des abréviations

Liste des notations

Introduction générale 9

I Synthèses bibliographiques

1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIERS INOXYDABLES	1
1.1 Aciers inoxydables	12
1. 1. 1 Généralités	12
1. 1. 2 Phases de référence	12
1. 1. 3 Diagrammes d'équilibre des phases	13
2 Traitements thermiques des aciers inoxydables	
2.1 Traitements d'homogénéisation	20
2. 1. 1 Caractéristiques physiques et propriétés mécaniques	21

II Partie expérimentale

3 Matériels et méthodes expérimentales utilisés	
3.1 Nuances de l'acier inoxydable 316L	26
3.2 Traitement d'hypertrempe	26
3.3 Diffraction des rayons X	26
3.4 Essais Electrochimique	28
3. 4. 1 Montage électrochimique de mesure	28
4 Résultats et Discussion	
4.1 Diffraction par rayons X	31
4.2 Balayage par cellule gouttelette	31
4.3 Traitement thermique d'hypertrempe	34
4. 3. 1 Courbe de Tafel	35
4. 3. 2 Courbe d'impédance	35

Conclusion 36

Références 37

Table des figures

1.1	Diagrammes Fe-C pour les aciers et les fontes. En pointillés : diagramme stable Fe-C. En traits pleins : diagramme métastable Fe - Fe_3C	13
1.2	Diagrammes Fer-chrome[1]	14
1.3	Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni[1]	15
1.4	Coupe isotherme d'un diagramme d'équilibre ternaire fer chrome nickel d'un acier inoxydable 1000°C, influence des teneurs en chrome et nickel [2].	16
1.5	Vue tri-dimensionnelle du diagramme ternaire fer – chrome – nickel[3] . . .	16
1.6	Constitution d'un acier inoxydable austénitique l'équilibre [4]	17
1.7	Microstructures d'un acier 304L	17
2.1	Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [5]. . . .	19
2.2	Evolution de la température de transformation Ms en fonction de la teneur en nickel.	21
2.3	Diagramme de Schaeffler pour la constitution des aciers inoxydables[6]. . .	23
3.1	Composition chimique du métal de base AISI 316L.	26
3.2	Diffractomètre	27
3.3	Montage et appareil de mesures électrochimiques.	28
3.4	a) Cellule en verre pour EDT,b)Cellule plate.	29
3.5	La méthode des droites de Tafel.	29
4.1	La diffractométrie de l'échantillon 316L.	31
4.2	Technique SDC.	31
4.3	Installation de la technique SDC.	32
4.4	Cartographie de la technique SDC.	33
4.5	Four électrique.	34
4.6	Courbe de Tafel pour l'échantillon 316L.	35
4.7	Courbe de nyquist pour l'échantillon 316L.	35

Liste des abréviations

CEE	Constant Equivalent Electric
CPE	Constant Phase Element
HV	Dureté Vickers
LEIS	Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy
SKP	Scanning Kelvin Probe
SVET	Scanning Vibrating Electrode Technique
SDC	Scanning Droplet Cell
DRX	Diffractométrie par rayons X

Liste des notations

B_a	Branche anodique
B_c	Branche cathodique
E_c	Potentiel de corrosion
E_{global}	Potentiel global
E_{local}	Courant local
I_c	Courant de corrosion
I_{global}	Courant global
R_e	Résistance de l'électrolyte
R_p	Résistance de polarisation
R_t	Résistance de transfert de charge
Z	Impédance
Z_{Im}	Partie imaginaire de l'impédance
Z_{Re}	Partie réelle de l'impédance

Introduction générale

Les matériaux utilisés dans des conditions hostiles doivent à la fois posséder une bonne résistance à la corrosion et de bonne caractéristique mécanique telle que la dureté. Ces deux caractéristiques ne sont pas toujours faciles à réaliser et l'on est souvent amené à faire des compromis entre ces deux propriétés. Ainsi, le choix des matériaux doit tenir compte les conditions de service de chaque appareil et du rapport coût d'investissement/coût d'entretien.

A cet effet les aciers inoxydable austénitique type 316L trouve toute leur importance dans l'industrie et en particulier dans la fabrication des Réchauffeurs d'air, Echangeur de chaleur, Équipement de raffinage de pétrole, Pièces de brûleur à mazout, . . . c'est un matériau qui travaille à température élevée et ainsi dans des milieux agressifs provoquant de dons des fissurations après une certaine période de travail.

De ce fait, et dans le but de mieux connaître la tendance des aciers inoxydable austénitique à être utilisés dans les conditions citées ci-dessus, et pouvoir répondre aux devers questions et problèmes soulevées , des techniques électrochimiques et métallographique, des essais de dureté ont été mis en œuvre, et ce afin d'élucider l'effet des traitements thermique, et des additions de vanadium et de Niobium sur la microstructure des aciers inoxydables austénitique et leur tenue à la corrosion .

Ainsi ce mémoire scindé principalement en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur l'état des connaissances concernant les aciers inoxydables, leur microstructure et les traitements thermique, et leur comportement vis à vis à la corrosion. Une conclusion partielle a été donnée.

Les caractéristiques du matériau utilisé et les techniques expérimentales utilisées tel que : Les observations métallographique, les essais mécanique, et les techniques électrochimiques, font l'objet du deuxième chapitre.

Dans le troisième chapitre sont présentés les résultats de l'étude systématique sur l'influence des traitements thermique et l'étude comparative du comportement du acier vis-à-vis de la corrosion de l'acier inoxydable avec et sans addition dans des milieux agressifs (NaCl 3% et HCl 1 M). L'interprétation des résultats expérimentaux des essais électrochimiques en mode stationnaire et fréquentiel a été menée par la simulation des courbes et des diagrammes à l'aide du logiciel de traitement des données et de modélisation des circuits équivalents. Enfin une conclusion générale qui résume l'ensemble de cette étude et présente les perspectives qu'elle apporte concernant l'étude de corrosion des aciers inoxydable et l'amélioration des propriétés des aciers inox.

Première partie
Synthèses bibliographiques

Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIERS INOXYDABLES

1.1 Aciers inoxydables

1.1.1 Généralités

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 (fer-carbone), appelée couche de passivation. La formation de cette couche de passivation nécessite une teneur en chrome de l'alliage au moins égale à 12% [2]. D'autres éléments peuvent être ajoutés comme, le nickel, le molybdène, le silicium, etc. Selon le pourcentage de ces éléments, la structure d'acier en condition d'emploi sera martensitique, austénitique ou ferritique [7]. La principale propriété des aciers inoxydables est leur excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques intéressantes comme la résistance mécanique, la ductilité et la ténacité[8].

1.1.2 Phases de référence

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et de propriétés. L'une des raisons principales est liée au fait que le fer, l'élément majoritaire, possède trois variétés allotropiques entre le zéro absolu et sa température de fusion (Tableau 1.1) [8].

Intervalle de température	Symbole	Structure cristalline
jusqu'à 910°C	Fe(α)	Cubique Centré
910 - 1400°C	Fe (γ)	Cubique à Faces Centrées
1400 - 1538°C	Fe (δ)	Cubique Centré

Tableau 1.1: Variétés allotropiques du fer pur

Une troisième forme cristalline apparaît lorsque la pression extérieure est suffisamment élevée, c'est le fer de type ϵ , de structure hexagonale compacte (Tableau 1.1). Une nouvelle transformation intervient au-delà de 1400° pour fournir le fer de type δ dont la structure est cubique centrée [7].

1. 1. 3 Diagrammes d'équilibre des phases

— *Diagramme Fer-Carbone*

Le carbone est l'élément non métallique indispensable à tous les aciers. Le diagramme Fe-C est bien connu (figure 1.1) et présente, à l'état solide le polymorphisme du fer. Il s'agit d'un élément gammagène puissant qui favorise très fortement le domaine de la solution solide d'insertion du carbone dans la structure austénitique du fer.

Pour des raisons de résistance à la corrosion, la teneur en carbone des aciers inoxydables est dans la plupart des cas maintenue très basse. Le carbone est majoritairement en solution. La solubilité maximale du carbone dans l'austénite est de l'ordre de 2% à la température du palier eutectique alors qu'elle est moindre à 0,1% dans la ferrite α (palier eutectoïde) et dans la ferrite δ (palier péritectique).

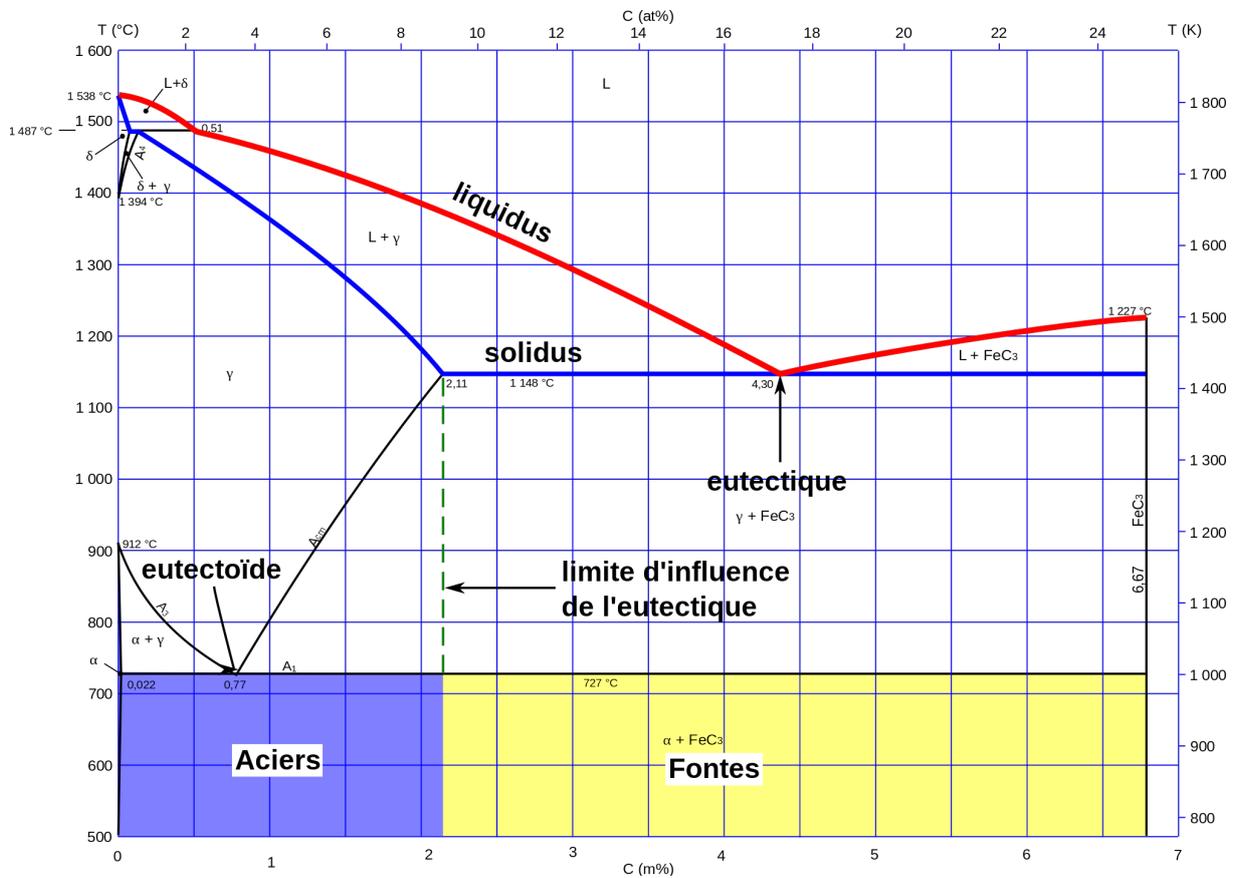


FIGURE 1.1: Diagrammes Fe-C pour les aciers et les fontes. En pointillés : diagramme stable Fe-C. En traits pleins : diagramme métastable Fe -Fe₃C.

— *Diagramme Fer-Chrome :*

Les éléments d'alliage, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme d'équilibre Fer-carbone. Certains éléments comme le chrome tendent à favoriser la cristallisation en phase α est très étendu. Le domaine γ est donc réduit à une zone fermée appelée *boucle γ* . On peut délimiter deux régions de teneur en chrome :

- % Cr < 13 : ces alliages ont la possibilité d'être austénitisés totalement ou partiellement et peuvent donc subir la transformation $\gamma \implies \alpha$ par refroidissement lent ou rapide.

- % Cr > 13 : ces alliages toujours ferritiques, ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique.

Pour des températures en dessous de 820°C , et pour des teneurs suffisantes en Cr, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire dite phase σ fragilisante [1]. Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550°C (1.2). Il s'agit d'une démixtion vers 475°C de la phase α (une solution solide de substitution) en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de phase α' qui se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [1].

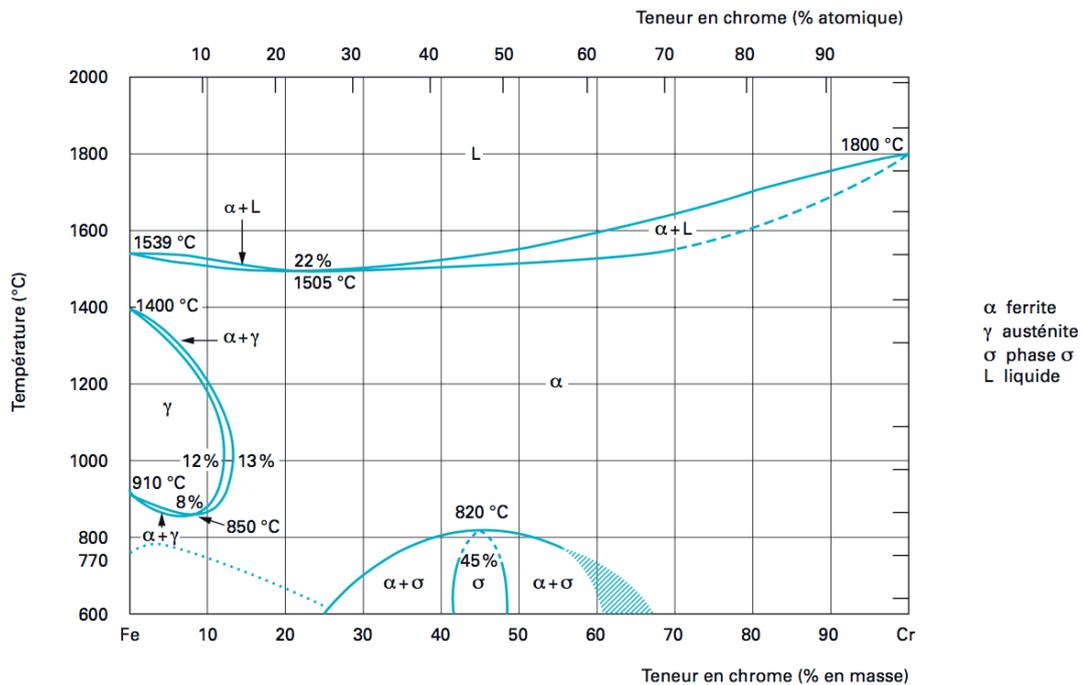


FIGURE 1.2: Diagrammes Fer-chrome [1]

— System Fer-Chrome-Nickel

- **Diagramme Fe-Ni**

Le diagramme Fe-Ni (figure ??) montre que le domaine d'existence de la phase γ augmente avec la teneur en nickel. Le nickel est donc un élément gammagène de structure cubique à faces centrées, il favorise la phase austénitique pour des raisons d'isomorphisme.

• *Diagramme Fer-Chrome-Nickel*

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La figure 1.3 qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel. L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone [1]. Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30 [5].

Pour un alliage contenant 18 % de chrome (le plus représentatif des nuances austénitiques), on montre (figure 1.4), que si la teneur en nickel reste inférieure à environ 2 %, la structure demeure ferritique dans tout l'intervalle de température. Au-delà d'une teneur en nickel de 2%, on observe l'apparition d'une structure biphasée $\alpha + \gamma$ dite austénoferritique. Au-delà d'environ 4 % de nickel, le domaine d'existence de l'austénite γ s'élargit depuis la température de fusion jusqu'à environ 500 °C pour des teneurs en nickel de l'ordre de 8 à 10%.

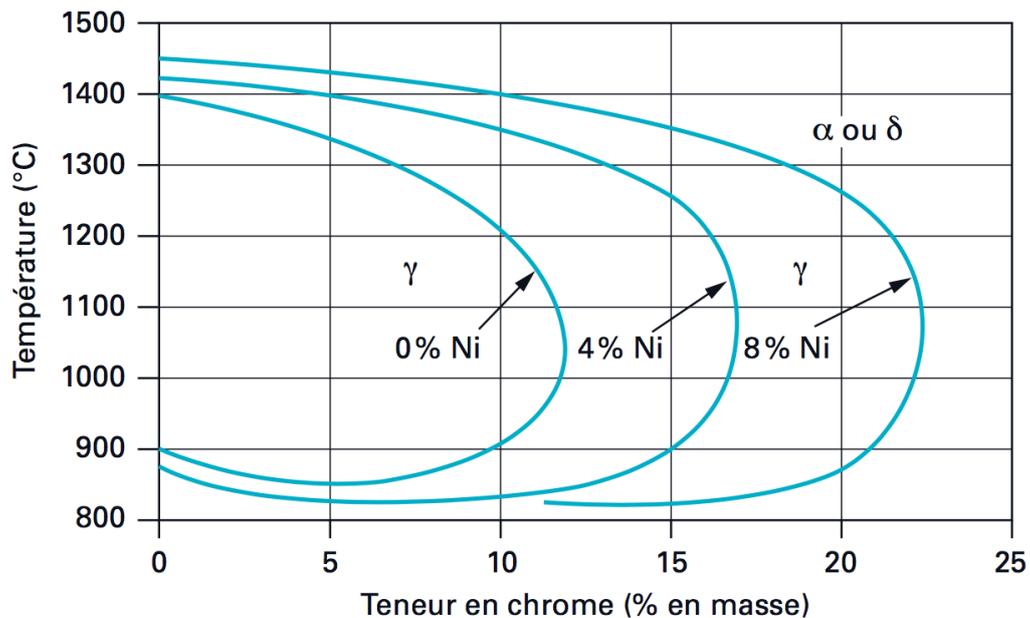


FIGURE 1.3: Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni[1]

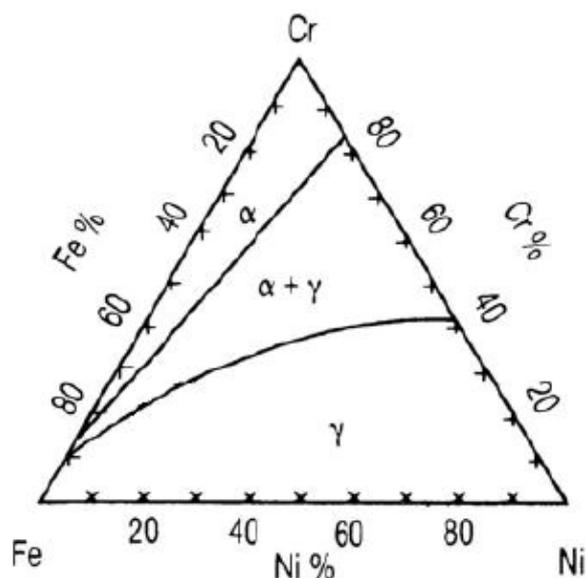


FIGURE 1.4: Coupe isotherme d'un diagramme d'équilibre ternaire fer chrome nickel d'un acier inoxydable 1000°C, influence des teneurs en chrome et nickel [2].

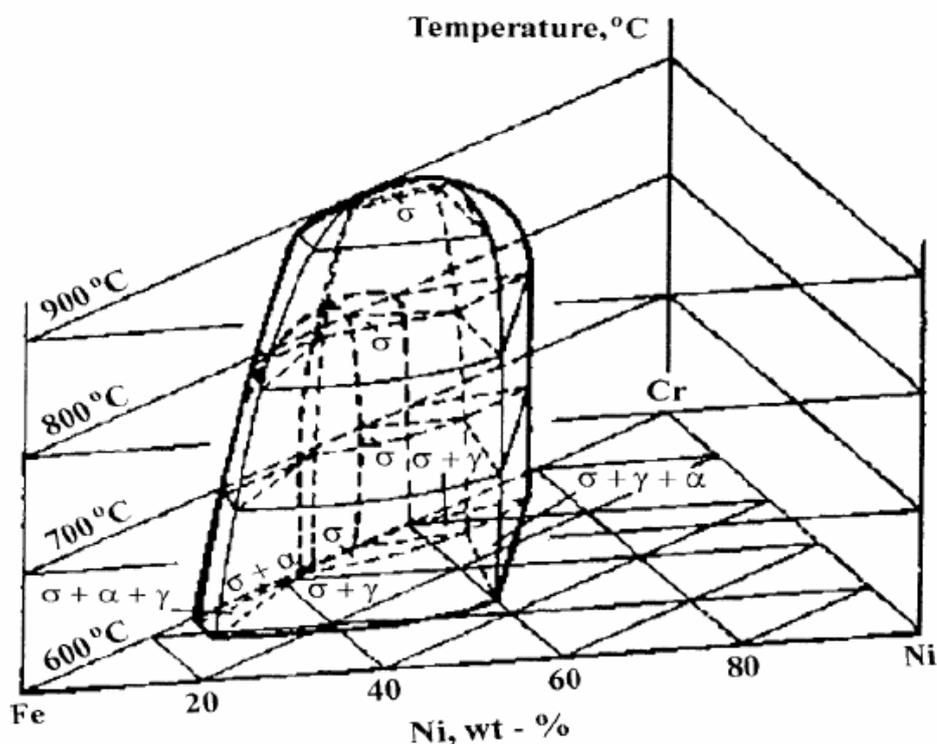


FIGURE 1.5: Vue tri-dimensionnelle du diagramme ternaire fer – chrome – nickel[3]

La figure (1.6) est une représentation simplifiée de la constitution des aciers inoxydables austénitiques . 18% de chrome et 9% de Nickel. A la température ambiante l'état d'équilibre n'est pas de l'austenite, mais une structure triphasée composée d'austénite γ , de ferrite α , et de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$. Un refroidissement rapide a l'eau, a partir d'une temperature situ.e entre 1000

°C et 1200 °C, permet de maintenir à l'ambiante une structure austénitique métastable (figure 1.6).

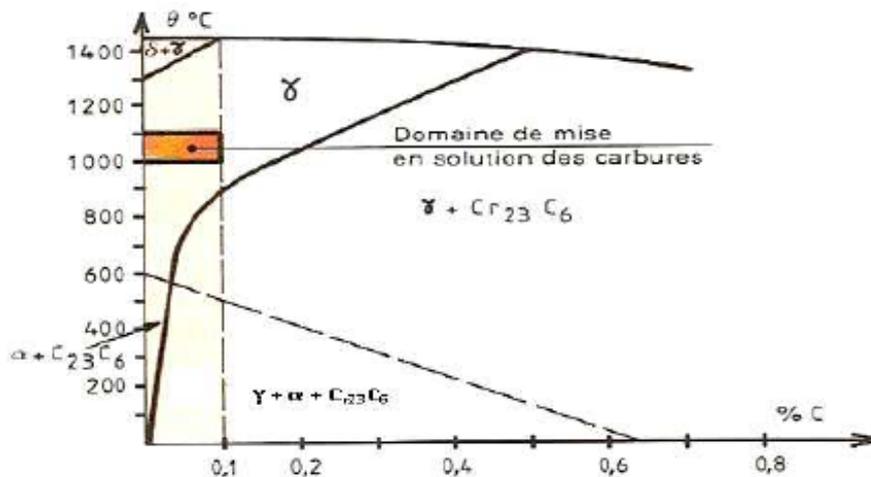


FIGURE 1.6: Constitution d'un acier inoxydable austénitique à l'équilibre [4]

D'après ([9]), lorsque la solidification de l'acier 304L se fait hors équilibre, la ferrite résiduelle δ persiste dans l'austénite métastable, et apparaît sous forme de bandes de "bambou" parallèles à la direction de laminage de l'acier 304L (figure 1.3). La teneur réelle en ferrite dans un acier inoxydable austénitique dépend de sa composition chimique, de sa vitesse de solidification ou de refroidissement à l'état solide, et des traitements thermiques appliqués. Un traitement d'hypertrempe consistant à maintenir l'acier 304L à 1050 °C pendant 1h suivi d'un refroidissement rapide à l'eau permet de réduire considérablement la teneur en ferrite résiduelle. Ce traitement permet de réduire la teneur en ferrite de 0,99% à 0,23% dans un acier 304L laminé (figures 1.7 a et b).

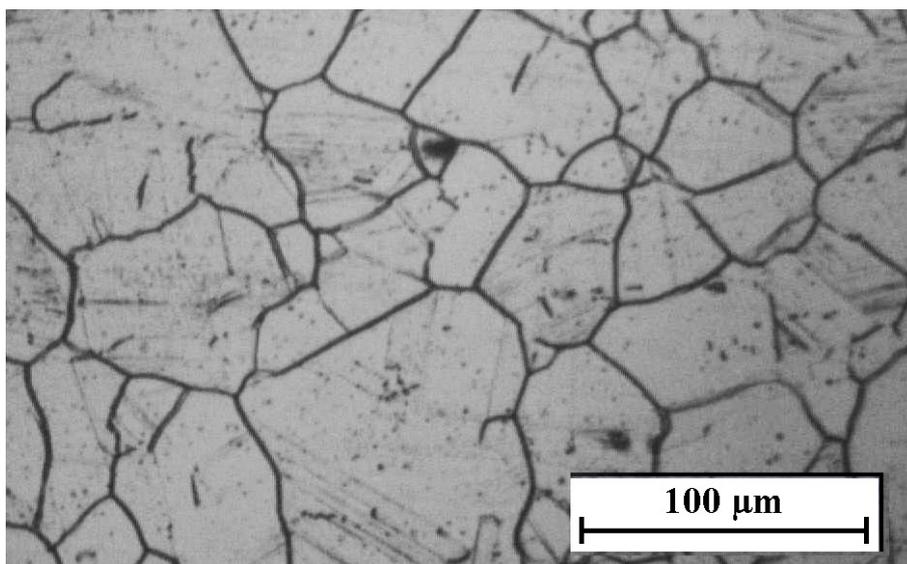


FIGURE 1.7: Microstructures d'un acier 304L

Chapitre 2

Traitements thermiques des aciers inoxydables

Les traitements thermiques pratiqués durant la gamme de fabrication des aciers inoxydables ont des conséquences sur les propriétés suivantes :

- résistance à la corrosion ;
- propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fragilité) essentiellement appréhendées par les essais de traction et de résilience ;
- état de surface (oxydation superficielle, rugosité, analyse chimique en extrême peau) ;
- dimensions et forme ;
- stabilité dimensionnelle.

Le meilleur traitement thermique sera celui qui permet d’atteindre, au moindre coût, le but principal, amélioration des qualités, tout en évitant ou minimisant les effets secondaires indésirables. Pour chaque catégorie de traitement envisagée, nous préciserons le but et les moyens de l’obtenir. Nous présentons ensuite les incidents susceptibles d’intervenir en cours de traitement ainsi que les parades correspondantes [5]. Tous les types de traitements sur les aciers inoxydables assurant une bonne résistance à la corrosion ont pour but de rendre la répartition en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation de phases riches en chrome.

Traitement thermique	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).
Durcissement	Augmenter les caractéristiques mécaniques.	— Austénitisation puis transformation martensitique. — Durcissement secondaire par précipitation.
Adoucissement	— Augmenter la ductilité. — Diminuer la fragilité.	— Élimination des dislocations par restauration ou recristallisation. — Coalescence et globularisation des précipités. — Grossissement de grain. — Transformations de phase.
Détente	Éliminer une partie des contraintes résiduelles	— Par abaissement de la limite d’élasticité avec la température. — Par relaxation des contraintes (fluage).
Traitements superficiels	Augmenter la dureté en surface.	Apport d’interstitiels.
Désensibilisation	Supprimer la sensibilité à la corrosion intergranulaire due aux carbures de chrome.	Homogénéisation de la teneur en chrome autour des carbures (diffusion).

FIGURE 2.1: Caractéristiques des traitements thermiques des aciers inoxydables [5].

D’autre part, il est possible par un traitement thermique adapté d’acquérir des caractéristiques mécaniques ou une dureté non négligeables. En général, les traitements thermiques pratiqués ont des conséquences sur les propriétés suivantes : la résistance à la corrosion, les propriétés mécaniques (résistance, ductilité, fragilité), l’état de surface (oxydation superficielle, rugosité), et sur la stabilité dimensionnelle. Nous présentons dans le tableau (2.1) les principaux types de traitements thermiques pour les aciers inoxydables.

2.1 Traitements d'homogénéisation

Les traitements d'homogénéisation proprement dits, visant à réduire les ségrégations d'éléments chimiques apparues lors de la solidification, sont pratiqués sur pièces moulées ou forgées de taille importante. Un cas particulier important est le traitement antiferrite des nuances austénitiques se solidifiant partiellement en phase ferritique, qui a pour but de limiter la teneur en ferrite hors équilibre due aux surconcentrations locales en éléments alphas apparues durant la solidification (ségrégations). Un autre cas où une homogénéisation peut être bénéfique est le cas des nuances martensitiques présentant après trempe à l'ambiante de l'austénite résiduelle : toute homogénéisation de la teneur en éléments gammagènes, en particulier le carbone, diminuera la teneur en austénite résiduelle. Sur demi-produits sidérurgiques (brames et blooms de coulée continue, lingots) une certaine homogénéisation est apportée par le réchauffage préalable aux opérations de dégrossissage. Une combinaison minimale temps-température est nécessaire pour obtenir une homogénéisation donnée et comme toujours en pareil cas, il est plus intéressant de jouer sur le facteur température que sur le facteur temps. On choisira donc des températures supérieures à 1 100 °C. La détermination du temps minimal t à employer est possible si l'on a connaissance du coefficient de diffusion D , à la température visée pour le traitement, de l'élément dont la teneur est à homogénéiser. Le métal à homogénéiser présente des pics et des creux de teneur locale. Soit l'écart entre les teneurs aux pics et aux creux, et la distance moyenne entre un pic et un creux adjacents. Soit ΔC l'écart maximal de teneur souhaité après homogénéisation. On peut calculer le temps t par la formule :

$$\frac{\Delta C}{\Delta C_0} = \exp(-\pi^2 \times \frac{Dt}{l^2})$$

avec D en m^2/s

Le traitement d'hypertrempe pratiqué sur les nuances inoxydables austénitiques et austéno-ferritiques peut aussi être classé dans les traitements d'homogénéisation. Dans ce cas, le but est d'obtenir un métal dans lequel les éléments interstitiels (carbone et azote) ont été remis en solution et exempt de phases intermétalliques du type sigma, phases de Laves, phase χ , etc. Ce but sera atteint si une température minimale est atteinte en tout point de la pièce (et donc en particulier au point le plus froid) lors du traitement : la température minimale sera comprise entre 1 000 °C et 1 150 °C et sera choisie dans la partie haute de cette fourchette pour les nuances contenant du molybdène. Le temps global de maintien en température de la pièce sera déduit de cet impératif, soit empiriquement, soit par calcul thermique préalable (formules analytiques, simulation thermique de la mise en température de la pièce par éléments finis ou autre méthode numérique). Il faudra bien évidemment tenir compte du mode de transmission de l'énergie thermique à la pièce : rayonnement dans les fours, convection dans les fluides (bains de sels, gaz).

C'est un traitement d'adoucissement ou d'homogénéisation qui permet d'obtenir à l'ambiante une phase austénitique homogène où tous les éléments, en particulier carbone et azote, se trouvent en solution solide. Il faut toutefois souligner que si l'hypertrempe permet de conserver la phase austénitique à l'ambiante, cette phase est dans un état dit métastable : sous l'effet d'une déformation plastique et/ou d'un simple maintien à basse température, elle peut se transformer en phase martensitique. Dès lors, la déstabilisation de l'austénite par transformation martensitique due au refroidissement peut être caractérisée par la température M_s , qui correspond à la température de début d'apparition de la martensite.

La structure austénitique dans les aciers inoxydables est parfaitement stable à haute température. Lors d'un refroidissement, on définit une température M_s (Martensite start) en dessous de laquelle l'austénite peut se transformer en martensite ε ou α' qui peuvent aussi se former simultanément. La température M_s d'un acier peut être calculée par la formule de Pickering[10], qui dépend de la composition chimique de l'acier. M_s est évaluée en $^{\circ}C$:

$$MS = 502 - 810(\%C) - 1230(\%N) - 13(\%Mn) - 30(\%Ni) - 12(\%Cr) - 54(\%Cu) - 46(\%Mo) \quad (2.1)$$

La figure donne l'évolution de la température M_s en fonction de la teneur en nickel pour un acier inoxydable austénitique contenant 18% de chrome. Les nuances étudiées durant ce travail contiennent 10% de nickel, leur température M_s est donc de l'ordre de $-200^{\circ}C$.

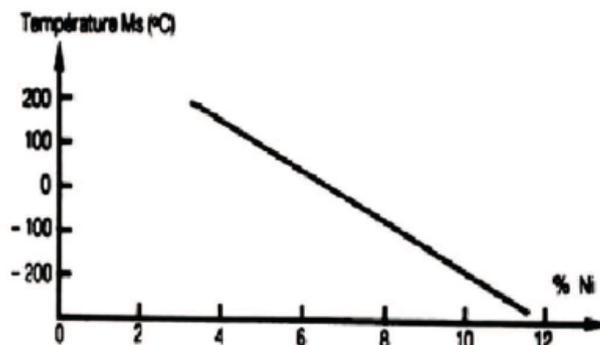


FIGURE 2.2: Evolution de la température de transformation M_s en fonction de la teneur en nickel.

On distingue généralement, selon l'usage :

- Les nuances sans molybdène : la température peut être choisie dans l'intervalle $1000-1100^{\circ}C$: $1000^{\circ}C$ suffit pour redissoudre d'éventuels carbonitrides de chrome (nuances non stabilisées) et il n'y a pas de phases intermétalliques très stables liées à la présence de molybdène ;

- Les nuances au molybdène : la température sera choisie entre 1050 et $1150^{\circ}C$ pour dissoudre les phases intermétalliques et le cas échéant les carbonitrides ; les nuances du type X5CrNiMo 17-12-2 (1.4401) ou X2CrNiMo 18-14-3 (1.4435) ne présentent d'autre part pas de ferrite δ au-dessous de $1150^{\circ}C$.

2. 1. 1 Caractéristiques physiques et propriétés mécaniques

Les aciers austénitiques possèdent une bonne résistance à la corrosion en général. Ils ne présentent pas de durcissement après traitement thermique ; leurs caractéristiques mécaniques peuvent être augmentées par addition d'azote ou par déformation à froid. Ces aciers sont en général livrés à l'état hypereffluant : ils ont subi un réchauffage à environ (mise en solution des de chrome) puis un refroidissement rapide à l'air ou à l'eau (pour empêcher la précipitation des carbures de chrome).

Si les aciers sont refroidis lentement après traitement thermique ou soudage (par exemple pour les fortes épaisseurs), des carbures de chrome précipitent aux joints de grains dans un intervalle critique de température compris approximativement entre $600^{\circ}C$ et $800^{\circ}C$.

ceci peut conduire à la corrosion intergranulaire au contact d'acides et d'autres milieux corrosifs.

Les aciers ont une bonne soudabilité associée à une bonne résilience à basse température, et une bonne sécurité vis-à-vis du risque de rupture fragile, ce qui justifie leur emploi dans le domaine des équipements sous pression.

Selon la teneur en carbone et les éléments d'addition, les aciers austénitiques se classent de la façon suivante :

- **aciers austénitiques sans molybdéneces** nuances sont très utilisées car elles assurent un bon compromis coût- résistance à la corrosion,
- **aciers austénitiques au molybdène** le molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres (en présence de chlorures),
- **aciers austénitiques à très bas carbone** une teneur en carbone inférieure à 0.03% permet d'éviter la corrosion intergranulaire car le carbone reste en solution solide et ne se combine pas avec le chrome pour former des carbures de chrome,
- **aciers austénitiques stabilisés** l'addition de titane et/ou niobium empêche la précipitation des carbures de chrome consécutive à une opération de traitement thermique et/ou à des procédés de soudage. Ces aciers présentent en outre de bonnes caractéristiques mécaniques jusqu'à 600 °C.
- **aciers super austénitiques** des teneurs enrichies en nickel et azote procurent une structure entièrement austénitique à ces aciers initialement enrichis en chrome et molybdène, ce qui leur confère une excellente résistance à la corrosion dans un environnement agressif.

En résumé, voici les principales propriétés des aciers inoxydables austénitiques :

- ductilité et résilience importantes, y compris à basse température,
- acier facilement écrouissable sans fragilité,
- pas de limite élastique,
- léger fluage à température ambiante,
- bonne résistance mécanique à chaud,
- bonne soudabilité,
- faible conductivité thermique
- coefficient de dilatation élevé[11].

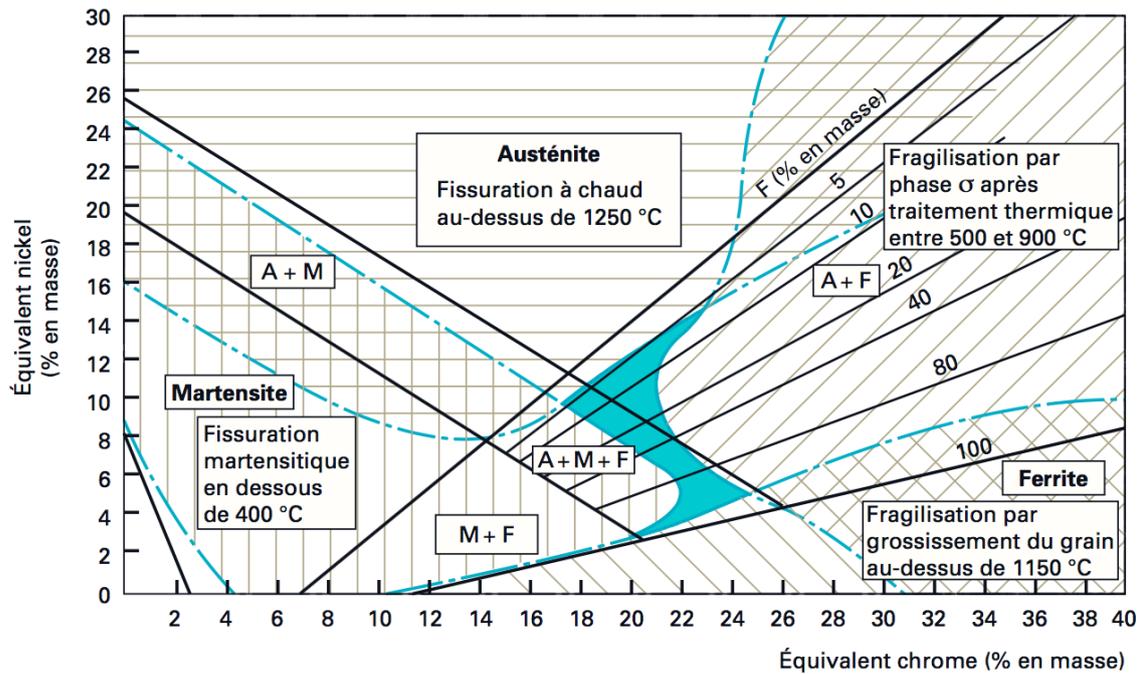


FIGURE 2.3: Diagramme de Schaeffler pour la constitution des aciers inoxydables[6].

Film passif sur l'acier inoxydable austénitique Le film passif formé sur l'acier inoxydable austénitique est duplex en nature, se composant d'une barrière intérieure à pellicule d'oxyde et d'un dépôt externe de film d'hydroxyde ou de sel. La passivation aura lieu par la formation rapide des complexes hydratés surface-absorbés des métaux qui sont suffisamment stables sur la surface d'alliage. [11]. Les trois éléments : le nickel, le manganèse et l'azote, les plus utilisés généralement comme stabilisateur de l'austénite, contribuent à la passivité. Le chrome un ingrédient d'alliage important, est en soi très résistant à la corrosion et est trouvé dans une plus grande abondance dans le film passif que le fer, qui est l'élément principal dans l'alliage.

Deuxième partie
Partie expérimentale

Chapitre 3

Materiels et méthodes experimentales utilisés

3.1 Nuances de l'acier inoxydable 316L

Métal	Teneur des éléments en % massique								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	P	S	Cu
Inox 316L	0,0212	16,6	10,3	1,94	0,255	2,15	0,0283	0,015	0,322

FIGURE 3.1: Composition chimique du métal de base AISI 316L.

En comparant la composition du métal de base à celle du métal d'apport, on remarque que la teneur en Carbone dans le métal 316L (0.021%) est inférieure à celle du métal 304L (0.035%), ce qui minimise le risque de précipitation des carbures de Chrome.

3.2 Traitement d'hypertrempe

Les aciers inoxydables peuvent subir différents traitements thermiques. Des traitements thermiques dits de qualité appliqués aux aciers Inoxydables, afin de leur conférer leurs propriétés d'usage : caractéristiques mécaniques ou résistance à la corrosion. Ces traitements de qualité sont pratiqués tard dans la gamme soit par le sidérurgiste, soit par l'utilisateur final de l'acier. Les traitements assurant une bonne résistance à la corrosion ont tous pour but de rendre la teneur en chrome du métal la plus homogène possible en évitant toute précipitation de phases riches en chrome (carbonitrides de chrome, ou phases intermétalliques riches en chrome) et donc toute diminution de la teneur en chrome dans les zones avoisinantes. En effet, c'est le chrome qui assure l'inoxidabilité des aciers inoxydables et une teneur en chrome supérieure à 10,5 % en tout point du métal est à cet égard indispensable [2].

3.3 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est la technique essentielle utilisée dans l'étude cristallographique des solides ayant de structures ordonnées (cristaux) provoquent un phénomène discontinu (contrairement aux gaz, aux liquides et aux solides amorphes dont le comportement vis-à-vis des rayons X donne lieu à un phénomène de diffusion continue) en ne renvoyant le faisceau X incident que dans certaines directions privilégiées

Le principe d'analyse repose sur la diffraction des rayons X monochromatiques par les plans atomiques des cristaux du matériau étudié (Figure 3.2). La diffraction aura lieu seulement dans les matériaux cristallisés et lorsque la relation de Bragg est vérifiée :

$$2 \times d(hkl) \times \sin\theta = n \times \lambda \quad (3.1)$$

Avec :

$d(hkl)$: Distance interréticulaire, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl) .

θ : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde du faisceau de rayons X.

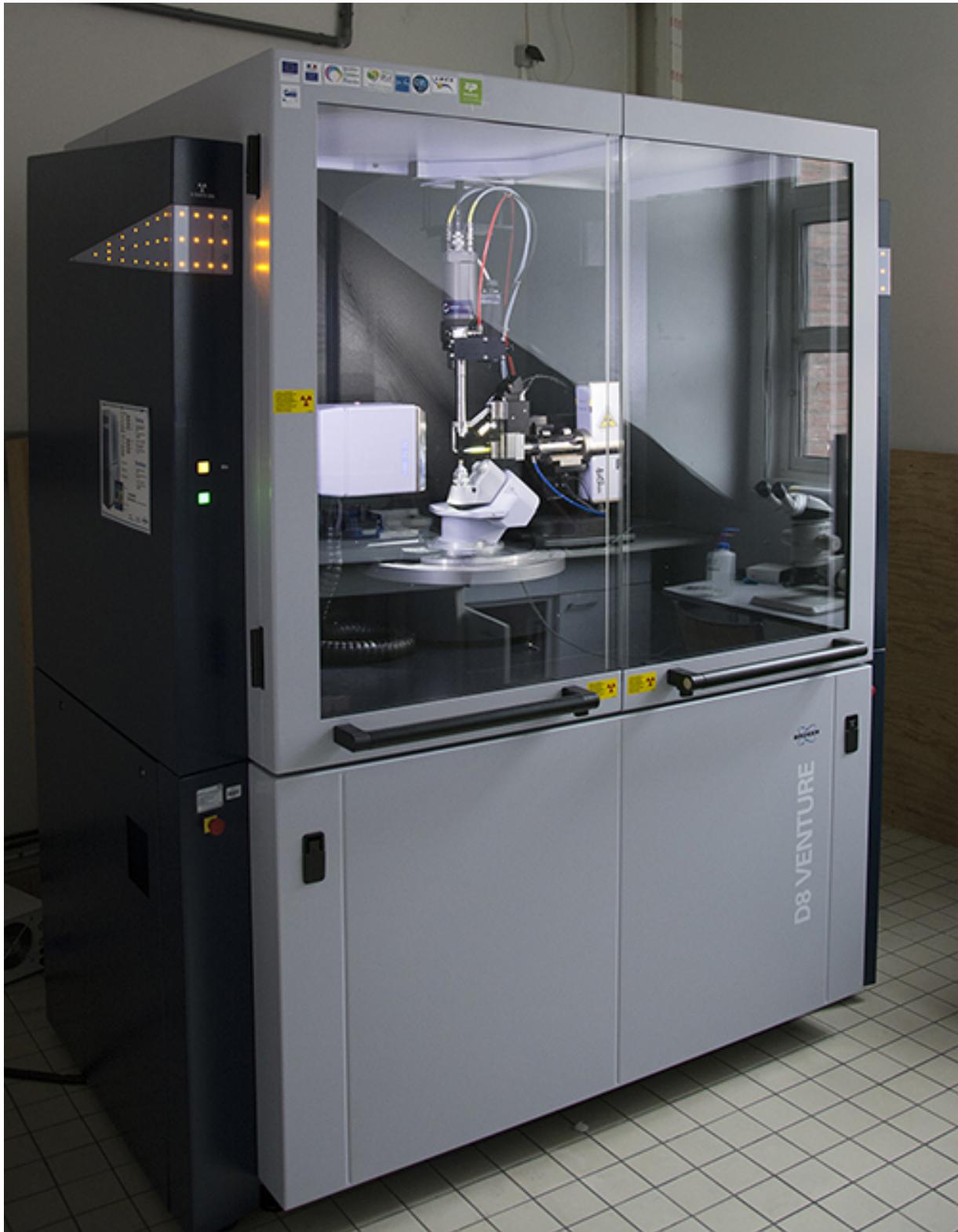


FIGURE 3.2: Diffractomètre

3.4 Essais Electrochimique

Les essais ont été réalisés au laboratoire de corrosion et durabilité des matériaux de centre de recherche en technologie industriel a l'aide d'une chaine électrochimique constituée de :

3.4.1 Montage électrochimique de mesure

L'appareillage utilisé dans les mesures électrochimique est constitué de figure (3.3).

- Un appareil de marque Metrohm Autolab, constitué d'un potentiostat/ Glavano-stat avec le logiciel Nova 2.0.
- Une cellule électrochimique plate de 100 ml de volume, munie de 05 orifices permettant le placement d'une électrode de travail, une électrode de référence au Ag/Agcl.

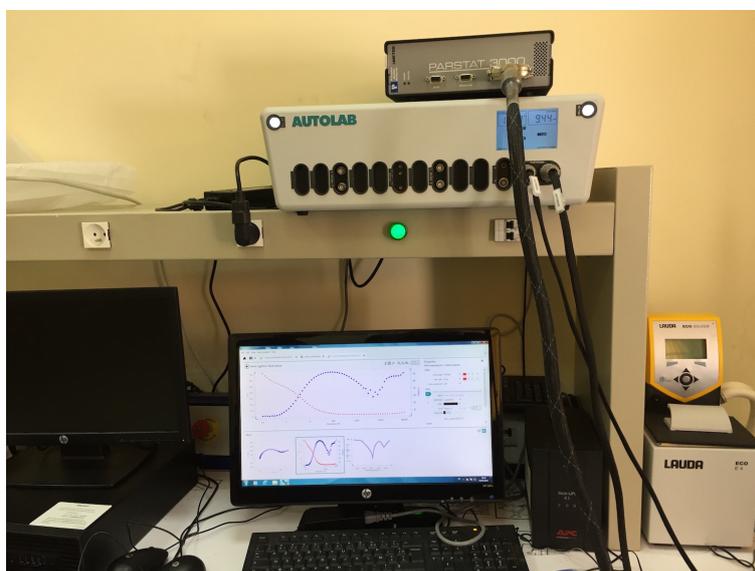


FIGURE 3.3: Montage et appareil de mesures électrochimiques.

- **Cellule de mesure** Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule en verre, de forme cylindrique, d'une contenance de 100 ml; elle est surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité; ce dernier est percé de cinq (05) orifices permettant le placement d'une électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturée (ECS), une électrode auxiliaire en platine (3.4(a)). Une autre cellule été utilisé et qui s'appelle la cellule plate. Généralement on utilise ce type de cellule lorsqu'on peut pas placer notre échantillon dans la cellule normale. Ainsi, on a pas besoin d'enrober l'échantillon car il sera a l'extérieur avec une surface carée de $0,9\text{cm}^2$ de contact avec l'électrolyte (3.4(b)).

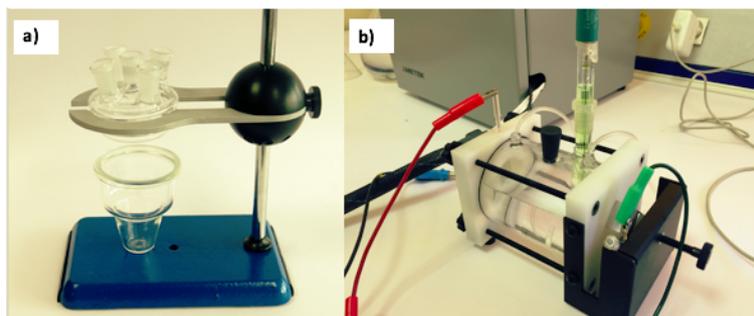


FIGURE 3.4: a) Cellule en verre pour EDT, b) Cellule plate.

- **Mesure du potentiel libre** Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre, après différents essais, nous avons choisi pour une immersion de l'échantillon une durée de 90 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.
- **Choix de la vitesse de balayage** Nous avons opté à une vitesse de balayage égale à 1 mV/s, cette dernière nous permet une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.
- **Condition de polarisation** Courbes de polarisation : le tracé des courbes a été effectué dans un domaine de potentiel allant de -1 à +1 V.
- **Mesure du potentiel libre** Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre, après différents essais, nous avons choisi pour une immersion de l'échantillon une durée de 90 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.
- **Courbes de Tafel** pour le tracé ces courbes on a choisi le domaine de linéarité des branches cathodiques et anodiques de la courbe $\log I = f(E)$. La courbe de Tafel (figure 3.5) permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques comme le potentiel de corrosion, courant de corrosion, ...etc.

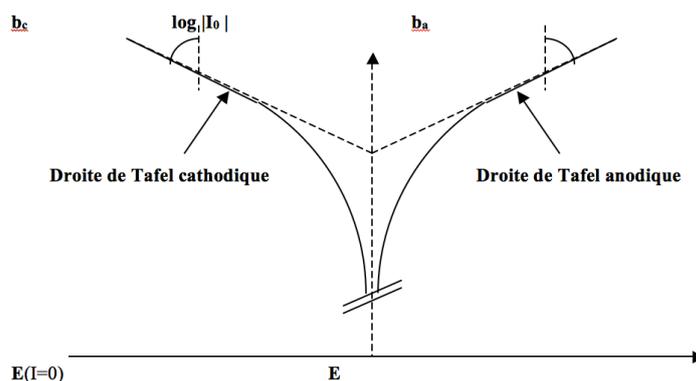


FIGURE 3.5: La méthode des droites de Tafel.

Chapitre 4

Résultats et Discussion

4.1 Diffraction par rayons X

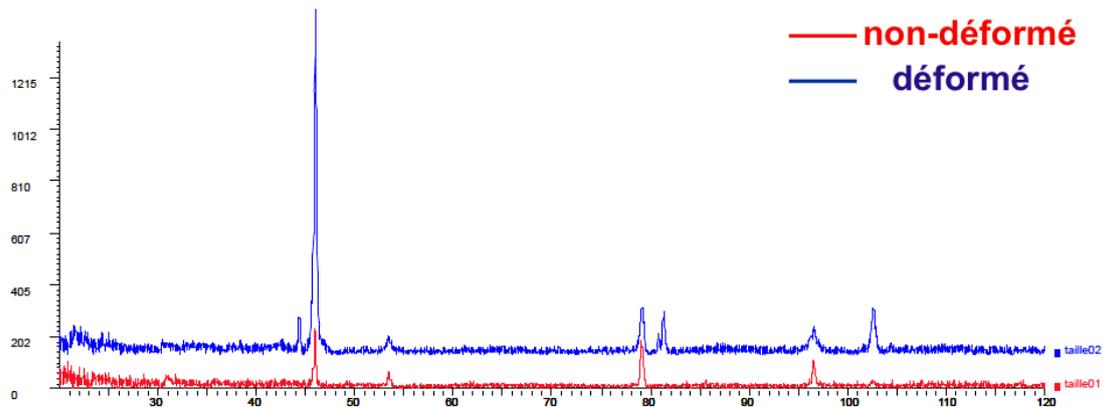


FIGURE 4.1: La diffractométrie de l'échantillon 316L.

La figure 4.1 nous montre la réponse de chaque phase présente dans le matériau. La première remarque est que lorsque on superpose les deux diffractométries de l'échantillon traité et non traité, est l'élimination de double pic. Cette double pic signifie la présence de la martensite α' .

La diffractométrie de l'échantillon 316L témoigne que le matériau est structuré suivant une direction bien précis. Donc, l'apparition de double pic est produit a cause de la martensite α' , tandis, que le pic principale est celle du fer γ .

4.2 Balayage par cellule gouttelette

Le balayage par cellule gouttelette (SDC) est composé d'un petit capillaire qui positionné directement sur la surface de l'échantillon. Le diamètre intérieur de capillaire définir l'espace de travail de l'électrode à étudier. Les autres électrodes sont montées sur le bloc de plastic. L'électrolyte se déplace a partir de sa entré vers la sortie à l'aide d'une pompe électrique. Le contact électrolyte/ électrode se fait juste au niveau de diamètre extérieur. Grace a cette technique nous pouvons faire nos essais de polarisation au niveau local.

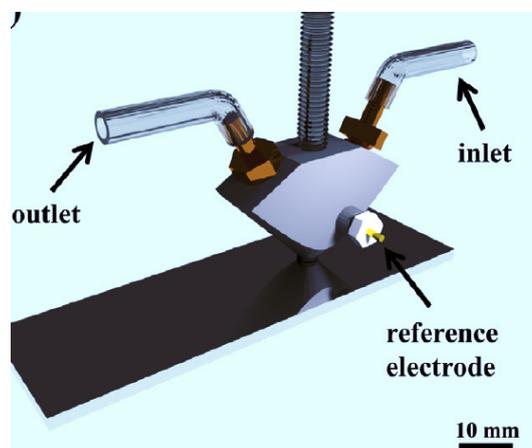


FIGURE 4.2: Technique SDC.

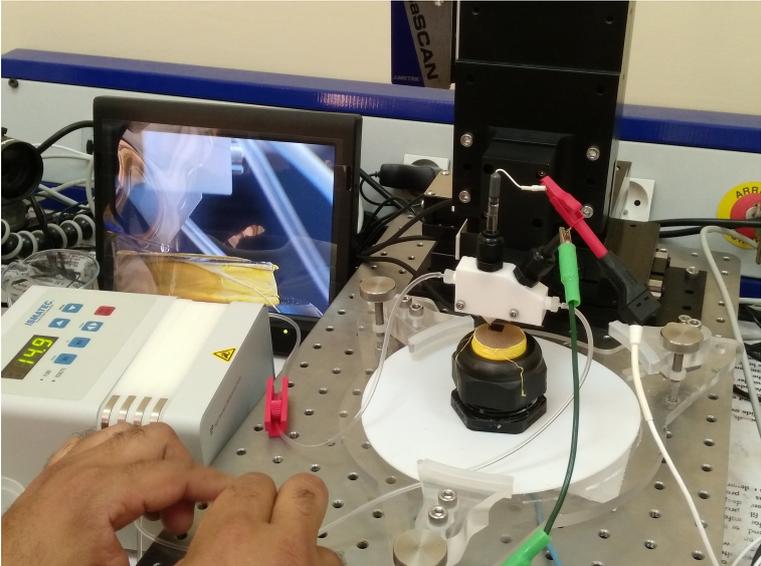


FIGURE 4.3: Installation de la technique SDC.

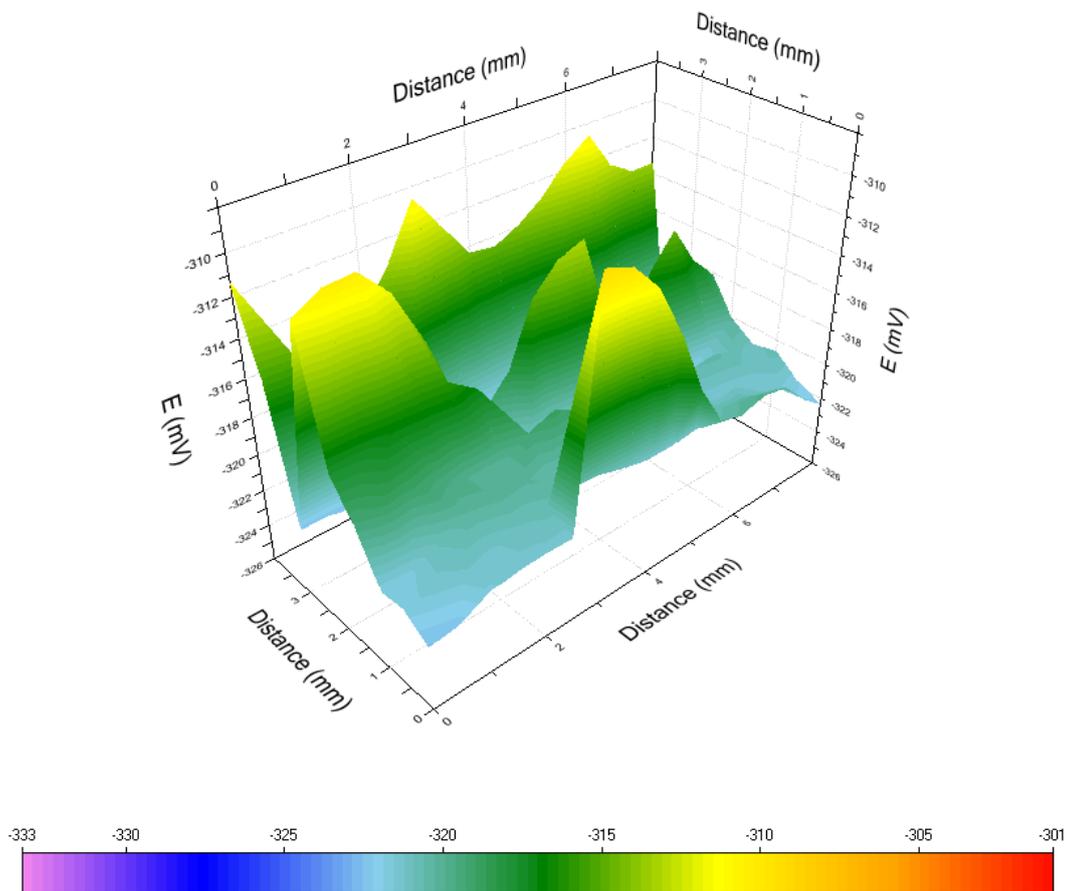


FIGURE 4.4: Cartographie de la technique SDC.

La figure 4.1 présente une cartographie de polarisation localisé dans chaque point. l'appareil mesure a chaque fois le potentiel de corrosion et parce que le déplacement est très rapide, la mesure été perturbé et les potentiels ont été alterné. Se qu'on voit dans la cartographie c'est des potentiels de corrosion qui diminue toute en déplaçant vers la zone de compression. Voici le tableau ?? qui présente quelque valeurs représentatifs de chaque zone.

Zone	Compression 	Milieu 	Traction 
Potentiel de corrosion (mV)	316	312	300

Tableau 4.1: Potentiel de corrosion pour chaque zone.

4.3 Traitement thermique d'hypertrempe



FIGURE 4.5: Four électrique.

Lors du chauffage des pièces massives, il faut limiter les vitesses de montée en température par rapport à des nuances ferritiques ou martensitiques (inoxydables ou non), l'austénite ayant une conductivité thermique faible (la moitié environ de celle d'une fer-rite), ce qui augmente les gradients thermiques, et donc les contraintes d'origine thermique. Cette faible conductivité thermique impose également des maintiens suffisamment longs à la température d'hypertrempe pour permettre la mise en température de toute la pièce. En pratique, on peut préconiser des durées de chauffage de 0,7 à 2,5 minutes par milli-mètre d'épaisseur. On choisira le haut de fourchette pour une élimination complète des contraintes résiduelles et le bas si l'on souhaite limiter le grossissement de grain [2]. A la température de 1050 °C les échantillons sujet ont été maintenus pendant demi heure dans un four tubulaire puis refroidi rapidement à l'eau de température légèrement supérieur à celle de congélation de l'eau (0°C) en les agiter pour que la trempe soit la même on surface qu'on volume.

4. 3. 1 Courbe de Tafel

Comme le nom le dit on doit chauffer notre échantillon a une temperature supérieur à 1000 °C (hyper). Ensuite, on doit le tremper directement dans un bain de huile ou un bain de l'eau (trempe). la courbe 4.6 décrit le changement du comportement électrochimique induit a cause de traitement d'hypertrempe. Ainsi, on constate que pendant le traitement notre échantillon a mis en solution les carbures de chromes qui sont responsable a la corrosion intergranulaire. Par conséquent, le potentiel de corrosion a été déplacé vers le sens le plus noble.

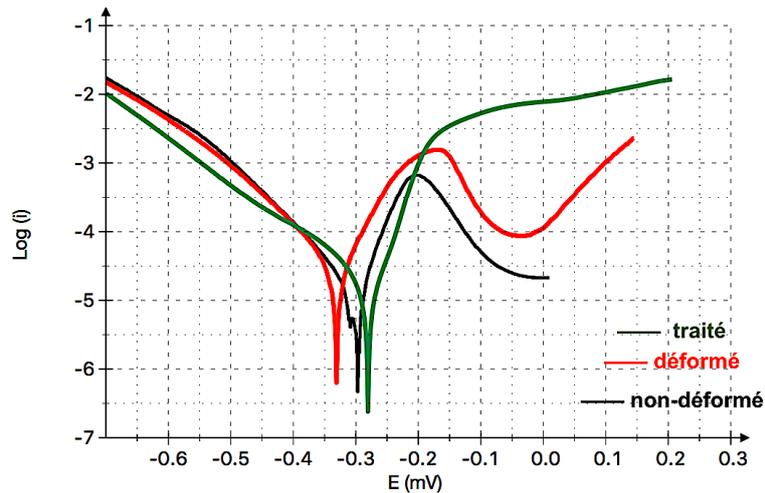


FIGURE 4.6: Courbe de Tafel pour l'échantillon 316L.

4. 3. 2 Courbe d'impédance

Dans la figure 4.7, nous observons un changement dans le comportement de la couche d'oxyde. On remarque que le traitement thermique effectué a aidé le matériau a produire une couche d'oxyde plus résistante que celle du non-traité. Ici un phénomène d'homogénéisation se produit au niveau microstructurale. Cela implique aussi la dispersion des carbures afin d'éviter la corrosion par piqure.

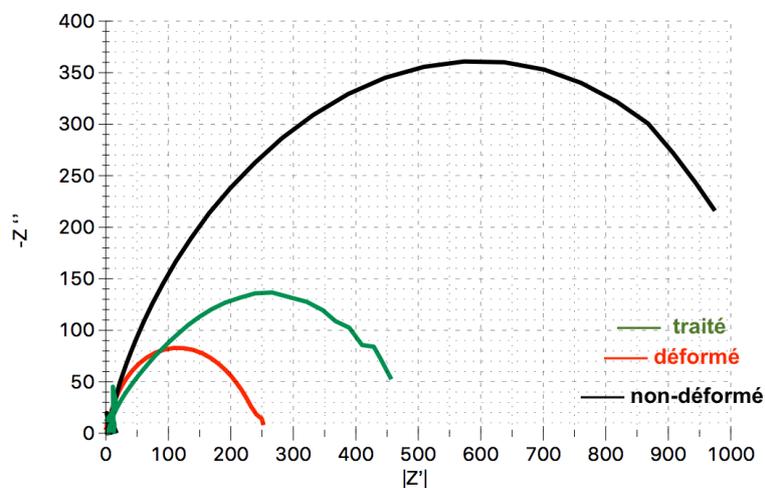


FIGURE 4.7: Courbe de nyquist pour l'échantillon 316L.

Conclusion

Dans ce travail, on a étudié l'efficacité du traitement thermique hypertrempe sur les aciers inoxydables austénitiques 316L. On a remarqué une :

- Amélioration des propriétés mécaniques.
- Amélioration de la résistance à la corrosion.
- Préservation de chrome.
- Solution rapide contre la corrosion intergranulaire.

L'étude électrochimique du comportement de l'acier, dans deux milieux agressifs tel que le HCl 1 M et NaCl 3%, montre que l'acier s'attaque directement et préférentiellement aux joints de grains austénitiques. Ainsi, nous avons montré que le courant et la vitesse de corrosion de l'acier de base dans les deux milieux sont plus importants que ceux de l'acier modifié avant et après différents traitements thermiques. Le traitement d'hypertrempe provoque la diminution du volume des zones anodiques (zones appauvries en chrome) par la mise en solution de carbures secondaires de chrome ($Cr_{23}C_2$), ce qui augmente la résistance à la corrosion des deux aciers, surtout l'acier modifié. De ce fait, il est recommandé d'ajouter une certaine quantité de vanadium et de niobium et éventuellement de titane afin de préserver le chrome et de l'empêcher de réagir avec le carbone. En plus pour une meilleure amélioration des propriétés mécaniques des pièces fabriquées à partir de l'acier 316L, il est recommandé ainsi de lui faire subir un traitement d'hypertrempe à 1050 °C.

Bibliographie

- [1] Murry G. Transformation dans les aciers, technique de l'ingénieur, traité de matériaux métalliques, vol. md1, dossier m1115. *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [2] KPODEKON Crescent. Effet du pré-écrouissage sur la durée de vie d'aciers austénitiques de type 304l, thèse de doctorat. *Institut National des Sciences Appliquées de Rouen*, 2010.
- [3] RIOS. P. R PADILHA A. F. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. *ISIJ International*, Vol. 42, No. 4, pp. 325–337, 2002.
- [4] BARRALIS J. Précis de métallurgie. *AFNOR/NATHAN*, 2005.
- [5] Hervé SASSOULAS. Traitements thermiques des aciers inoxydables. *Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques*.
- [6] A. L Schaeffler. Constitution diagramme for stainless steel weld metal. *Metal Progress* 56 : 680-680B, 1949.
- [7] SHAIRA Maher. Caractérisation non destructive de la transformation martensitique de l'acier 304l induite par déformation cyclique, thèse de doctorat. *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2006.
- [8] SERRAR Hacène. Essai de traction assisté par corrélation d'images sur joints soudés en aciers inoxydables austénitiques (aisi 316l), mémoire de magister. *Ecole nationale polytechnique Alger*, 2009.
- [9] Rho et al. The effect of δ -ferrite on fatigue cracks in 304l steels. *International Journal of Fatigue* 22(8) : 683-690, 2000.
- [10] Pierre-Jean CUNAT. Acier inoxydable, critère de choix et structure, techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, vol, mb4, dossier m4540, paris. *techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [11] laure MAGNIER-MONIN. Tenue enservice d'assemblage soudés en acier 304l, thèse de doctorat. *Université de Lille 1*, 2007.