

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

Département de Métallurgie

Mémoire de Master
En vue de l'obtention du diplôme de master en génie des Matériaux

Etude comparative de la corrosion d'un acier supermartensitique en milieu acide et en milieu marin

Ismail SELMANE
Sous la direction de Mr. F.HELLAL
Présenté et soutenu publiquement le (11/10/2016)

Composition de jury :

Président	Mr. M.CHITROUB	Professeur	ENP Alger
Promoteur	Mr. F.HELLAL	Professeur	ENP Alger
Examineur	Mr. A.DAIMELLAH	Docteur	ENP Alger

Promotion 2016

REMERCIEMENTS

Tout d'abord nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience de mener à bien notre projet de fin d'études.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier notre encadreur le Professeur **F.HELLAL** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité et ses conseils.

Nous remercions Monsieur **M.CHITROUB**, de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire.

Nous remercions également Monsieur **A.DAIMELLAH** de nous avoir fait l'honneur d'être des membres de notre jury.

Nos remerciements à tous ceux qui ont contribué à notre formation depuis nos jeunes âges, et aux enseignants du département de métallurgie, qu'ils trouvent dans ce mémoire le bien de ce qu'ils nous ont appris.

DEDICACE

Je tiens à dédier ce travail, ainsi que mon ingéniorat, aux meilleurs parents qui soient, pour leur sourire, bonté, générosité et soutien dans tout ce que j'entreprends.

A mes frères : Mohamed, Moussa, Youcef

A mes aimables neveux : Zaid, Raïtha, serine et Abdelghafour.

A mes sœurs

A toute ma grande famille...

A tous mes amis : Billy, Billal, Zaki, mohamed, Moncef,

A toute la promotion de génie des matériaux

Ismail

ملخص

من خلال هذا العمل تم دراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ الغير قابل التآكل Supermartensitique « SM13CRS في محلول حمضي و في محلول بحري و هذا للمقارنة بينهما من ناحية التأثير على الفولاذ , تم كذلك تشخيص العينات بالتحليل المجهرى و قياس الصلابة , من أجل متابعة تطور السلوك الكهروكيميائي قمنا بالمعالجة الحرارية في درجة حرارة معينة ' و قمنا باستنتاج تأثير المحلول على السلوك الكهروكيميائي للفولاذ المدروس

كلمات مفتاحية: فولاذ غير قابل التآكل supermartensitique ' التآكل 'التبريد' المعايينة المجهرية' الصلابة. محلول بحري. ملوحة

Abstract

This work was focused on the electrochemical behavior study of a super martensitic stainless steel SM13CRS in both acid and marine, characterization analysis of microstructures and microhardness measurement was made. To see the evolution of the electrochemical behavior of the steel studied in various media, medium to high importance on material behavior, specifically the corrosion resistance

Key Words: Super martensitic stainless steel, corrosion, quenching, tempering, microstructure, hardness, marine environment, salinity

Résumé

Ce travail a porté sur l'étude de comportement électrochimique d'un acier inoxydable super martensitique SM13CRS dans deux milieux acide et marin, une caractérisation par analyse des microstructures et mesure de microdureté a été faite. Afin de voir l'évolution du comportement électrochimique de l'acier à étudier dans les différents milieux, Le milieu à une grande importance sur le comportement du matériau, plus précisément la résistance à la corrosion

Mots clés : acier inoxydable supermartensitique, corrosion, trempe, revenu, microstructure, microdureté, milieu marin, salinité

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction générale.....	10
PARTIE A ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	11
Chapitre I La corrosion en milieu marin.....	13
I. Introduction	13
II. Définition.....	13
III. Principaux facteurs de la corrosion	13
IV. Mécanismes de la corrosion et théorie électrochimique.....	14
IV.1. Potentiel d'équilibre	14
IV.2. Diagramme de Pourbaix.....	15
IV.7. Vitesse de corrosion	16
V. Différents types de corrosion.....	17
V.1. Corrosion galvanique	17
V.2. Corrosion par piqûres	17
V.3. Corrosion caverneuse	17
V.4. Corrosion sous contrainte.....	17
VI. Spécificités du milieu marin.....	18
VI.1. Introduction	18
VI.2. Composition de l'eau de mer	18
VI.3. Propriétés physico-chimiques de l'eau de mer.....	19
Chapitre II Généralités sur les aciers inoxydables supermartensitiques.....	21
I. Introduction	21
II. Les aciers inoxydables.....	21
II.1. Définition	21
II.2. Actions des éléments d'alliage sur l'acier inox.....	21
III. Les aciers inoxydables supermartensitiques.....	22
III.2. Les phases présentes dans les aciers inoxydables supermartensitiques	23
III.3. Propriétés mécaniques.....	23

IV.	Traitements thermiques appliqués aux aciers inoxydables martensitiques ..	24
IV.1.	Trempe martensitique par refroidissement continu.....	24
IV.2.	Traitements de revenu	25
PARTIE B	ETUDE EXPERIMENTALE.....	26
Chapitre III	Matériau et procédures expérimentales.....	27
I.	Introduction	28
II.	Etat brut	28
III.	Etat traité thermiquement	29
III.1.	Matériel utilisé pour le traitement thermique.....	29
III.2.	Choix des températures de traitement thermique.....	29
IV.	Préparation métallographique.....	30
V.	Essais électrochimiques	31
VI.	Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques.....	32
VI.1.	Extrapolation des droites de Tafel.....	32
VI.2.	Méthode de la résistance de polarisation	33
Chapitre IV	Résultats et discussions	34
I.	Introduction	35
II.	Résultats de l'étude électrochimique.....	35
II.1.	Etude électrochimique de l'échantillon brut	35
II.2.	Etude électrochimique de l'échantillon traité	37
II.3.	Dépouillement des courbes de polarisation.....	38
III.	Etude comparative de l'effet des deux milieux (H ₂ SO ₄ et l'eau de mer).....	41
	Conclusion générale.....	44
	Bibliographie	45

Liste des figures

Figure I-1 Diagramme potentiel – pH du fer (T= 25°C).	16
Figure II-1. Diagramme TTT pour un acier inoxydable supermartensitique	25
Figure III-1 Four à résistance.	29
Figure III-2. Diagramme TTT pour un acier inoxydable supermartensitique	30
Figure III-3. Montage utilisé pour les essais électrochimiques.....	31
Figure III-4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel	32
Figure IV-1. Courbe de polarisation $i(\text{mA}/\text{cm}^2) = f(E(\text{mV}))$ du métal brut dans l'eau de mer (35 g/L).....	36
Figure IV-2. Microstructure de l'échantillon Brut après essai électrochimique de corrosion..	37
Figure IV-3. Courbe de polarisation $i(\text{mA}/\text{cm}^2) = f(E(\text{mV}))$ de l'échantillon traité thermiquement dans l'eau de mer (35g/L).....	37
Figure IV-4. Courbe de polarisation du métal brut (BL) en tracé semi-logarithmique..	38
Figure IV-5. Courbe de polarisation de l'échantillon traité en tracé semi-logarithmique..	39
Figure IV-6. Courbe de polarisation des échantillons brut (BL) et traité dans l'eau de mer en tracé semi-logarithmique.....	40
Figure IV-7. Courbe de polarisation de l'échantillon brut en tracé semi-logarithmique dans la solution $\text{H}_2\text{SO}_4(1.5\text{N})$	42
Figure IV-8. Courbe de polarisation de l'échantillon traité en tracé semi-logarithmique dans la solution $\text{H}_2\text{SO}_4(1.5\text{N})$	42

Liste des tableaux

Tableau I.1. Les principaux facteurs de corrosion .	13
Tableau I.2. Constituants de l'eau de mer .	18
Tableau 0.1. Effets des éléments d'alliage .	21
Tableau III.1. Composition de l'acier supermartensitique.	28
Tableau III.2. Attaque chimique utilisée .	30
Tableau III.3. Composition de la solution marine(35g/L).	31
Tableau IV.1. Résultats des essais potentiostatiques des échantillons dans l'eau de mer.	39
Tableau IV.2. Tableau comparatif des deux milieux.	42

Introduction générale

La corrosion des métaux est un processus de retour à leur état d'origine ; c'est-à-dire à l'état qu'ils avaient avant la mise en œuvre des procédés métallurgiques et notamment les opérations d'affinage qui rendent les métaux instables.

La corrosion d'un métal agit ainsi par oxydation et dégradation sous l'action de contraintes dans un milieu dit corrosif. Pour ce qui concerne la constitution des canalisations, les métaux utilisés sont principalement les aciers, le milieu corrosif considéré étant l'environnement marin : l'eau de mer et l'air salin. Cet environnement est en effet le milieu idéal pour la création et le développement de la corrosion compte tenu des propriétés physiques et chimiques spécifiques à l'eau de mer.

De ce fait, nous nous sommes intéressés dans notre travail au comportement électrochimique d'un acier supermartensitique dans deux milieux (acide et marin) pour simuler l'environnement de travail, ensuite nous avons étudié l'influence des traitements thermiques sur la vitesse de corrosion, et enfin une comparaison de comportement de cet acier dans les deux milieux.

Ce manuscrit est organisé en deux parties principales :

- Partie théorique qui comprend une synthèse bibliographique portant sur les caractéristiques métallurgiques des aciers inoxydables supermartensitiques, les différentes phases présentes. Nous étalerons sur les mécanismes de leur détérioration électrochimique.
- Partie expérimentale qui décrit le matériau et les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre ainsi que le matériel utilisé. Un dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus qui seront par la suite analysés et discutés tout en se référant sur des études faites sur ces types d'aciers.

PARTIE A
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I
**La corrosion en milieu
marin**

I. Introduction

La corrosion en milieu marin présente une cinétique bien plus rapide que celle en atmosphère non saline. Les effets ne sont pas les mêmes, tout comme les moyens de lutte. Nous allons introduire ici la corrosion au sens générique, Dans tout ce chapitre, l'exemple utilisé sera l'espèce Fer, espèce majoritairement constitutive de l'acier.

II. Définition

La corrosion est une réaction électrochimique qui fait intervenir l'oxydation d'un métal dans un milieu naturel. On parle de corrosion sèche quand celle-ci a lieu dans l'air et de corrosion humide quand elle intervient en solution aqueuse. Nous nous soucierons ici principalement de corrosion humide. Au cours de cette réaction, un métal M est ainsi oxydé dans un sens unilatéral, Le fer va passer de sa forme solide à un état d'oxydation +II sous la forme de Fe^{2+} ou $Fe(OH)_2$ (rouille) puis à l'état d'oxydation +III sous la forme de Fe^{3+} ou de $Fe(OH)_3$ (hydroxyde de fer). Cette réaction nécessite la présence d'agents oxydants comme l'oxygène [1].

III. Principaux facteurs de la corrosion

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Ces facteurs peuvent être classés en quatre groupes principaux [2]

Tableau 0.1. Les principaux facteurs de corrosion [2].

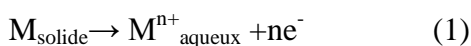
Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> -Concentration du réactif. -Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO_2, NH_3, H_2S) -Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité. -Température, Pression -Présence de bactéries
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> -Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines. -Procédés d'élaboration. -Impuretés dans l'alliage, inclusions. -Traitements thermiques, mécaniques

Facteurs définissant les conditions d'emploi	-Etat de surface, défaut de fabrication. -Forme de pièces. -Sollicitations mécaniques. -Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures, ...). -Force électromotrice extérieure (électrolyse).
Facteurs dépendant du temps	-Vieillessement. Température -Tensions mécaniques internes ou externes. - Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous. -Modification des revêtements protecteurs. -Apparition d'un dépôt (calcaire ou autre).

IV. Mécanismes de la corrosion et théorie électrochimique

Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels. La phase métallique solide comprend des ions métalliques M^{n+} , et les électrons de conduction libres se déplacent dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres, des ions positifs et des ions négatifs. Un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution, Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre. Contrairement aux ions qui peuvent passer d'une phase à l'autre, En électrochimie, on appelle habituellement [3] :

• **Réaction anodique** : toute réaction qui entraîne la libération d'électrons ; en terme chimique, il s'agit d'une réaction d'oxydation.



• **Réaction cathodique** : toute réaction qui entraîne la capture d'électrons ; en terme chimique, c'est une réduction cathodique.



a. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre (E_{eq}) et le potentiel réversible d'une électrode représentent la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution ; ou à l'équilibre les deux potentiels étant constants.

Le potentiel d'une électrode ne peut pas être mesuré dans l'absolu, car un expérimentateur ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique. Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une

électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre. L'électrochimie permet de calculer le potentiel réversible d'une électrode en utilisant la relation de Nernst.

$$\text{Equation de NERNST : } E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (3)$$

Avec :

E : potentiel du couple redox.

E_0 : potentiel standard (mesuré généralement par rapport à l'électrode d'hydrogène)

R : Constante des gaz parfait (8,31 J).

T : température absolue.

F : constante de Faraday (F=96500 C).

n : nombre d'électrons mise en jeu.

C : La concentration des ions.

Si le milieu est quelconque et que l'électrode n'est alors plus réversible thermodynamiquement, ce qui est toujours le cas en corrosion, le potentiel mesuré n'est plus un potentiel d'équilibre il est appelé potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon [4]

b.Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix ont une importance capitale dans le domaine de la corrosion, puisqu'ils indiquent pour les différentes valeurs de tension et de pH les réactions qui sont possibles et celles qui sont théoriquement impossibles. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telle condition de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut se corroder ou s'immuniser, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution.

Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface

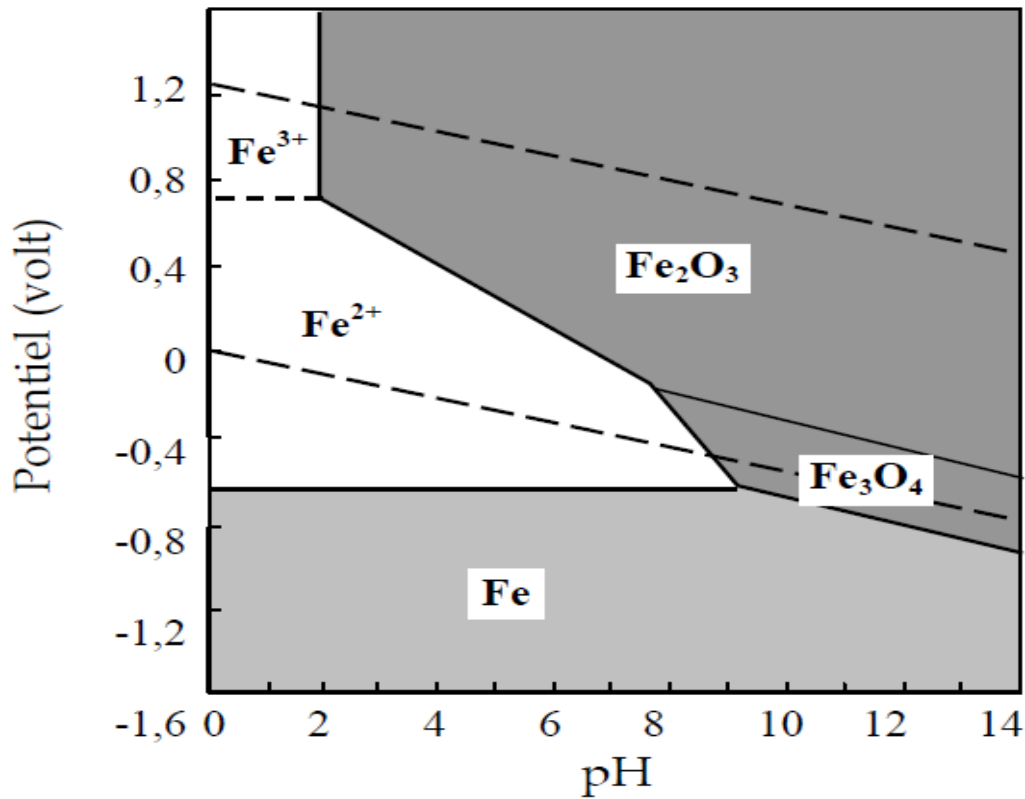


Figure I-1 Diagramme potentiel – pH du fer ($T= 25^{\circ}\text{C}$) [5].

c. vitesse de corrosion

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement [5].

Selon la loi de Faraday, lorsque n moles d'un métal réagissent, une quantité de charges électriques proportionnelles Q , passe à travers l'interface électrode/électrolyte :

$$Q = N.F. n(4)$$

F : désigne la constante de Faraday,

$F = 96490 \text{ c/mol}$.

n : nombre de charge, exprime le coefficient stœchiométrique des électrons dans l'équation de la réaction d'électrodes.

N : nombre d'Avogadro,

$N = 6.023 \cdot 10^{23} \text{ moles}$.

En dérivant l'équation de Faraday par rapport au temps, on obtient la loi de Faraday sous sa forme la plus utilisée :

$$I = nF \frac{dn}{dt} \quad (5)$$

$I = \frac{dQ}{dt}$: représente l'intensité du courant électrique, en Ampères.

$v = \frac{dn}{dt}$: représente la vitesse de réaction en mol/s.

Donc:
$$v = \frac{dn}{dt} = \frac{I}{nF} \quad [\text{mol/s}] \quad (6)$$

Etant donné que les réactions électrochimiques sont hétérogènes, leurs vitesses de réaction peuvent s'exprimer aussi en mol/s et par unité d'aire, on a donc :

$$V = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad [\text{mol/s.cm}^2] \quad (7)$$

Où

i : représente la densité du courant [A/cm^2].

La loi de Faraday indique que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité de courant électrique à travers l'interface électrode / électrolyte [5].

V. Différents types de corrosion

Il existe plusieurs acteurs actifs dans le principe de corrosion, la composition de l'eau de mer implique deux phénomènes corrosifs : la corrosion par piqûre et caverneuse due aux ions chlorures et aux effets de confinement.

a. Corrosion galvanique

La corrosion galvanique se développant lors de la mise en solution de deux métaux dont les propriétés électrochimiques ne sont pas les mêmes dans cet électrolyte. Il faut ainsi se pencher sur la valeur des potentiels électrochimiques des métaux présents en solution pour en prévoir les réactions, Lors d'un couplage ou liaison électrique entre deux métaux différents, il s'établit un courant électrique entre eux. Ce phénomène est la conséquence directe de leur différence de potentiel.

b. Corrosion par piqûres

Ce phénomène est très actif en milieu marin, notamment à cause de la forte concentration en ion Cl^- , La corrosion par piqûre attaque les métaux passifs qui sont protégés par un film d'oxyde, par l'action des ions chlorure. Ce type de corrosion crée de petits creux dans les matériaux, de quelques micromètres de diamètre.

c. Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse a lieu dans les différents interstices de la structure (fentes, coins, etc...), lieux où l'électrolyte ne se renouvelle pas et devient donc rapidement chargé en ions métalliques. Par hydrolyse, ces ions vont acidifier localement l'électrolyte qui va devenir plus corrosif.

d. Corrosion sous contrainte

La corrosion sous contraintes est une forme de corrosion lié à la piqûration mais dues aux contraintes mécaniques qui sont appliquées à la structure étudiée. Ainsi, la fixation de certaines pièces sous-marines ou les effets de pression peuvent être responsables de ce phénomène [1].

VI. Spécificités du milieu marin

1.Introduction

Rappelons d'abord que l'eau de mer recouvre plus de 70 % de la surface du globe. Il est donc difficile d'en faire abstraction, la corrosivité de l'eau de mer a vite été remarquée. Ainsi, dès le XVI^e siècle, des écrits décrivent des voies d'eau causées dans les bateaux par la réduction du diamètre des clous en contact avec l'eau de mer.

2.Composition de l'eau de mer

Un litre d'eau de mer contient en moyenne 30 à 40 g de sels dissous. la masse totale de sels dissous peut varier d'une zone géographique à une autre et, pour une zone donnée, d'une saison à l'autre. Cette caractéristique de l'eau de mer est définie par la salinité, communément exprimée en « pour mille » (‰). Cette grandeur est égale à la masse totale de sels inorganiques, exprimée en grammes, contenue dans un kilogramme d'eau. Dans 97 % des mers du globe, la salinité est comprise entre 33 et 37 ‰.

Le tableau 1 regroupe les concentrations des principales espèces dissoutes présentes dans l'eau de mer de salinité égale à 35 ‰ [1].

Tableau 0.2. Lesconstituants de l'eau de mer [1]

Ion	Concentration(g/L)
Cl ⁻	19,354
Na ⁺	10,77
SO ₄ ²⁻	2,712
Mg ²⁺	1,290
Ca ²⁺	0,412
K ⁺	0,399
HCO ₃ ⁻	0,140
Br ⁻	0,067
Si ²⁺	0,008
B(OH) ₃	0,0257
F ⁻	0,0013

3. Propriétés physico-chimiques de l'eau de mer

- La salinité importante de l'eau de mer confère à ce milieu une grande conductivité électrique. La résistivité de l'eau de mer, de l'ordre de $20 \Omega \cdot \text{cm}$, est cent fois inférieure à celle de l'eau douce. Les couplages galvaniques vont donc être particulièrement actifs, et sur des distances plus grandes.
- Le pH est tamponné, il varie assez peu, dans la plage 7,5 – 8,5. Il dépend notamment de la température. Typiquement, une eau de pH égal à 8,30 à 0 °C voit son pH baisser à 7,9 à 35 °C.
- La température de l'eau de mer est un paramètre qui peut largement influencer sur ses propriétés globales. Sa valeur va dépendre des échanges thermiques avec l'atmosphère. Cela dépend une fois de plus de la situation géographique du lieu ciblé : en milieu tempéré, les variations atteignent une dizaine de degrés sur l'année quand ces variations n'atteignent que quelques degrés en milieu équatorial. Le principal rôle de la température concerne son influence sur la concentration en oxygène dissous. En effet, la solubilité de l'oxygène dans l'eau augmente quand la température diminue. Les eaux froides sont donc potentiellement plus corrosives que les eaux chaudes
- La pression hydrostatique devient un paramètre prépondérant dans le cas de structures métalliques placées en profondeur. Rappelons que la pression augmente de 1 bar tous les 10 m. Cette augmentation influence essentiellement sur la concentration en dioxygène dissous. Par ailleurs, la variation de la pression provoque celle des coefficients d'activité des espèces ioniques en solution et celle de la fugacité des gaz dissous. Les équilibres chimiques sont ainsi déplacés. Le pH baisse aux grandes profondeurs et la solubilité de la calcite CaCO_3 augmente. L'augmentation de la pression modifie aussi les cinétiques électrochimiques, en entraînant notamment une modification des films passifs, des coefficients de diffusion et du degré d'hydratation des ions [1].

Chapitre II
Généralités sur les aciers
inoxydables
supermartensitiques

I. Introduction

La place privilégiée qu'occupe aujourd'hui l'acier dans de multiples secteurs de l'industrie est justifiée par plusieurs raisons, notamment l'abondance relative des minerais et la maîtrise des techniques et coûts de production. De plus un choix judicieux d'éléments d'alliages et de traitements thermiques permet de conférer à l'acier une large gamme de propriétés.

II. Les aciers inoxydables

La propriété principale qui définit les aciers inoxydables est leur résistance à la corrosion qui en fait des matériaux de choix pour les industries de la chimie, de la pétrochimie, de la production d'énergie, de l'agroalimentaire, de l'eau, de la construction et du génie civil...etc.

1. Définition

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer (alliage : fer-carbone avec une teneur de carbone inférieure à 1.2%) qui doivent contenir au moins 10.5% de chrome et des éléments d'alliages comme le nickel, le molybdène, le manganèse, silicium, etc[6].

2. Actions des éléments d'alliage sur l'acier inox

Dans ce tableau, nous allons aborder l'action des éléments d'additions sur les caractéristiques des aciers inoxydables

Tableau II.1. Effet des éléments d'alliage sur les propriétés d'emploi [7]

Elément	Teneur (% masse)	Effets sur les propriétés d'emploi
Chrome	10 à 30	Alphagène Essentiel à la tenue à la corrosion générale et localisée dans la plupart des milieux. Améliore la tenue à l'oxydation à haute température.
Molybdène	≤ 7	Alphagène Améliore la tenue à la corrosion localisée. Augmente la résistance au fluage. Augmente la résistance à la fissuration à chaud du soudage.

Titane Niobium	≤ 1	Alphagènes Accroissent la résistance à la corrosion intercrystalline en en piégeant le carbone libre. Parfois utilisés comme éléments durcissants.
Nickel	0 à 50	Gammagène A teneur élevée, augmente la résistance à la corrosion sous contrainte. Améliore la résilience à basse température.
Cuivre	≤ 3	Gammagène Diminue l'écrouissabilité. Améliore la tenue en milieu sulfurique

III. Les aciers inoxydables supermartensitiques

La classe des aciers inoxydables supermartensitiques est pratiquement fondée à partir des aciers inoxydables martensitiques conventionnels. En fait, la mise au point de cette nouvelle classe d'acier peut être vue comme une mise à jour globale des aciers inoxydables martensitiques conventionnels, La nécessité de mise à jour des aciers inoxydables martensitiques dérive directement des faiblesses que présentent ces aciers afin d'aboutir aux améliorations suivantes :

- Meilleure résistance à la corrosion
- Meilleure soudabilité
- Meilleure résilience

Les avantages des aciers inoxydables supermartensitiques sont :

- Une réduction du coût de construction comparée aux aciers inoxydables duplex conventionnels.
- Un potentiel environnemental (éviter la pollution chimique)
- Un potentiel de résistance mécanique élevé
- Une excellente soudabilité
- Sensibilité à l'hydrogène à considérer durant le soudage.
- Des propriétés mécaniques des joints de soudures.
- Une résistance élevée à la corrosion par CO₂

- L'usage adéquat vis-à-vis de la corrosion dans les milieux aqueux et marins [8]

1. Les phases présentes dans les aciers inoxydables supermartensitiques

a. La martensite

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, la martensite formée se présente sous forme de lattes minces qui se rangent parallèlement les unes par rapport aux autres. Un ensemble de lattes parallèles forme des blocs de martensite avec des bords dentelés dû aux empilements des différentes masses et lattes de martensite voisines dans la microstructure. La transformation martensitique dans les aciers supermartensitiques est indépendante de la température, dans le sens où la fraction de martensite formée ne dépend que du refroidissement au-dessous de la température M_s [9]

En général, la contrainte induite par le carbone interstitiel dans la martensite bloque considérablement le mouvement des dislocations dans la matrice de l'alliage ce qui lui donne sa dureté élevée

Comme première approximation, il est possible d'estimer la température M_s suivant le pourcentage des éléments d'alliages par la formule de Goosh [10].

$$M_s (^{\circ}C) = 540 - 497C - 6.3Mn - 36.3Ni - 10.8Cr - 46.6Mo \quad (13)$$

b. Austénite résiduelle

Il est possible d'observer un certain pourcentage d'austénite résiduelle dans les aciers inoxydables supermartensitiques, l'addition importante en éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques diminue la température M_s et par conséquent, le refroidissement à partir de la zone austénitique peut aboutir à une transformation martensitique incomplète donnant lieu à de l'austénite résiduelle.

D'une autre part, l'austénite peut être retenue dans la microstructure comme résultat des traitements thermiques après trempe effectuée à des températures pouvant atteindre la température de formation de l'austénite (A_c1).

La température A_c1 peut être estimée en fonction des pourcentages d'éléments d'alliages par la formule suivante [11] :

$$A_c1 (^{\circ}C) = 850 - 1500(C+N) - 50Ni - 25Mn + 25Si + 25Mo + 20(Cr-10) \quad (14)$$

c. Ferrite

La présence de la ferrite δ dans les aciers inoxydables martensitiques est fortement indésirable.

Dans les aciers inoxydables supermartensitiques, la ferrite δ réduit la dureté de l'alliage ainsi que sa résistance et limite élastique. La ferrite a pour effet également de réduire considérablement la résilience de l'acier [9].

2. Propriétés mécaniques

La structure générale des aciers inoxydables supermartensitiques est constituée de martensite. Un héritage important des qualités et caractéristiques induites par cette

phase est donc bien présent dans les aciers inoxydables supermartensitiques, à citer principalement une limite élastique relativement élevée.

D'autre part, comparés aux aciers inoxydables martensitiques, les aciers inoxydables supermartensitiques se distinguent par une résilience nettement meilleure avec une dureté moins accentuée que celle des aciers inoxydables martensitiques. Ils sont également plus résistants à la corrosion générale et localisée et présentent une bonne soudabilité. En fait, la soudabilité des aciers inoxydables supermartensitiques est l'un des facteurs primordiaux pour promouvoir leur usage dans la construction des lignes de tubes pour transport d'hydrocarbures [9].

IV. Traitements thermiques appliqués aux aciers inoxydables martensitiques

Les aciers inoxydables martensitiques subissent en général un traitement de revenu après une trempe

1. Trempe martensitique par refroidissement continu

L'obtention d'une structure totalement martensitique exige de tremper à partir d'un domaine monophasé austénitique (γ). On peut par exemple, pour une teneur en chrome donnée, déterminer la teneur minimale en carbone pour que le domaine γ existe. La température de trempe doit être supérieure au point de transformation Ac_3 qui se situe entre 800 et 920 °C suivant la composition de l'acier [11].

Si l'on augmente la température de trempe au-delà de Ac_3 , la dureté obtenue augmente par suite de la dissolution des carbures dans l'austénite : la martensite formée au refroidissement, plus riche en carbone, est plus dure. Cependant, deux phénomènes viennent limiter cette augmentation de la dureté avec celle de la température de trempe. Au-delà de 1 050 °C, la teneur en carbone de l'austénite avant trempe devient telle que l'austénite est trop stable et que la structure après trempe comporte une part d'austénite résiduelle, ce qui abaisse la dureté.

D'autre part, au-delà de 1 100 à 1 150 °C, on peut entrer dans le domaine biphasé $\alpha + \gamma$ et la structure après trempe risque alors de contenir de la ferrite. Lors du refroidissement d'un acier inoxydable martensitique à partir du domaine monophasé γ , seuls deux types de structure peuvent apparaître : ferrite plus carbures pour les refroidissements les plus lents, martensite pour les autres.

- **Trempe isotherme**

Les diagrammes TTT (temps-température-transformation) permettent de définir une trempe étagée limitant les contraintes d'origine thermique dans la pièce. Après austénitisation à une température à choisir, on trempe la pièce dans un milieu porté à une température (de 200 à 400 °C selon la nuance) supérieure à M_s mais inférieure au nez de la transformation de l'austénite en ferrite plus carbures. Le temps de maintien doit être suffisant pour assurer l'homogénéisation de la température. On porte ensuite la pièce à l'ambiante ou à une autre température inférieure à M_f , ce qui assure la

transformation martensitique. Cette opération sera si possible réalisée lentement pour éviter la formation de contraintes résiduelles dues aux gradients thermiques. La figureII-1 représente un diagramme TTT pour un acier supermartensitique

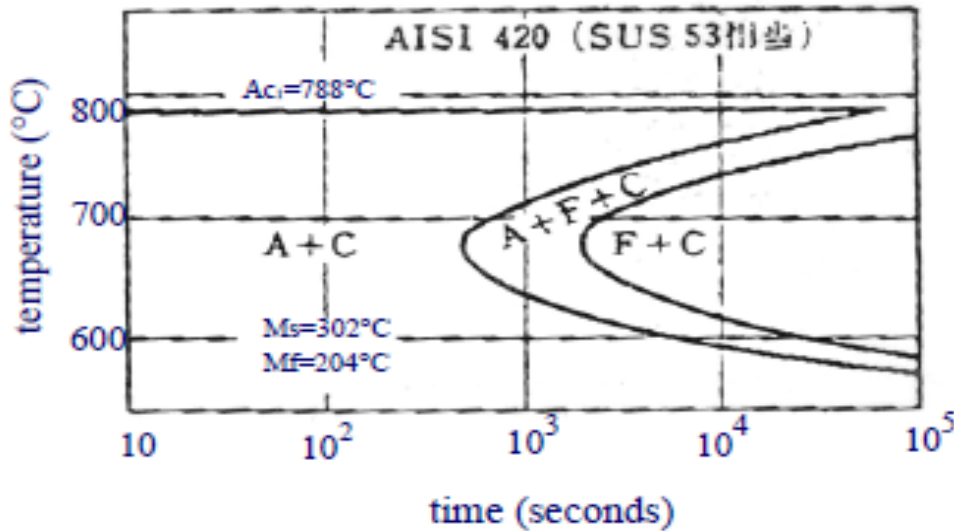


Figure II-1. Diagramme TTT de l'acier inoxydable supermartensitique AISI420 [11]

2. Traitements de revenu

La martensite obtenue après trempe doit subir un traitement de revenu destiné à améliorer la ductilité et la résistance aux chocs. Nous présentons par plage de température les effets de ce traitement.

- Entre 150 et 350 °C (durée de quelques heures) Il s'agit plutôt d'un traitement qui élimine les contraintes résiduelles dues à la trempe. La structure varie peu : résistance et limite d'élasticité varient peu également. Seuls allongement et tenue au choc sont améliorés, l'abaissement des contraintes résiduelles diminuant la fragilité.
- Entre 400 à 550 °C Elle est à éviter en raison de la précipitation de fins carbures du type M_7C_3 entraînant une baisse de la résilience et pouvant également produire un durcissement secondaire.
- Entre 550 °C et Ac₁ Il s'agit d'un traitement de revenu à proprement parler, la résistance et la limite d'élasticité diminuent et la ductilité et la résilience augmentent en fonction du couple temps-température. Il y a précipitation et coalescence de carbures du type $M_{23}C_6$, [12,13].

PARTIE B
ETUDE
EXPERIMENTALE

Chapitre III
Matériau et procédures
expérimentales

V. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimique et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de comportement à la corrosion de l'acier SM13CRS dans deux milieux (acide et marin).

VI. Etat brut

Le matériau ayant servi aux expériences de la présente étude est un acier inoxydable supermartensitique SM13CRS qui est utilisé dans les produits tubulaires pour les champs pétroliers (OilCountry Tubing Goods), qui a été fabriqué (sans soudure) par le procédé de laminage.

Au départ le matériau était sous forme d'une canalisation de 4 pouces. Par la suite, l'échantillonnage s'est fait de la manière suivante : l'acier a été découpé à froid sous forme d'anneaux, il est ensuite coupé par scie mécanique manuelle sous forme de petits cubes. La composition chimique est donnée dans la fiche technique du constructeur NIPPON STEEL & SUMITOMO (Tableau III.1).

Tableau III.1. Composition de l'acier supermartensitique.

C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo
≤ 0.03	≤ 0.50	≤ 0.50	5.0 ~ 6.5	11.5 ~ 13.5	1.5 ~ 3.0

D'après la fiche technique du fournisseur, le matériau SM13CRS est obtenu par traitement de trempe-revenu.

- **Estimation des températures M_s et M_f dans l'acier inoxydable à étudier**

Comme introduit au deuxième chapitre, il est possible d'avoir une estimation des températures de début et fin de la transformation martensitique d'après le pourcentage des éléments d'alliages. A l'aide de notre composition chimique voici une estimation primaire des températures M_s, M_f d'après l'équation de Goosh

$$M_s(C^\circ) = 540 - 497(0.03) - 6.3(0.5) - 36.3(5,75) - 10.8(12.5) - 46.6(2,25)$$

$$M_s(C^\circ) = 73,37^\circ C$$

La température de fin de transformation dans les aciers inoxydables martensitique est généralement inférieure par 100 °C en dessous de la température M_s

$$M_f = M_s - 100^\circ\text{C}$$

$$M_f = -26,63^\circ\text{C}$$

VII. Etat traité thermiquement

1. Matériel utilisé pour le traitement thermique

Pour nos essais nous avons utilisé un four à résistance de marque NÜVE MF120, afin d'effectuer les traitements thermiques (Figure III-1).



Figure III-1 Four à résistance

2. Choix des températures de traitement thermique

L'échantillon de l'acier SM13CRS a subi une trempe à l'eau après une austénitisation de 30 min à 1050°C, après la trempe l'échantillon a subi un deuxième traitement thermique de revenu, de température de 700°C et de temps de maintien 60 min.

Concernant l'échantillon brut nous avons pris deux directions, le sens long et le sens transverse afin de voir s'il y a une différence entre les deux

Le choix de la température 1050°C assure une parfaite mise en solution de toutes les phases préexistantes.

Cette température a été choisie en se basant sur le diagramme TTT de l'acier inoxydable supermartensitique présenté dans la figure III-2. Le diagramme démontre pourquoi la structure est martensitique et non pas ferritique, l'austénite (γ) se transforme en martensite, car la température de l'équilibre thermodynamique de la transformation $\gamma \rightarrow \alpha$ est entre 750°C et 800°C, par contre la température du début de la transformation martensitique est faible. Selon le constructeur SUMITOMO il n'est pas nécessaire de construire le diagramme TTT de ces aciers par ce que la structure devient martensitique quelle que soit la vitesse de refroidissement [14].

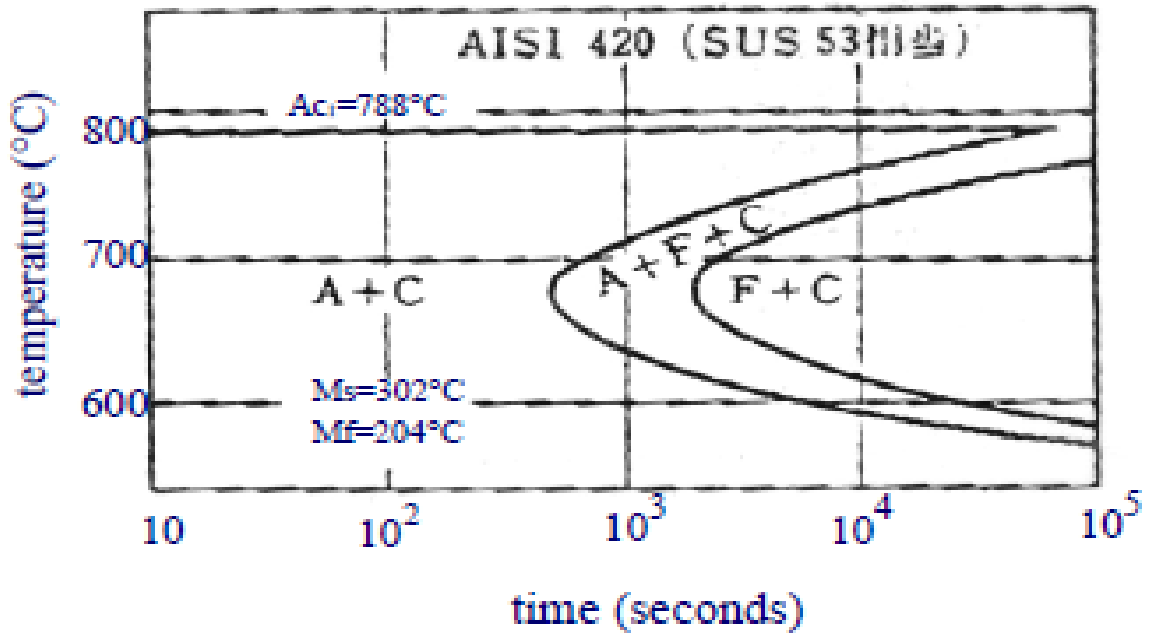


Figure III-2. Diagramme TTT de l'acier inoxydable supermartensitique AISI 420 [15].

VIII. Préparation métallographique

La surface de l'acier subit une préparation métallographique commençant par un polissage au papier abrasif dont la granulométrie variant de 120 jusqu'à 1200, ensuite un polissage de finition à la suspension d'alumine de 5µm. Pour l'attaque sélective nous avons utilisé l'attaque chimique décrite dans le tableau III.2. [16,17].

Tableau III.2 : Attaque chimique utilisée

Nom	Composition	Technique d'attaque
Villela	1 g Acidepicrique (C ₆ H ₃ OH(NO ₂) ₃) 5 ml HCl 100 ml Ethanol(C ₂ H ₆ OH)	Par immersion 60s et 120 s Révèle la martensite

IX. Essais électrochimiques

Dans notre étude une cellule de polarisation est constituée de 3 électrodes, une électrode de référence (calomel saturé), une contre-électrode en graphite et l'échantillon est considéré comme électrode de travail. L'ensemble est branché à un instrument électronique appelé potentiostat. Les électrodes sont placées dans la solution d'électrolyte, généralement une solution qui ressemble le plus à l'environnement de travail effective à l'essai. Dans la solution, un potentiel électrochimique (tension) est appliqué entre les différentes électrodes. Le potentiel de corrosion (E_{corr}) est mesuré par le potentiostat comme une différence d'énergie entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Figure III-4).

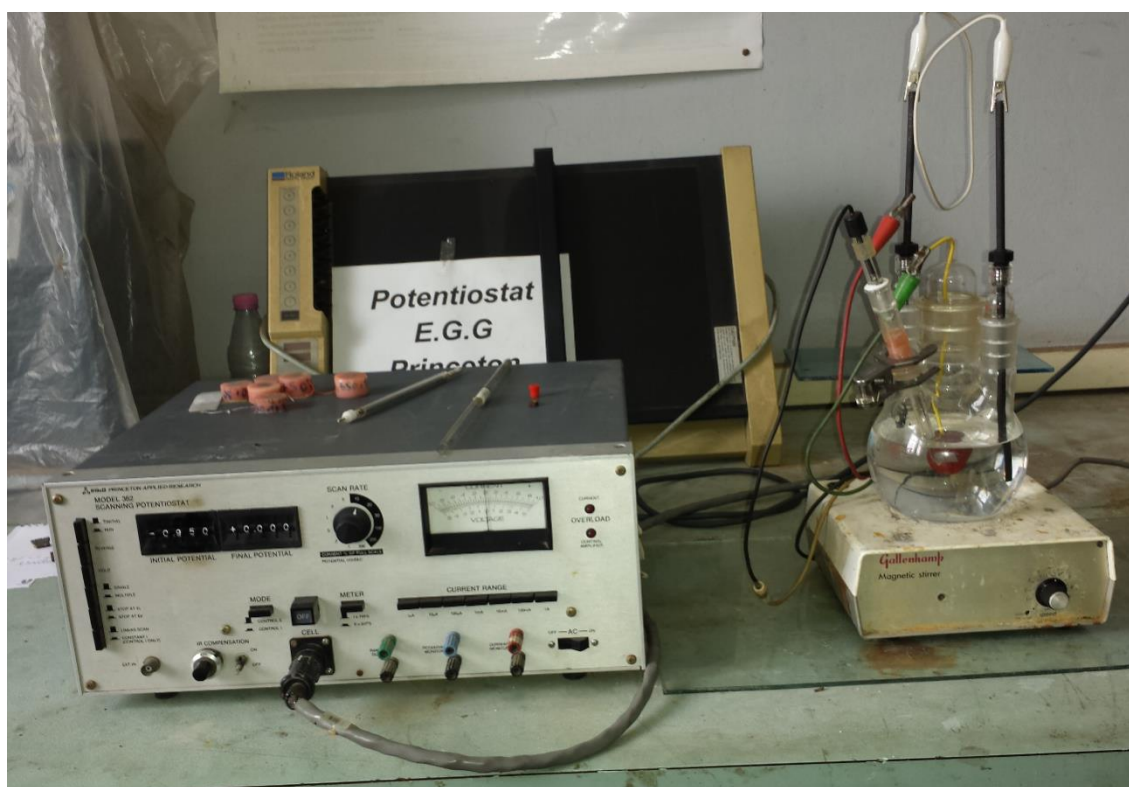


Figure III-3. Montage utilisé pour les essais électrochimiques.

- **Solution de travail**

L'électrolyte est une solution marine de salinité 35 g/L dont la composition est dans le tableau suivant :

Tableau III.3. Composition de la solution marine(35g/L)[1]

Ion	Cl ⁻	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	B(OH) ₂
Concentration	19.35	10.77	2.712	1.29	0.412	0.399	0.14	0.067	0.025

Pour chaque essai on a utilisé une cellule électrochimique de 200 ml de volume de l'eau de mer

Le pH est mesuré par un pH-mètre électronique model HANNA 211 dont la valeur est de 7.2

Avant d'aborder les essais de polarisation, on commence par un essai d'immersion qui consiste à immerger l'échantillon à étudier dans la solution marine pendant une durée de 15min puis enregistrer le potentiel d'abandon (sans application de potentiel), afin de fixer l'intervalle de balayage du potentiel.

X. Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques

Pour déterminer le potentiel et la densité de courant de corrosion, la représentation logarithmique de la densité de courant devient nécessaire. Cette représentation permet de mettre en évidence la relation entre le logarithme de i et le potentiel, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée.

La courbe $\text{Log}(i) = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultant d'une combinaison de processus anodique et cathodique à l'interface métal/solution. Nous utilisons pour cela le logiciel OriginLab qui est un outil facilitant la manipulation des graphes et le calcul des pentes.

1. Extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode permet de déterminer le courant de corrosion i_{corr} , le potentiel de corrosion E_{corr} , les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe $\text{Log}(i) = f(E)$ cette courbe doit présenter une partie linéaire appelée couramment « droite de Tafel ».

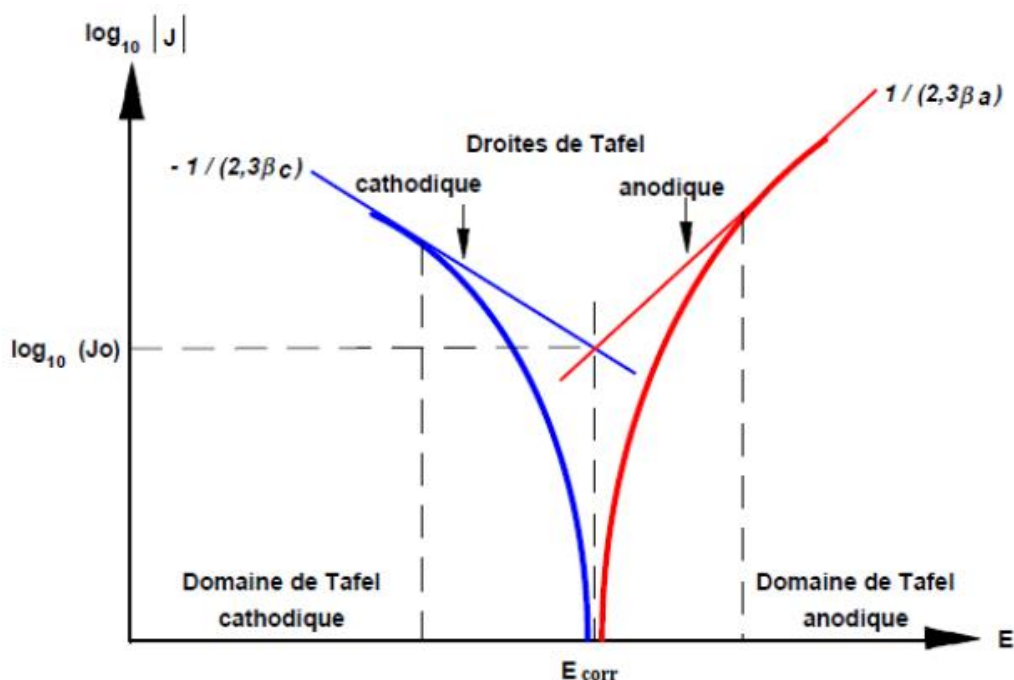


Figure III-4. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [18].

2. Méthode de la résistance de polarisation

La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation :

$$\left(\frac{dE}{di}\right)_{i=0}$$

La connaissance des valeurs des coefficients de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation permettent de déterminer la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3.R_p} \left(\frac{b_c b_a}{b_c + b_a}\right) \quad (8)$$

Chapitre IV

Résultats et discussions

I. Introduction

Des études réalisées sur le comportement électrochimique dans un milieu marin (35g/L de salinité) de l'acier SM13CRS ayant subi un traitement thermique. Pour une bonne lecture nous avons présenté les résultats sous forme de graphes et de tableaux suivis des discussions et interprétation selon la littérature.

II. Résultats de l'étude électrochimique

L'interprétation, en termes de corrosion, des courbes de polarisation tracées repose sur l'extrapolation des pentes de Tafel. Le traitement de données électrochimiques met en évidence des parties linéaires sur les branches cathodiques et anodiques donc l'obtention des droites cathodiques et anodiques avec leurs coefficients directeurs b_{c} et b_{a} afin de repérer le point de corrosion.

- **Etude électrochimique de l'échantillon brut**

Pour l'échantillon brut, nous avons enregistré $-530\text{mV}_{\text{ECS}}$ comme potentiel d'abandon. Donc nous avons choisi l'intervalle $[-1000\text{mV} ; 1200\text{mV}]$ avec un incrément de 50mV pour tout l'intervalle, sauf pour l'intervalle $[-600\text{mV} ; -400\text{mV}]$ nous avons utilisé un incrément de 10mV pour plus de précision.

L'allure générale des courbes obtenues permet de distinguer quatre domaines différents selon le comportement électrochimique :

- Un domaine cathodique correspondant à une croissance limitée du courant, ce domaine est caractérisé par une réaction de réduction des ions H^+ avec dégagement d'hydrogène.
- Un domaine anodique, où l'augmentation du courant devient importants dû à la dissolution du métal.
- Un domaine de passivation qui représente un état dans lequel leur vitesse de corrosion est ralentie par la présence d'un film passif naturel ou artificiel.

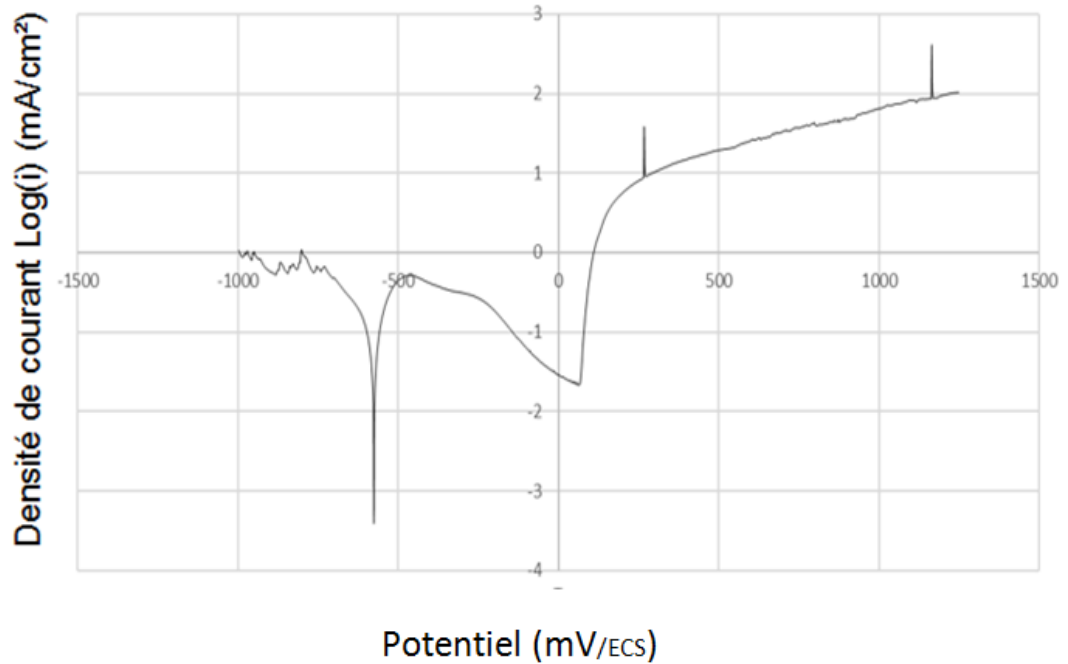


Figure IV-1. Courbe de polarisation $i(\text{mA}/\text{cm}^2) = f(E(\text{mV}))$ du métal brut dans l'eau de mer (35 g/L)

D'après le graphe nous remarquons qu'il y a une augmentation de densité de courant et aussi l'apparition des fluctuations, cela est dû à l'attaque du film passif qui protège le métal par les ions chlorures (Cl^-) comme suit :

A cause de la forte concentration en ion Cl^- dans l'eau de mer il y a une stagnation de ces ions depassivants dans la surface du métal. Ces hétérogénéités aboutissent à la détérioration du film passif qui protège le métal ce qui traduit par des valeurs maximales des densités de courant de corrosion.

La Figure IV-2 représente une microstructure de l'échantillon brut après un essai électrochimique de corrosion, on observe des trous sur la surface, ces piques confirment la sensibilité à la corrosion par pique de l'acier SM13CRS pour les milieux les plus agressifs.

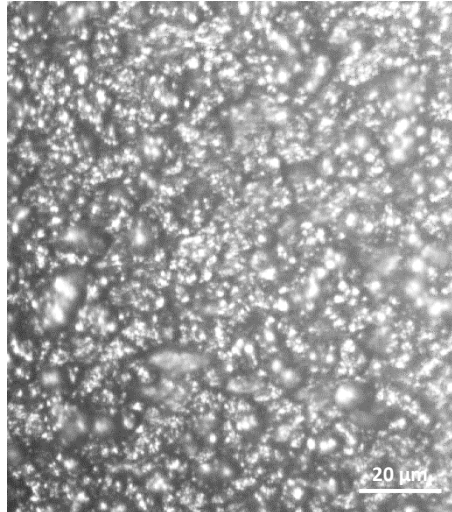


Figure IV-2. Microstructure de l'échantillon Brut après essai électrochimique de corrosion.

- **Etude électrochimique del'échantillon traité**

Le potentiel de corrosion pour l'échantillon traité est proche de celui de l'échantillon brut, par contre les valeurs critiques passives sont différentes, cette différence est due à la microstructure des deux échantillons ce qui montre que la facilité de formation et la qualité du film passif sont influencées par le traitement thermique (Figure IV-4).

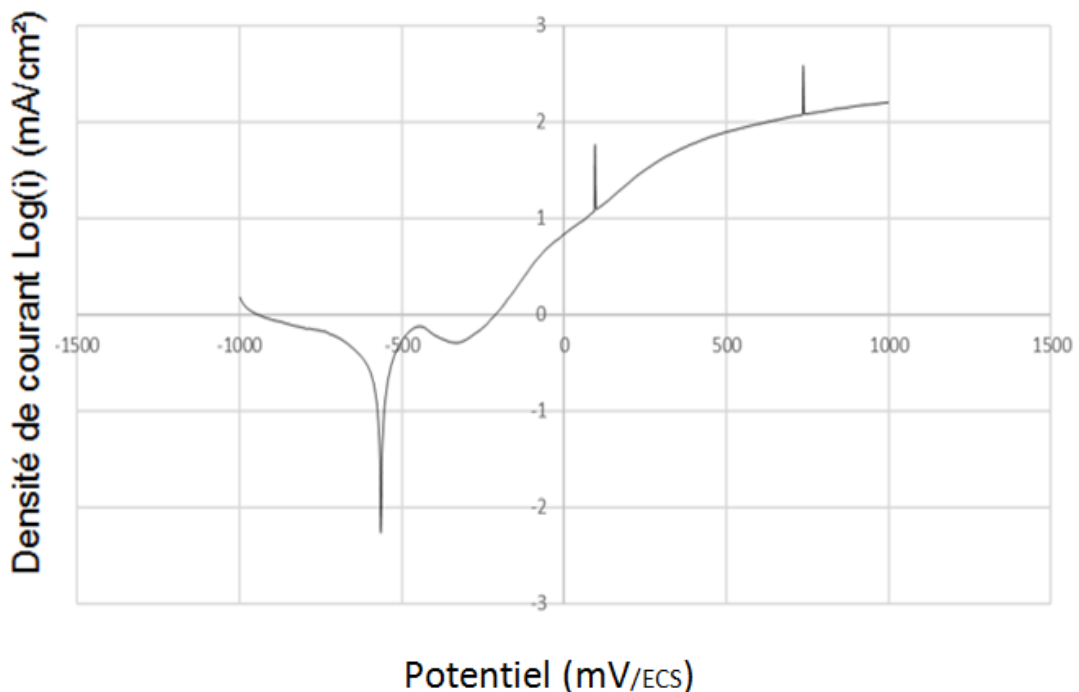


Figure IV-3. Courbe de polarisation $i(\text{mA}/\text{cm}^2) = f(E(\text{mV}))$ del'échantillon traité thermiquement dans l'eau de mer (35g/L)

On peut observer que les courbes intensité-potentiel pour les deux milieux (acide et marin) présentent la même allure générale avec un potentiel de corrosion suivi d'une brutale augmentation des courants anodiques associée à une dégradation du matériau.

Les densités de courant de corrosion pour l'échantillon traité sont plus grandes que celle de l'échantillon brut, alors on constate que l'échantillon brut résiste plus à la corrosion par piqure que l'échantillon traité thermiquement, sachant que ce type de corrosion est primordial dans les milieux marins, cette diminution de propriété de résistance à la corrosion est liée à la modification de la microstructure pendant le traitement thermique

- **Dépouillement des courbes de polarisation**

Cette étape consiste à analyser les courbes de polarisation de l'échantillon afin de déterminer les paramètres (E_{corr} , i_{corr}). Pour cela on trace les courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques.

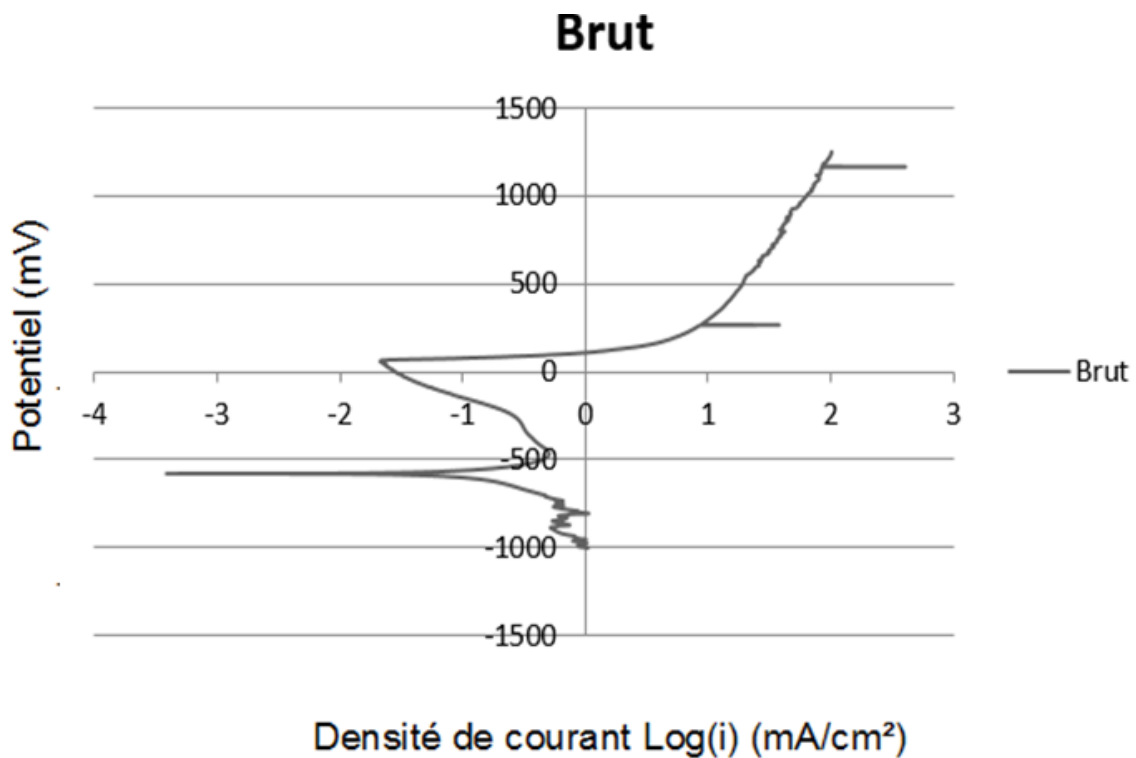


Figure IV-4. Courbe de polarisation du métal brut (BL) en tracé semi-logarithmique.

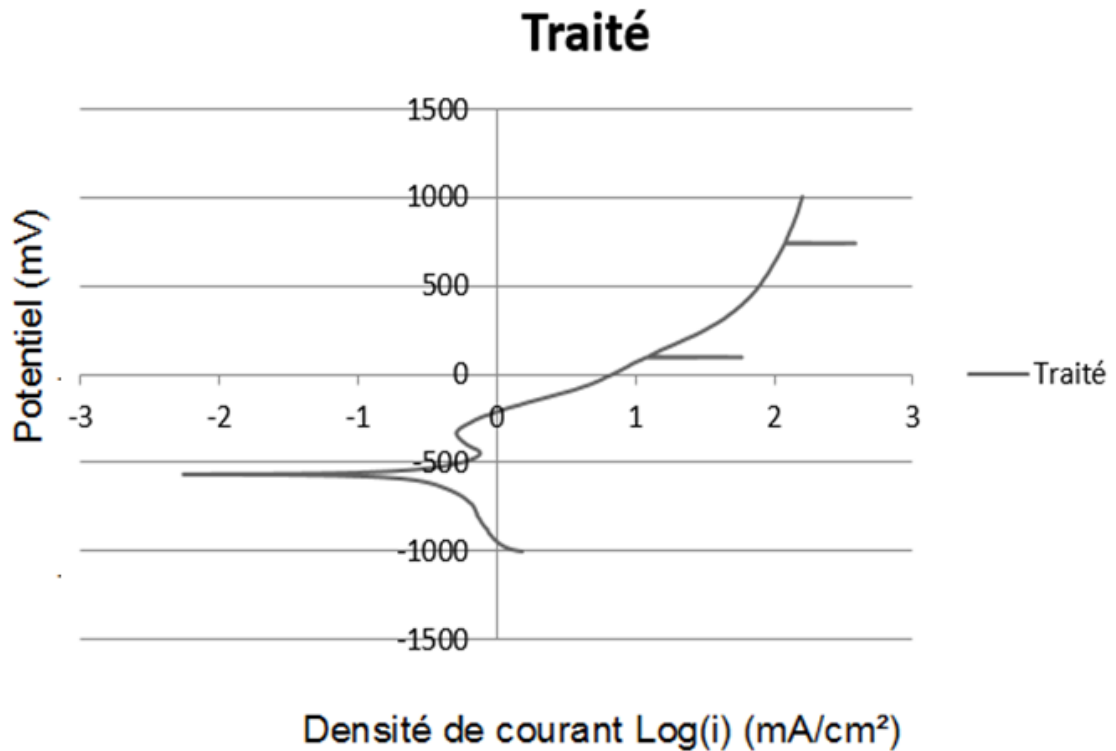


Figure IV-5. Courbe de polarisation de l'échantillon traité en tracé semi-logarithmique.

Le potentiel de corrosion correspond à une valeur nulle de densité de courant et pour le i_{corr} on utilise la méthode de Tafel qui permet de déterminer i_{corr} à partir des pentes de Tafel comme expliqué dans le chapitre III

Le tableau IV.1 rapporte le résumé des grandeurs électrochimiques obtenues après le dépouillement des courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques.

Tableau IV.1. Résultats des essais potentiostatiques des échantillons dans l'eau de mer (35g/L).

Etat de l'échantillon	E_{corr} (mV ECS)	i_{corr} (mA/cm ²)
Etat Brut	-581.1	0.12
T1 (1050°C + 700°C 1h)	-563	0,23

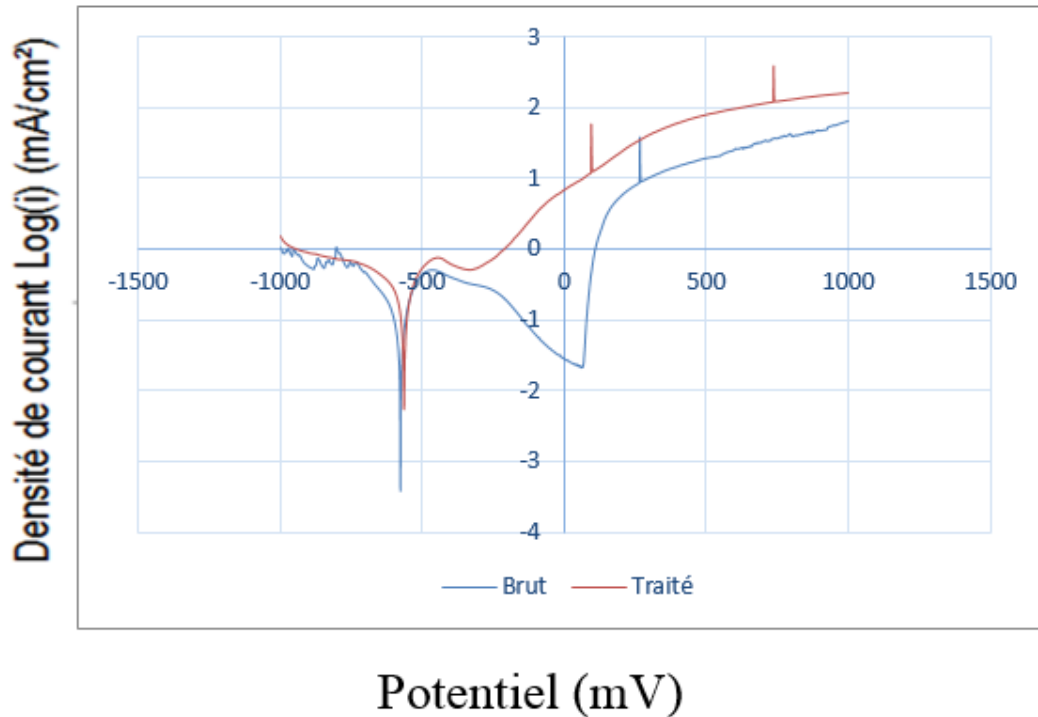


Figure IV-6. Courbe de polarisation des échantillons brut (BL) et traité dans l'eau de mer en tracé semi-logarithmique

Nous observons que pour l'échantillon traité à 700°C pendant 60 min, le courant de corrosion du métal brut est inférieur au courant de corrosion de l'échantillon traité. Ceci implique une petite vitesse de corrosion de l'échantillon brut par rapport à celle traité thermiquement. Cella est due par l'effet du traitement de revenu

On remarque que l'échantillon Traité présente un potentiel de corrosion plus grand ($E_{\text{corr}} = -563 \text{ mV}_{\text{ECS}}$) que celle de l'échantillon brut.

La diminution de la résistance à la corrosion après traitement thermique de revenu est traduite par le décroissement de l'intensité de corrosion et est attribuée à la stagnation des ions chlorures à la surface du métal. Ces ions influent gravement sur les propriétés électrochimiques de l'acier (corrosion par piqure). Ce type de corrosion crée de petits creux dans le métal de quelques micromètres de diamètre.

L'examen de ce paramètre cinétique permet une visualisation plus concrète des variations du comportement électrochimique par rapport au traitement effectué.

III. Etude comparative de l'effet des deux milieux (H_2SO_4 et l'eau de mer)

- **Effet du milieu**

Après qu'on fait une large étude de l'acier inoxydable supermartensitique SM13CRS dans un milieu acide de H_2SO_4 à 1.5N et une autre dans un milieu marin de 35g/L de salinité, on fait maintenant une comparaison entre ces deux milieux

Pour les échantillons brut et traité et après l'essai électrochimique dans H_2SO_4 à 1.5N on a trouvé ces courbes (figure IV-6 et figure IV-7)

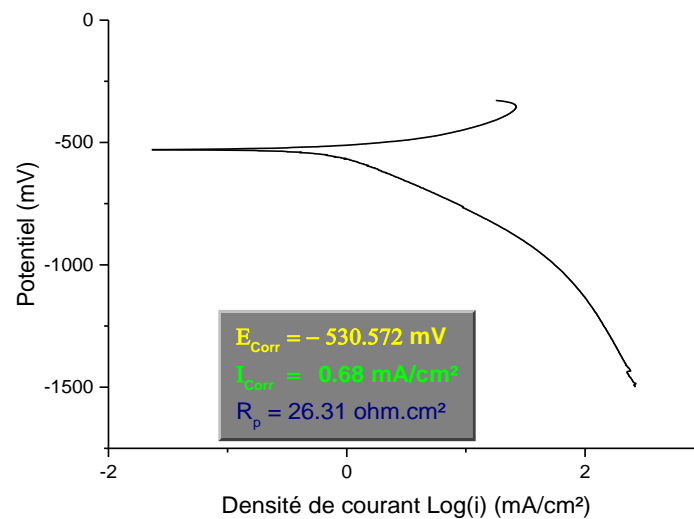


Figure IV-6. Courbe de polarisation de l'échantillon brut en tracé semi-logarithmique dans la solution $H_2SO_4(1.5N)$

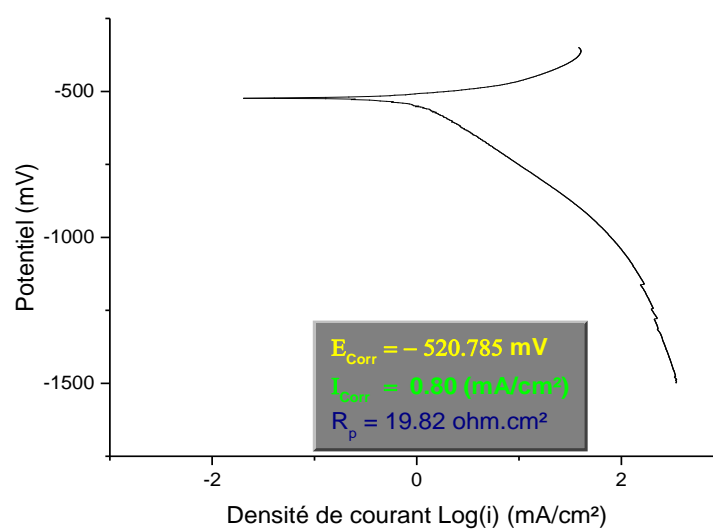


Figure IV-7. Courbe de polarisation de l'échantillon traité en tracé semi-logarithmique dans la solution $H_2SO_4(1.5N)$

Nous remarquons qu'il n'y pas une superposition des courbes de polarisation dans les deux milieux, les densités de courant ne sont pas les mêmes car les pentes de Tafel différentes

Dans la solution H_2SO_4 à 1.5N on a constaté qu'il y a un risque de corrosion intergranulaire due à la précipitation des carbures de chrome aux joint de grains, cette précipitation engendre un appauvrissement de chrome dans la matrice et provoque une corrosion intergranulaire

Par contre dans l'eau de mer à 35 g/L de salinité, à cause de la forte concentration en ions chlorures, ces ions sont piégés à la surface du métal. Ces hétérogénéités aboutissent à la détérioration du film passif qui protège le métalet provoque une corrosion par piqure.

Le tableau suivant illustre les différents résultats obtenus après les essais électrochimiques dans les deux milieux

Tableau IV.2. Tableau comparatif de l'effet des deux milieux

Echantillon	Dans H_2SO_4 (1.5N)		Dans l'eau de mer (35g/L)	
	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)
Brut	-530	0,68	-581.1	0,12
Traité	-520.785	0,8	-563	0,23

D'après le tableau la densité de courant de corrosion dans la solution H_2SO_4 (1.5N) est plus grande que celle dans l'eau de mer (35g/L) cela veut dire que la vitesse de corrosion est importante dans la solution H_2SO_4 car ce milieu est plus agressif que l'eau de mer, l'acier à étudier peut résister plus dans l'eau de mer que dans un milieu de H_2SO_4

- **Effet du traitement thermique**

D'après le tableau les densités de courant de corrosion des échantillons brut et traité sont différentes, la densité de courant de l'échantillon traité est supérieure à celle de l'échantillon brut dans les deux milieux alors il y a une augmentation de la vitesse de corrosion après traitement thermique à cause de la présence des carbures de type (carbures de chrome)

On peut conclure pour notre cas que le traitement thermique va modifier la microstructure de l'acier mais pas l'amélioration de la résistance à la corrosion

Conclusion générale

Le présent travail a permis en tout premier lieu d'établir une introduction à la nouvelle classe d'aciers inoxydables supermartensitiques. Il a permis également d'investir théoriquement et expérimentalement l'un de ces aciers inoxydables supermartensitiques, le SM13CRS, par une série d'observations microscopiques. Ceci a permis de découvrir plusieurs aspects relatifs à cet acier inoxydable supermartensitique. Le travail expérimental adopté durant notre présente investigation présente une approche permettant de constater un large spectre de données d'intérêts. Cette approche a également permis de vérifier une bonne partie des qualités de l'acier inoxydable SM13CRS.

L'étude électrochimique a été effectuée dans deux solutions différentes (H_2SO_4 à une concentration de 1,5N et $pH = -0.22$ et l'eau de mer à une salinité de 35 g/L et $pH=7.2$) Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'examen métallographique a montré que la microstructure est constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle avec des morphologies distinctes.
- ✓ Les densités de courant de corrosion dans la solution H_2SO_4 plus grandes que celle de l'eau de mer cela veut dire que la vitesse de corrosion est importante dans la solution H_2SO_4 car ce milieu est plus agressif que l'eau de mer
- ✓ Le milieu à une grande importance sur le comportement du matériau, plus précisément la résistance à la corrosion
- ✓ Pour notre cas le traitement thermique change la microstructure et il y a aucune amélioration de la résistance à la corrosion après le traitement thermique à cause des carbures qui ont un effet néfaste sur la résistance à la corrosion
- ✓ L'acier inoxydable SM13CRS résiste dans les milieux marins mieux que dans les milieux acides, cela permet une large utilisation pour les applications industrielles dans les milieux marins comme les canalisations de transport des hydrocarbures, les navires, les sous-marins...etc.

Bibliographie

- [1] F. Miomandre, S. Sadki, P. Audebert, R. Méallet-Renault, « Electrochimie, des concepts aux applications », Dunod, 2005.
- [2] P. J. Cunat, Aciers Inoxydables - Propriétés - Résistance à la corrosion, M4541., Les techniques de l'ingénieur, édition 2000.
- [3] H. Boulmeche, « Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel », Mémoire de Magister. Université de Skikda., 2006.
- [4] Fontana et Greene, « Technologie de la corrosion », Direction projets de centrale génie, 1972.
- [5] J.J.Lamoureux, « Précis de corrosion », Groupe ABBDL, 1980.
- [6] D.Landolt, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [7] M.Ouchen, « Effet du pH du milieu sur la corrosion de l'aciers inoxydable 304L », PFE, université de hadj lakhdar Batna, 2013.
- [8] G. Fontana, Corrosion Engineering, Third edition, Mars 1988.
- [9] M. Marshal, métallurgie pratique pour mecaniciens., Paris: Pyc édition., 1983, pp. 53-79.
- [10] Pierre Soullignac, Bernard Bonnefois, etienne Soutif, Chaudronnerie en acier inoxydable, BM6570, Technique de l'ingénieur, 2007
- [11] A. Galerie et L. Antoni, Corrosion sèche des métaux, M4224., Technique de l'ingénieur.,
- [12] A. Abdelouahab, Caractérisation Métallurgique Et Electrochimique Des Tubings A 13% Chrome, PFE ENP-Alger, 2008.
- [13] L. (Statoil) Gisle Rorvik, Rapport interne d'Usage d'Acier inoxydable supermartensitique 13Cr, Materialdagen, 2003.
- [14] C. Lippold John et J. Damian Kotecki, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels;, JOHN WILEY and SONS Pub , 2005.
- [15] P. Koistinen et R. Marburger, A General Equation Prescribing The Extent of The Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon steels., Acta Metallurgica, 1959.

-
- [16] M. Ueda, H. Amaya, K. Ogawa, K. Kondo et T. Mori, Corrosion Resistance of Weldable Super 13Cr Stainless Steel in H₂S Containing CO₂ Environments., Denver: NACE International, 1996.
- [17] J. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux,, masson, 1995.
- [18] S. Turgoose, The relevance of the stability of basic ferric benzoate to the inhibition by benzoate of the corrosion of iron., 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, 1985, p. 1041.
- [19] J. Enerhaug, a study of localized corrosion in super martensitic stainless steel weldments, Trondheim: The Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2002.