

5/02

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT METALLURGIE



PROJET DE FIN D'ETUDE

ETUDE METALLOGRAPHIQUE ET ELECTROCHIMIQUE
DE DIFFERENTES NUANCES D'ACIER UTILISES DANS
L'INDUSTRIE PETROLIERE.

Proposé par :

CRD
SONATRACH

Dirigé par :

E. SALHI
N. KECHOUD

Etudié par :

M.T.CHENTIR

Promotion : Juin 2002

Résumé :

On a essayé, dans cette étude, de voir la possibilité de substituer des aciers déjà utilisés par la SONATRACH, par des aciers faiblement alliés.

Cela a été effectué par une étude comparative métallographique et électrochimique.

Mots clés :

Aciers faiblement alliés, aciers inoxydables, traitements thermiques, corrosion, électrochimie, API, AFNOR.

Abstract :

We tried, in this study, to see the substitution possibility of steels used by the SONATRACH by low alloys steels.

For that, we made a metallographical and an electrochemical comparative study.

Key words:

Low alloys steels, stainless steels, heat treatments, corrosion, electrochemistry, API, AFNOR.

ملخص :

في هذه الدراسة حاولنا الوجود إمكانية استبدال أصناف من الفولاذ مستعملة من طرف سوناطراك بأصناف جديدة. لذلك قمنا بدراسة تماثلية في كلا الميادين المعدني و الكهروكيميائي.

الكلمات المهمة:

الفولاذ, الصدااء, API, AFNOR.

Tous mes remerciements vont à :

- ❖ MM. **E. Salhi** et **M. Bounoughas** sans lesquels cette étude n'aurait pu être possible.
- ❖ Mme. **N. Kechoud** pour sa patience et son dévouement.
- ❖ M. **H. Naoui** pour son aide précieuse et sa compréhension.
- ❖ Mme. **M. Abbade** pour sa contribution.

*Je dédie cet humble travail à tous ceux que j'aime, présents et absents
A tous ceux qui m'ont aidé et supporté
Leur amour a fait que je donne le meilleur de moi même.
Je dédie aussi ce manuscrit à tous ceux qui n'ont pas cru en moi
Ceux là n'ont fait que me rendre plus fort.*

MT.

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Généralités théoriques.....	4
1.1 Notions de métallurgie.....	5
1.1.1 Aciers non alliés.....	5
1.1.2 Aciers alliés.....	5
1.1.2.1 Principaux aciers alliés.....	5
1.1.2.1.1 Aciers au nickel.....	6
1.1.2.1.1 Aciers au chrome.....	7
1.1.2.1.1 Aciers au nickel-chrome.....	8
1.1.3 Notions sur la pratique de traitements thermiques des aciers alliés.....	9
1.1.3.1 Aciers perlitiques.....	9
1.1.3.2 Aciers martensitiques.....	9
1.1.3.3 Aciers austénitiques.....	10
1.2 Notions d'électrochimie.....	11
1.2.1 Définition.....	11
1.2.2 Loi de Faraday.....	12
1.2.3 Equation de Nernst.....	13
1.2.4 Diagramme de Pourbaix.....	13
1.2.5 Vitesse de corrosion.....	15
1.2.5.1 Electrodes simples et mixtes.....	15
1.2.5.2 Courbe de polarisation.....	16
1.2.5.1.1 Contrôle du potentiel.....	16
1.2.5.1.2 Contrôle du courant.....	16
1.2.5.3 Transfert de charges.....	17
1.2.5.3.1 Equation de Butler-Volmer d'une électrode simple.....	17
1.2.5.3.2 Densité de courant d'échange.....	18
1.2.5.3.3 Coefficients de Tafel.....	19
1.2.5.3.4 Droites de Tafel.....	19
1.2.5.4 Equation Butler-Volmer d'une électrode mixte.....	20
1.2.5.5 Mesure de la résistance de polarisation.....	23

1.3 Les différentes formes de corrosion.....	23
1.3.1 Corrosion uniforme.....	24
1.3.1.1 Origine de la passivité.....	24
1.3.1.1.1 Métaux actifs et passifs.....	24
1.3.1.1.2 Passivation.....	26
1.3.2 Corrosion localisé.....	30
1.3.2.1 Corrosion par piqûres.....	30
1.3.2.1.1 Conditions de corrosion par piqûres.....	30
1.3.2.1.2 Critère de la résistance à la corrosion par piqûres.....	31
1.3.2.1.3 Croissance des piqûres.....	33
1.3.2.2 Corrosion par crevasse.....	33
1.3.2.3 Corrosion galvanique.....	33
1.3.2.4 Corrosion intergranulaire.....	34
Chapitre 2 : Méthodes et techniques expérimentales.....	35
2.1 Préparation métallographique de l'échantillon.....	36
2.1.1 Généralités.....	36
2.1.1.1 Prélèvement de l'échantillon.....	36
2.1.1.2 Analyse chimique des échantillons.....	36
2.1.2 Préparation de la surface pour l'observation métallographique.....	37
2.1.2.1 Le prépolissage.....	37
2.1.2.2 Le polissage de finition.....	38
2.1.2.2.1 Polissage à la pâte diamantée.....	39
2.1.2.2.2 Polissage à l'alumine.....	39
2.1.3 Observations micrographiques.....	39
2.1.3.1 Observation sans attaque.....	39
2.1.3.2 Observation après l'attaque chimique.....	40
2.2 Examen par microscopie optique.....	41
2.3 Mesure de dureté.....	42
2.4 Traitements thermiques.....	43

2.5 Etude électrochimique.....	44
2.5.1 Préparation de l'électrode.....	44
2.5.2 Préparation de l'électrolyte.....	44
2.5.3 Appareillage utilisé.....	45
2.5.4 Mesures électrochimiques.....	46
2.5.4.1 Mesure du potentiel à l'abandon.....	46
2.5.4.2 Tracé des courbes de polarisation.....	47
2.5.4.3 Tracé des courbes potentiodynamiques.....	47
Chapitre 3 : Résultats et discussion.....	48
3.1 Etude métallographique.....	49
3.1.1 Analyse chimique.....	49
3.1.2 Microstructures et duretés.....	49
3.2 Etude électrochimique.....	59
3.2.1 Interprétation des courbes de mesures du potentiel à l'abandon.....	60
3.2.2 Interprétation des courbes de polarisation.....	60
3.2.3 Interprétation des courbes potentiodynamiques.....	66
3.3 Etude comparative.....	70
Conclusion.....	73
Références bibliographique.....	75



SONATRACH utilise des aciers au carbone de la norme américaine API tel le N-80, P-110 ou le X-52 et des aciers inoxydables tel l'acier inoxydable à 13% de Cr.

Les aciers importés des Etats-Unis par SONATRACH présentent un état de surfaces remarquablement bien conservé pour une période d'exploitation de 20 ans.

SONATRACH a ensuite utilisé les mêmes nuances d'aciers de la firme Japonaise SUMITOMO METALS. Cependant, ces matériaux ont eu une durée de vie de six mois.

Ce constat a porté le Département Corrosion du Centre de Recherche et de Développement à réaliser une étude de caractérisation de deux nuances d'aciers déjà utilisés, notamment le API 5CT grade N-80 et l'INOX à 13% de Cr, et de deux autres aciers faiblement alliés, en l'occurrence le 42CD4 et le 30NC11, qui pourraient devenir des matériaux repère pour l'exploitation futur des champs pétroliers.

Ainsi, dans le cadre de notre étude, nous nous sommes intéressés à la caractérisation métallurgique et électrochimique, dans une solution aqueuse de NaCl, de ces différents aciers, dans leur état d'utilisation, ou de livraison, selon le cas, puis ayant subi des traitements thermiques.

Ce mémoire se présente sous forme de trois chapitres :

- Chapitre I : qui présente quelques notions sur les aciers, l'électrochimie et la corrosion ;
- Chapitre II : qui présente les différentes techniques expérimentales utilisées dans le cadre de notre étude ;
- Chapitre III : qui présente les résultats obtenus, discutés et éventuellement interprétés.

1.1 Notions de métallurgie

1.1.1 Aciers non alliés

L'acier ordinaire, ou non allié, est un alliage fer-carbone dont les autres éléments, qui n'ont pas fait l'objet d'une addition volontaire, ont une teneur inférieure à une certaine limite. Ces éléments sont introduits par suite de nécessités techniques (Mn, Si,...) ou proviennent des matières premières (P, S,...).

1.1.2 Aciers alliés

Les aciers alliés sont essentiellement des alliages fer-carbone qui contiennent au moins un troisième élément M en proportion suffisante pour obtenir une modification sensible d'une propriété ou de l'ensemble des propriétés.

On distingue deux sortes d'aciers alliés :

- Aciers faiblement alliés : ce sont des aciers alliés dans lesquels aucune teneur en élément allié n'atteint 5%.
- Aciers fortement alliés : aciers dans lesquels un élément d'addition, au moins, a une teneur atteignant 5%.

1.1.2.1 Principaux aciers alliés

Nous allons développer ici les aciers qui feront, ultérieurement, l'objet de cette étude, nous insisterons surtout sur les rôles essentiels de l'élément allié (position des points de transformation et trempabilité, caractéristiques mécaniques, résistance à la corrosion).

Pour la pratique des traitements thermiques il est nécessaire de connaître la constitution à la température ordinaire des aciers recuits (acier auténitisé, puis refroidi à l'air calme).

Cette constitution dépend de la concentration en carbone et de la nature et la concentration en élément d'alliage.

1.1.2.1.1 Aciers au Nickel

Le nickel se dissout en toutes proportions dans la ferrite (sans jamais former de carbures) et dans l'austénite. C'est un élément gammagène.

Rôles du nickel [1] :

- Le nickel abaisse les températures de transformation sauf A_{cm} (chaque % de nickel introduit abaisse A_{c1} de 10°C environ et A_{r1} de 20°C), et diminue la vitesse critique de trempe. Le nickel accroît donc la trempabilité, mais modérément.
- Il accroît la résistance à la traction et la limite d'élasticité sans trop abaisser l'allongement ni la résilience ; donc à égalité de résistance à la traction, les aciers au nickel sont moins fragiles que les aciers au carbones.

La microstructure des aciers recuits est indiquée sur la figure 1.1 :

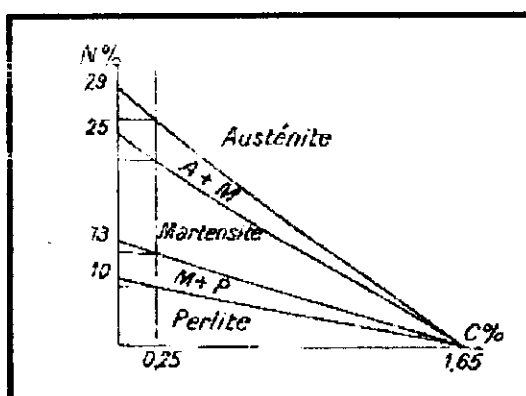


Fig. 1.1 : Microstructures des aciers au nickel recuit en fonction de leur teneur en nickel et en carbone [1].

1.1.2.1.2 Aciers au Chrome

Le chrome est un élément alphagène et carburigène.

Rôle du chrome [1]:

- Le chrome élève A_1 , mais abaisse A_3 et accroît beaucoup la pénétration de la trempe¹.
- Le chrome a une grande affinité pour le carbone avec lequel il donne des carbures plus durs que la cémentite ; aussi accroît-il la dureté, la résistance à la traction et la résistance à l'usure, mais sans augmenter la fragilité.
- Le chrome augmente la résistance à l'adoucissement lors du revenu.
- Il entre, seul ou avec d'autres éléments dans la composition des aciers inoxydables et réfractaires.

La microstructure des aciers au chrome recuits est donnée par la figure 1.2. Dans les aciers riches en chrome, maintenus assez longtemps vers 550°-900°C, il peut se produire une précipitation de la phase sigma (dont la composition est voisine du FeCr) qui est caractérisée par une grande fragilité [1]. Le molybdène favorise la formation de la phase σ où il remplace partiellement le chrome.

¹ L'action du chrome sur la trempabilité est due à la présence du carbone et par suite, de carbures de chrome. La trempabilité est accrue d'une part parce que la mise en solution des carbures dans l'austénite nécessite une température élevée de chauffage avant trempe, et d'autre part par une stabilité accrue de l'austénite.

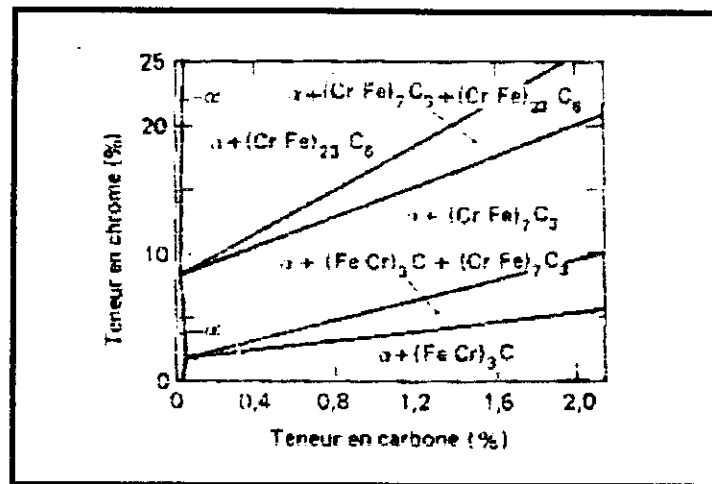


Fig. 1.2 : Microstructures des aciers au chrome en fonction de leur teneur en chrome et en carbone [1].

1.1.2.1.3 Aciers au Nickel-Chrome

L'addition de chrome dans un acier au nickel a pour effet d'augmenter sa charge de rupture en diminuant peu sa résilience, de le rendre plus homogène, et parfois inoxydable, et surtout d'accroître sa trempabilité [1].

La constitution des aciers Ni-Cr recuits est représentée par la figure 1.3.

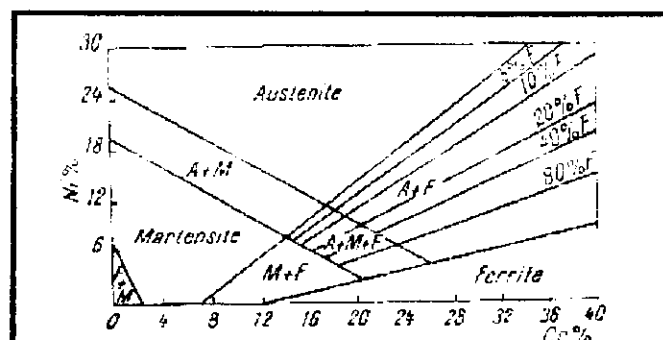


Fig. 1.3 : Microstructures des aciers recuits au nickel-chrome [1].

Souvent les aciers Ni-Cr contiennent 0.15-0.3% de molybdène dont le rôle essentiel est d'affiner le grain.

1.1.3 Notions sur la pratique des traitements thermiques des aciers alliés

On peut considérer cinq catégories fondamentales d'aciers, suivant leur constitution à la température ordinaire, après chauffage réalisant l'état austénitique suivi d'un refroidissement à l'air.

1.1.3.1 Aciers perlitiques

La trempe des aciers hypoeutectoïdes se fait à partir de l'état austénitique, la température de trempe dépassant A_3 de 50 à 100°C suivant les cas.

La position de la courbe de refroidissement critique martensitique dépend essentiellement de la composition chimique de l'acier (teneurs en C et en éléments alliés).

La trempe se fait à l'eau pour les aciers peu alliés, et à l'huile pour les aciers plus riches en éléments alliés ou dans le cas de pièces de faibles dimensions [1].

1.1.3.2 Aciers martensitiques

La trempe se faisant à l'air, le danger de formation de criques de trempe est très diminué, parce que les écarts de température dans la pièce sont faibles, et que par suite, la transformation martensitique se déroule à peu près uniformément dans toute la masse. Ces aciers, dits autotrempants, sont parfois employés à l'état trempé, mais le plus souvent, on leur fait subir un revenu à basse température¹.

¹ Le qualificatif autotrempant présente une certaine imprécision, puisque l'état du cœur d'une pièce dépend des dimensions de cette pièce. Aussi trempe-t-on parfois à l'huile un acier autotrempant, si la pièce est volumineuse et simple [1].

Remarque. - Pour les deux catégories d'aciers ci-dessus, si l'état martensitique n'est pas parfaitement réalisé, on a une constitution mixte martensite + bainite. On peut penser que les constitutions riches en bainite peuvent être intéressantes dans certains cas; en fait, elles sont rarement homogènes et on conçoit que les propriétés mécaniques correspondantes soient encore mal connues [1].

1.1.3.3 Aciers austénitiques

Ces aciers sont très ductiles et résistent remarquablement à l'usure. On peut distinguer [1]:

- *Les aciers austénitiques stables* : ces alliages qui possèdent une teneur suffisante en Ni et Mn restent austénitiques à toute température et sont donc insensibles à tous les traitements thermiques.
- *Les aciers austénitiques instables* : pour des raisons d'économie, ces alliages contiennent des teneurs plus faibles en éléments gammagènes, et ils ne sont à l'état austénitique que grâce à un refroidissement rapide. Mais lors d'un refroidissement très lent, ou sous l'effet d'un écrouissage, un acier à la limite du domaine austénitique risque de donner un acier partiellement martensitique (parce que le point M_s dépasse la température ambiante). Conséquences:
 - a) accroissement de dureté; l'usinabilité, de ces aciers est parfois difficile, mais ils acquièrent ainsi une très bonne résistance à l'usure;
 - b) risque de corrosion inter cristalline. On remédie à cette « instabilité » en trempant cet acier à l'eau après chauffage à haute température (1100°C); l'austénite étant très malléable, et en l'absence de toute transformation au refroidissement, il n'y a pas à craindre de tapures au cours de cette hypertrempe.

1.2 Notions d'électrochimie

1.2.1 Définition

On appelle réactions électrochimiques une transformation chimique qui implique un transfert de charges à l'interface entre un conducteur électronique (électrode), et un conducteur ionique (électrolyte). Une réaction électrochimique peut englober une ou plusieurs réactions d'électrode [2]. Par exemple la réaction électrochimique (1.1):



Chaque atome de fer qui passe en solution provoque l'échange de deux électrons entre le métal et les protons (figure 1.4). Cet échange se traduit par deux réactions d'électrode qui sont l'oxydation du fer et la réduction de protons.

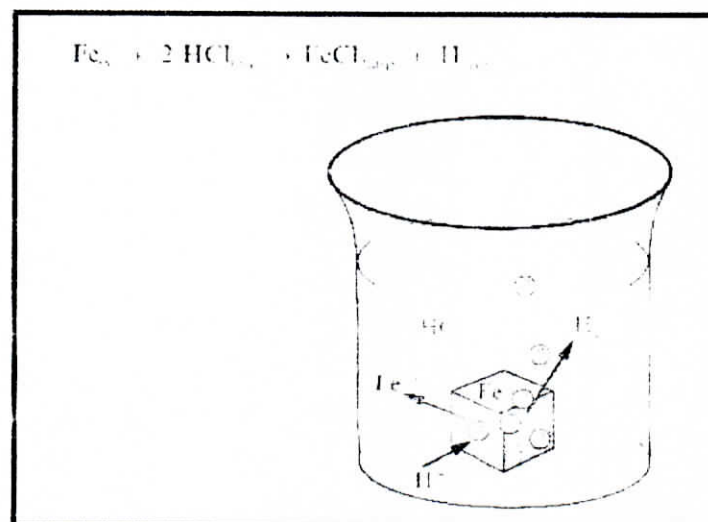


Fig. 1.4: Corrosion du fer en milieu acide [2].

Ainsi, la corrosion galvanique des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement [2].

1.2.2 Loi de Faraday

Selon cette loi, lorsque N_i moles d'une substance réagissent, une charge électrique proportionnelle Q passe à travers l'interface électrode- électrolyte :

$$Q = n \cdot F \cdot N_i \quad (1.2)$$

Où : n est le nombre d'électrons mis en jeu lors de la réaction.

F : la constante de Faraday.

N_i : le nombre de moles de la substance réagissante.

En dérivant l'équation (1.2) par rapport au temps, on obtient la loi de Faraday sous sa forme la plus utilisée :

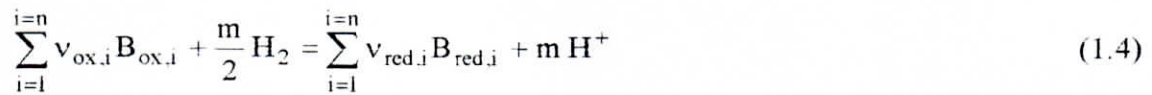
$$\frac{dQ}{dt} = I = n \cdot F \cdot \frac{dN_i}{dt} \quad (1.3)$$

Où I est l'intensité du courant électrique et où $\frac{dN_i}{dt}$ représente une vitesse de réaction, en moles par seconde.

La loi de Faraday exprime, donc, que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité du courant électrique à l'interface électrode- électrolyte

1.2.3 Equation de Nernst

Soit la réaction oxydoréduction suivante :



L'enthalpie libre de cette réaction s'écrit comme suit :

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \left(\frac{a_{H^+}^m \prod_{i=1}^{i=n} a_{\text{red},i}^{\nu_{\text{red},i}}}{a_{H_2}^{\frac{m}{2}} \prod_{i=1}^{i=n} a_{\text{ox},i}^{\nu_{\text{ox},i}}} \right) \quad (1.5)$$

or $\Delta G = -n F E_{\text{rev}}$, on obtient le potentiel réversible de la réaction d'oxydo-réduction (1.4) :

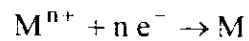
$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{H^+}^m \prod_{i=1}^{i=n} a_{\text{red},i}^{\nu_{\text{red},i}}}{a_{H_2}^{\frac{m}{2}} \prod_{i=1}^{i=n} a_{\text{ox},i}^{\nu_{\text{ox},i}}} \right) \quad (1.6)$$

1.2.4 Diagramme de Pourbaix :

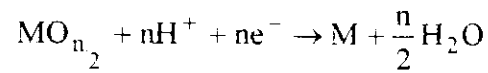
Les diagrammes potentiel- pH aussi appelés « diagrammes de Pourbaix », représentent le potentiel réversible, calculé par l'équation de Nernst, en fonction du pH [3].

Pour un métal donné, on trace généralement un tel diagramme en tenant compte des différentes réactions d'électrode et réactions chimiques possibles :

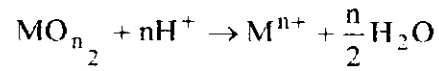
* équilibre électrochimique entre un métal et ses ions :



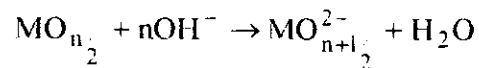
* équilibre électrochimique entre un métal et son oxyde :



* équilibre chimique en milieu acide entre un oxyde et des ions dissous :



* équilibre chimique en milieu alcalin entre un oxyde et des ions dissous :



la figure 1.5 représente le diagramme de Pourbaix du fer :

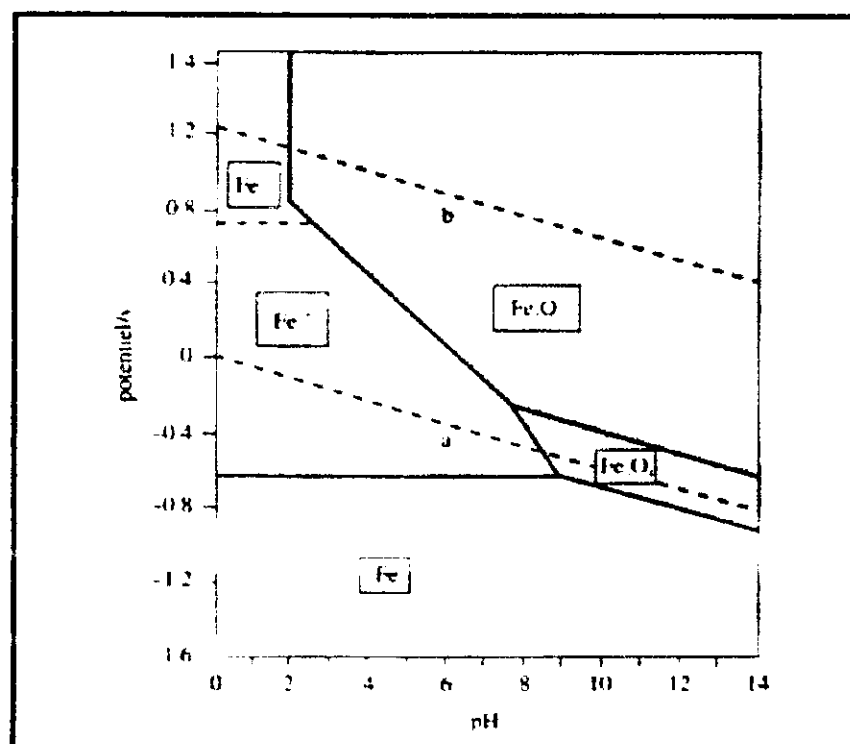


Fig. 1.5 : Diagramme de Pourbaix du fer [2].

1.2.5 Vitesse de corrosion

1.2.5.1 Electrodes simples et mixtes

Lorsque dans un système métal- milieu, une seule réaction d'électrode se produit à la surface, on qualifie ce système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode en l'absence de courant externe. Pour une électrode simple le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible E_{rev} .

Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel de repos, un courant électrique traverse l'interface électrode- électrolyte. La surtension η correspond à l'écart entre le potentiel de l'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode :

$$\eta = E - E_{rev} \quad \begin{cases} \eta < 0 \text{ un courant anodique traverse l'interface} \\ \eta < 0 \text{ un courant cathodique traverse l'interface} \end{cases} \quad (1.7)$$

Le plus souvent, plusieurs réactions d'électrodes peuvent avoir lieu simultanément dans un système métal- milieu. Un tel système est appelé électrode mixte.

Le potentiel de corrosion est le potentiel au repos d'une électrode mixte qui subit une corrosion.

La polarisation ζ exprime l'écart entre le potentiel d'une électrode mixte polarisée et son potentiel de corrosion :

$$\zeta = E - E_{rev} \quad \begin{cases} \zeta > 0 \text{ présence d'un courant global anodique} \\ \zeta < 0 \text{ présence d'un courant globale cathodique} \end{cases} \quad (1.8)$$

1.2.5.2 Courbe de polarisation

La vitesse des réactions d'électrodes dépend du potentiel. Par ailleurs, elle varie linéairement avec la densité de courant :

$$i = \frac{nF}{S} \frac{dN_i}{dt} \quad (1.9)$$

la densité de courant mesurée en fonction du potentiel donne une courbe de polarisation qui renseigne sur la cinétique des réactions d'électrodes en jeu.

1.2.5.2.1 Contrôle du potentiel $i = f(E)$

Pour déterminer une courbe de polarisation potentiostatique, on applique à l'aide d'un potentiostat, différents potentiels entre l'électrode de travail et une électrode de référence. On mesure le courant stationnaire qui s'établit après un certain temps dans le circuit électrique entre l'électrode de travail et une contre électrode.

1.2.5.2.2 Contrôle de courant $E = f(i)$

Pour déterminer une courbe de polarisation galvanostatique, on utilise une source de courant continue, appelée galvanostat, qui permet d'imposer un courant constant. On mesure l'écart de potentiel entre l'électrode de travail et une électrode de référence. Un voltmètre à haute impédance d'entrée (electromètre) évite qu'un courant ne passe par l'électrode de référence et ne fausse ainsi sa valeur.

1.2.5.3 Transfert de charges

1.2.5.3.1 Equation de Butler- Volmer d'une électrode simple

Dans le cas d'une réaction électrochimique entre une espèce oxydée Ox et une espèce réduite Red :



les cinétiques des réactions cathodiques (réduction) et anodiques (oxydation) s'écrivent :

$$i_a = nFk_a C_{\text{red}} \exp\left(\frac{-\Delta G_a^*}{RT}\right) \quad (1.11)$$

$$i_c = nFk_c C_{\text{ox}} \exp\left(\frac{-\Delta G_c^*}{RT}\right) \quad (1.12)$$

où les indices a et c se rapportent respectivement aux réactions anodiques et cathodiques et i la densité de courant correspondant à la vitesse de corrosion v exprimée par la relation (1.3).

A l'équilibre ($E=E_{\text{eq}}$), les énergies d'activations ΔG_c^* et ΔG_a^* sont égales, et le courant total traversant l'interface est nul. Le courant i_0 est appelé courant d'échange .

$$i_0 = nFk_a C_{\text{red}} \exp\left(\frac{-\Delta G_0^*}{RT}\right) = nFk_c C_{\text{ox}} \exp\left(\frac{-\Delta G_0^*}{RT}\right) \quad (1.13)$$

Hors d'équilibre ($E \neq E_{\text{eq}}$), il y a modification des énergies d'activation. l'existence d'une surtension a pour conséquence une variation $nF\eta$ de l'affinité de la réaction électrochimique.

Dans ces conditions le courant total de réaction devient :

$$i = i_a + i_c = i_0 \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \quad (1.14)$$

où α est appelé coefficient de transfert, sa valeur est souvent voisine de 0.5.

1.2.5.3.2 Densité de courant d'échange

A l'équilibre, la vitesse réactionnelle est nulle, cela ne signifie pas pour autant l'arrêt des réactions partielles :

$$\text{quand } E = E_{\text{rev}} \rightarrow i = i_a + i_c = 0 \Rightarrow i_{a(E_{\text{rev}})} = -i_{c(E_{\text{rev}})} = i_0 ;$$

i_0 : densité de courant d'échange. Sous conditions d'équilibre, la concentration des espèces impliquées dans la réaction de transfert de charges est la même à la surface de l'électrode (s) qu'à l'intérieur de la solution (b) :

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{red},s} = C_{\text{red},b} \\ C_{\text{ox},s} = C_{\text{ox},b} \end{array} \right\} \Rightarrow i_0 = n F k_a c_{\text{red},b} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} E_{\text{rev}}\right) = n F k_c c_{\text{ox},b} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} E_{\text{rev}}\right)$$

Si on introduit cette équation dans l'équation de Butler - Volmer on obtient une autre forme de cette équation :

$$i = i_0 \frac{c_{\text{red},s}}{c_{\text{red},b}} \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} (E - E_{\text{rev}})\right) - i_0 \frac{c_{\text{ox},s}}{c_{\text{ox},b}} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F}{RT} (E - E_{\text{rev}})\right)$$

1.2.5.3.3 Coefficients de Tafel

On peut introduire dans l'équation précédente la surtension $\eta = E - E_{\text{rev}}$ et définir les coefficients de Tafel :

$$\beta_a = \frac{Rt}{\alpha nF}; \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \Rightarrow i = i_0 \frac{c_{\text{red},s}}{c_{\text{red},b}} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_c}\right) - i_0 \frac{c_{\text{ox},s}}{c_{\text{ox},b}} \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_a}\right) \quad (1.15)$$

Si la concentration des réactifs et des produits est uniforme dans l'électrolyte

$$(c_{\text{red},s} = c_{\text{red},b} \text{ et } c_{\text{ox},s} = c_{\text{ox},b}) \Rightarrow i = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - i_0 \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right) \quad (1.16)$$

C'est la forme plus courante de l'équation de Butler- Volmer. Elle s'applique aux réactions d'électrodes dont la vitesse est entièrement limitée par le transfert de charges à l'interface. Cette situation est parfois appelée contrôle par activation et la surtension correspondante surtension d'activation.

1.2.5.3.4 Droites de Tafel

Pour déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques i_0, β_a et β_c une présentation logarithmique de la densité de courant est en général préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de i et la surtension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée.

On appelle domaine de Tafel anodique le domaine de potentiel qui correspond à :

$$\frac{\eta}{\beta_a} \gg 1 \Rightarrow i = i_a = i_0 \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \quad \text{le logarithme donne :}$$

$$\eta = -\beta_a \ln i_0 + \beta_a \ln i \quad \text{ou bien :}$$

$$\eta = a_a + b_a \ln i$$

$$a_a = -2.303\beta_a \ln i_0$$

$$b_a = 2.303\beta_a$$

De façon analogue on trouve pour le domaine de Tafel cathodique :

$$\frac{\eta}{\beta_c} \ll 1 \Rightarrow i = i_c = i_0 \exp\left(\frac{-\eta}{\beta_c}\right) \quad \text{le logarithme donne :}$$

$$\eta = \beta_c \ln i_0 - \beta_c \ln|i| \quad \text{ou bien}$$

$$\eta = a_c + b_c \ln|i|$$

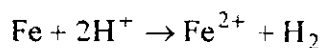
$$a_c = 2.303\beta_c \ln i_0$$

$$b_c = 2.303\beta_c$$

Les équations de Tafel décrivent les limites anodiques et cathodiques de l'équation de Butler- Volmer.

1.2.5.4 Equation Butler- Volmer d'une électrode mixte (cas du fer)

Les réactions d'oxydoréduction du fer en présence d'hydrogene s'écrivent comme suit :



(1.17)

Si l'on branche le fer comme électrode de travail dans une cellule électrochimique puis que l'on applique un potentiel, il résulte une densité de courant mesurable, dont la valeur supposée uniforme correspond à la somme des densités de courants partiels [4]:

$i = i_{\text{Fe}} + i_{\text{H}} = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,Fe}} + i_{\text{a,H}} + i_{\text{c,H}}$; près du potentiel de corrosion, la contribution de $i_{\text{c,Fe}}$ et de $i_{\text{a,H}}$ est négligeable $\Rightarrow i = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,H}}$.

Au potentiel de corrosion, la densité de courant i est nulle : $i = i_{\text{a,Fe}}(E_{\text{corr}}) + i_{\text{c,H}}(E_{\text{corr}}) = 0$

$$i_{\text{Fe}} = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,Fe}} = i_{0,\text{Fe}} \exp\left(\frac{\eta_{\text{Fe}}}{\beta_{\text{a,Fe}}}\right) - i_{0,\text{Fe}} \exp\left(-\frac{\eta_{\text{Fe}}}{\beta_{\text{c,Fe}}}\right)$$

$$i_{\text{H}} = i_{\text{a,H}} + i_{\text{c,H}} = i_{0,\text{H}} \exp\left(\frac{\eta_{\text{H}}}{\beta_{\text{a,H}}}\right) - i_{0,\text{H}} \exp\left(-\frac{\eta_{\text{H}}}{\beta_{\text{c,H}}}\right) \quad \text{où} \begin{cases} \eta_{\text{Fe}} = E - E_{\text{rev,Fe}} \\ \eta_{\text{H}} = E - E_{\text{rev,H}} \end{cases}$$

En combinant ces trois formules on obtient :

$$i_{0,\text{Fe}} \exp\left(\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,Fe}}}{\beta_{\text{a,Fe}}}\right) = i_{0,\text{H}} \exp\left(-\frac{E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,H}}}{\beta_{\text{c,H}}}\right) = i_{\text{corr}}$$

Au potentiel de corrosion, la vitesse de corrosion du fer vaut donc :

$$v_{\text{corr}} = \frac{i_{\text{a,Fe}}}{2F} = \frac{i_{\text{corr}}}{2F}$$

Pour développer l'équation de Butler- Volmer de l'électrode mixte Fe- H, on peut écrire :

$$\begin{cases} \eta_{\text{Fe}} = E - E_{\text{rev,Fe}} = \zeta + (E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,Fe}}) \\ \eta_{\text{H}} = E - E_{\text{rev,H}} = \zeta + (E_{\text{corr}} - E_{\text{rev,H}}) \end{cases} \Rightarrow i = i_{\text{a,Fe}} + i_{\text{c,H}} = i_{\text{corr}} \exp\left(\frac{\zeta}{\beta_{\text{a,Fe}}}\right) - i_{\text{corr}} \exp\left(-\frac{\zeta}{\beta_{\text{c,H}}}\right)$$

La figure 1.6 représente la variation du logarithme des densités de courants partiels en fonction du potentiel. Ce type de graphique, qui décrit le comportement d'une électrode mixte, s'appelle diagrammes d'Evans. La figure indique également E_{corr} et i_{corr} , ainsi que les potentiels réversibles des deux réactions d'électrode impliquées.

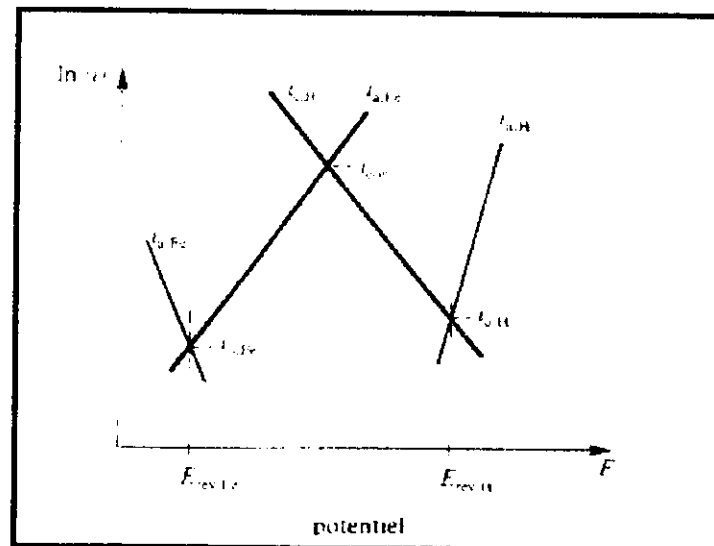


Fig. 1.6: Diagramme d'Evans représentant la corrosion du fer en milieu acide [2].

La figure 1.7 montre, à l'échelle linéaire, la variation du courant en fonction du potentiel près du potentiel de corrosion. Cette figure met en évidence l'importance relative des densités de courants partiels anodiques et cathodiques

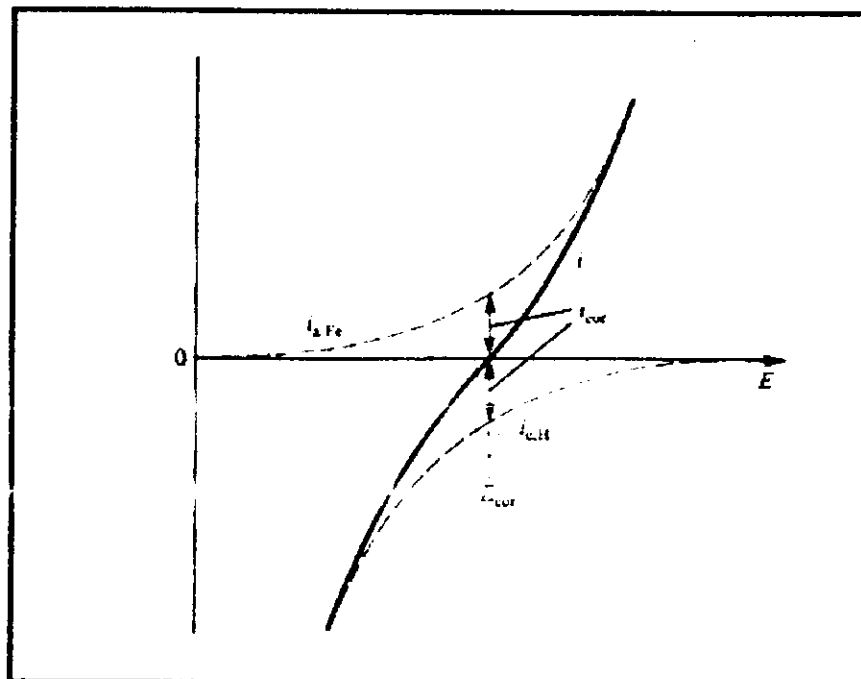


Fig. 1.7 : Densité de courant mesurée et densités de courants partiels anodique et cathodique près du potentiel de corrosion [2].

1.2.5.5 Mesure de la résistance de polarisation

Cette technique de mesure de la vitesse de corrosion, évite certaines difficultés liées à la méthode d'extrapolation des droites de Tafel¹ [2]. En effet, une polarisation anodique et cathodique de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion suffit à déterminer la résistance de polarisation r_E d'une électrode, définie par l'équation (1.18). Ainsi, les densités de courant sont faibles, ce qui réduit l'influence des chutes ohmiques et des phénomènes de transport.

$$r_E = \left. \frac{dE}{di} \right|_E \quad (1.18)$$

Ici, r_E dépend du potentiel, car la relation de Butler-Volmer n'est pas linéaire. La résistance de polarisation au potentiel de corrosion, r_{cor} vaut :

$$r_{cor} = \left. \frac{dE}{di} \right|_{E_{cor}} = \left. \frac{d\zeta}{di} \right|_{E_{cor}} \quad (1.19)$$

$$r_{cor} = \frac{1}{i_{cor}} \frac{\beta_{a,Fe} \beta_{c,H_2}}{\beta_{a,Fe} \beta_{c,H_2}} \quad (1.20)$$

1.3 Les différentes formes de corrosion

Nous développerons dans cette section les différents aspects de la corrosion et spécialement la corrosion uniforme sur toute la surface du métal et la corrosion localisée (comme les piquurations).

¹ Conditions expérimentales très délicates et l'influence des chutes ohmiques sur la forme de la courbe

1.3.1 Corrosion uniforme : dissolution active et passivité des métaux

La corrosion représentée dans la figure 1.4 est relativement uniforme sur toute la surface du fer. La surface entière du métal est simultanément cathode et anode, c'est ce qu'on appelle une corrosion uniforme.

1.3.1.1 Origine de la passivité

1.3.1.1.1 Métaux actifs et métaux passifs

Les métaux passifs possèdent en surface une couche mince d'oxyde, le film passif, qui sépare le métal de l'électrolyte, contrairement aux métaux actifs, qui conservent un contact direct avec la solution. L'épaisseur du film passif atteint typiquement 2 à 3 nm.

La dissolution d'un métal actif (dissolution active), implique un transfert de charges à l'interface métal- électrolyte. La cinétique de la réaction obéit à l'équation Butler- Volmer. La densité de courant partiel anodique augmente donc de façon monotone avec le potentiel.

Lorsqu'un métal passif se dissout (dissolution passive), les cations formés à l'interface métal- film migrent à travers le film passif jusqu'à l'interface film- électrolyte.

Grâce à la présence du film passif, la dissolution passive est plus lente que la dissolution active. Elle dépend des propriétés du film, notamment de sa solubilité dans l'électrolyte. Lors de la transition de l'état actif à l'état passif (passivation), donc, la vitesse de dissolution diminue [5].

La figure 1.8 indique la variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant en fonction du potentiel.

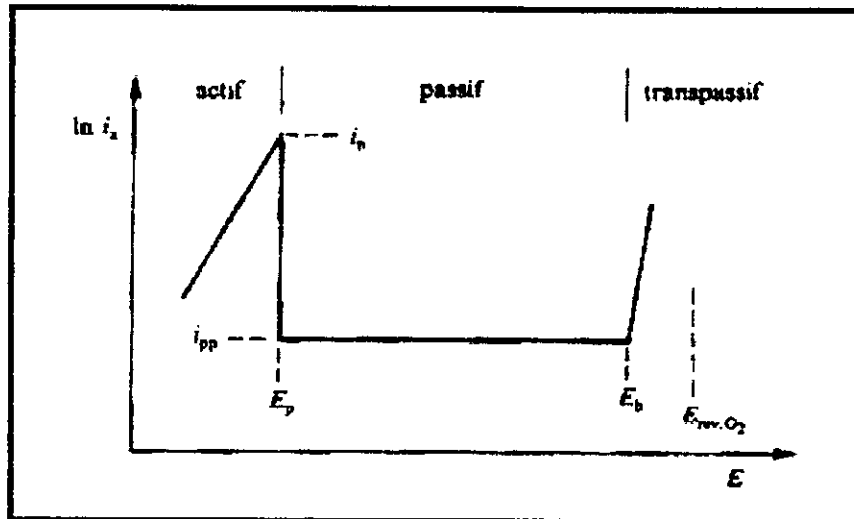


Fig. 1.8: Variation de la densité de courant partiel anodique d'un métal passivant avec le potentiel [2].

Elle permet de définir :

- Potentiel de passivation E_p la courbe de polarisation atteint un maximum («pic actif»), où se situe la densité de courant de passivation i_p . A ce potentiel le métal passe de l'état actif à l'état passif.
- La densité de courant passif i_{pp} , caractérise la vitesse de dissolution du métal passivé.
- Le potentiel de transpassivation E_b , indique la fin du palier du courant qui correspond au domaine passif. Au-delà, la densité de courant partiel anodique augmente en raison de la dissolution transpassive.

Sur le plan pratique, on cherche à développer des alliages qui, dans un milieu donné, ont une densité de courant de passivation (i_p) et une densité de courant passif (i_{pp}) faible, un potentiel de passivation (E_p) suffisamment négatif et un potentiel de transpassivation (E_b) aussi positif que possible.

1.3.1.1.2 Passivation

1.3.1.1.2.1 Passivation imposée et passivation spontanée

La passivation d'un métal n'a lieu que si son potentiel dépasse le potentiel de passivation : $E > E_p$. On peut atteindre cette condition de deux façons :

Par polarisation anodique (passivation imposée) : dans un milieu peu oxydant, le potentiel de corrosion d'un métal passivant se situe dans le domaine actif, ($E < E_p$). Pour passer le métal, il faut lui imposer un potentiel anodique $E > E_p$, en le branchant comme anode dans une cellule électrochimique.

Par réaction d'un oxydant (passivation spontanée) : dans un milieu oxydant, l'oxydant provoque une passivation spontanée ou une passivation chimique du métal passivant, dès qu'on l'immerge dans l'électrolyte. Le potentiel de corrosion se situe alors dans le domaine passif : $E_p < E_{corr} < E_b$.

Le potentiel de corrosion peut se situer dans le domaine actif ou dans le domaine passif, selon le pré- traitement de la surface. Ce cas correspond à une passivité instable

1.3.1.1.2.2 Conditions de passivation spontanée

Une passivation spontanée et stable requiert les deux conditions suivantes :

$$\begin{cases} E_p < E_{\text{rev,ox}} \\ |i_p| < |i_c(E_p)| \end{cases} \quad (1.21)$$

Par conséquent, elle dépend de quatre paramètres :

- Le potentiel de passivation E_p ,
- La densité de courant de passivation i_p ,
- Le potentiel réversible de l'oxydant $E_{\text{rev,ox}}$,
- La densité de courant partiel cathodique pour la réduction de l'oxydant au potentiel de passivation, $i_c(E_p)$.

La passivation spontanée des métaux dépend donc aussi bien de leurs propriétés électrochimiques (E_p , i_p) que celles du milieu ($E_{\text{rev,ox}}$, $i_c(E_p)$).

1.3.1.1.2.3 Potentiel de passivation

L'équation stœchiométrique : $M + \frac{n}{2} H_2O \rightarrow MO_{n/2} + nH^+ + ne^-$, indique que le film passif résulte d'une réaction entre le métal et l'eau. Le potentiel de passivation d'un métal est donc égal ou supérieur au potentiel réversible correspondant à cette réaction. $E_p \geq E_{\text{rev,ox}}$.

Le potentiel réversible de la réaction précédente vaut :

$$E_{\text{rev,ox}} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln(a_{H^+})^n = E^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+} \quad (1.22)$$

En introduisant le pH, on trouve pour une température de 25°C :

$$E_{\text{rev,ox}} = E^\circ - 0.059 \text{pH} \quad (1.23)$$

D'après la relation précédente, la valeur de $E_{\text{rev,ox}}$ diminue de 59mV par unité de pH, quelle que soit la stœchiométrie de l'oxyde formé, puisque le nombre de charges n'apparaît pas dans l'équation [6]. En l'absence de limitations cinétique, $E_p \approx E_{\text{rev,ox}}$, le potentiel de passivation doit diminuer en conséquence.

1.3.1.1.2.4 Densité de courant de passivation

La figure 1.9 montre, à l'aide d'un diagramme d'Evans, le comportement à la corrosion de deux métaux, a et b, qui ne se distinguent que par leur densité de courant de passivation. Le métal « a » correspond au cas $i_p > |i_{c(E_p)}|$. Le potentiel de corrosion peut alors se situer dans les domaines actifs ou passifs et la passivité est instable. En revanche, la situation du métal « b » qui à une densité de courant de passivation plus faible ($i_p < |i_{c(E_p)}|$), correspond à un état de passivité stable, donc à une vitesse de corrosion faible.

La densité de courant de passivation dépend des facteurs suivants :

- La cinétique de la dissolution active,
- Le transport de masse des produits de dissolution,
- Le pH du milieu,
- La teneur en eau du milieu.

La densité de courant d'échange influence la valeur de la densité de courant de passivation. En effet, si les courbes anodiques (a) et (b) de la figure 1.9 appartiennent au même métal, la différence de i_p s'explique par une densité de courant d'échange inférieur dans le cas (b).

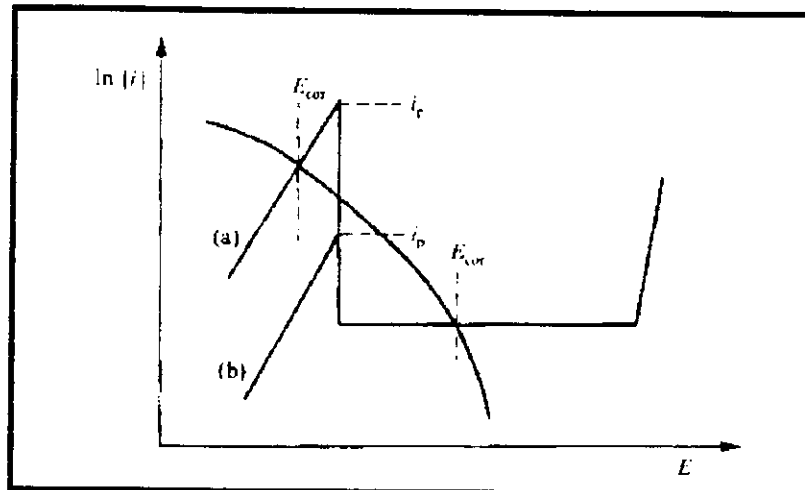


Fig. 1.9: Diagramme d'Evans montrant l'influence de la densité de courant de passivation sur la valeur du potentiel de corrosion : a- potentiel de corrosion dans le domaine actif, b- potentiel de corrosion dans le domaine passif [2].

Certaines espèces adsorbées inhibent ou catalysent la dissolution des métaux. Par exemple, les ions sulfures catalysent la dissolution du nickel et de ces alliages en augmentant la densité de courant d'échange.

Certains éléments d'alliage, comme le molybdène dans les aciers inoxydables, inhibent la dissolution anodique.

Le pH de l'électrolyte influence la cinétique de dissolution des métaux et la solubilité des hydroxydes. Ainsi, le pH agit sur le potentiel de passivation, et sur la densité de passivation.

D'après la réaction de la formation du film, la formation anodique des oxydes résulte d'une réaction entre le métal et l'eau. Ainsi, plus l'activité de l'eau diminue, plus la passivation devient difficile.

1.3.2 Corrosion localisée

On appelle corrosion localisée une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques.

1.3.2.1 Corrosion par piqûres

1.3.2.1.1 Conditions de corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres désigne une attaque locale d'une surface passive. Elle se manifeste par la formation de petites cavités (piqûres), alors que la surface passive reste intacte.

La figure 1.10 illustre les différentes formes de la corrosion par piqûration :

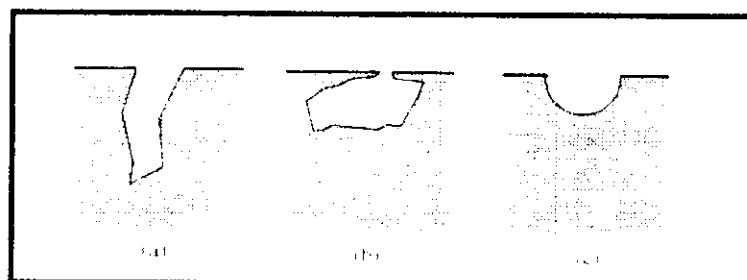


Fig. 1.10: Morphologie de piqûres : piqure profonde (a), piqure occluse (b), piqure hémisphérique (c) [2].

On trouve des piqûres profondes montrant une attaque cristalline (a), des piqûres occluses (b) et des piqûres hémisphériques brillantes (c).

La figure 1.11 représente schématiquement le mécanisme de corrosion par piqûres :

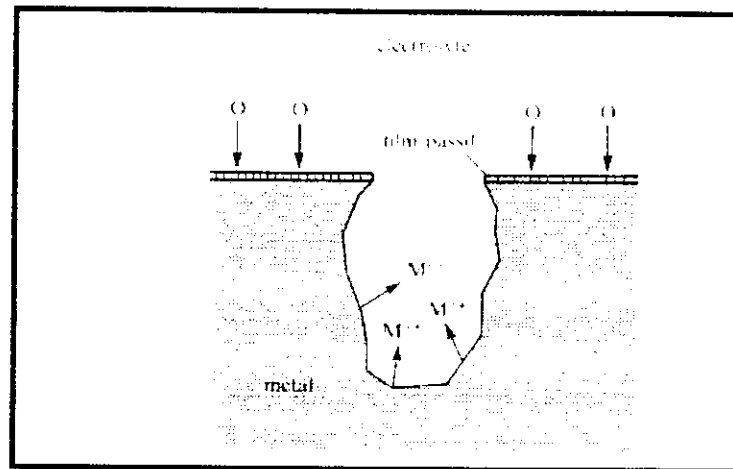


Fig. 1.11: Corrosion par piqûre : réactions anodiques et cathodiques [2].

En présence d'oxygène ou d'un autre oxydant, une pile de corrosion se forme entre la surface extérieure, passive et cathodique, et l'intérieur de la piqûre, actif et anodique. Le rapport de surfaces anode/cathode étant petit, la corrosion peut devenir très rapide à l'intérieur de la piqûre.

La vitesse moyenne de corrosion, déterminée par gravimétrie, ne permet pas d'apprécier l'importance d'une telle corrosion. On caractérise, alors, les degrés d'attaque par le coefficient de piqûration F_p : $F_p = \frac{L_{\max}}{L_{av}}$, ici, $L_{\max}$ désigne la profondeur maximum de pénétration, et L_{av} la profondeur moyenne de dissolution déterminée par perte de poids.

1.3.2.1.2 Critère de résistance à la corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres se produit lorsque le potentiel de corrosion dépasse le potentiel de piqûre E_b , qui limite le domaine de passivité stable du côté anodique

La figure 1.12 illustre ce comportement par deux diagrammes d'Evans. L'un correspond à des conditions de passivité stable ($E_{\text{cor}} < E_b$) (a) ; Et l'autre à des conditions propices à la corrosion par piqûre ($E_{\text{cor}} > E_b$).

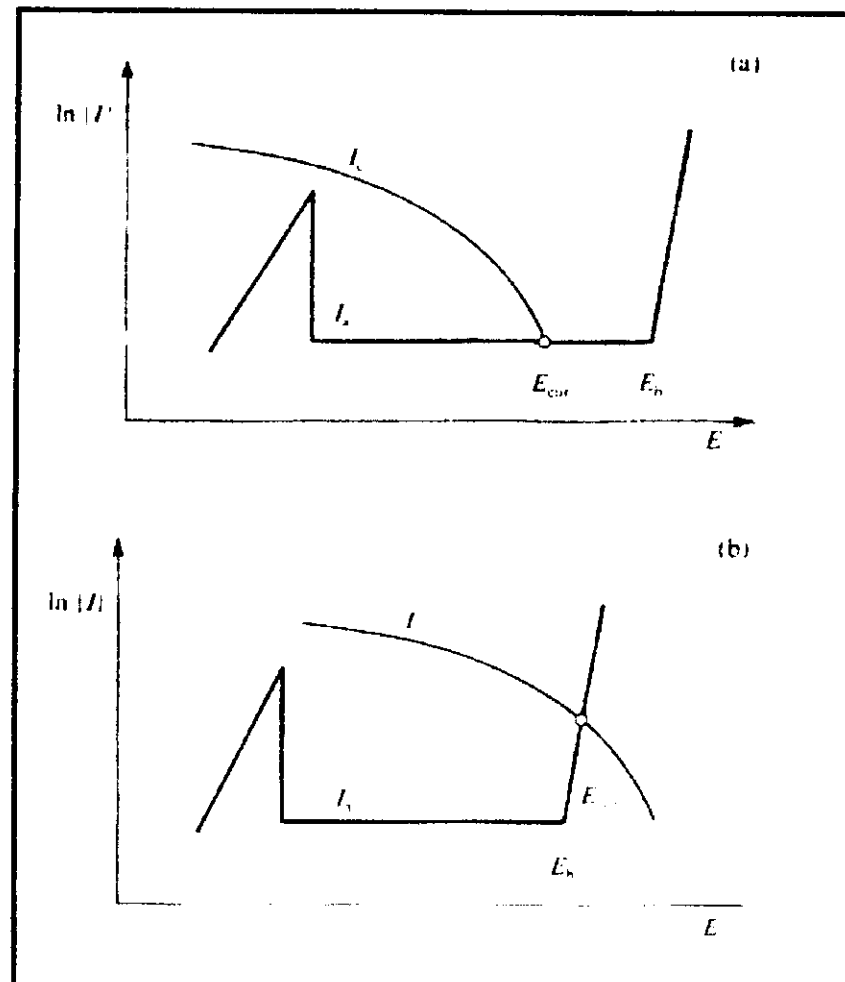


Fig. 1.12 : Diagramme d'Evans d'une électrode passive en milieu agressif, indiquant la sensibilité ou non à la corrosion par piqûre : $E_{\text{cor}} < E_b$ (a), $E_{\text{cor}} > E_b$ (b) [2].

Le potentiel de corrosion est toujours inférieur au potentiel réversible de l'oxydant ($E_{\text{cor}} < E_{\text{rev, oxydant}}$). Le potentiel réversible de l'oxygène, qui agit comme oxydant dans les milieux aérés, dépend du pH et de fait limite donc la valeur maximale du potentiel de

corrosion ($E_{\text{cor}} < E_{\text{rev}, \text{O}_2}$). En milieu aéré, un métal donné est donc résistant à la corrosion par piqûre si la condition suivante est remplie :

$$E_b > 1.23 - 0.059 \text{ pH} \quad (1.24)$$

1.3.2.1.3 Croissance des piqûres

Une piqûre croît avec une rapidité proportionnelle à la vitesse de dissolution anodique au fond de la cavité. Ainsi, plusieurs phénomènes interviennent tel que la différence de potentiel entre anode et cathode, la cinétique des réactions d'électrode, transport de masse dans l'électrolyte.

1.3.2.2 Corrosion par crevasse (corrosion caverneuse)

C'est une corrosion qui se développe dans des zones confinées, où le milieu corrosif peut évoluer du fait d'une limitation des échanges avec l'environnement.

Le développement de la corrosion caverneuse est généralement précédé d'une période d'incubation au cours de laquelle aucun symptôme ne permet de prévoir l'amorçage d'une corrosion rapide.

1.3.2.3 Corrosion galvanique

Elle est due à un contact entre des matériaux de nature différente exposés au même milieu : cette situation est appelée couplage galvanique. La corrosion d'un matériau peut ainsi se trouver accélérée par le contact avec un autre matériau plus noble dont la corrosion se trouve au contraire ralentie.

Le couplage galvanique est largement utilisé pour protéger des matériaux de structures que l'on met en contact avec des pièces non fonctionnelles réalisées dans des matériaux moins nobles appelées anodes sacrificielles destinées à se corroder préférentiellement.

1.3.2.4 Corrosion intergranulaire

Il s'agit d'une dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains qui peut entraîner une décohésion totale des grains et une perte complète des propriétés mécaniques du matériau.

Chapitre 2

METHODES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

2.1 Préparation micrographique de l'échantillon

2.2 Examen par microscopie optique

2.3 Mesure de dureté

2.4 Traitements thermiques

2.5 Etude électrochimique

2.1 Préparation micrographique de l'échantillon

2.1.1 Généralités

L'obtention de la surface d'examen nécessite une suite d'opérations allant du prélèvement effectué sur le produit à l'observation.

2.1.1.1 Prélèvement de l'échantillon

Les échantillons étudiés ont été prélevés soit sur site pour le N-80 et l'INOX, soit sur des barres étirées pour le 42CD4 et le 30NC11.

Le prélèvement des spécimens a été effectué sur des échantillons bruts grâce à une tronçonneuse. Lors du découpage, les surfaces sont abondamment lubrifiées par un mélange d'eau et d'huile, afin d'éviter un échauffement excessif des surfaces des pièces pouvant modifier la microstructure initiale des matériaux..

2.1.1.2 Analyse chimique des échantillons

L'analyse par fluorescence X permet d'obtenir les taux massiques des éléments plus lourds que le carbone (Fe, Mn, Cr, Mo,...) ; pour cette analyse l'échantillon a la forme d'un carré de 34mm de côté et de, au moins, 2mm d'épaisseur. L'échantillon doit subir un polissage fin suivi d'un nettoyage à l'acétone pour obtenir une surface propre.

Les résultats ainsi obtenus vont être comparés aux compositions chimiques garanties par les normes pour s'assurer de la conformité de nos échantillons.

2.1.2 Préparation de la surface pour l'observation microscopique

Les matériaux ont été découpés sous forme de cubes de 1 à 1.3 cm de côté ; les arrêtes ont été arrondies afin d'éviter le choc entre les grains des différents papiers émeri, utilisés ultérieurement, et le bord vif des échantillons.

Les spécimens destinés à l'observation métallographique ont été enrobés dans de la résine à froid de la marque LECO 7007, deux volumes de la poudre de résine sont mélangés à un volume de liant pour donner une crème laiteuse qui se solidifie au bout de 7 à 10 minutes à température ambiante.

le polissage se fait généralement en 2 étapes :

- Prépolissage ;
- Polissage de finition.

2.1.2.1 Le prépolissage

Le prépolissage s'effectue par frottement de l'échantillon sur des papiers abrasifs de granulométrie de plus en plus fine. Le polissage se fait avec une lubrification à l'eau pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon. A noter que le facteur important est la vitesse linéaire et que celle-ci varie rapidement suivant la position de l'échantillon (centre ou périphérie) sur le disque abrasif.

Les granulométries utilisées sont (dans l'ordre d'utilisation) : 60-120-240-280-400-800-1200 ; les papiers sont de marque LECO.

La figure 2.1 représente la polisseuse et les différents accessoires utilisés pour la préparation métallographique des échantillons étudiés.

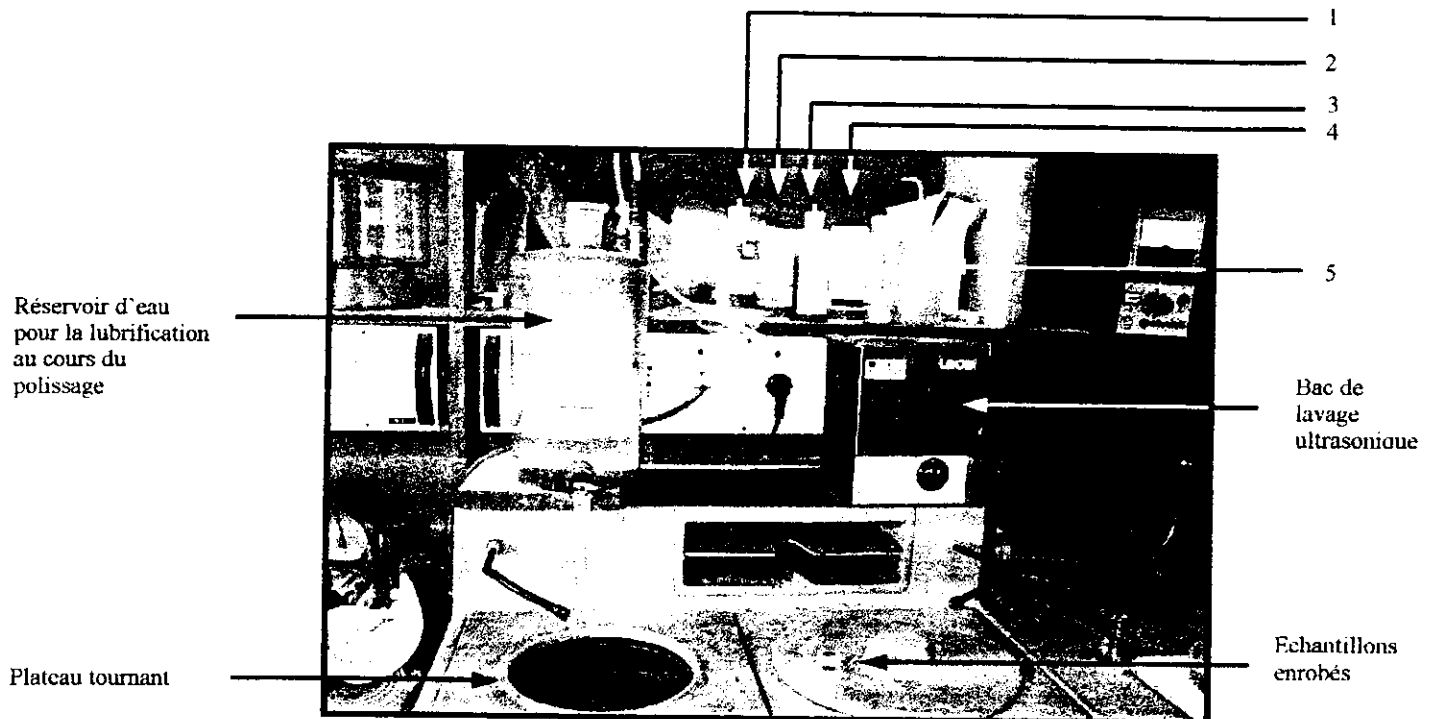


Fig. 2.1 : Polisseuse et autres accessoires utilisés.

- 1 : Suspension d'alumine à 0.05μ
- 2 : Vaporisateur de la suspension diamanté à 6μ
- 3 : Lubrifiant pour le polissage à la suspension diamanté
- 4 : Vaporisateur de la suspension diamanté à 1μ
- 5 : Eau distillée

2.1.2.2 Le polissage de finition

Il existe deux principales étapes de polissage de finition :

- Polissage à la pâte ou suspension diamantées.
- Polissage à l'alumine,

2.1.2.2.1 Polissage à la pâte diamantée

Le polissage se fait sur une toile adhésive en Nylon ou en soie sur laquelle on vaporise la suspension diamantée, et on ajoute ensuite une huile pour éviter tout échauffement. Les différentes granulométries (taille moyenne en μm des grains de diamant) utilisées sont 6μ et 1μ .

Un lavage de l'échantillon, à l'aide de l'eau distillée et de l'éthanol suivi d'un lavage aux ultrasons, est effectué à chaque changement de granulométrie, sans quoi l'échantillon présenterait des traces en queue de comète causées par les impuretés collées à la surface.

2.1.2.2.2 Polissage à l'alumine

Ce polissage consiste à frotter l'échantillon, en sens inverse de la rotation, sur un disque en feutre, imbibé d'une suspension d'alumine. La granulométrie de l'alumine utilisée est de $0.05\mu\text{m}$. On prendra les mêmes précautions d'hygiène des échantillons pour éviter les risques de contaminations d'inclusions extérieures.

2.1.3 Observations micrographiques

2.1.3.1 Observation sans attaque

L'échantillon poli peut être observé directement sans attaque micrographique dans le cas d'examen, d'inclusions non métalliques ou d'hétérogénéités telles que fissures, porosités, etc. Ce type d'observation est basé sur la différence de pouvoir réflecteur des différents domaines de l'échantillon.

2.1.3.2 Observation après l'attaque chimique

Il y a attaque préférentielle ou coloration de certains constituants par rapport à d'autres. L'attaque micrographique donne des différences de relief ou de coloration, entre les différents constituants ou entre les cristaux différemment orientés d'une même phase, ce qui permet de les observer [7].

Elle peut dans certains cas révéler des inégalités de concentration des solution solides :

- a) Dissolution des joints de grains d'une même phase ;
- b) Dissolution des joints interphases ;
- c) Dissolution des surfaces des grains en fonction de leur orientation cristallographique ;
- d) Formation d'une couche superficielle adhérente de produits de réaction et dont l'épaisseur est fonction de l'orientation du grain sur lequel elle se développe : ces couches sont épitaxiales¹ et d'épaisseur assez faible pour donner des couleurs d'interférence.

L'attaque est effectuée par immersion des échantillons dans des solutions adéquates a chaque type d'acier, pendant un temps suffisant pour que la microstructure soit visible. Pour les différents aciers au carbone on a utilisé du NITAL² 2% et pour l'acier inoxydable on a utilisé du VILLELLA³.

Les temps d'immersion pour les différents aciers varient de 20 à 50 s. Pour l'acier inoxydable le temps d'immersion est de 60s.

¹ En relation avec un phénomène d'orientation mutuelle de cristaux de substances différentes.

² NITAL : 2ml acide nitrique, 100ml d'éthanol

³ VILLELLA : 1g acide picrique, 5ml HCl, 100ml éthanol

2.2 Examen par microscopie optique

Les microscopes utilisés en métallurgie sont des microscopes fonctionnant par réflexion (figure 2.2). Les parties essentielles de ce microscope sont :

- Une platine orientable destinée à recevoir l'échantillon.
- Un dispositif d'éclairage.
- Un dispositif d'observation constitué d'un objectif et d'un oculaire et d'un projectif (pour photographie).

Le grossissement total produit par l'objectif et l'oculaire est limité à 1000 fois. A ce grossissement on observe une image floue, c'est l'effet brouillard qui est dû à la lumière réfléchie, pour atténuer cet effet on règle le contraste interférentiel qui permet de révéler des différences de niveau très faibles sur les surfaces polies, mais il permet aussi une netteté meilleure.

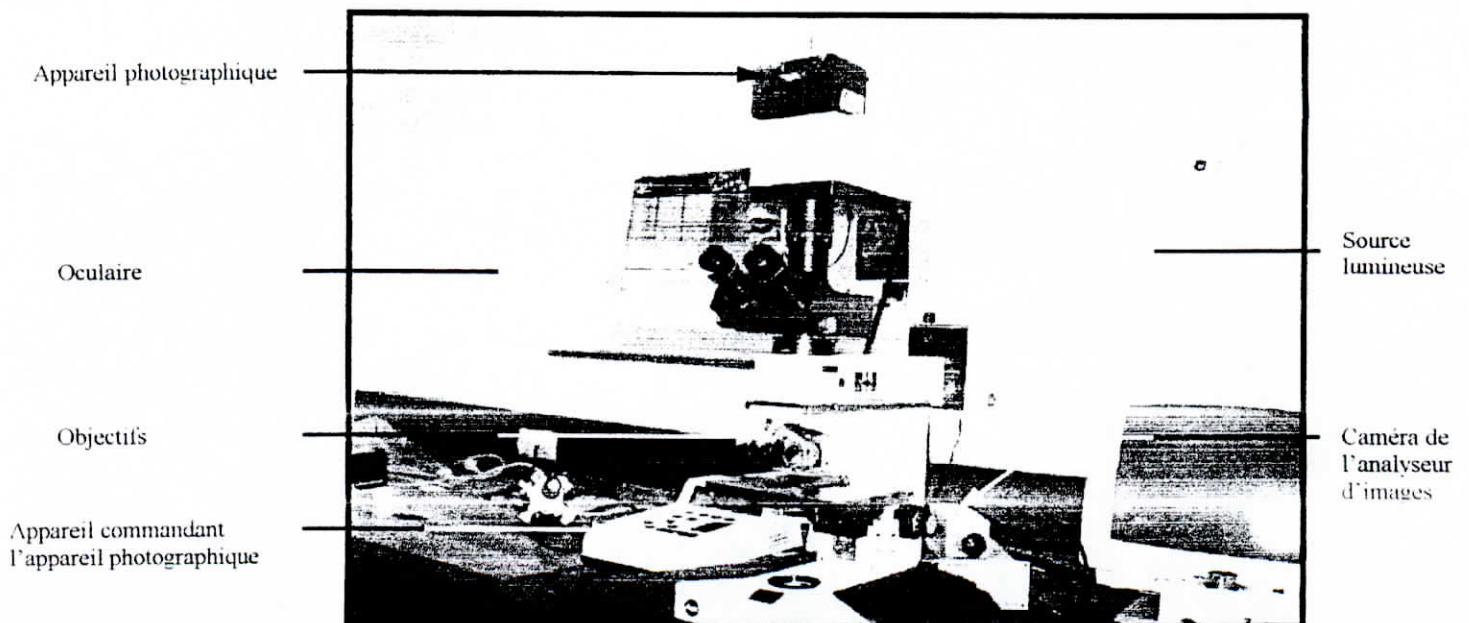


Fig. 2.2: Le microscope utilisé pour cette étude

2.3 Mesure de dureté

Les échantillons étudiés sont, pour la plupart, des aciers martensitiques ; donc la mesure de la dureté par le procédé Vickers semble être la plus appropriée pour vérifier l'homogénéité structurale des matériaux testés. La figure 2.3 montre le microduromètre monté sur le microscope de la figure 2.2.

Une mesure de microdureté Vickers consiste à marquer une empreinte sur le matériau à tester avec un pénétrateur en diamant de forme pyramidale à base carrée.

On mesure ensuite les diagonales de l'empreinte ; la valeur de la diagonale moyenne donne, via la relation 2.1 [7], la valeur de la microdureté correspondante :

$$HV = 0.189.F/d^2 \quad (2.1)$$

d est la moyenne des diagonales de l'empreinte.

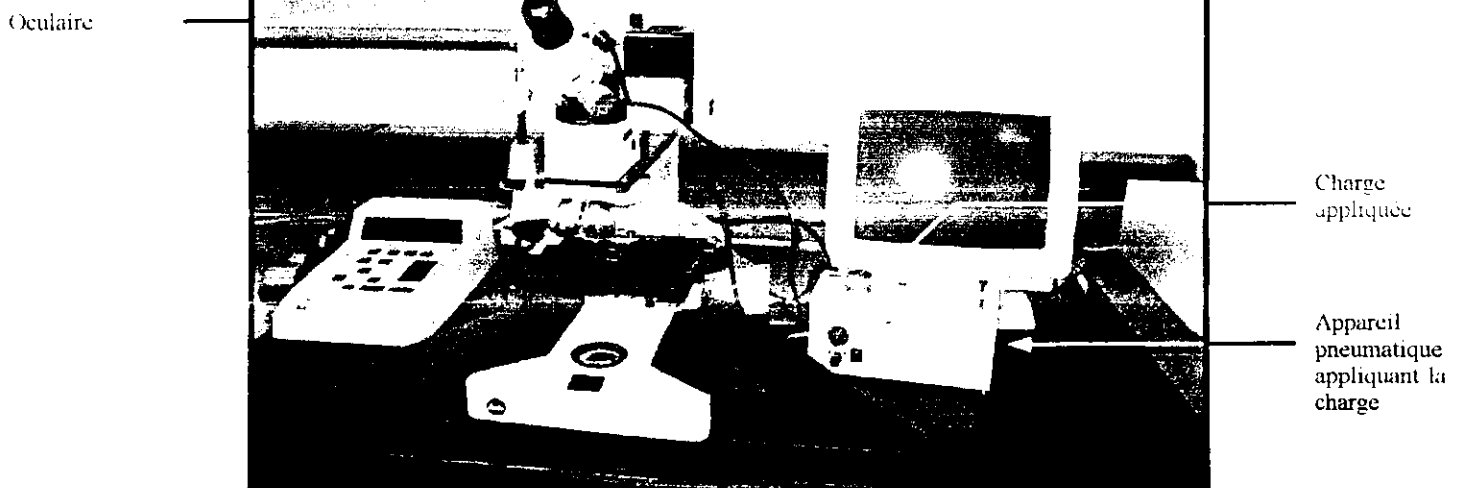


Fig. 2.3 : Microduromètre fixé sur le microscope.

Le tableau suivant regroupe les paramètres utilisés pour la mesure des différentes duretés :

Masse utilisée (grammes)	Vitesse de la pompe pneumatique	Temps d'application (secondes)
100	100	30

2.4 Traitements thermiques

Après l'observation micrographique, on a noté que la structure des spécimens est hors d'équilibre. Pour les étudier à leur états d'équilibre, on fait subir aux échantillons différents traitements thermiques, choisis en fonction de la nature et de la structure des échantillons :

Matériaux	Températures de recuits	Temps de maintien	observations
30NC11	870°C	1h30	Trempe dans une huile chauffée à 70°C, suivi d'un revenu à 200°C pendant 2h. Puis refroidissement à l'air jusqu'à température ambiante.
42CD4	870°C	1h30	Refroidissement dans le four jusqu'à 600°C, puis à l'air jusqu'à la température ambiante
INOX	1150°C	2h	Refroidissement dans le four jusqu'à température ambiante.
N80	870°C	1h30	Refroidissement dans le four jusqu'à 600°C, puis à l'air jusqu'à la température ambiante.

Le choix de ces températures a été fait afin d'assurer l'austénitisation des matériaux et cela en vue de l'obtention d'une structure stable après le refroidissement. Les temps de maintien sont ainsi définis pour garantir la bonne homogénéisation dans les différents matériaux.

2.5 Etude électrochimique

L'étude électrochimique nécessite la préparation de l'électrode, de l'électrolyte, la configuration du logiciel de traitements des données et le lancement du test.

2.5.1 Préparation de l'électrode :

Les spécimens de 1 cm de côté sont soudés à des fils électriques, puis enrobés dans la résine à froid. L'électrode ainsi conçue, subit un polissage (papier émeri de grosseur décroissante : 60-1200) suivi d'un dégraissage à l'acétone et un rinçage à l'eau distillée.

Cette électrode sera ensuite montée sur la cellule électrochimique. Cette cellule, de type EGG à cinq orifices, est composée de deux contre électrodes en graphite et équipée d'une électrode de référence au calomel saturé (ECS) et une arrivée de gaz, un barboteur, qui alimente en N₂, pour désaérer la solution, et en CO₂, pour augmenter l'agressivité de la solution. En effet, le CO₂ se dissout dans l'eau selon la réaction (2.2) :



la libération d'un proton H⁺ augmente le pH de la solution.

2.5.2 Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte utilisé est une solution ASTM normalisée, solution de NaCl de 35g/l à pH 3. On pèse 35 g de NaCl à l'aide d'une balance de laboratoire. On prépare, ensuite, une fiole d'un litre jaugé où on verse un peu d'eau distillée et on y introduit un barreau magnétique ; on verse

magnétique ; on verse ensuite le NaCl et on le dissout sur un agitateur magnétique, on complète, enfin, jusqu'à la jauge tout en mélangeant pour s'assurer de la bonne dissolution du NaCl.

On prépare le pH-mètre en l'étalonnant avec deux solutions tampons de pH 4 et 10. On mesure, ensuite, le pH de la solution tout en maintenant l'agitation, le pH de l'électrolyte est ajuster à 3 par ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (HCl).

On verse, enfin, 700 ml de ^{cette} solution dans la cellule électrochimique, en s'assurant de la bonne immersion de l'électrode de travail, de l'électrode de référence et du barboteur. On s'assurera d'approcher au maximum la fritte de l'électrode de référence de la surface de l'électrode de travail pour diminuer les effet des chutes ohmiques¹.

2.5.3 Appareillage utilisé

L'électrode de travail et l'électrode de référence sont branchées à un électromètre EGG qui assurera la liaison entre la cellule et le potentiostat. Le potentiostat, de type EGG -Princeton-M273A, est relié à un micro-ordinateur équipé du logiciel « 352 SoftCorr III Corrosion Measurement v. 3.03 », qui permet d'enregistrer et de traiter les données (figure 2.4).

¹ le passage d'un courant de l'anode vers la cathode se traduit, dans l'électrolyte, par l'apparition d'un gradient de potentiel, responsable d'une différence de potentiel appelée *chute ohmique*.

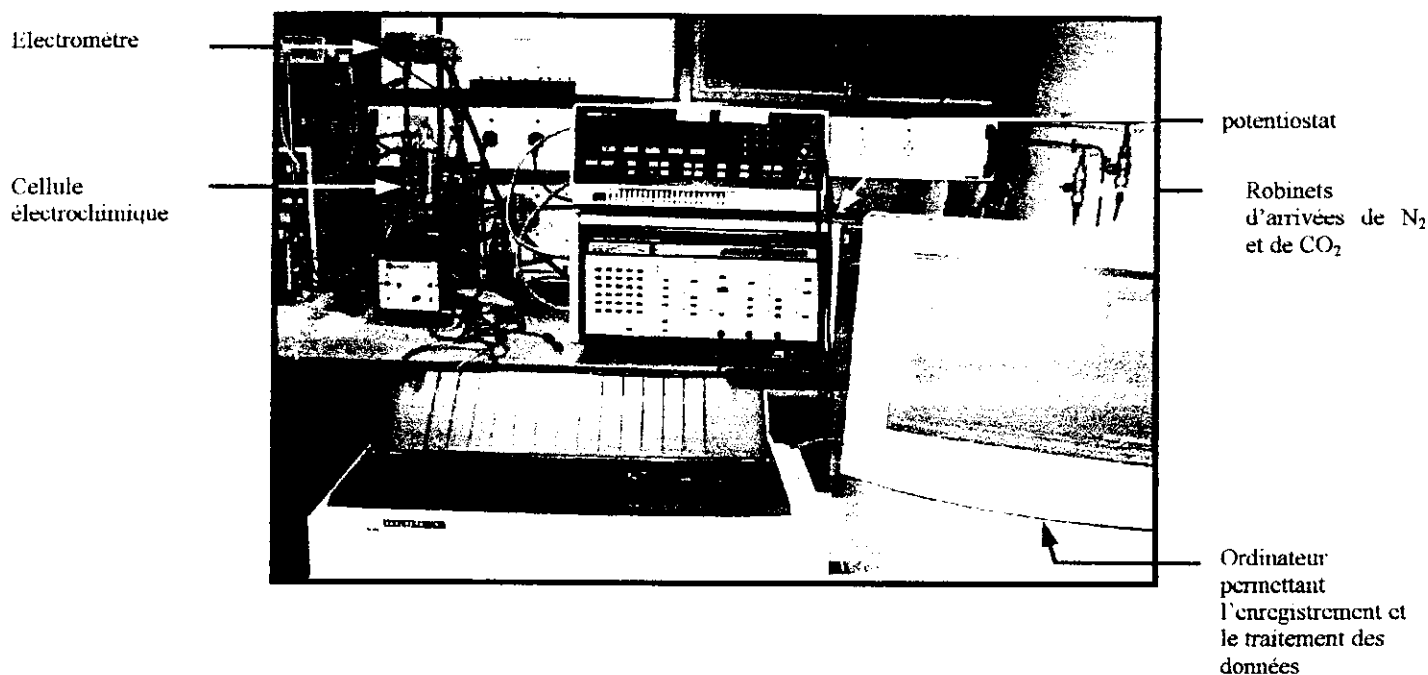


Fig. 2.4 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude électrochimique

2.5.4 Mesures électrochimiques

2.5.4.1 Mesure du potentiel à l'abandon

La mesure du potentiel à l'abandon, ou du potentiel d'équilibre, donne le potentiel que prend spontanément l'électrode de travail en l'absence d'un courant extérieur. Le temps de stabilisation de ce potentiel, est le temps nécessaire à l'établissement de la double couche électrique.

La connaissance de ce potentiel, nous donne une idée sur le domaine de balayage des potentiels lors du tracé d'une courbe de polarisation ou d'une courbe potentiodynamique. La connaissance du temps de stabilisation nous renseigne sur la « noblesse » du matériau.

2.5.4.2 Tracé des courbes de polarisation

Pour tracer une courbe de polarisation, le potentiostat impose, par balayage, des potentiels et mesure l'intensité du courant qui passe à travers la cellule électrochimique. Le domaine de potentiels varie de $\pm 20\text{mV}$ par rapport à E_{cor} . la vitesse de balayage est de 1mV/s .

Le dépouillement des droites obtenues permet de calculer la résistance de polarisation, la vitesse de corrosion, la densité de courant et le potentiel de corrosion.

2.5.4.3 Tracé des courbes potentiodynamiques

Le but de la manipulation est d'étudier l'aptitude des matériaux étudiés à se passiver ; pour ce faire le potentiostat effectue un balayage de potentiels allant de -250 mV par rapport au potentiel de corrosion jusqu'à 1.6 mV , ce balayage fait passer le métal du domaine cathodique vers le domaine anodique provoquant ainsi sa dissolution. Le relevé des courants induits par l'imposition de ces potentiels nous donne le tracé de la courbe potentiodynamique.

3.1 Etude métallographique

3.1.1 Analyse chimique

Les matériaux étudiés sont le API 5CT grade N-80, le 30NC11, le 42CD4 et l'acier inoxydable à 13% de chrome ; l'analyse chimique de ces matériaux est illustrée dans le tableau suivant :

	C	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	V	S	P	Ti	Al	Mo
30NC11	0,32	0,98	2,22	0,494	0,20	0,11	0,01	0,021	0,002	0,003	0,05	0,10
42CD4	0,34	1,26	0,21	0,705	0,25	0,12	0,00	0,010	0,008	0,003	0,03	0,16
INOX	0,25	14,83	0,06	0,678	0,27	0,00	0,12	0,002	0,005	0,002	0,03	0,02
N80	0,34	0,01	0,01	1,256	0,25	0,01	0,00	0,013	0,006	0,012	0,02	0,00

Compte tenus des données fournis par les normes et en comparant avec les résultats précédents, on peut conclure que ces aciers sont chimiquement conformes aux spécifications des normes AFNOR et API 5CT.

L'inox et le N80 étant dans la norme AFNOR respectivement le Z30C13 et le 35M5.

3.1.2 Microstructures et duretés

Les figures qui suivent illustrent la micrographie des différents aciers étudiés et leurs microduretés, la valeur donnée de la dureté et la moyenne de 5 à 10 points de mesure, selon les cas.

La figure 3.1 illustre la microstructure du N80 à l'état d'utilisation, cette figure représente une structure martensitique fine, les aiguilles de martensite sont de petites tailles et n'ont pas une orientation préférentielle.

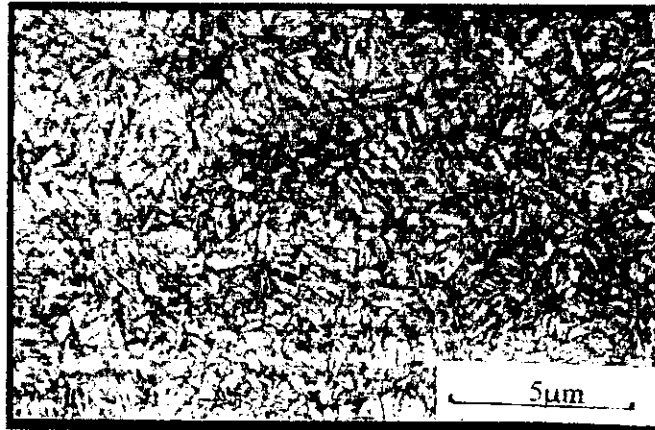


Fig.3.1: Micrographie du N-80 à l'état d'utilisation (Nital à 2% pendant 40s). Une structure martensitique à matrice austénitique. Dureté=255HV.

Les figures 3.2, 3.3 montrent la microstructure du N80 ayant subi un recuit, cette structure en bande est de type ferritoperlitique.



Fig. 3.2 : Micrographie du N-80 à son état traité (Nital à 2% pendant 50s). Une structure ferritoperlitique en bande. Dureté= 176 HV.

A un plus gros grossissement, on remarque que les plage de perlite sont de taille importante, cela pourrait être l'influence du manganèse qui favorise, à cette quantité (1.26%), la formation de cémentites manganésées $(Fe,Mn)_3C$ [1]. Cette coalescence influe sur les propriétés mécaniques ; en effet on remarque une baisse de la dureté (176 HV à l'état recuit et 255 HV à l'état d'utilisation).



Fig. 3.3: Micrographie du N-80 à l'état traité (Nital à 2% pendant 30s). Structure ferritoperlitique. La ferrite est la phase blanche, la perlite est la phase noire. Dureté= 176HV.

La figure 3.4 représente la micrographie de l'acier inoxydable à l'état d'utilisation. C'est une structure martensitique plus fine que celle observée dans le N80 à l'état d'utilisation.



Fig. 3.4: Micrographie de l'acier inoxydable à l'état d'utilisation (Villella pendant 60s). Structure martensitique. Dureté= 285HV.

A 0.25% de carbone et en présence du chrome donne la présence de carbures $M_{23}C_6$ mis en évidence par le diffractogramme de la figure 3.5.

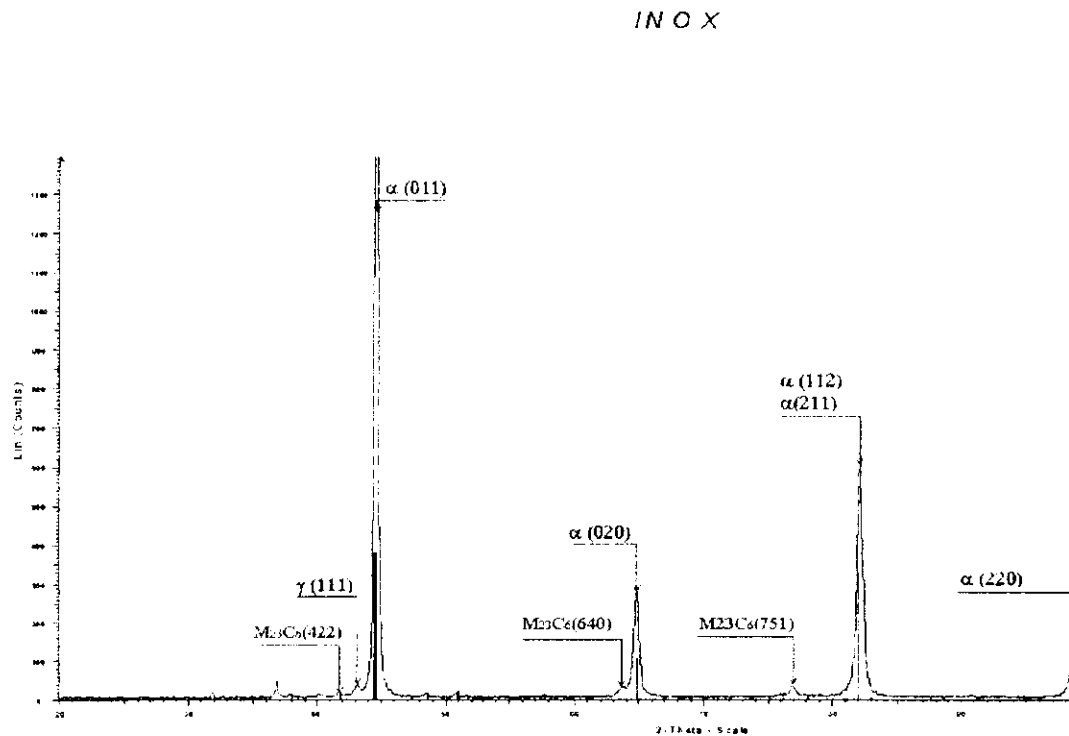


Fig. 3.5 : Diffractogramme de l'acier inoxydable à l'état d'utilisation.

Les figures 3.6 et 3.7 illustrent la microstructure de l'acier inoxydable après un recuit de 1150°C pendant 2h et un refroidissement lent dans le four jusqu'à la température ambiante (près de 16 heures).

On remarque une structure martensitique sur une matrice austénitique. Cette matrice se manifeste par la présence d'anciens grains de taille importante.



Fig. 3.6 : Micrographie de l'acier inox à l'état traité (Vilella pendant 60s). Structure martensitique sur une matrice ferritique. Dureté= 433HV.

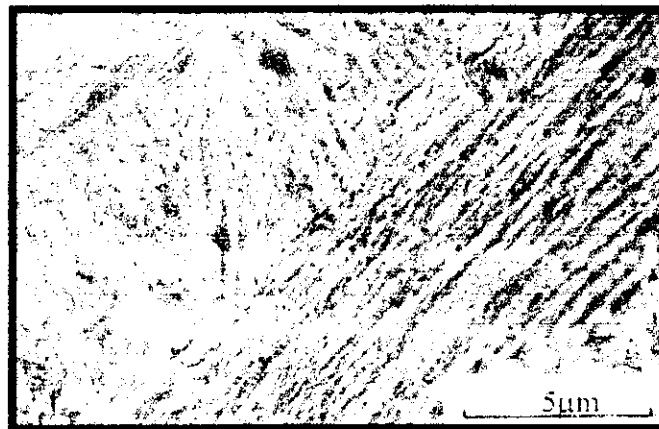


Fig. 3.7: Micrographie de l'acier inox à l'état traité (Vilella pendant 60s). Matrice ferritique sur laquelle on remarque des aiguilles de martensite et des carbures de chrome. Dureté=433HV.

La nature du traitement justifie la grosseur des grains austénitiques, mais la composition chimique, notamment les 14% de chrome, rend ce matériau autotrempant [8,9] ce qui expliquerait la structure martensitique entourée d'austénite résiduelle, malgré le refroidissement lent qu'il a subi (près de 16 heures dans le four). Sur de plus gros grossissements, on remarque la présence de ségrégations de carbures (signalés par les flèches) qui ont eu le temps de coalescer.

En effet, sur le diffractogramme de la figure 3.8 on remarque que les pics représentant ces carbures sont plus intenses.

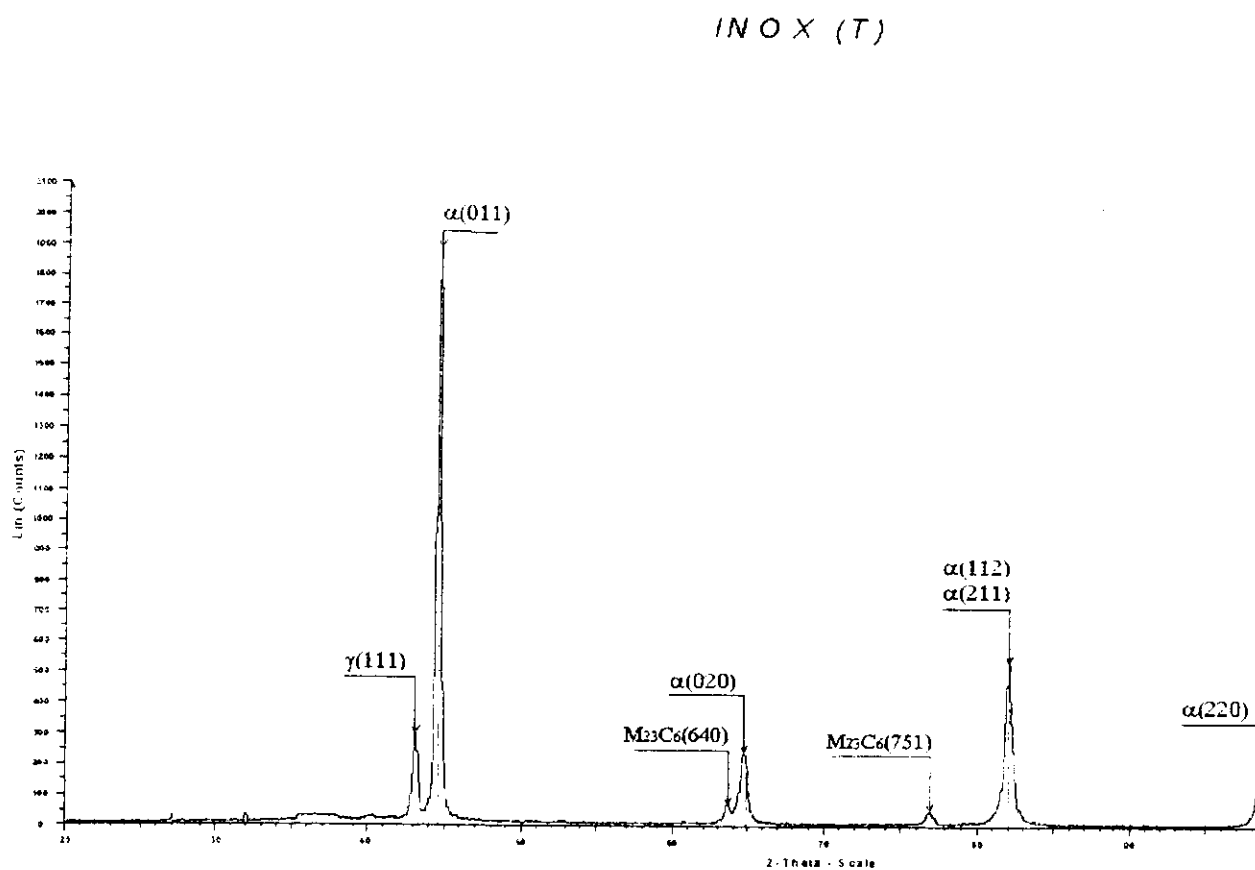


Fig. 3.8 : Diffractogramme de l'acier inoxydable à l'état traité. On remarque bien que les pics désignant les carbures sont devenus plus intenses et cela à cause de la précipitation de ces carbure après le refroidissement lent qu'a subi le matériau.

La présence de ces carbures a augmenté la dureté (285 HV à l'état d'utilisation et 433 HV à l'état recuit).

Pour le 42CD4, la figure 3.9 représente une structure bainitique à matrice austénitique correspondante à une dureté de 237 HV.



Fig. 3.9: Micrographie du 42CD4 à l'état de livraison (Nital à 2% pendant 40s). Structure bainitique à matrice austénitique. Dureté=237HV.

Le traitement de recuit de cet acier montre sur la figure 3.10, une structure ferritoperlitique en bande.



Fig. 3.10 : Micrographie du 42CD4 à l'état traité (Nital à 2% pendant 40s). Structure ferritoperlitique en bande. Dureté= 533HV.

La présence de ces bandes est probablement liée à un état antérieur de laminage ; mais aussi cette structure en bande est favorisée par les ségrégations provoquées par le molybdène, le manganèse et le cuivre [8].

La teneur non négligeable en molybdène se remarque aussi sur la dureté, en effet l'état recuit présente une dureté de 533HV¹ par rapport à une valeur de 237HV à l'état d'utilisation.

Le figures 3.11 et 3.12 représente le 30NC11. C'est une structure austénoferritique en bande ; le diffractogramme de la figure 3.13 met en évidence une matrice ferritique avec une quantité considérable d'austénite, cet état structural est confirmé par une dureté de 191 HV

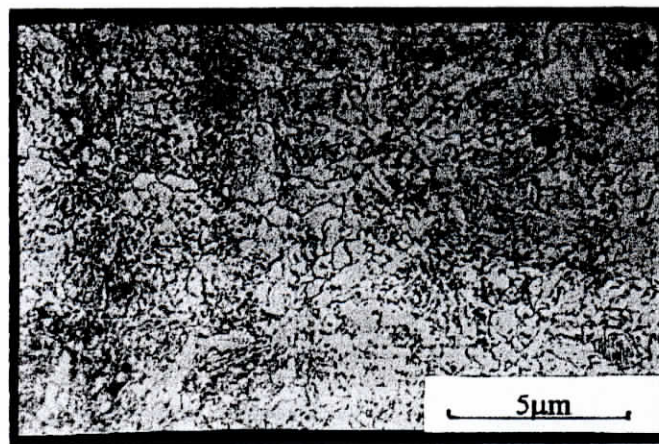


Fig. 3.11 : Micrographie du 30NC11 à l'état de livraison (Nital à 2% pendant 50s). Structure austénoferritique. Dureté= 191HV.

¹ Cette valeur reste à vérifier

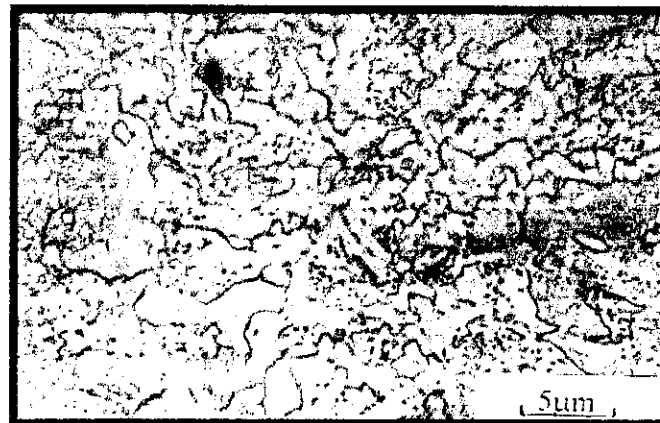


Fig. 3.12 : Micrographie du 30NC11 à l'état de livraison (Nital à 2% pendant 50s). Dureté= 191HV.

30NC11

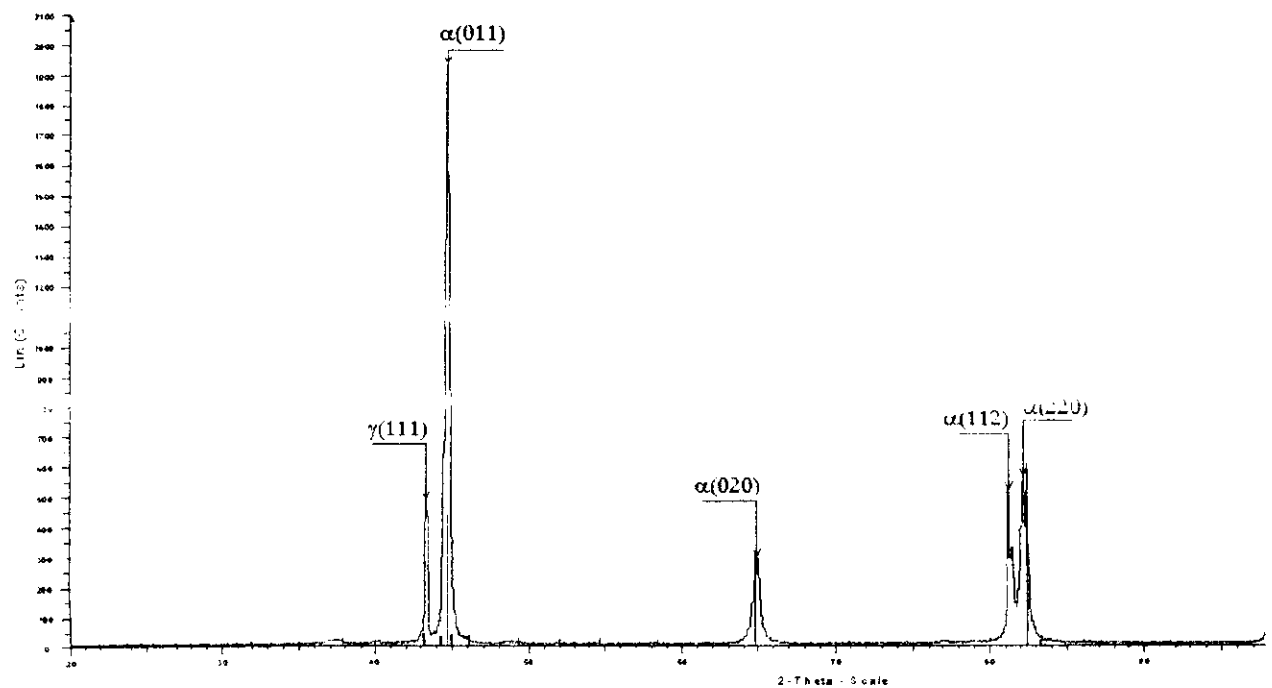


Fig. 3.13 : Diffractogramme du 30NC11 à l'état de livraison.

On remarque, dans l'ensemble, que les mêmes pics se manifestent dans les trois échantillons ayant subi une diffraction X, et cela malgré la différence structurale entre le 30NC11 et l'acier inoxydable. Cela est due au fait qu'aux basses teneurs en carbone les dimensions de la maille quadratique de la martensite décroît vers des valeurs proches de celle de la ferrite [10].

Le recuit du 30NC11 à 870°C pendant 1h30 suivi d'une trempe dans une huile à 70°C et le revenu à 200°C pendant 2h, a fait que la structure devienne martensitique fine à matrice austénitique avec une dureté de 500HV (figure 3.14).



Fig. 3.14 : Micrographie du 30NC11 à l'état traité. Structure martensitique (Nital à 2% pendant 30s). Dureté= 500HV.

3.2 Etude électrochimique

Les paramètres expérimentaux des différentes manipulations sont résumés dans le tableau suivant :

Expériences	Paramètres	Observations
Mesure du potentiel à l'abandon.	Temps d'immersion de 6000 à 13000 s.	Le temps de stabilisation peut être estimé par le logiciel en fonction de la variation <u>du</u> potentiel.
Courbe de polarisation.	• Initial delay= définit par le logiciel • Vitesse de balayage=1mV/s • Electrode de référence=ECS • Solution= solution de NaCl à 35 g/l • PH=3 • Barbotage sous CO₂ et N₂	
Courbe potentiodynamique.	• Initial delay= définit par le logiciel • Vitesse de balayage=1mV/s • Electrode de référence=ECS • Solution= solution de NaCl à 35 g/l • PH=3 • Barbotage sous CO₂ et N₂ • Potentiel de départ= -250 mV/E_{COR} . • Potentiel de fin de balayage= 1.6 mV	Le potentiel de fin de balayage peut être inférieur à 1.6 mV et cela en fonction du potentiel à partir duquel commence la dissolution du métal

3.2.1 Interprétation des courbes de mesures du potentiel à l'abandon

Les figures 3.15, 3.16, 3.17 et 3.18 montrent les résultats des expériences électrochimiques en circuit ouvert pour la mesure du potentiel à l'abandon :

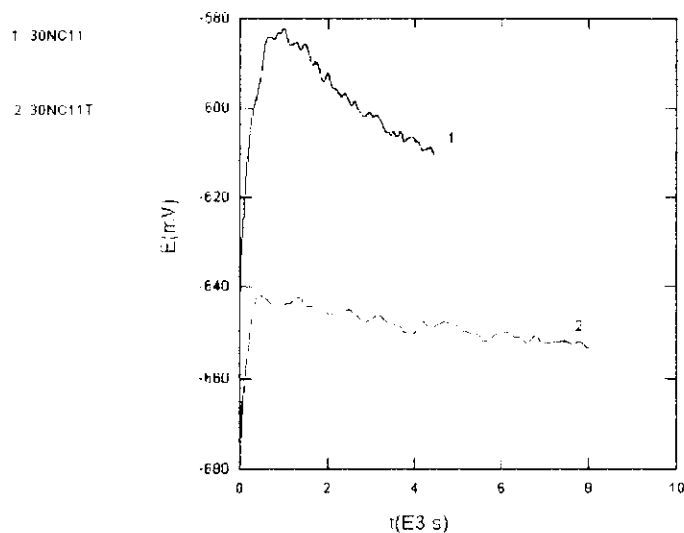


Fig. 3.15 : potentiels à l'abandon du 30NC11. Potentiels de corrosion $E_{COR1} = -613$ mV, $E_{COR2} = -650$ mV

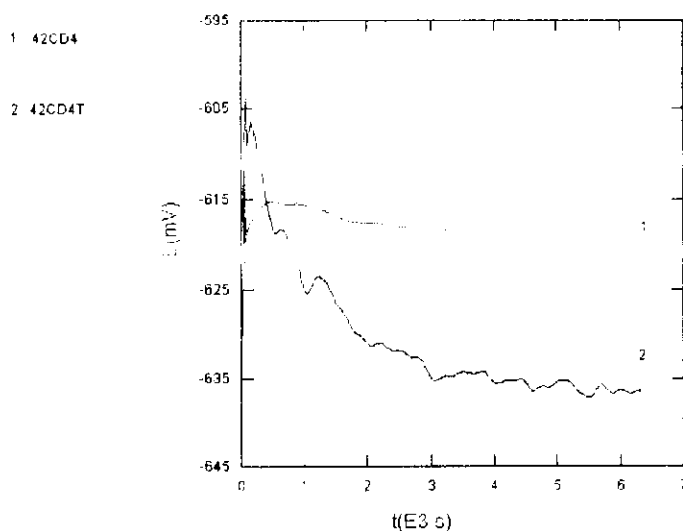


Fig. 3.16: potentiels à l'abandon du 42CD4. Potentiels de corrosion $E_{COR1} = -620$ mV, $E_{COR2} = -636$ mV.

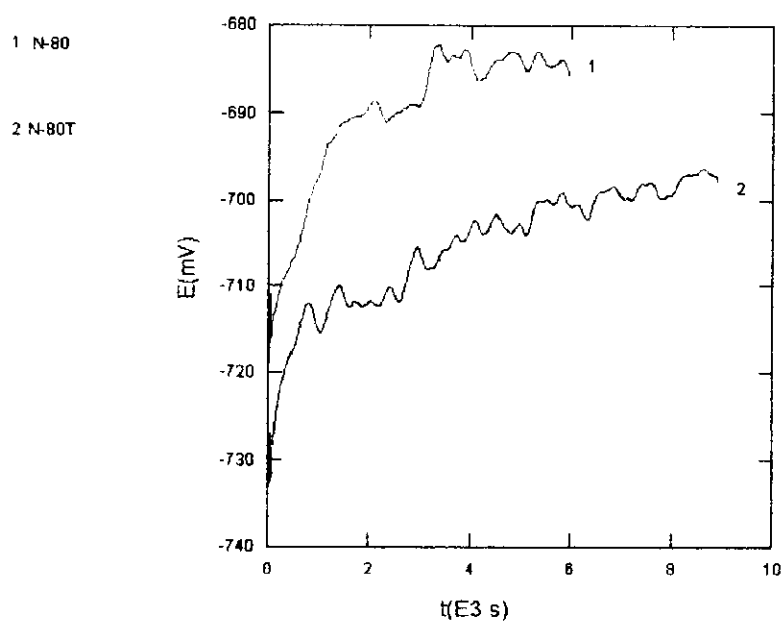


Fig. 3.17: Potentiel à l'abandon du N80. Potentiels de corrosion $E_{COR1} = -687$ mV, $E_{COR2} = -695$ mV.

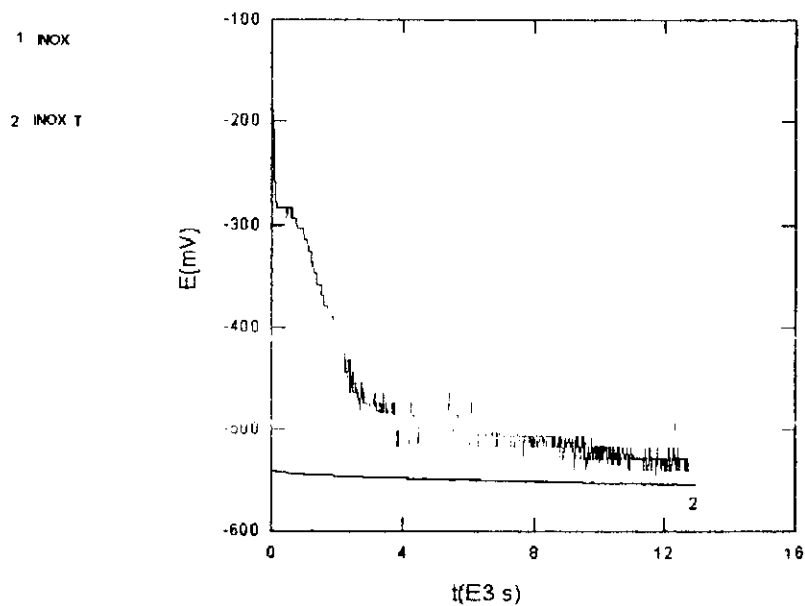


Fig. 3.18: Potentiel à l'abandon de l'acier inoxydable. Potentiels de corrosions $E_{COR1} = -556$ mV, $E_{COR2} = -559$ mV.

le comportement du 30NC11 et du 42CD4, lors de la mesure du potentiel de dissolution, est similaire. En effet on remarque que le potentiel augmente (« s'anoblit »), puis diminue, cela signifie que le métal est couvert d'une couche protectrice qui se développe pendant un certain temps puis elle est détruite. Le métal est alors mis a nu [10].

Pour le N80, le potentiel de plus en plus noble par le dépôt de produit de corrosion, insoluble dans la solution, qui se forme à la surface de l'échantillon [10].

Pour l'acier inoxydable le potentiel devient de moins en moins noble, ce qui s'explique par l'attaque continue du métal [10]. Cela pourrait être le fait que l'agitation de la solution par le barbotage décapait la surface passivée de l'échantillon.

3.2.2 Interprétation des courbes de polarisation

Les figures 3.19 et 3.20, 3.21, 3.22 illustrent les courbes de polarisation des matériaux étudiés :

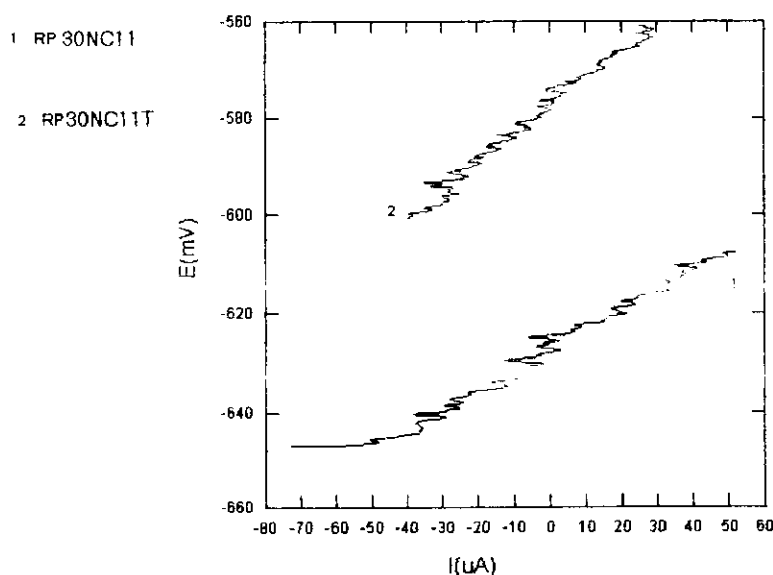


Fig. 3.19 : Courbes de polarisation du 30NC11 par rapport à ECS.

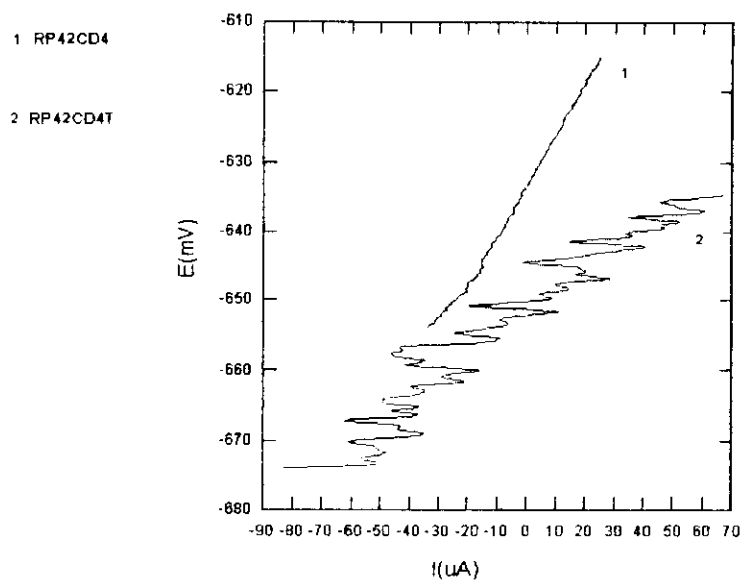


Fig. 3.20 : Courbes de polarisation du 42CD4 par rapport à ECS.

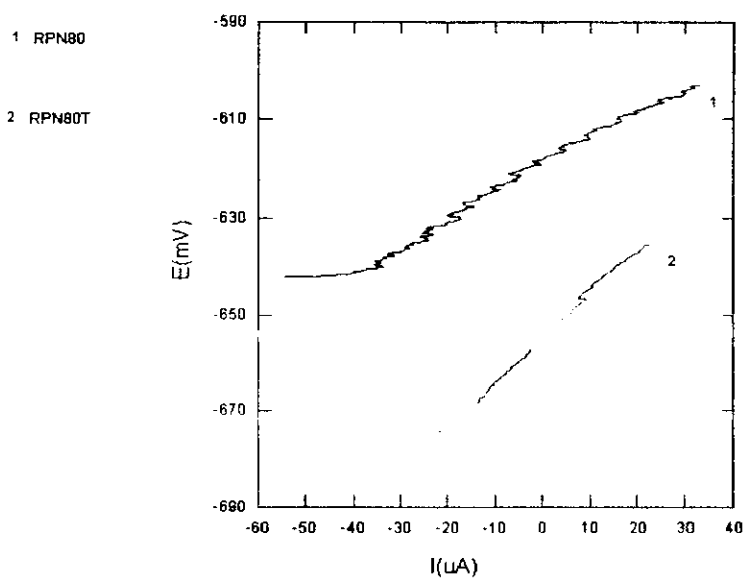


Fig. 3.21 : Courbes de polarisation du N 80 par rapport à ECS.

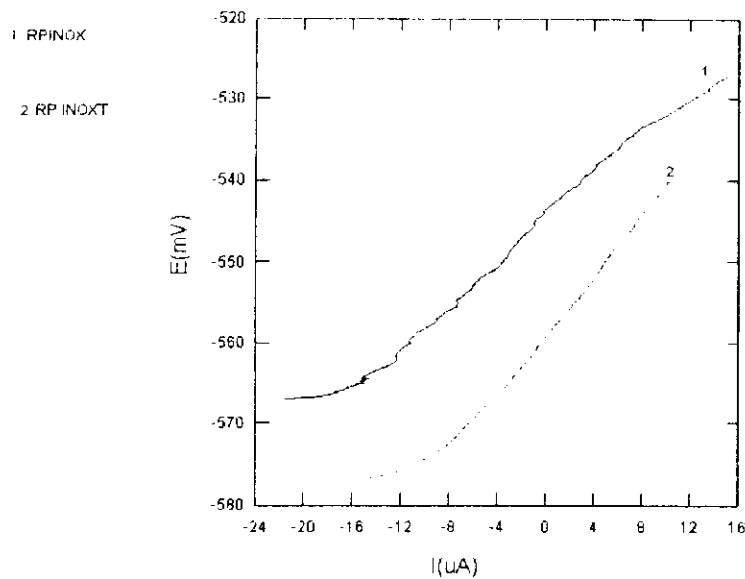


Fig. 3.22 : Courbes de polarisation de l'INOX par rapport à ECS.

Ces figures nous renseignent sur plusieurs aspects du comportement de ces métaux vis-à-vis de la corrosion :

- Pour le 30NC11 (Fig.3.19)

On remarque que le métal à l'état traité est plus noble qu'à l'état de livraison. En effet, sa vitesse de corrosion est plus faible. On remarque cela à la pente de la courbe qui nous donne la résistance de polarisation qui est inversement proportionnelle à la vitesse de corrosion.

On peut expliquer ce phénomène par la différence entre la microstructure austénoferritique de l'échantillon à l'état de livraison (échantillon 1) et la microstructure martensitique de l'échantillon traité (échantillon 2). En effet, la martensite de l'échantillon 2 (figure 3.14) peut contenir des carbures qui activeraient la corrosion dans cet échantillon. Par contre la présence de l'austénite dans l'échantillon 1 peut dissoudre ces carbures et diminuer ainsi les sites susceptibles de jouer le rôle de piles galvaniques.

- Pour le 42CD4 (Fig.3.20)

Ce diagramme était prévisible par la nature première de la structure des matériaux. Il est évident que l'échantillon présentant diverses phases dans sa microstructure, notamment le spécimen traité, aura une vitesse de corrosion plus grande. En effet la présence de la perlite lamellaire augmente considérablement la vitesse de corrosion, car entre les lamelles de celle-ci règne une activité micro galvanique qui active la dissolution de la ferrite.

Aussi, la présence du chrome et du molybdène à l'état de carbures dans l'échantillon traité minimise leur efficacité à diminuer la vitesse de corrosion.

- Pour le N80 (Fig.3.21)

La première remarque qu'on peut faire est le fait que l'échantillon à l'état d'utilisation (structure martensitique) se corrode plus vite que l'échantillon traité (structure ferritoperlitique), cela pourrait être attribué à la présence de sulfures de manganèse qui activent la corrosion [2], d'une part, et de la structure grossière des colonies de perlite qui diminue la surface effective de corrosion entre la perlite et la ferrite d'autre part.

En effet le comportement des matériaux multiphasés dépend des propriétés électrochimiques des différentes phases présentes et de leurs interactions galvaniques. Celles-ci sont d'autant plus importantes que les potentiels de corrosion diffèrent entre chaque phase.

De tels effets galvaniques peuvent en principe se produire dans tout alliage multiphasé. Toutefois, dans la littérature [2], ce genre de problèmes de corrosion liés à de telles interactions restent plutôt rares en pratique, à l'exception des précipités aux joints de grains et des inclusions.

- Pour l'INOX (Fig.3.22)

La coalescence des carbures restreint le nombre de sites préférentiels de corrosion [11], ce qui induirait à la baisse de la vitesse de corrosion. En effet, la mesure de la vitesse de corrosion donne 0.16 mm/an pour le métal à l'état d'utilisation et 0.11 mm/an à l'état recuit, ce qui confirme notre raisonnement.

3.2.3 Interprétation des courbes potentiodynamiques

Les figures 3.23, 3.24, 3.25 et 3.26 représentent les courbes potentiodynamiques obtenues pour les 4 nuances aciers étudiés.

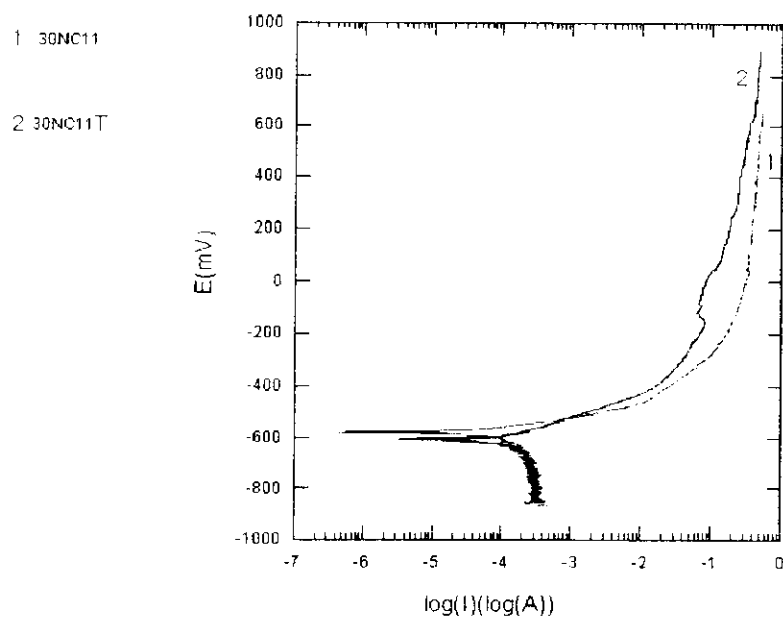
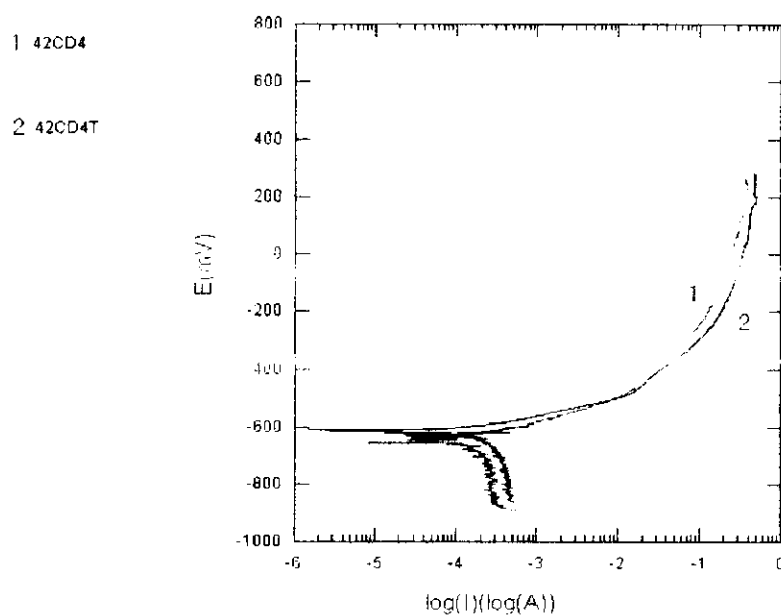
Le premier constat qu'on peut faire est que , mis à part l'acier inoxydable, tout les autres échantillons ne sont pas passivables. Cela peut être attribué à la faible teneur en éléments passivants, et essentiellement le chrome.

On remarque pour l'acier inoxydable -à l'état actuel d'utilisation et à l'état recuit- l'existence d'un palier de passivation. On notera aussi que ce palier pour l'acier traité est moins important mais plus bas qu'au premier état. En effet, on trouve dans la littérature [2] qu'en alliant le fer et le chrome on diminue la densité de courant de passivation de même que le potentiel de passivation. Ce qui conforte notre hypothèse que le traitement qu'a subi notre échantillon à fait coalescer les carbures fer-chrome.

Quant aux perturbations qu'on a enregistrées dans le domaine de transpassivation de l'échantillon recuit restent imputées à l'électronique des différents appareils de mesure.

Pour le N 80, on a la confirmation du comportement résistant de l'échantillon traité par rapport à celui qui est en cours d'utilisation. Et cela est constaté par la valeur basse de la densité de courant de corrosion.

Les courbes du 30NC11 et du 42CD4, nous confirment les résultats obtenus lors du calcul des résistances de polarisation.

**Fig. 3.23 : Courbes potentiodynamiques du 30NC11****Fig. 3.24 : Courbes potentiodynamiques du 42CD4**

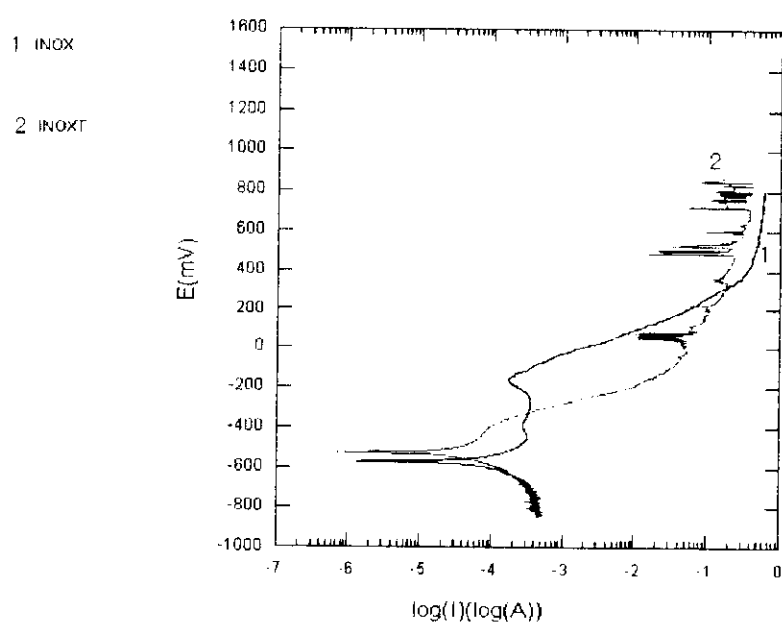


Fig. 3.25 : Courbes potentiodynamiques de l'acier inoxydable

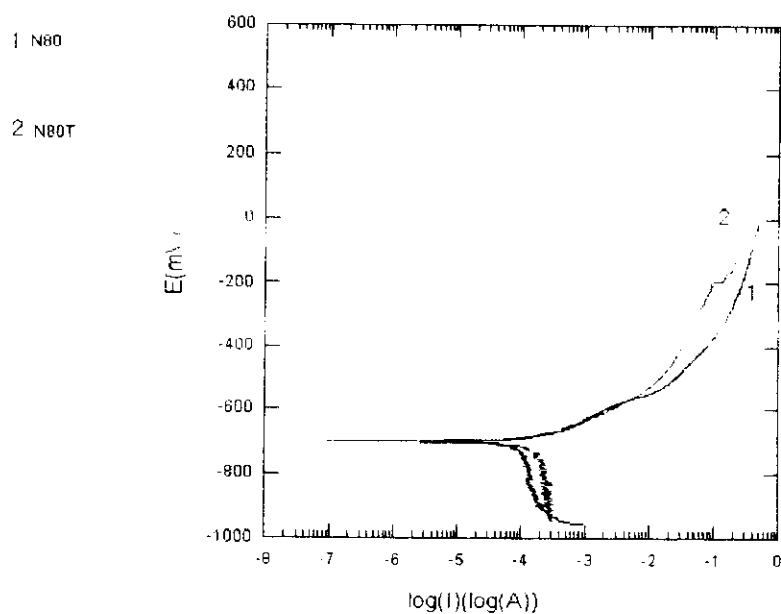


Fig. 3.26 : Courbes potentiodynamiques de l'API 5CT Gr N-80

par soucis de clarté, les caractéristiques électrochimiques des différents aciers, à l'état d'utilisation et traité thermiquement, sont regroupés dans le tableau suivant :

	Etat de livraison (*) ou d'utilisation (**)					Traitement thermique	Etat recuit				
	E_{COR} (mV/E CS)	V_{COR} (mm/an)	R_p (Ω)	$E_{I=0}$ (mV)	I_{COR} (μA)		E_{COR} (mV/E CS)	V_{COR} (mm/an)	R_p (Ω)	$E_{I=0}$ (mV)	I_{COR} (μA)
30NC11 *	-613	0.522	406.0	-627.4	53.48	Maintien à 870°C pendant 1h30, trempe dans une huile à 70°C, puis revue à 200°C pendant 2h.	-650	0.58	369.6	-621.3	58.75
42CD4 *	-620	0.285	740.5	-633.5	29.32	Maintien à 870°C pendant 1h30 puis refroidissement dans le four jusqu'à 600°C.	-636	0.789	230.1	-635.3	94.39
INOX **	-556	0.161	1.185 10^3	-544.1	14.63	Maintien à 1150°C pendant 2h refroidissement dans le four jusqu'à température ambiante.	-559	0.113	1.815 10^3	-558.9	11.96
N80 **	-687	0.427	551.9	-681.5	39.35	Maintien à 870°C pendant 1h30 puis refroidissement dans le four jusqu'à 600°C.	-695	0.208	953.7	-694.8	22.77

Avec comme notations :

- E_{COR} : le potentiel de corrosion mesuré en circuit ouvert ; en mV/ECS.
- V_{COR} : la vitesse de corrosion estimée ; en mm/an.
- R_p : la résistance polarisation ou résistance à la corrosion ; en Ω .
- $E_{I=0}$: le potentiel de corrosion calculé par la mesure de la résistance de corrosion ; en mV.
- I_{cor} : le courant de corrosion ; en μA .

3.3 Etude comparative

Afin de comparer au mieux les résultats obtenus pour les différents aciers, nous les présenterons sous forme d'histogrammes de potentiels de corrosion E_{COR} (figure 3.27), de vitesse de corrosion V_{COR} (figure 3.28), de dureté HV (figure 3.29) et de résistance à la traction R_m (figure 3.30). Cette dernière est obtenue par la corrélation qui existe entre la dureté et la résistance mécanique [7] et ce qui nous donne :

		Résistance mécanique (Mpa)
30NC11	Etat de livraison	610
	Etat recuit	1610
42CD4	Etat de livraison	750
	Etat recuit	1760
INOX	Etat d'utilisation	910
	Etat recuit	1470
N80	Etat d'utilisation	820
	Etat recuit	570

Fig. 3.27 : Potentiels de corrosion

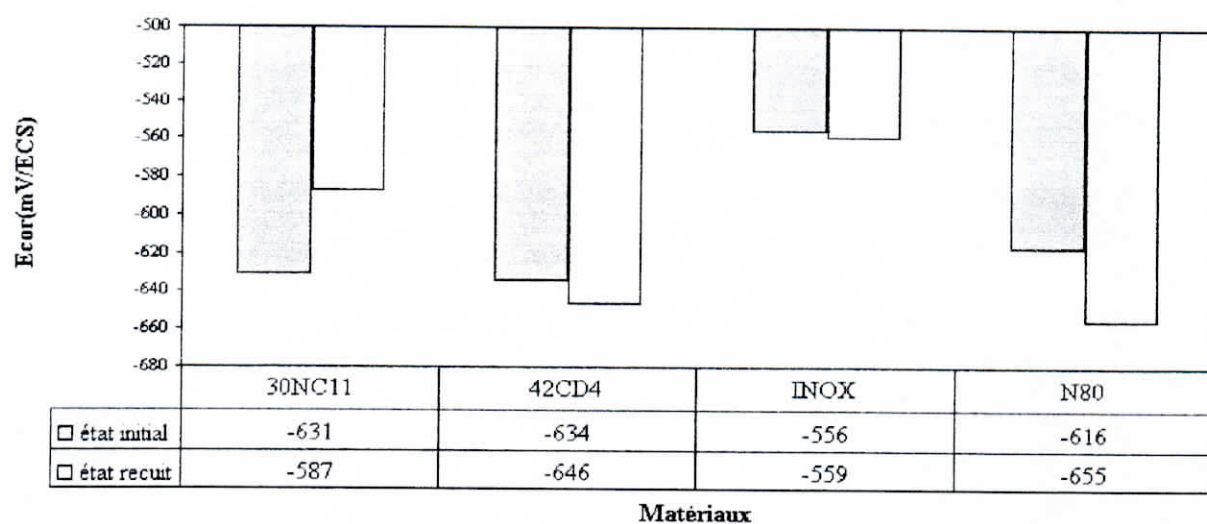


Fig. 3.28 : Vitesses de corrosion

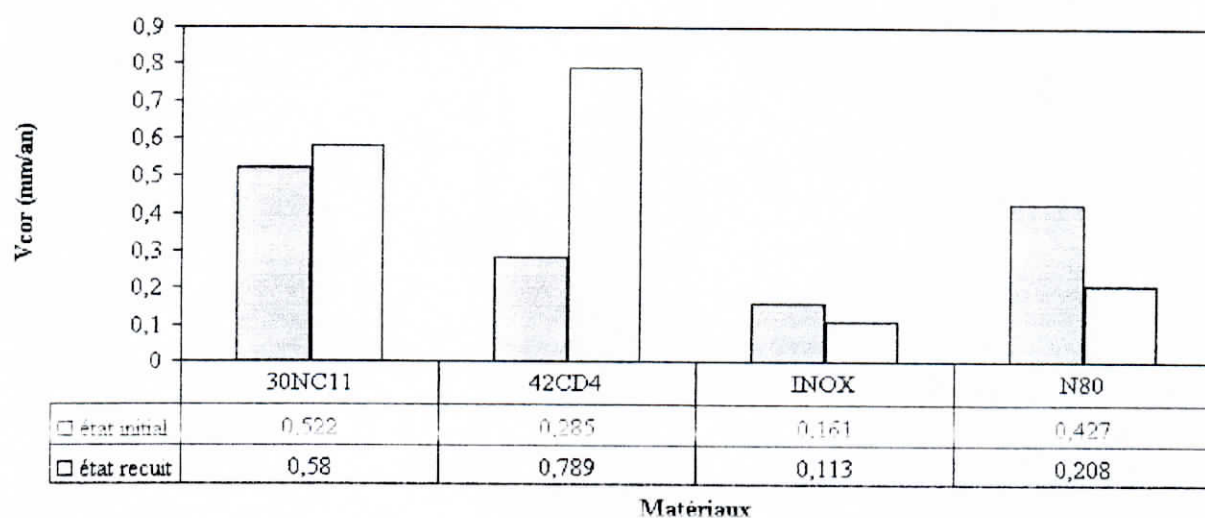


Fig. 3.29 : Les différentes duretés

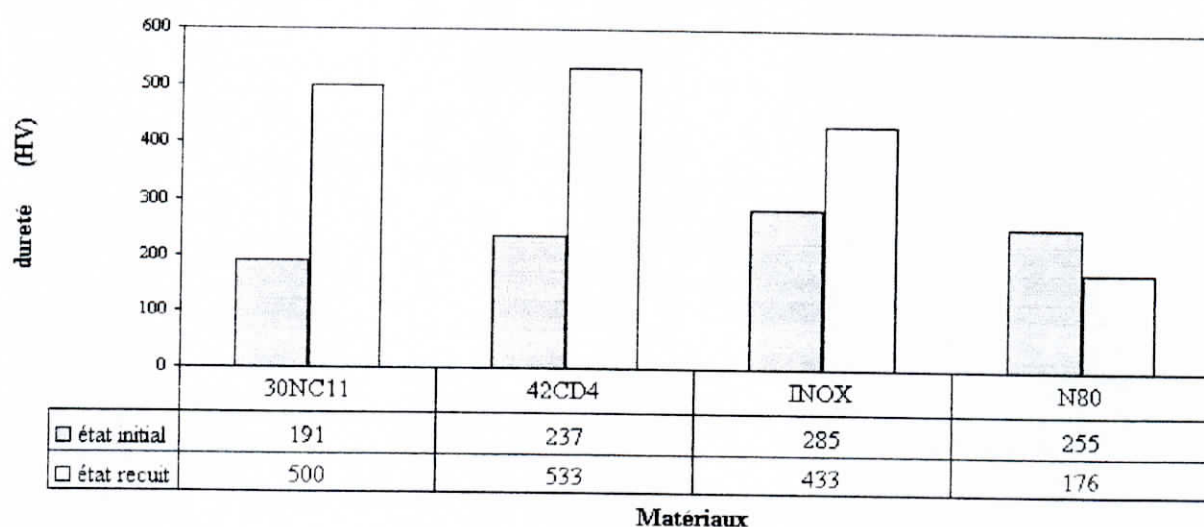
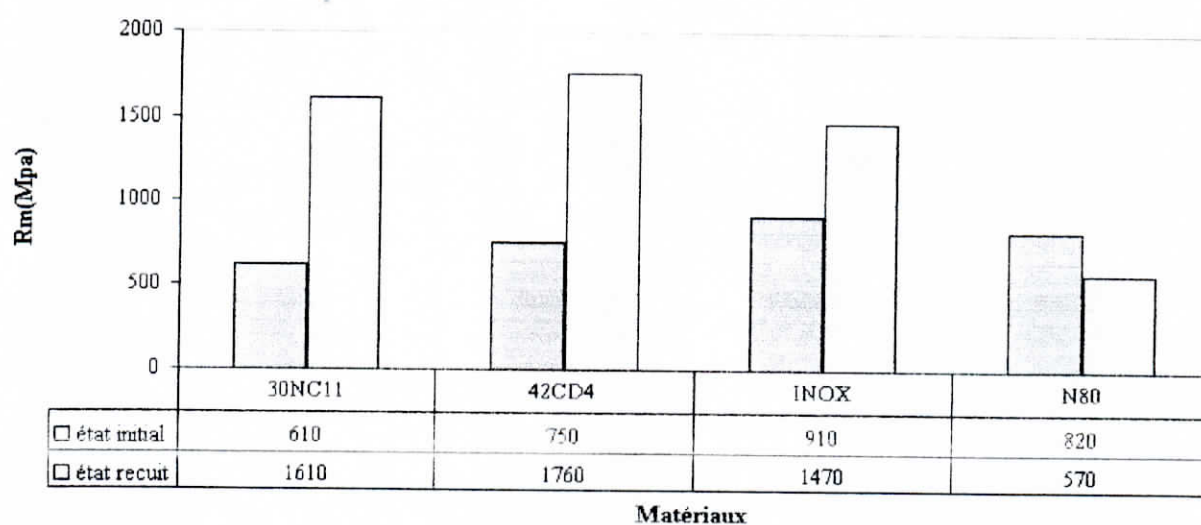


Fig. 3.30 : Résistances à la traction



D'après ces graphes (où l'état initial est l'état de livraison ou l'état d'utilisation selon le cas), on constate que l'acier inoxydable reste le matériau qui résiste le mieux à la corrosion (potentiel le plus noble, vitesse de corrosion plus faible) et aux contraintes mécaniques. Le 42CD4 à l'état de livraison peut faire office de substituant au N80 car il a une bonne résistance à la corrosion tout en ayant des propriétés mécaniques acceptables. Quant au 30NC11 lui, il présente des propriétés électrochimiques et mécaniques intéressantes susceptibles d'être améliorées.

Cette étude a pour but de caractériser deux nuances d'acier utilisés par SONATRACH et deux autres nuances susceptibles de les remplacer. Il faut souligner que cette étude n'a pas été exhaustive du fait que l'aspect mécanique de ces matériaux n'a pas englobé tous les essais possibles (traction, résilience, ...).

La caractérisation métallurgique et électrochimique, dans un milieu chloruré, des différents aciers étudiés à l'état d'utilisation ou de livraison et après traitement thermique, nous a permis de constater, en premier lieu, que l'acier inoxydable est celui qui résiste le mieux à la corrosion, en raison de sa teneur élevée en chrome, et ne peut en l'occurrence être substitué par aucun des deux aciers faiblement alliés considérés (42CD4 ; 30NC11).

D'un autre côté, le N80 traité présente, à priori, des caractéristiques mécaniques et électrochimiques similaires à celles du 42CD4 dans son état de livraison ; ce qui pourrait faire de ce dernier un éventuel substituant du N80.

Il est clair que cette modeste étude reste à parfaire par d'autres traitements thermiques (trempes suivies de revenus) pour mieux contrôler les changements structuraux qui peuvent modifier sensiblement la résistance à la corrosion.

Enfin, d'autres essais mécaniques (tractions, résiliences) sont recommandés, afin d'approcher au mieux les caractéristiques mécaniques qui ont aussi leur importance quand il s'agit de substituer un acier à un autre.

- [1] C. CHAUSSIN, G. HILLY, "*Métallurgie, Tome 1: Alliages Métalliques*", 2nd édition DUNOD 1976.
- [2] D. LANDOLT, "*Corrosion et Chimie des Surfaces des Métaux*", Presse Polytechniques et Universitaires Romandes, 1993.
- [3] M. POURBAIX, "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*", 2nd edition, NACE, Houston, Texas, 1974.
- [4] M. S. A. L. GEARY, "*Journal of Electrochemical Society*", n° 104, 1957.
- [5] P. MARCUS, I. OLEFJORD, "*Surface and Interface Analysis*", n° 11, 1988.
- [6] K. VETTER, "*Electrochemical Kinetics*", Academic Press, New York, 1967.
- [7] J. BARRALIS, G. MAEDER, "*Précis de Métallurgie: Elaboration, Structures-Propriétés et normalisation*", NATHAN, 5^{ème} édition, 1990.
- [8] J.M. DORLOT, J.P. BILON, J. MASOWROWE, "*Des Matériaux*", édition de l'Ecole Polytechnique de Montréal, 1986.
- [9] H. SASSOULAS, "*Traitements Thermique des Aciers Inoxydables*", Technique de l'Ingénieur, M 1155.
- [10] J. BENARD, "*Métallurgie Générale*", Masson et C^{ie}, 1969.
- [11] H. UHLIG, "*Corrosion et Protection*", DUNOD, 1970.