

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de métallurgie
Laboratoire de Science et Génie des Matériaux



THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Spécialité : Métallurgie

Par : **Houria KADDOUR**

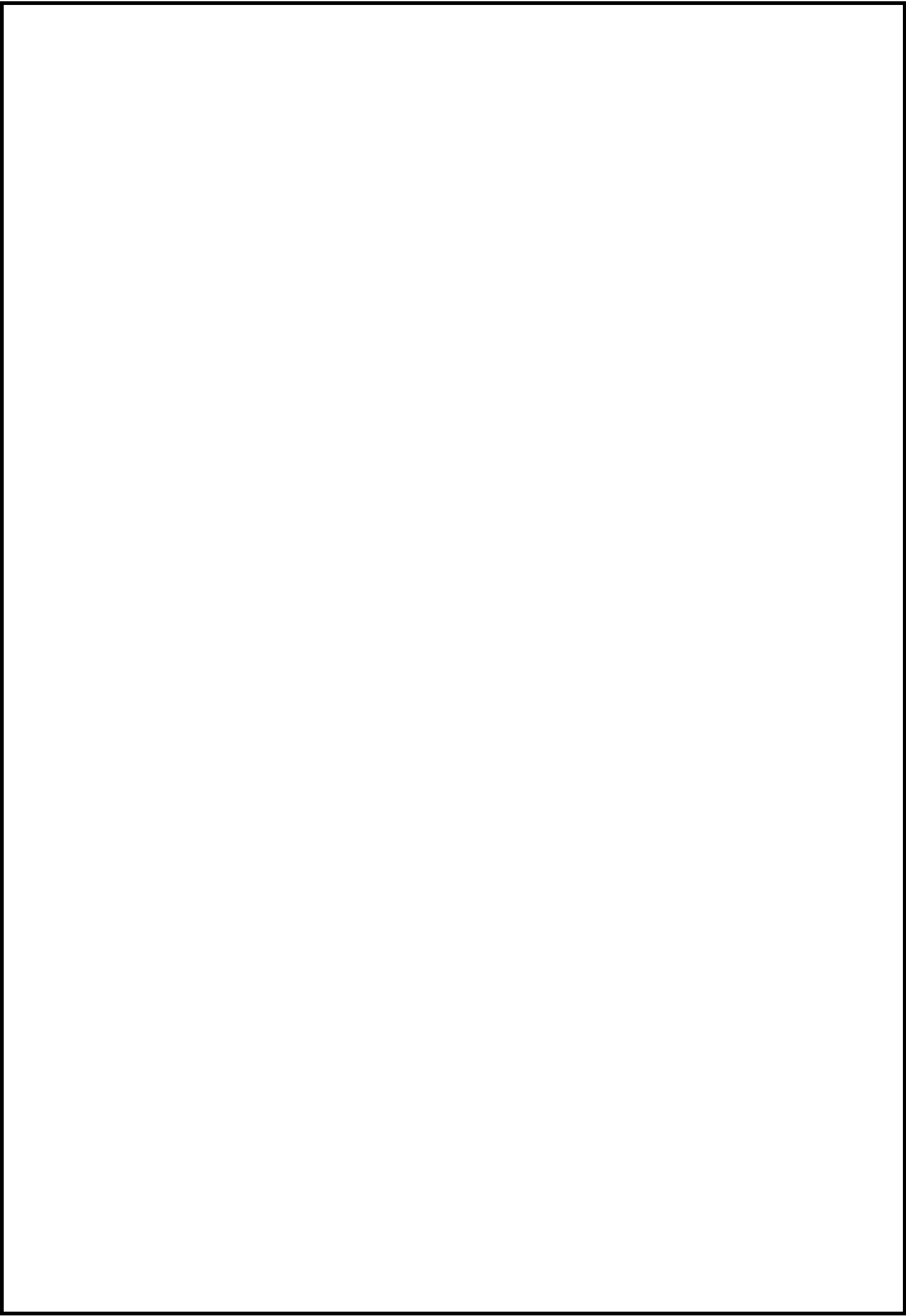
Thème :

Etude locale du comportement électrochimique et mécanique d'un acier austénitique inoxydable de type AISI 316Ti, traité thermiquement puis laminé à froid

Soutenue le 13 décembre 2022 à 9h:30

Devant le jury composé de :

Mohamed CHITROUB	Professeur, ENP, Alger	Président
Fatah HELLAL	Professeur, ENP, Alger	Directeur de thèse
Nacer ZAZI	Professeur, UMMTO, Tizi Ouzou	Examineur
Djillali MEZAOUI	Professeur, USTHB, Alger	Examineur
Yacine BELKACEMI	Maître de conférences A, ENP, Alger	Examineur
Abdelhakim BENCHETTARA	Maître de conférences A, USTHB, Alger	Examineur
Ahmed HADDAD	Maitre de recherche A, CRTI, Alger	Invité



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Ecole Nationale Polytechnique



Ecole Nationale Polytechnique
Département de métallurgie
Laboratoire de Science et Génie des Matériaux



THÈSE

Présentée pour l'obtention du grade de Docteur en Sciences

Spécialité : Métallurgie

Par : **Houria KADDOUR**

Thème :

Etude locale du comportement électrochimique et mécanique d'un acier austénitique inoxydable de type AISI 316Ti, traité thermiquement puis laminé à froid

Soutenue le 13 décembre 2022 à 9h:30

Devant le jury composé de :

Mohamed CHITROUB	Professeur, ENP, Alger	Président
Fatah HELLAL	Professeur, ENP, Alger	Directeur de thèse
Nacer ZAZI	Professeur, UMMTO, Tizi Ouzou	Examineur
Djillali MEZAOUI	Professeur, USTHB, Alger	Examineur
Yacine BELKACEMI	Maître de conférences A, ENP, Alger	Examineur
Abdelhakim BENCHETTARA	Maître de conférences A, USTHB, Alger	Examineur
Ahmed HADDAD	Maitre de recherche A, CRTI, Alger	Invité

ENP 2022

Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Mon père,

Ma très chère mère pour l'amour, la tendresse et le soutien qu'elle m'a apportés ;

grâce à elle je suis arrivée à devenir ce que je suis.

Mes chers enfants et mon

époux, Ma sœur,

Mes frères,

Tous ceux qui me sont chers.

Remerciements

Le moment est venu pour moi de finaliser ce manuscrit en ayant une pensée pour toutes les personnes qui ont fait de cette thèse une expérience exceptionnelle.

Mes premiers remerciements vont à Monsieur F. HELLAL, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger qui a dirigé mon travail en m'accordant toute sa confiance. Sa rigueur scientifique, sa disponibilité, ses conseils pertinents et son aide m'ont été précieux pour l'accomplissement de ce travail.

Je voudrais aussi exprimer mes remerciements particuliers à Monsieur A. HADDAD, Directeur de Division de Corrosion et Protection Durable du CRTI pour son soutien, ses conseils et sa disponibilité.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur M. CHITROUB, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je remercie vivement Monsieur D. MEZAOUI, Professeur à l'université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie Monsieur A. BENCHETTARA, Maître de Conférences A à l'Université des Sciences et de la Technologie Houari-Boumediène, pour avoir accepté de juger ce travail.

J'adresse mes plus vifs et sincères remerciements à Messieurs N. ZAZI, Professeur à l'université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou, et Y. BELKACEMI, Maître de Conférence A à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger pour avoir bien voulu accepter de participer à la commission d'examen.

Je remercie aussi Monsieur Z. BOUTAGHOU et Mademoiselle L. BELGECM, pour leur aide et leur soutien.

Pour terminer, je souhaiterais remercier l'ensemble des personnes qui ont participé de près ou de loin à ce travail de thèse et sans qui tout cela n'aurait pas été possible.

ملخص

تهدف هذه الأطروحة إلى دراسة تأثير تشوه البلاستيكي والمعالجة الحرارية على السلوك الميكانيكي والكهروكيميائي للبنية الدقيقة للفولاذ الأوستنيتي المقاوم للصدأ المثبت بالتيتانيوم AISI 316Ti حول تكوين مارتينسيت α' الناتج عن تشوه البلاستيكي في محلول حامض (H_2SO_4) ، وإبراز تأثير حجم حبيبات الأوستنيتي وعنصر التيتانيوم ، وذلك باستخدام تقنيات توصيف مجهرية مختلفة (الأشعة السينية ، المجهر الضوئي (OM) والإلكترونات المسح المجهرية (SEM)) المجهزة بقياس طيف الأشعة السينية (EDS) ، الكهروكيميائية (قياسات الفولتية والتحليل الطيفي للمقاومة) ، الكهروكيميائية المحلية (SVET و SKP) والميكانيكية (ميكروصلابة والمسافة البادئة النانوية).

تظهر نتائج XRD أن المعالجة الحرارية عند 1100 درجة مئوية لمدة 3 ساعات للفولاذ المقاوم للصدأ AISI 316Ti المتصفح على البارد تؤدي إلى منع تكوين α' -مغتنسيت ، بسبب ضخامة الحبوب. أظهرت التحليلات الكهروكيميائية المحلية أن تشوه البلاستيكي يزيد من نشاط السطح وأن المعالجة الحرارية تحسن السلوك الكهروكيميائي لمعدلات تشوه عالية.

أخيرًا ، استخدمنا نهجًا ديناميكيًا حراريًا لدراسة تأثير التشوه البلاستيكي على تفاعل سطح فولاذ المستعمل. سمح لنا هذا النهج بتوضيح تأثير الاضطرابات (الكثافة والتوزيع) على تعديل التوازن الحراري الصلب - السائل وكثافة تيار التآكل.

الكلمات المفتاحية: AISI 316Ti ، تشوه البلاستيكي ، المعالجة الحرارية ، الخلع ، نهج الديناميك الحرارية

Abstract

This thesis aims to study the effect of plastic deformation and heat treatment on the microstructural, electrochemical and mechanical behavior of an austenitic stainless steel stabilized with titanium AISI 316Ti in acidic solution (H_2SO_4), and to highlight the effect of austenitic grain size and titanium on the formation of α' -martensite induced by plastic deformation, and this by the use of different microstructural characterization techniques (X-ray diffraction, optical microscope (OM) and microscopy scanning electronics (SEM) equipped with an X-ray spectrometer (EDS), electrochemical (voltametry and impedance spectroscopy), local electrochemical (SVET and SKP) and mechanical (microhardness and nano-indentation).

XRD results show that heat pretreatment at 1100°C for 3 hours of AISI 316Ti austenitic stainless steel cold-rolled leads to inhibition of α' -martensite formation, due to grain coarsening.

Local electrochemical analyzes demonstrated that plastic deformation increases surface activity and heat pretreatment improves electrochemical behavior for high deformation ratio.

Finally, we used a thermodynamic approach to study the influence of plastic deformation on the reactivity of the surface of our steel. This approach enables the clarification the effect of dislocations (density and distribution) on the modification of the solid-liquid equilibrium and the corrosion current density.

Keywords: AISI 316Ti, Plastic deformation, Heat treatment, Dislocation, Thermodynamic approach.

Résumé

Cette thèse a pour objectif d'étudier l'effet de déformation plastique et de traitement thermique sur le comportement microstructurale, électrochimique et mécanique d'un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane AISI 316Ti dans une solution acide (H_2SO_4), et de mettre en évidence l'effet de la taille des grains austénitiques et du titane sur la formation de la martensite α' induite par la déformation plastique, et ce par l'utilisation de différentes techniques de caractérisation microstructurale (Diffraction des RX, Microscope optique (MO) et Microscope électronique à balayage (MEB) équipée d'un spectromètre à rayons X (EDS), électrochimique (voltamétrie et spectroscopie d'impédance), électrochimique locales (SVET et SKP) et mécanique (microdureté et nano-indentation).

Les résultats de DRX montrent que le prétraitement thermique à 1100°C pendant 3 heures de l'acier inoxydable AISI 316Ti laminé à froid conduit à l'inhibition de la formation de martensite α' , due au grossissement de grains.

Les analyses électrochimiques locales ont démontré que la déformation plastique augmente l'activité de surface et le prétraitement thermique améliore le comportement électrochimique pour des taux déformation élevés.

Finalement, nous avons utilisé une approche thermodynamique pour étudier l'influence de la déformation plastique sur la réactivité de la surface de notre acier. Cette approche nous a permis de clarifier l'effet des dislocations (la densité et la distribution) sur la modification de l'équilibre thermique solide- liquide et de la densité de courant de corrosion.

Mots clés : AISI 316Ti, Déformation plastique, Traitement thermique, Dislocation, Approchethermodynamique.

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des symboles et abréviations

INTRODUCTION GENERALE	19
CHAPITRE I ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	21
I.1. Les aciers inoxydables austénitiques.....	21
I. 2. Microstructure.....	22
a. Modèles d'estimation des phases.....	22
b. Précipitation des carbures.....	26
I.3. Propriétés mécaniques.....	29
I.3.1. Influence de la composition chimique et de la microstructure....	29
I.3.2. Influence de traitements thermiques....	30
I.3.2.1.Le recuit....	31
I.3.2.2. La trempe....	34
I.3.2.3.Le revenu... ..	35
I.3.3. Influence des contraintes mécaniques.....	36
I.3.4.Mécanismes de déformation et transformation de phase.....	38
I.3.4.1. Les défauts d'empilement SF (Stacking Faults).....	38
I.3.4.2. Le maclage.....	40
I.3.4.3. Transformation martensitique.....	41
I.3.4.4. Cristallographie de la transformation martensitique.....	42
a. Transformation displacive et réseau cristallin.....	42
b. Déformation du réseau cristallin associée à la transformation-Déformation de bain.....	43
I.3.4.5. Mécanismes de la transformation martensitique.....	44
a. Effet de la composition chimique.....	44
b. Effet de la taille de grains.....	45
c. Effet de la température.....	46
d. Effet de l'énergie de faute d'empilement (SFE).....	47
I.3.5. Aspects thermodynamique de la transformation martensite.....	49
I.3.5.1. Energie stockée.....	49
I.3.5.2. Energie libre.....	50

I.4. Corrosion des aciers inoxydables.....	51
I.4.1. Introduction.....	51
I.4.2. Formes de corrosion des aciers inoxydables.....	53
a. La corrosion uniforme.....	53
b. La corrosion localisée.....	53
I.4.3.Approche thermodynamique de l'équilibre local de l'interaction(métal- électrolyte).....	56
CHAPITRE II MATÉRIAUX ET PROCEDURES EXPÉRIMENTALES.....	59
II.1.Introduction.....	59
II.2. Matériaux utilisés.....	59
II.3. Préparation des échantillons... ..	60
II.3.1. Traitements thermiques	60
II.3.2. Laminage à froid	61
II.4. Méthode et caractérisation.....	62
II.4.1. Caractérisation microstructurale.....	62
II.4.1.1. Observation au microscope optique (MO)	62
a. Préparation métallographique.....	63
b. Mesure de taille de grains.....	64
II.4.1.2. Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et analyse de la composition chimique par EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie)	65
II.4.1.3. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	67
II.4.2. Caractérisation du comportement mécanique.....	69
II.4.2.1. Essais de dureté et de microdureté.	69
II.4.2.2.Essais de nanoindentation.....	70

II.4.3. Caractérisation du comportement électrochimique.....	72
II.4. 3.1. Techniques électrochimiques globales... ..	72
a. Potentiel en circuit ouvert.....	72
b. Polarisation potentiostatique.....	73
c. Spectroscopie d'impédance électrochimique(SIE).....	74
II.4. 3.2. Techniques électrochimiques locale.....	76
a. La microscopie d'électrode vibrante à balayage (SVET).....	77
b. La microscopie à balayage à sonde Kelvin (SKP).....	78
CHAPITRE III RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX ET DISCUSSION.....	80
III.1 Etude microstructurale.....	80
III.1.1. Microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti.....	80
III.1.1.1. A l'état de réception.....	80
a. Examen au microscope optique et microscope électronique à balayage (MEB).....	80
b. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	83
III.1. 1.2. traité thermiquement.....	83
III.1. 2 Microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI316Ti traité mécaniquement.....	87
III.1.2.1. A l'état de réception.....	87
a. Examen au microscope optique (MO).....	87
b. Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	89
III.1.2.2. Après traitement thermique.....	92
a. Examen au microscope optique (MO) et microscope électronique à balayage (MEB).....	92
b. Analyse par diffraction des rayons X (DRX) . ..	93
III.2 Caractérisation mécanique... ..	95
III.2.1 Essai de Microdureté... ..	95
a. L'influence de la déformation plastique... ..	96
b. L'influence de traitement d'hypertrempe.	97
III.2.2. Essai de nanoindentation	98
III. 3. Caractérisation électrochimique.....	101
III. 3.1. Techniques électrochimiques globales.....	101
III. 3.1.1. Potentiel de circuit ouvert.....	101
III. 3.1.2. Technique de polarisation anodique... ..	102
a. Effet du traitement thermique. . ..	102

b. Effet de la déformation plastique.....	103
c. Comportement électrochimique de l'acier AISI31Ti traité thermiquement puis déformé.....	108
III. 3.1.3. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE).....	110
III.3.2. Techniques électrochimiques locales.....	114
III.3.2.1 Technique d'électrode à sonde vibrante SVET.....	115
III.3.2.2 Technique de la microscopie à sonde Kelvin (SKP).....	117
III.4 Approche thermodynamique de l'influence de déformation plastique sur la réactivité de surface.....	120
Conclusion générale.....	123
Références bibliographiques.....	126
Annexe.....	131

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition chimique (% masse) des aciers inoxydables austénitiques type 316.....	21
Tableau II.1 : Composition chimique de l'acier austénitique AISI 316Ti.....	59
Tableau II.2 : Les différents cycles thermiques subis par l'acier austénitique AISI316Ti....	60
Tableau III.1 : Taille moyenne de grain.....	85
Tableau III.2 : Réflexions des rayons X et les valeurs Ri utilisées dans la détermination quantitative de la fraction volumique de l' α' -martensite.....	90
Tableau III.3 : Essais de microdureté HV.....	96
Tableau III.4 : Les résultats des essais de polarisation anodique de 316Ti traité thermiquement dans la solution H ₂ SO ₄ , 0.75N.....	105
Tableau III.5 : Les résultats des essais de polarisation anodique de AISI 316Ti laminé à froid dans la solution H ₂ SO ₄ , 1N.....	107
Tableau III.6 : Les résultats de polarisation anodique de AISI 316Ti prétraité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures et laminé à froid dans la solution H ₂ SO ₄ , 1N.....	109
Tableau III.7 : La simulation des valeurs des paramètres électrochimique observés par la spectroscopie d'impédance électrochimique.....	113
Tableau. III. 8 : Potential Volta de l'acier AISI 316Ti.....	119

Liste des figures

Figure 1.1 : Diagramme de Pryce et Andrews.....	23
Figure 1.2 : Diagramme de Schaeffler.....	24
Figure 1.3 : Diagramme pseudo-binaire schématique du système Fe-Cr-Ni montrant les quatre modes de solidification d'un acier austénitique.....	25
Figure 1.4 : Diagramme T.T.P (Temps – Température – Précipitation) de l'acier inoxydable austénitique AISI 316 recuit à 1260°C pendant 1,5 h.....	27
Figure I.5 : Effet du carbone et de la température sur le mécanisme de précipitation des carbures de chrome.....	28
Figure I.6 : Le diagramme T.T.P (Temps – Température – Précipitation) de l'acier X10NiCrMoTiB15-15.....	29
Figure I.7 : Effet de la taille de grain sur la ductilité et la résistance au fluage d'un acier inoxydable 310 en fonction de la température.....	29
Figure I.8 : Cycles thermiques des différents recuits.....	32
Figure I.9 : Cycle complet (trempe, revenu).....	36
Figure I.11 : courbe contrainte-déformation de l'acier inoxydable AISI 301 à différent taux de laminage à froid.....	37
Figure I.10 : Allure de la courbe contrainte-déformation uniaxiale.....	38
Figure I.12 : Formation de défauts d'empilement.....	39
Figure. I.13 : La relation entre la teneur en azote et l'énergie de défaut d'empilement dans un acier inoxydable austénitique.....	40
Figure I.14 : Grain austénitique contenant une macle de recuit.....	41
Figure I.15 : Maclage de déformation : (a) image TEM et (b) caractérisation par DRX des macles dans un métal CFC.....	41
Figure I.16 : Schéma de Bain du passage de l'austénite γ a la martensite α'	42

Figure I.17 : Représentation schématique de la formation d'une plaquette de martensite.....	44
Figure I.18 : Diagramme d'état de Clapeyron (contrainte-température) pour la transformation.....	46
Figure I.19 : Diagramme (contrainte critique de transformation martensitique / température).....	47
Figure I.20 : transformation locale $\gamma(\text{CFC}) \rightarrow \epsilon(\text{HC})$	48
Figure I.21 : Mécanisme de déformation d'un acier austénitique à basse énergie d'empilement.....	49
Figure I.22 : Energies libres de l'austénite et de la martensite en fonction de la température.....	51
Figure I.23 : Réaction de l'acier inoxydable au contact de l'humidité de l'air ou d'un électrolyte.....	52
Figure I.24 : L'effet de la déformation à froid sur le comportement de l'acier 304L à la corrosion par piqûres.....	54
Figure I.25: Représentation schématique de la précipitation des carbures de chrome Cr_{23}O_6 et des zones d'appauvrissement en chrome.....	56
Figure II.1 : Illustration schématique des processus des traitements thermiques de revenu (RE : refroidissement à l'eau et RA : refroidissement à l'air).....	61
Figure II.2 : Illustration schématique du processus de traitement thermique et mécanique...	62
Figure II.3 : Microscope optique NIKON.....	63
Figure II.4 : Micrographie optique de AISI 316Ti : (a) (attaque électrochimique NaOH), (b) (attaque chimique Glyceregia).....	64
Figure II.5 : Illustration schématique du la mesure de la taille des grains par la méthode définie par la norme NF EN ISO 643:200304.....	65
Figure II.6 : Microscope électronique à balayage Zeiss GEMINI équipé d'un système EDS.....	67
Figure II.7 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.....	68
Figure II.8 : Diffractomètre BRUCKER D8 DISCOVER utilisé.....	69

Figure II.9 : Courbe charge-décharge obtenue par nanoindentation.....	71
Figure II.10 : Dispositif de mesure électrochimique.....	73
Figure II.11 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel...	74
Figure II.12 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire P (E_0 , I_0).....	75
Figure II.13 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b). HF: Haute Fréquence; BF: Basse Fréquence.....	77
Figure. II.14 : Schéma de l'appareillage utilisé dans les des mesures électrochimiques locales (CRTI).....	78
Figure. III.1 : Micrographies de 316Ti (à l'état de réception) : (a) dans le sens longitudinal et (b) dans le sens transversal.....	80
Figure III.2 : Micrographie de 316Ti.....	81
Figure III.3 : Micrographie MEB et analyse EDS de 316Ti (à l'état de réception).....	82
Figure III.4 : Diagramme de Schaeffler.....	82
Figure III.5 : Analyse DRX de l'acier inoxydable AISI 316Ti à l'état de réception.....	83
Figure III.6 : Microstructure des échantillons traités thermiquement.....	84
Figure. III.7 : Evolution de la taille de grain en fonction de la température d'hypertrempe...	85
Figure III.8 : Micrographie de 316Ti traité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures.....	87
Figure III.9 : Micrographies de 316Ti traité mécaniquement par laminage à froid avec des taux de déformations de : (a) 20%, (b) 37%, (c) 56% et (d) 88%.....	88
Figure III.10: Analyse DRX de l'acier inoxydable AISI 316Ti à l'état de réception laminé à froid à différent taux de déformation: (a) 0%, (b) 20%, (c) 37%, (d) % 56 et (f) 88%.....	89
Figure III.11 : Evolution de la fraction volumique de la martensite- α' en fonction de taux de laminage à froid.....	90
Figure III.12 : Micrographie de 316Ti traité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures puis laminé à froid avec les taux de déformations de : (a) 20%, (b) 56% et (c) 88%.....	93
Figure III.13 : Analyse DRX de l'acier inoxydable AISI 316Ti prétraité thermiquement et laminé à froid à différent taux de déformation: (a) 0%, (b) 20%, (c) 37%, (d) % 56 et (f) 88%.....	94

Figure III.14 : Grille d’empreinte réalisée sur AISI 316Ti à l’état de réception.....	95
Figure III. 15 : Evolution de microdureté en fonction de la distance de l’échantillon brut...	96
Figure III.16 : Evolution de microdureté Vickers en fonction de taux de laminage.....	97
Figure III.17 : Les valeurs moyennes de microdureté Vickers en fonction de température de mise en solution.....	97
Figure III.18 : Les courbes expérimentales charge–déplacement de AISI 316Ti à différent taux de déformation : (a) à l’état de réception, (b) après traitement thermique et (c) courbes comparées l’effet de prétraitement thermique à 37% de laminage à froid.....	98
Figure III.19 : Les courbes de la nanoindentation: (a) de dureté (HIT) et (b) module d'Young (EIT) des substrats en fonction de taux de laminage.....	100
Figure III.20 : L’évolution des potentiels libres en fonction de temps.....	102
Figure III.21 : Courbes (i–E) de polarisation potentiostatique des échantillons (brut et traité thermiquement) de l'acier 316Ti dans la solution H ₂ SO ₄ , 0.75N.....	103
Figure III.22 : Courbes de polarisation linéaire de 316Ti pour plusieurs traitements thermiques	104
Figure III.23 : Courbes de polarisation linéaire de 316Ti traité thermiquement à 650°C à différent temps de maintien.....	104
Figure III.24 : Les courbes de polarisation linéaire de 316Ti à différent taux de laminage.....	107
Figure III.25 : Les courbes de polarisation linéaire de 316Ti prétraité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures et déformé à différent taux de laminage.....	108
Figure III.26 : Les diagrammes de Nyquist obtenus de l’acier AISI 316Ti brut dans (H ₂ SO ₄ , 1N), avec différent taux de laminage (37%, 56% et 88%).....	110
Figure III.27 : Les diagrammes de Nyquist obtenus de l’acier AISI 316Ti brut dans (H ₂ SO ₄ , 1 N), sans et avec traitement thermique à 1250°C à différent temps de maintien.....	112
Figure III.28 : Le circuit équivalent utilisé à la simulation des valeurs expérimentales du film passif.....	112
Figure III.29 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction de temps de maintien.....	113
Figure III.30 : Evolution de la capacité de la double couche de l’interface acier/électrolyte en fonction de temps de maintien.....	114

Figure III.31 : Cartographies des gradients de potentiel de l'acier AISI 316Ti à l'état de réception, (a) non déformé, (b) à 20% de laminage à froid, (c) à 56% de laminage à froid...**116**

Figure III.32 : les cartographies de potentiel Volta de l'acier AISI 316Ti, (a) état de réception avec déformation à froid de 20 %, (b) état de réception avec déformation à froid de 56 %, (c) non déformé avec traitement thermique, (d) prétraité thermiquement et déformé à froid de 20% et (e) prétraité thermiquement et déformé à froid de 56%.....**118**

Figure III.33 : le rapport de densité de courant $i(\epsilon_p)/i_0$ en fonction de taux de laminage.....**121**

Liste des symboles et abréviations

CFC	Cubique à Face Centré
CC	Cubique Centré
QC	Quadratique Centré
HC	Hexagonale Compacte
Creq	Chrome équivalent
Nieq	Nickel équivalent
L	Liquide
F	Ferrite
A	Austénite
AISI	American Iron and Steel Institute
EIT	Instrumented indentation Young's modulus
HIT	Instrumented indentation Hardness
HV	Vickers Hardness
TTP	Temps-Température-Précipitation
Re	Limite élastique
Rem	Résistance à la Rupture
UTS	Résistance à la Traction Ultime
SF	Défaut d'empilement
SFE	Energie de défaut d'empilement
Md30	La température à laquelle se forme 50% de martensite pour une déformation de 30%.
Ms	Martensite start
Mf	Martensite finish
σ	Contrainte
ϵ	Déformation
DIM	Martensite induite par déformation
Ms(σ)	Martensite orientée par contrainte
U	Energie interne
ΔG	Enthalpie libre
$\Delta G\sigma$	Enthalpie libre
ΔS	Entropie

ΔH	Enthalpie
T_0	Température d'équilibre
PREN	Résistance équivalent à la piquation
$\Delta \mu$	Variation de potentiel chimique
dV	Variation de volume
V_a	Volume atomique,
a^0	Activité standard
f	coefficient d'activité électrochimique
W_p	Energie de déformation plastique stockée
ΔE	Gradient de potentiel
Φ	Fonction de travail
ΔV	Volta potentiel
i_0	La densité de courant sans application de contrainte
i_σ	La densité de courant avec application de contrainte
R_j	Le facteur de contrainte

INTRODUCTION

Le développement technologique dans l'industrie pétrolière, agroalimentaire, nucléaire et chimique mène les métallurgistes à chercher des matériaux performants avec des critères adoptés aux conditions d'emploi.

Les aciers inoxydables austénitiques stabilisés au titane AISI 316Ti sont couramment utilisés pour la production de pièces et de machines de construction, en particulier dans l'industrie chimique, pétrochimique et pharmaceutique, et aussi pour la production des réservoirs utilisés dans le transport de substances agressives. Les aciers AISI 316Ti présentent une excellente résistance à la corrosion généralisée, qui est due à la formation d'une couche protectrice, appelée film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage et à la corrosion intergranulaire, due à l'ajout de titane. Cet élément d'addition, a une affinité supérieure à celle de chrome, vis-à-vis du carbone. Il a tendance à former des carbures et des nitrures de titane et réduit la précipitation des carbures de chrome lors d'un chauffage de courte durée, d'où le vocable : aciers stabilisés.

La présence de la ferrite delta dans la microstructure des aciers inoxydables austénitiques dépend de la composition chimique, du processus de solidification hors-équilibre et des méthodes de mise en œuvre (soudage, traitements thermomécaniques). L'ajout de Ti (élément d'alliage stabilisant la ferrite delta) favorise la nucléation de la ferrite δ .

La phase austénitique est susceptible de se transformer en martensite au cours de la déformation plastique. Cette transformation de phase induite par la déformation, appelée effet DIM (Deformation Induced Martensite), permet d'augmenter la résistance mécanique, bien que cela rende parfois le métal légèrement magnétique et puisse réduire sa résistance à la corrosion localisée.

La pertinence des méthodes globales de caractérisation électrochimique et mécanique de la surface des matériaux, soumis à des traitements thermiques ou à des sollicitations mécaniques, n'est plus à démontrer. Cependant, l'analyse de plusieurs processus réactionnels se produisant à la surface, et de paramètres globaux (courant, potentiel, impédance) peuvent limiter l'appréciation des mécanismes locaux. Les techniques de caractérisation mécaniques locales (par nanoindentation) et électrochimiques locales (par technique d'électrode à balayage vibrant - SVET, ou par technique de sonde à balayage Kelvin - SKP), ainsi que l'exploitation des paramètres correspondants, sont de plus en plus utilisés. Ces derniers sont très pertinents avec une approche de comportement locale, prenant en compte les éléments de la

microstructure (grains, joints, phases, précipités, défauts réticulaires). Ainsi, il a été montré qu'en fonction de l'environnement, le potentiel de la surface métallique peut être corrélé au potentiel de corrosion (dans un milieu aqueux) ou au potentiel du métal à l'état passif (dans l'air sec ou sous vide).

Le but de cette thèse est d'étudier l'effet du laminage à froid et du traitement thermique sur le comportement microstructural, électrochimique et mécanique d'un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane 316Ti dans une solution acide (H_2SO_4 , 1N), et de mettre en évidence l'effet de la taille des grains austénitiques et du titane sur la formation de la martensite α' induite par la déformation plastique. Nous nous sommes appuyés sur l'utilisation de différentes techniques de caractérisation microstructurale (diffraction des rayons X (DRX), microscopie optique (MO) et microscopie électronique à balayage (MEB) équipée d'un spectromètre à rayons X (EDS). La caractérisation électrochimique a été effectuée par voltamétrie et par spectroscopie d'impédance), celle locale par SVET et par SKP. Le comportement mécanique a été analysé par microdureté et par nanoindentation.

Nous avons divisé ce travail en trois parties. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique dans lequel nous présentons les caractéristiques métallurgiques des aciers inoxydables austénitiques, l'influence de la composition chimique, la microstructure et la martensite induite par déformation sur leur comportement microstructurale et mécanique. Nous présentons ensuite les différents types de corrosion dans ces aciers. Nous terminons cette partie par la présentation de l'approche thermodynamique dans l'interaction corrosion-déformation.

Nous présentons dans le chapitre deux le matériau étudié avec sa composition chimique et les différentes techniques d'observation et d'analyse utilisées dans cette étude avec une description du principe de chaque technique.

Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail de thèse avec discussion. Ces résultats mettent en évidence l'effet de la composition chimique et la taille de grains sur le comportement microstructurale, mécanique et électrochimique d'un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane AISI316Ti laminé à froid.

Enfin, la rédaction se termine par une conclusion générale où nous rassemblons l'essentiel des résultats obtenus dans cette étude, et des perspectives à ce travail.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I.1. Les aciers inoxydables austénitiques

Introduction

Les aciers inoxydables austénitiques conservent à température ambiante une structure austénitique cubique à faces centrées (CFC). Il s'agit de solutions solides de fer, généralement à grains fins, obtenues par hypertrempe. En dehors du chrome, le nickel constitue le plus important des éléments d'alliage principalement en raison de son caractère γ -gène qui permet de stabiliser la structure austénitique à température ambiante. Des éléments stabilisateurs tels que le titane et le niobium sont régulièrement ajoutés afin de minimiser la précipitation intergranulaire des carbures riche en chrome par la formation des précipités plus stable de type MC, MN (M = Ti, Nb) et M(C,N), où le carbone et l'azote sont piégés par les éléments stabilisants.

Il existe de nombreuses variantes dans l'acier inoxydable austénitique (Tableau I.1). Sa composition chimique diffère par la teneur en C, N et en éléments d'additions (Cr, Mo et Ni) et en Ti dans le cas de la nuance stabilisée au titane (316Ti).

Tableau I. 1 : Composition chimique (% masse) des aciers inoxydables austénitiques type 316

Acier	C	Si	Mn	P _{max}	S	N	Cr	Mo	Ni	Ti
316	≤0,07	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	≤0,11	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,0 à 13,0	-
316L	≤0,030	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	≤0,11	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,0 à 13,0	-
316LN	≤0,030	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	0,12 à 0,22	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,0 à 12,5	-
316Ti	≤0,08	≤1,00	≤2,00	0,045	≤0,015	-	16,5 à 18,5	2,00 à 2,50	10,5 à 13,0	5×C à 0,70

L'inoxidabilité des aciers inoxydables austénitiques est assurée par l'existence du chrome. Il est nécessaire que l'alliage possède en effet une teneur en chrome minimale de 10-11% afin que l'acier forme spontanément une couche continue et protectrice de chrome (Cr_2O_3) en surface. Afin d'assurer une bonne résistance à la corrosion à haute température sous l'action de milieux corrosifs, la teneur en chrome est généralement plus élevée, typiquement 18% environ. Ce film est de quelques nanomètres d'épaisseur fortement solidaire du substrat et, en cas d'endommagement local, il possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux (propriété d'autopassivation).

La structure cristallographique, cubique à faces centrées, leur confère une extrême ductilité et donc une ténacité exceptionnelle. Ils possèdent une bonne résistance à la corrosion et une bonne formabilité. Ils ne présentent pas de transition ductile/fragile et peuvent donc être utilisés à basse température. L'élément de base, le chrome, apporte une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation à chaud. Le nickel permet de stabiliser l'austénite à température ambiante mais aussi à plus basse température, et favorise ainsi la mise en œuvre par déformation plastique. Les éléments d'addition contenus dans ces aciers permettent d'améliorer leurs propriétés. Par exemple, le molybdène améliore la résistance à la corrosion dans presque tous les milieux. Le carbone permet de stabiliser un peu plus l'austénite lors de déformations à froid. Cependant, il peut provoquer la formation de carbures de chrome diminuant alors la résistance à la corrosion intergranulaire. La faible teneur en carbone garantit une bonne soudabilité. Ces aciers présentent en général une faible teneur en ferrite résiduelle (inférieure à 5%) néanmoins susceptible de jouer un rôle pendant la procédure de soudage.

I.2 Microstructure

a. Modèles d'estimation de phases

Dans la matrice Fe, tous les éléments sont soit en solution solide dans l'austénite, soit sous forme de phases minoritaires et/ou d'impuretés. Certains éléments sont γ -gènes (C, N, Ni, Cu, Co, Mn) stabilisent la phase austénitique alors que d'autres au contraire sont α -gènes (Cr, Mo, Si, V, Ti, Nb) stabilisent le domaine ferritique. Afin de déterminer la structure des aciers inoxydables, plusieurs modèles approximatifs basés sur la notion de chrome et de nickel équivalents ont été proposés.

Pour les produits laminés, il existe le diagramme de Pryce et Andrews [1], Figure I.1. Le chrome équivalent et nickel équivalent sont donnés par les équations suivantes :

$$(\text{Cr})_{\text{eq}} = (\% \text{Cr}) + 3(\% \text{Si}) + (\% \text{Mo}) ;$$

$$(\text{Ni})_{\text{eq}} = (\% \text{Ni}) + 0.5(\% \text{Mn}) + 21(\% \text{C}) + 11.5(\% \text{N}).$$

Les aciers type 316 se trouvent à la frontière du domaine purement austénitique et du domaine avec coexistence des phases austénitique et ferritique. Des hétérogénéités locales de la composition chimique peuvent entraîner la présence de ferrite δ résiduelle. Expérimentalement, la ferrite δ résiduelle en faible quantité a été observée dans des tôles en 316L(N) [2].

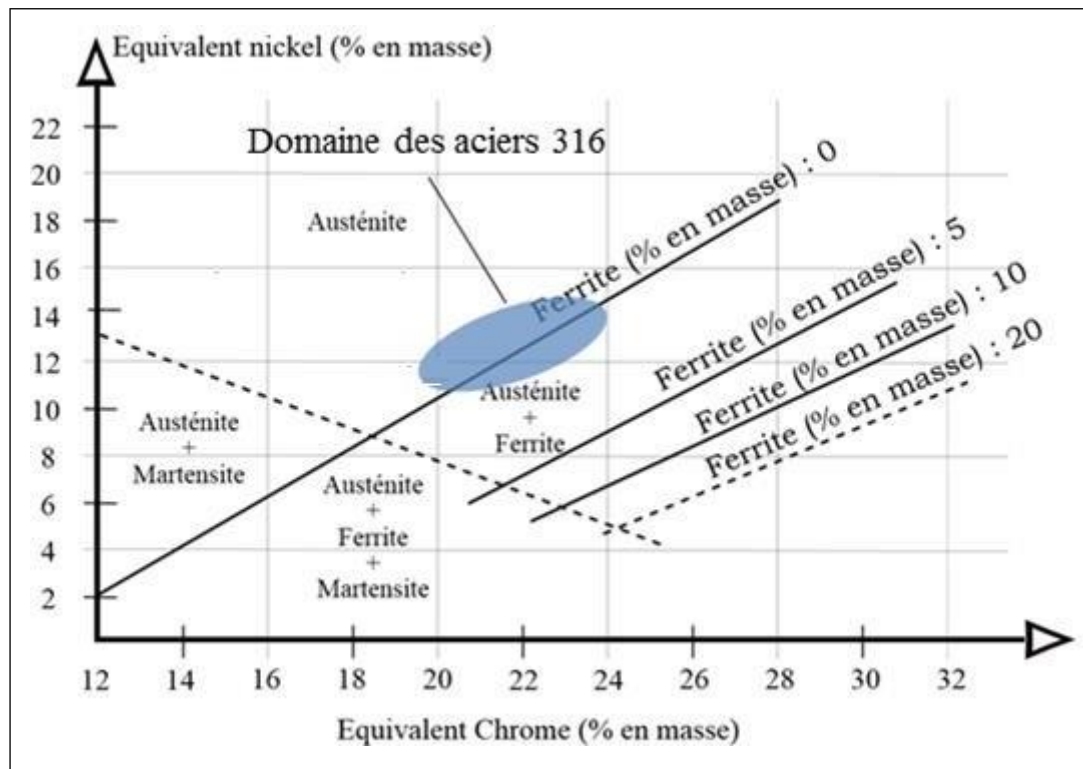


Figure I.1 : Diagramme de Pryce et Andrews [1].

Il existe également le diagramme de Schaeffler (fig.I.2) et le modèle de Delong pour les aciers inoxydables à l'état brut de soudage.

Les équations de modèle de Schaeffler [3] :

$$(\text{Cr})_{\text{eq}} = \% \text{Cr} + \% \text{Mo} + 1.5\% \text{Si} + 0.5\% \text{Nb} + 2\% \text{Ti};$$

$$(\text{Ni})_{\text{eq}} = \% \text{Ni} + 30 \% \text{C} + 0.5 \% \text{Mn}.$$

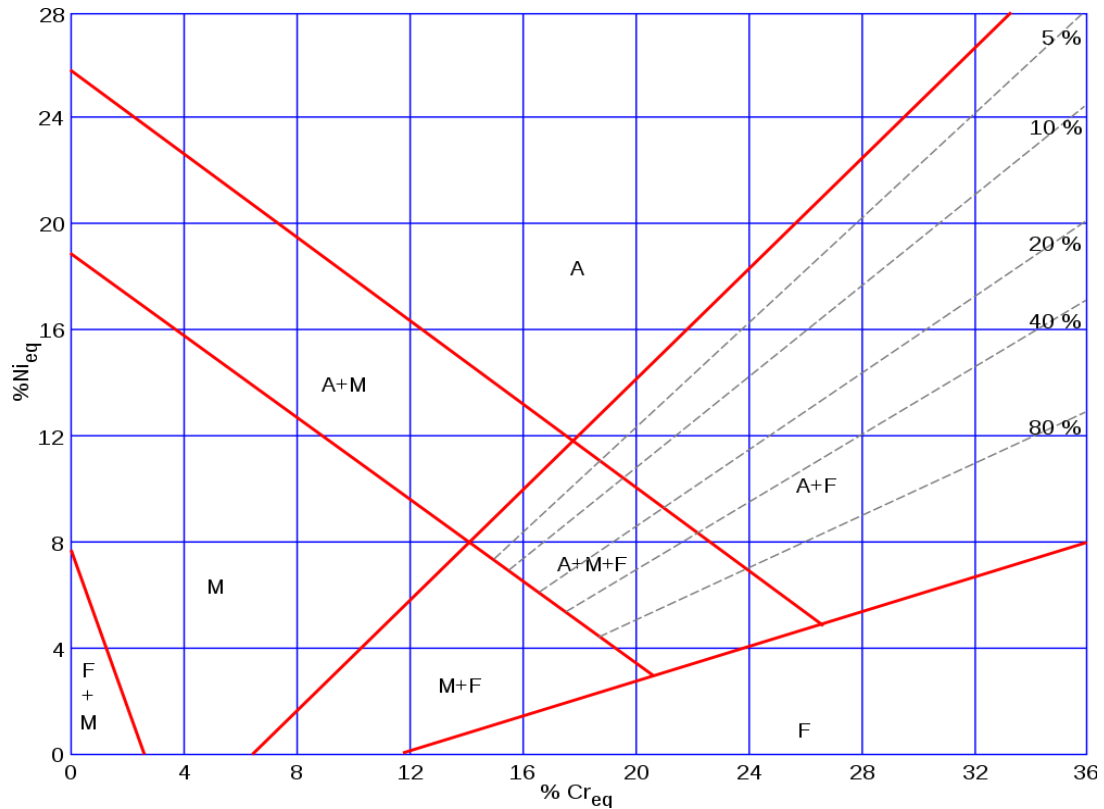


Figure I.2 : Diagramme de Schaeffler [3]

Contrairement au modèle de Schaeffler, le modèle de Delong prend en compte l'azote. Ce modèle permet une estimation plus précise du contenu en ferrite dans une plage d'analyse plus étroite

$$(\text{Cr})_{\text{eq}} = (\% \text{Cr}) + 1,5(\% \text{Si}) + (\% \text{Mo}) + 0,5(\% \text{Nb}) ;$$

$$(\text{Ni})_{\text{eq}} = (\% \text{Ni}) + 0,5(\% \text{Mn}) + 30(\% \text{C}) + 30(\% \text{N}).$$

Le mode de solidification de l'alliage peut être divisé en quatre zones, Figure I.3, selon le rapport $(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})$ de l'acier [4–6] :

Mode A : $(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}) < 1,25$: Formation de l'austénite primaire par solidification. La structure finale est entièrement austénitique,

Mode AF : $1,25 < (\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}}) < 1,48$: Formation de la ferrite secondaire par transformation. Une transformation à l'état solide ($\delta \rightarrow \gamma$) se produit pour finalement obtenir une structure composée d'austénite et de ferrite vermiculaire,

Mode FA : $1,48 < (C_{req}/N_{ieq}) < 1,95$: Formation de la ferrite primaire puis de l'austénite. La structure finale est une ferrite aciculaire dans une matrice austénitique,

Mode F : $(C_{req}/N_{ieq}) > 1,95$: Transformation en phase solide de l'austénite ($\delta \rightarrow \gamma$) lors du refroidissement pour finalement obtenir une coexistence des deux phases.

D'après le calcul des rapports (C_{req}/N_{ieq}) , tous les aciers de la famille 316 ont un processus de solidification selon le mode **FA**. Des études ont montré que la vitesse de refroidissement a un effet majeur sur le comportement des aciers inoxydables austénitiques lors de la solidification [6]. Lorsque la vitesse de refroidissement est trop élevée, le comportement lors de la solidification peut être hors équilibre et la transformation en austénite ($\delta \rightarrow \gamma$) peut alors ne pas être complète.

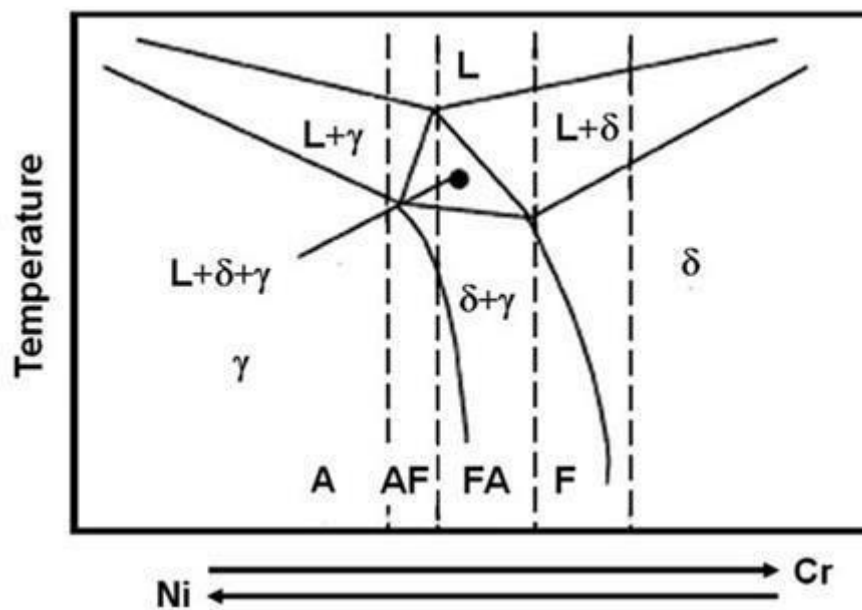


Figure I.3 : Diagramme pseudo-binaire schématisé du système Fe-Cr-Ni montrant les quatre modes de solidification d'un acier austénitique [4].

La transformation martensitique est caractérisée par la température M_s (M_s est la température à laquelle l'austénite commence à se transformer en martensite). Cette température est également déterminée à partir de la composition chimique de l'alliage. Plusieurs formules empiriques ont été proposées pour estimer approximativement de M_s [7-10]:

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 1302 - 1667(\%C + \%N) - 42\%Cr - 61\%Ni - 33\%Mn - 36.1\%Mo - 28\%Si.$$

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 512 - 453 \%C - 16,9 \%Ni - 9,5 \%Mo + 217 \%C^2 - 17,5 (\%C)(\%Mn) + 15 \%Cr - 67,6 (\%C)(\%Cr) + 10 \%Co - 7,5 \%Si.$$

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 497 - 810\%C - 1230 \%N - 13 \%Mn - 30 \%Ni - 12 \%Cr - 54 \%Cu - 46 \%Mo$$

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 545,8 \cdot \exp(-1,362 \%C) - 30,4 \%Mn - 17,7 \%Ni - 12,1 \%Cr - 11 \%Si.$$

Ces formules montrent que l'ajout de la plupart des éléments d'alliages entraîne une chute de M_s ,

b. Précipitation des carbures

Dans les alliages austénitiques Fe-Ni-Cr, contenant moins de 0,3 % de carbone, sans autres éléments d'addition à des températures de 600 à 900°C, les carbures $M_{23}C_6$ (M = Cr, Fe et Ni) sont toujours les premiers carbures à précipiter (fig.I.4). On trouve éventuellement les carbures M_7C_3 . Tuma, Grobner et Lobl [11] ont montré que pour les teneurs en carbone usuelles entre 0,03 à 0,1 %, le carbure M_7C_3 ne peut être observé que dans le cas d'une éventuelle ségrégation du carbone aux joints des grains et la remise en solution est complète vers 1050°C.

Il a été démontré aussi que dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, les carbures M_7C_3 (M = Cr, Fe) ne se trouvent que pour des rapports carbone/chrome très élevés [11, 12].

Pour les aciers inoxydables austénitiques, les éléments d'addition ont un rôle important dans la précipitation des carbures.

- La présence de molybdène peut provoquer la précipitation de chi (χ), de Laves (η) et de carbure M_6C (M = Fe, Mo et Cr). Ces phases se forment seulement après un traitement thermique très long et pour une température de revenu relativement élevée [13].

- L'ajout d'éléments stabilisateurs comme Ti, Nb et V diminue la solubilité du carbone, résultant la précipitation des carbures de type MC (M représente Ti, Nb et/ou V). Dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés, après traitement thermique de mise en solution, le traitement thermique de stabilisation effectué entre 600 et 900°C induit la précipitation des carbures MC et réduit la précipitation de $M_{23}C_6$. Grot et Spruiel [14] ont montré la présence de $M_{23}C_6$ dans un acier stabilisé AISI 321 Ti prise à des températures entre 550 et 900°C pendant des temps allant jusqu'à 4000 h. Dans ce même acier après un traitement thermique à

une température de 600°C pendant 17 ans, Leitnaker et Bentley [15] ont mentionné l'absence des carbures $M_{23}C_6$. Dans l'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti après un traitement de recuit à 1150°C pendant 10 min puis un traitement thermique à 700°C pendant 3000 min, la présence de trois types de précipités intergranulaires ont été identifiés: TiN, Ti (C, N) et $Cr_{23}C_6$. En effet l'affinité de Ti pour la formation de nitrures à haute stabilité réduit partiellement son rôle stabilisant et permet la croissance de carbures riches en Cr ($Cr_{23}C_6$) aux joints de grains austénitiques. [16]. Cependant la microstructure de ce même acier obtenue après mise en solution à 1140°C montre la présence de faibles quantités de carbonitride de titane Ti(C, N) et l'absence de carbures de chrome de type $Cr_{23}C_6$.

- Enfin les carbures de type M_3C (M = Fe, Mn, Cr) est introuvable dans les aciers inoxydables austénitiques [13].

Le taux de carbone et la température influe le mécanisme de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans les aciers inoxydables austénitiques comme le montre la figure I.4 et I.5.

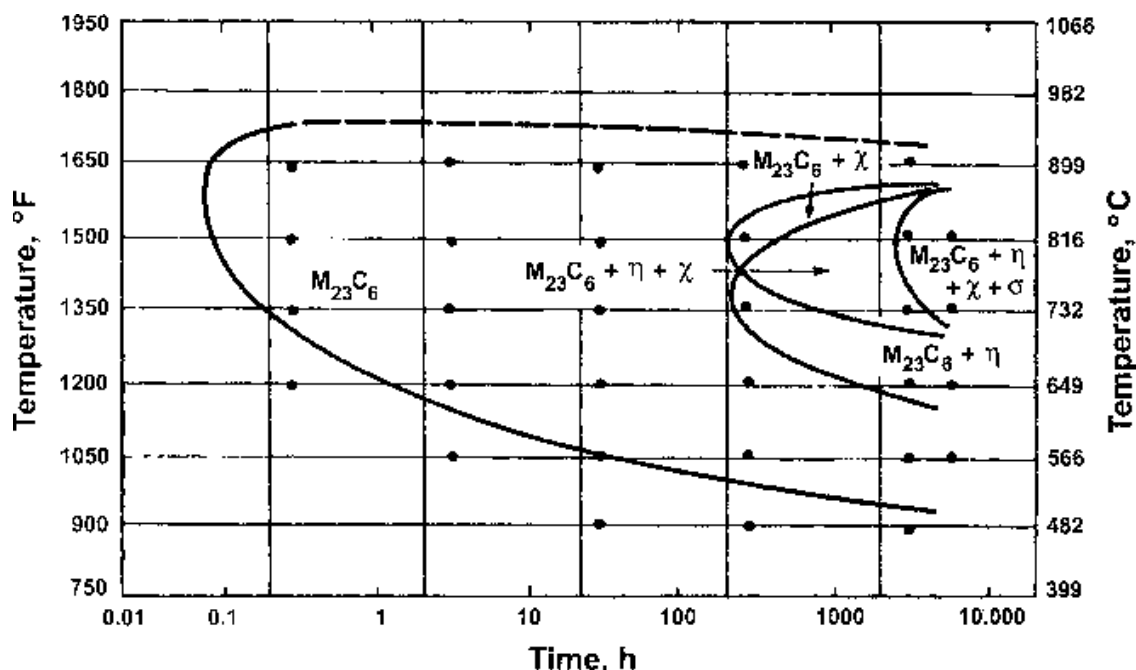


Figure I.4 : Diagramme T.T.P (Temps – Température – Précipitation) de l'acier inoxydable austénitique AISI 316 recuit à 1260°C pendant 1,5 h [13].

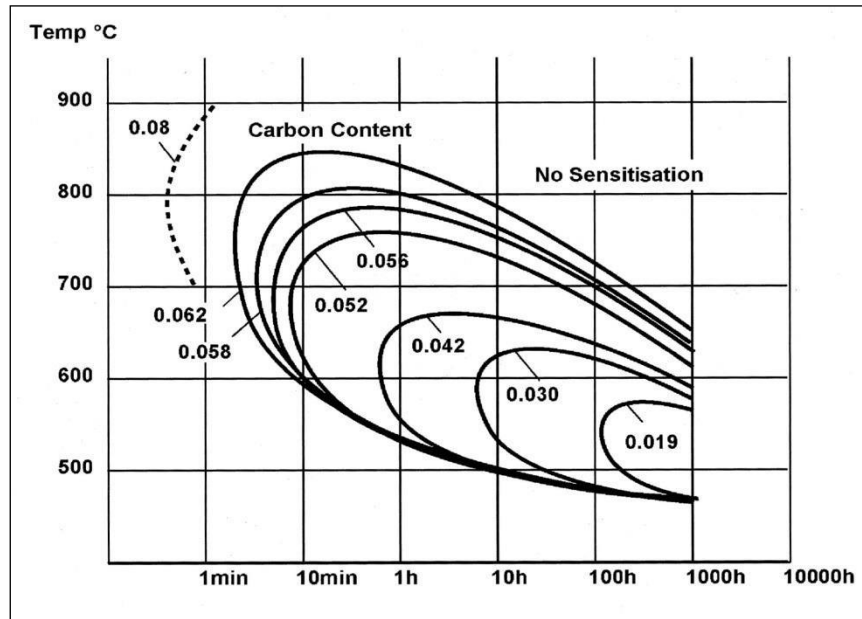


Figure I.5 : Effet du carbone et de la température sur le mécanisme de précipitation des carbures de chrome [17].

Le diagramme de la figure I.6 récapitule les différents précipités qui peuvent se former lors des traitements thermiques d'un acier stabilisé au titane dans différentes plages de températures [7].

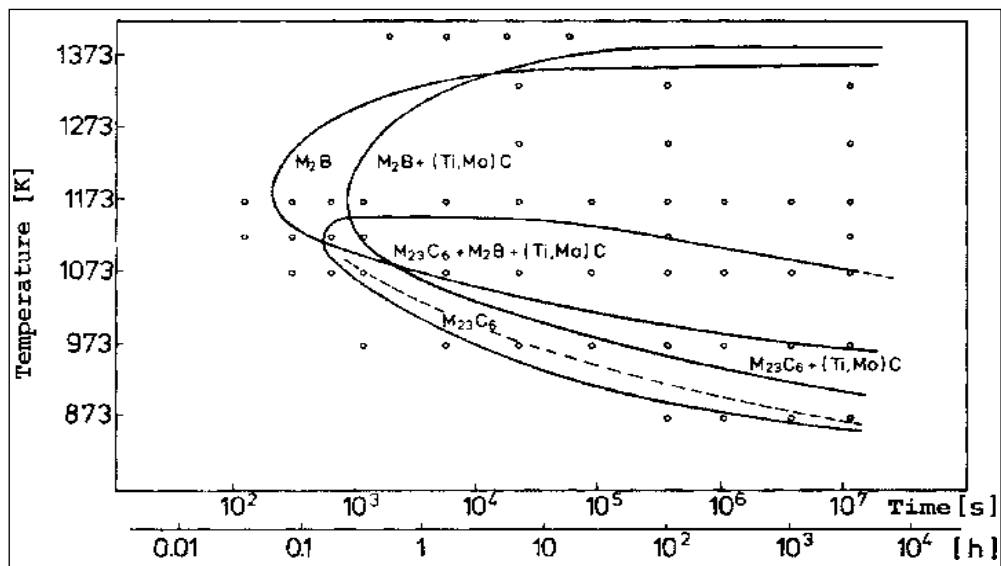


Figure I.6 : Le diagramme T.T.P (Temps – Température – Précipitation) de l'acier X10NiCrMoTiB15-15 [7]

I.3 Propriétés mécaniques

Les aciers inoxydables austénitiques sont relativement durs et cette dureté s'élève par écrouissage, au fur et à mesure qu'on les déforme. Leur relative facilité de fabrication et de mise en œuvre (bonne ductilité), leur aptitude à la déformation et la grande résistance à la corrosion expliquent leur emploi dans des domaines très variés.

Le comportement mécanique est fortement influencé par la composition chimique, microstructure et les traitements thermiques, contraintes mécaniques.

I.3.1 Influence de la composition chimique et la microstructure

La composition chimique et les paramètres microstructuraux (comme la taille de grain et les précipités) sont des paramètres importants des propriétés mécaniques des aciers inoxydables. L'étude de comportement en fluage d'un acier inoxydable austénitique AISI310 pour une microstructure variable (effet de la taille de grain) montre que la diminution de la taille de grain permet d'augmenter la ductilité du matériau et de diminuer sa résistance au fluage (fig I.7)

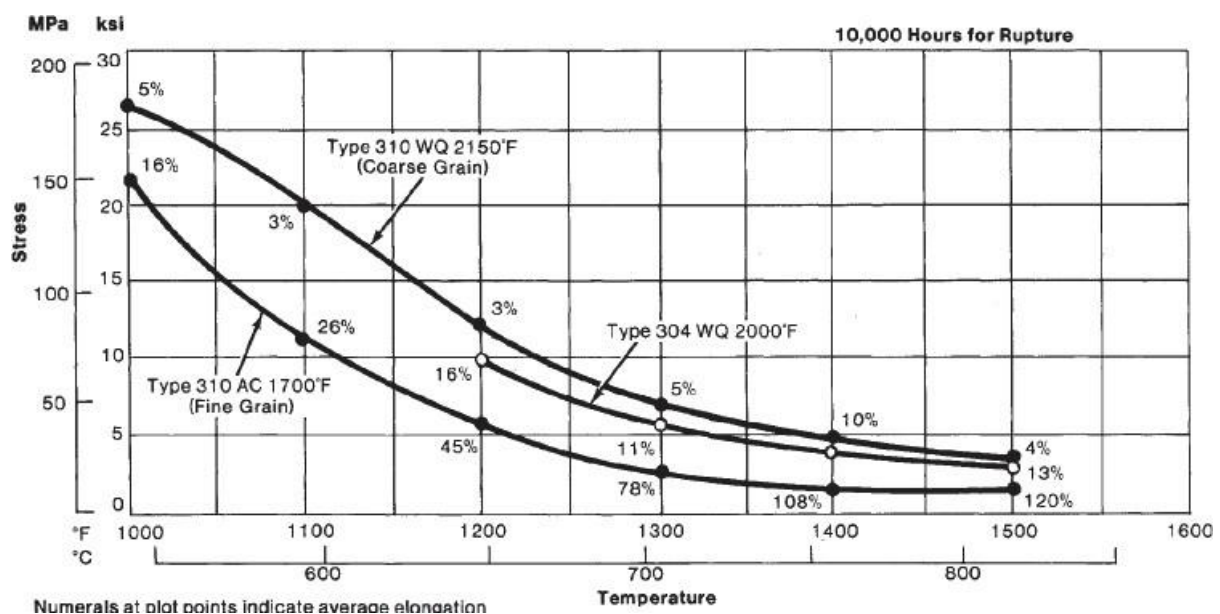


Figure I.7 : Effet de la taille de grain sur la ductilité et la résistance au fluage d'un acier inoxydable 310 en fonction de la température [18].

Les phases, les éléments d'alliage et les structures des défauts donnent lieu à une large gamme de propriétés mécaniques aux aciers inoxydables austénitiques.

Plusieurs relations empiriques de la limite d'élasticité et de la résistance à la traction ultime en fonction de la composition chimique et les caractéristiques microstructurales ont été proposées :

$$R_{p0.2} = 15.4 [4.4 + 23\%C + 1.3\%Si + 0.24Cr + 0.94\%Mo + 1.2\%V + 0.29\%W + 2.6\%Nb + 1.7\%Ti + 0.82\%Al + 32\%N + 0.16\% \delta\text{-ferrite} + 0.46d^{0.5}].$$

$$UTS = 15.4 [29 + 35\%C + 55\%N + 2.4\%Si + 0.1\%Ni + 1.2\%Mo + 5\%Nb + 3\%Ti + 1.2\%Al + 0.14\% \delta\text{-ferrite} + 0.82t^{-0.5}].$$

Où les pourcentages sont exprimés en poids, d est la moyenne de l'intersection linéaire du diamètre du grain en mm et t est l'espacement des macles en mm.

D'après ces relations empiriques, les éléments d'alliage, notamment le carbone et l'azote, provoquent un durcissement de l'alliage. Le δ -ferrite et la petite taille des grains augmentent la limite d'élasticité du matériau.

En outre, il est possible d'affiner la taille de grains par déformation à froid. Cette diminution engendre une augmentation de la dureté, d'après la loi de Hall-Petch [19-20].

Maj et al. [21] ont réussi à accroître de manière significative la limite d'élasticité par écrouissage à froid, alors que la ductilité diminue drastiquement.

Les nuances à basse teneur en nickel favorisent le durcissement par écrouissage, les nuances à usinage amélioré par addition de soufre, de sélénium et de cuivre.

La martensite induite par déformation n'est pas incluse dans les équations citées ci-dessus malgré sa grande influence sur le durcissement et la ductilité des aciers inoxydables austénitiques [22]. D'autres formules empiriques prenant en compte la martensite ont été proposées, telles que celle de Marshall [23], mais une théorie plus complète est nécessaire pour les prédictions précises de la résistance de l'acier.

I.3.2 Influence de traitements thermique

Les traitements thermiques sont constitués par un certain nombre d'opérations combinées de chauffage et de refroidissement ayant pour but :

- D'améliorer les caractéristiques des matériaux et rendre ceux-ci plus favorables à un emploi donné, à partir des modifications suivantes :
 - Augmentation de la résistance à la rupture et de la limite élastique R_{em} , R_e , A % en donnant une meilleure tenue de l'élément.

- Augmentation de la dureté, permettant à des pièces de mieux résister à l'usure ou aux chocs.
- De régénérer un métal qui présente un grain grossier (affiner les grains, homogénéiser la structure) cas des matériaux ayant subi le forgeage.
- De supprimer les tensions internes (écrouissage) des matériaux avant subit une déformation plastique à froid (emboutissage, fluotournage).

Il existe 3 grands types de traitements thermiques : le recuit, la trempe et le revenu. Les principaux facteurs qui permettent de distinguer entre les différents types de traitements thermiques sont la température de maintien et la vitesse de refroidissement.

I.3.2.1 Le recuit

Les aciers possèdent un caractère apte d'acquérir grâce à des traitements thermiques variés, toute une gamme de propriétés très différentes. Les recuits en général amèneront les alliages en équilibre physico-chimique et mécanique. Ils tendent à réaliser l'équilibre structural en faisant disparaître les états hors d'équilibre résultant des traitements thermiques et mécaniques antérieurs. Le recuit correspond aux valeurs maximales des caractéristiques de ductilité. (Résilience et allongement) et aux valeurs minimales des caractéristiques de résistance (dureté, limite élastique, charge à la rupture). Le recuit a pour but de :

- Diminuer la dureté d'un acier trempé.
- Obtenir le maximum d'adoucissement pour faciliter l'usinage ou les traitements mécaniques.
- Régénérer un métal écroui ou surchauffé.
- Homogénéiser les textures hétérogènes.
- Réduire les contraintes internes.

Le cycle thermique d'un recuit comprend :

- a. Un chauffage jusqu'à une température dite de recuit qui dépend du type de recuit à réaliser.
- b. Un maintien isotherme à la température de recuit ou des oscillations autour de cette température.
- c. Un refroidissement très lent généralement à l'air calme. La vitesse de refroidissement doit être inférieure à la vitesse critique de recuit, voir (fig.I.8).

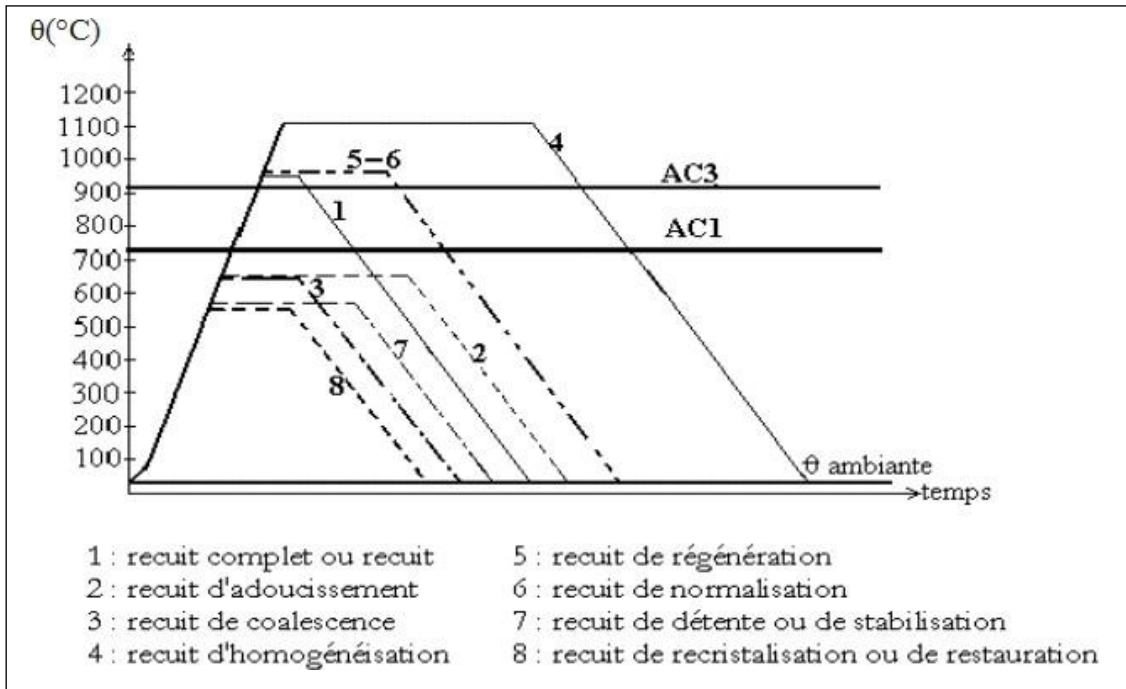


Figure I.8 : Cycles thermiques des différents recuits.

a. Les recuits du premier genre

Suivant l'état initial de l'acier et la température de recuit. On distingue dans ce type de recuit trois types :

- Recuit d'homogénéisation (recuit de diffusion).
- Recuit de recristallisation.
- Recuit de détente (stabilisation). Cette forme de recuit présente la particularité que ces processus marchent indépendamment des transformations de phase qui peuvent avoir lieu ou ne pas se produire dans les alliages. C'est pourquoi le recuit de premier genre peut être effectué aussi bien aux températures supérieures qu'inférieures à celles des transformations de phase. Suivant les conditions thermiques de sa réalisation, ce traitement permet d'éliminer l'hétérogénéité chimique et physique produite par les traitements ultérieurs.

b. Recuit d'homogénéisation (diffusion)

Ce type de recuit s'applique aux aciers bruts de coulée et aux aciers moulés dans le but d'affaiblir ou éliminer la ségrégation dendritique ou inter-cristalline (lors de la solidification de l'acier, les éléments d'alliage ou le carbone sont repartis d'une façon hétérogène à l'échelle

du grain austénitique), c'est à dire, il y a une différence de concentration de ces éléments qui se présentent dans la structure. La ségrégation renforce la susceptibilité à l'anisotropie des propriétés et aux défauts tels que cassures, stratifiés et flocons (fissures fins internes observées dans une cassure sous forme de taches ovales blanches). La ségrégation diminue la plasticité et la ductilité d'un acier allié. C'est pourquoi non seulement les lingots, mais aussi les grosses pièces moulées sont assez souvent soumis à l'homogénéisation.

L'élimination ou l'affaiblissement de ce défaut est possible seulement lors du chauffage poussé 1100 à 1200°C, sans toutefois atteindre le domaine de surchauffe du métal qui provoque un grossissement indésirable du grain. Donc ce n'est qu'à ces températures que peut être assurée la diffusion la plus complète, nécessaire pour le nivellement de la composition des valeurs d'acier isolés. La diffusion provoque l'échauffement des places des atomes dans la structure, ce qui amène à l'égalisation de la concentration sur tout le volume de l'acier, car plus la température du lingot est élevée, plus la mobilité des atomes est grande, ce qui facilite la diffusion. La durée générale de recuit de diffusion (chauffage), séjour et refroidissement lent) de grosses pièces varie de 50 à 100 heures et plus. Suivant la composition de l'acier, le poids de la charge, le séjour dure de 8 à 20 heures.

Pour réduire la durée du processus et la consommation d'énergie, les lingots sont chargés dans le four juste après la coulée quand ils sont chauds. Les températures atteintes lors du recuit d'homogénéisation provoquent parfois une surchauffe, ce qui rend les grains gros. Pour affiner les grains et améliorer les propriétés, ce type de recuit est le plus souvent suivi d'un recuit complet ou la normalisation.

c. Recuit de recristallisation ou de restauration

Il est effectué sur des pièces écrouies. La température de recristallisation n'est pas une constante matérielle, mais elle dépend de plusieurs facteurs. Les facteurs les plus influant sont la teneur en éléments d'alliages et le degré de déformation. La température de recristallisation diminue avec l'augmentation du degré de déformation et de la teneur en éléments d'alliages. Pour les aciers non alliés, la température de recristallisation est de 450 à 600°C et de 600 à 800°C pour les aciers faiblement et fortement alliés. Dans les cas des aciers (0,08 à 0,2 %C), le recuit de recristallisation d'un acier ayant subi une déformation plastique avec un degré de déformation critique, donne une structure à gros grains. Ce type de structure est très utilisé en électrotechnique pour la fabrication des tôles de dynamos et de transformateurs.

d. Recuit de détente ou de stabilisation

Cette forme de recuit est appliquée aux pièces moulées, usinées et soudées dans lesquelles les gammes de fabrication précédentes, dues au refroidissement irrégulier, donne une déformation plastique à froid aux différentes transformations. Donc cette forme de recuit est destinée à supprimer ou diminuer les contraintes résiduelles.

e. Recuit complet

Couramment appelé recuit. Il est effectué sur des pièces ayant subi des traitements thermiques ou mécaniques dont on désire supprimer les effets (constituants durs) pour en faciliter l'usinage. La pièce est portée à $AC_3 + 50^\circ C$ environ 30min puis refroidie lentement à l'air ou au four

f. Recuit d'adoucissement

Il est effectué sur des aciers autotremnants. La pièce est chauffée à une température inférieure à AC_1 pendant 6 à 8 heures puis refroidie à l'air libre. Cette basse température évite la réalisation d'une trempe.

g. Recuit de coalescence

Il est effectué sur des pièces à fort pourcentage de carbone, dans le but d'obtenir l'adoucissement maximal. La pièce est chauffée en dessous de AC_1 pendant 30min puis refroidie à l'air libre.

h. Recuit de normalisation

C'est une variante du recuit de régénération qui s'applique aux pièces brutes de forgeage ou de laminage. Il s'effectue dans les mêmes conditions de chauffe ; la pièce est ensuite refroidie à l'air calme.

I.3.2.2 La trempe

Lors de l'opération de trempe proprement dite, on cherche à refroidir rapidement la pièce pour empêcher la précipitation du carbone au cours du refroidissement depuis la température d'austénitisation jusqu'à la température ambiante. Le refroidissement à différents objectifs : conserver en solution hors équilibres les éléments précipitables, en vue d'une précipitation

contrôlée lors d'un chauffage ultérieur et provoquer une précipitation pour obtenir le durcissement.

Afin de réaliser ce refroidissement, le matériau est généralement mis en contact avec un fluide (eau, polymère, ...), afin que ce dernier absorbe la chaleur de la pièce. Les facteurs impactant de la trempe sont la conductivité thermique, la quantité de chaleur à extraire, le fluide de refroidissement et enfin l'échange de chaleur à l'interface métal-fluide.

I.3.2.3 Le revenu

Le revenu est un traitement thermique pratique, généralement après trempe, et qui a pour but de corriger les défauts causés par la trempe d'un acier (contraintes internes et fragilités). Le chauffage de l'acier trempé est effectué à une température inférieure à AC_1 , (selon la résistance exigée), suivi d'un maintien à cette température et au refroidissement jusqu'à la température ambiante (Figure. I.9). Le revenu permet de supprimer les contraintes internes provoquées par la trempe, de diminuer la fragilité des pièces trempées tout en conservant une dureté suffisante. Cette suppression de contraintes est d'autant plus complète que la température du revenu est plus élevée. La vitesse de refroidissement après revenu, a une influence faible sur l'état des contraintes résiduelles. Néanmoins plus le refroidissement est lent, plus les contraintes résiduelles sont faibles. Les aciers alliés sont refroidis rapidement.

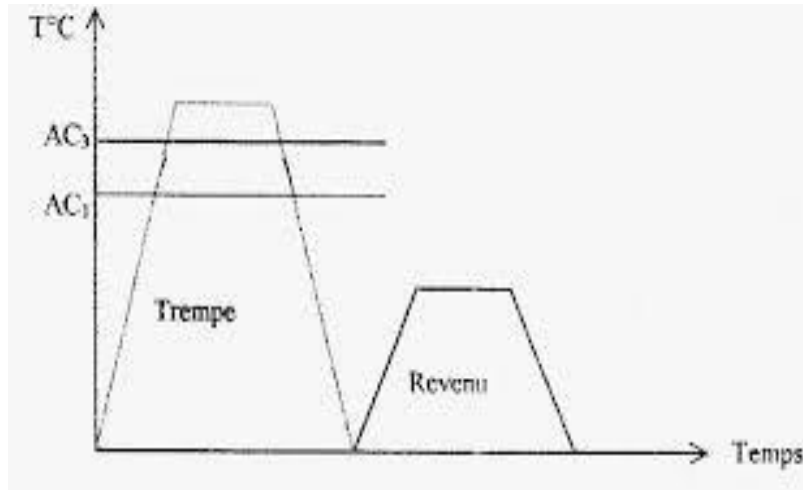


Figure. I.9 : Cycle complet (trempe, revenu)

Les propriétés d'un acier obtenu par revenu dépendent surtout de la température. Il existe trois modalités de revenus.

a. Revenu à basse température : Le revenu à basse température s'effectue avec un chauffage vers 250°C et permet de diminuer les contraintes internes. Il transforme la martensite de trempe en martensite de revenu. Ce revenu augmente la résistance et améliore la ductilité sans altérer sensiblement la dureté (58 à 63 HRC), d'où une bonne tenue à l'usure. Il s'applique aux outils de coupe et aux instruments de mesure en aciers au carbone et faiblement alliés. La durée de ce revenu varie de 1 à 3 heures.

b. Revenu à température intermédiaire : Le revenu à température intermédiaire se réalise entre 350 et 500°C et s'emploie pour les ressorts variés et les estampes. Il permet d'obtenir une limite élastique élevée et une grande résistance à la fatigue. La structure est de type troostite de revenu ou troostite - martensite dont les duretés varient de 40 à 50 HRC. Le refroidissement après revenu à 400 ou 450°C se fait à l'eau, ce qui contribue à la formation en surface de contraintes de compression résiduelles qui élèvent la limite de fatigue des ressorts.

c. Revenu à haute température : Le revenu à haute température se fait entre 500 et 680°C , il donne à l'acier la structure sorbite de revenu. Ce type de revenu crée un meilleur rapport entre la résistance et la ductilité de l'acier. La trempe suivie de revenu à haute température (ce traitement double est appelé amélioration) améliore, par rapport à l'état normalisé, ou recuit,

les limites de rupture et d'élasticité, la striction et surtout la résilience. L'amélioration est appliquée surtout aux aciers de construction à moyen carbone (0,3 à 0,5%).

I.3.3. Influence de contraintes mécaniques

Sous contraintes mécaniques un matériau peut soit se déformer soit se rompre. Le type de déformation engendrée dépend de l'intensité de la contrainte. Lorsqu'elle est faible la déformation est élastique : le matériau retrouve sa forme originale lorsque la contrainte est levée. Des contraintes plus élevées peuvent mener à une déformation plastique : le matériau ne retrouve pas sa forme originale lorsque la contrainte est supprimée (Figure. I.10).

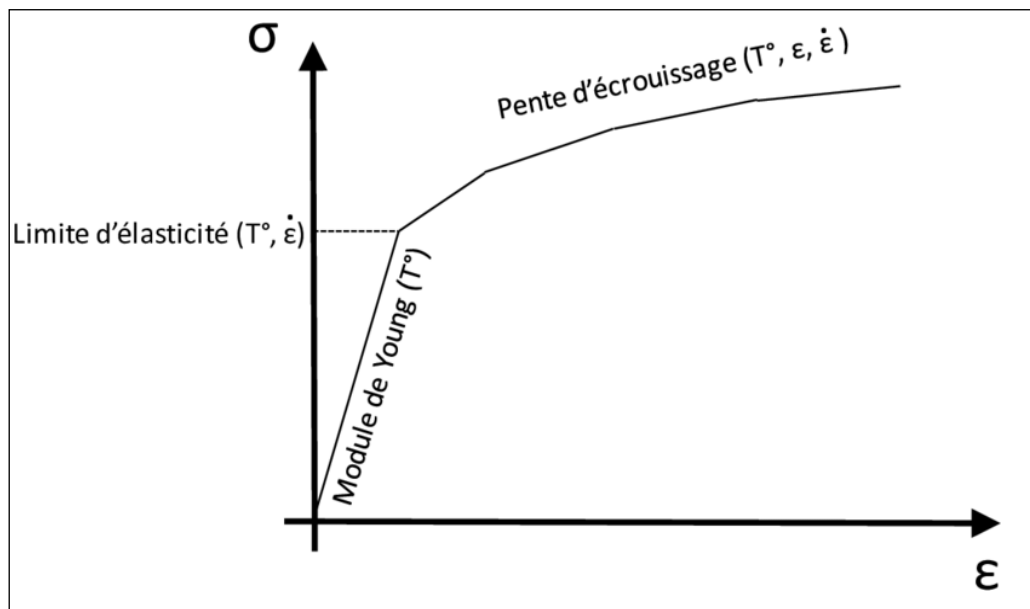


Figure. I.10 : Allure de la courbe contrainte-déformation uniaxiale.

Le comportement contrainte-déformation de l'acier inoxydable austénitique AISI 301 avec différent taux de laminage à froid est illustré à la Fig. I.11. La bonne ductilité a été enregistrée à 2% de laminage à froid, l'échantillon s'endurcit considérablement lors d'une charge de traction. La limite d'élasticité augmente et la ductilité diminue avec l'augmentation de laminage à froid.

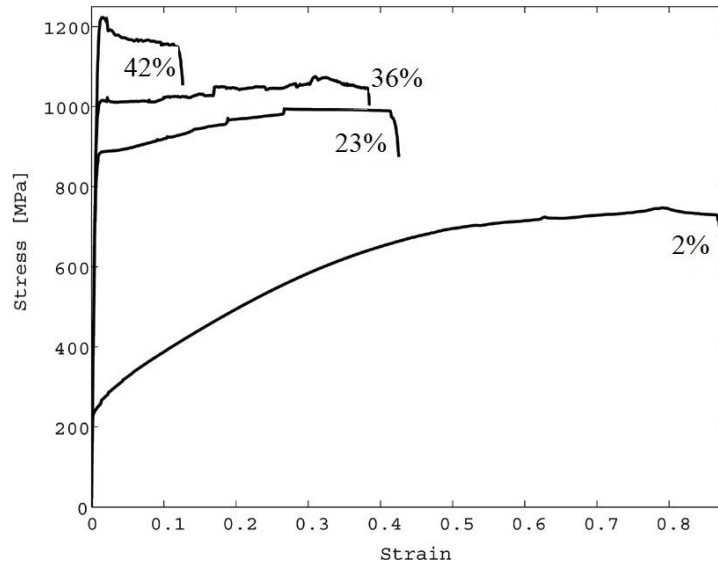


Figure I.11: courbe contrainte-déformation de l'acier inoxydable AISI 301 à différent taux de laminage à froid [24]

Le durcissement des échantillons est causé par une combinaison de la densification des dislocations et la déformation induite par la transformation martensitique due au laminage à froid.

I.3.4 Mécanismes de déformation et transformation de phase dans les aciers inoxydables austénitiques

I.3.4.1 Les défauts d'empilement SF (Stacking faults)

Les défauts d'empilement SF sont largement présents dans les métaux CFC, y compris les aciers inoxydables austénitiques recuits et déformés.

L'ordre atomique normal des cristaux CFC normaux au plan (111) a la séquence ABCABCABC. Les défauts d'empilement sont des défauts plans, dans lesquels les SF résultant d'un seul mouvement de dislocation partielle est appelé intrinsèque et conduit à un plan manquant dans la séquence d'empilement : ABCBCABCA. D'autre part, deux défauts d'empilement qui se chevauchent entraînent une séquence d'empilement ABCBABCAB, ce qui signifie que l'insertion d'un plan supplémentaire B, comme illustré dans la figure I.12

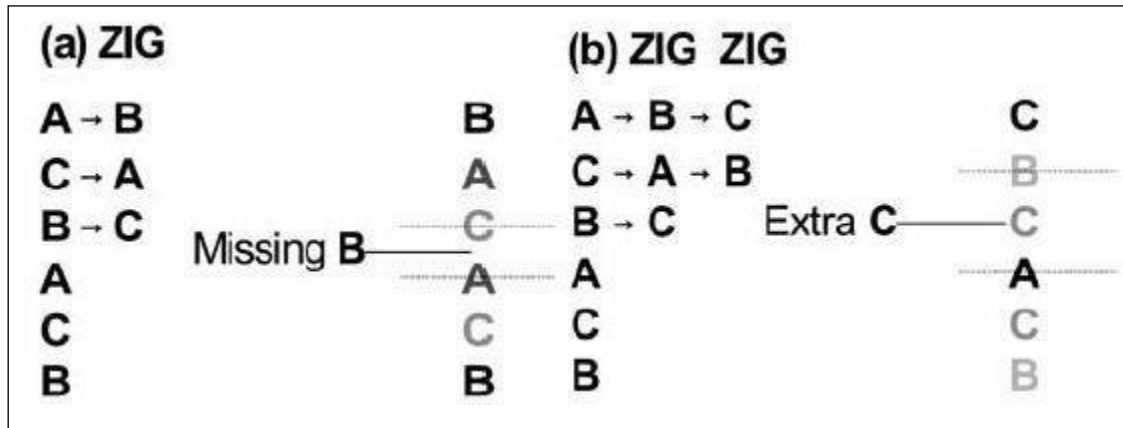


Figure. I.12 : Formation de défauts d'empilement. a) Défaut d'empilement intrinsèque produit par un mouvement de dislocation partielle ; b) Extrinsèque défaut d'empilement produit par deux mouvements successifs de dislocations partielles [25].

L'énergie nécessaire pour induire un défaut d'empilement est appelée énergie de défaut d'empilement SFE (stacking fault energy). Cette énergie est fortement dépendante de la composition chimique et de la température [26-28]. Les expressions couramment utilisées pour les aciers austénitiques sont données ci-dessous :

$SFE(mJ.m^{-2}) = -53 + 6,2\%Ni + 0,7\%Cr + 3,2\%Mn + 9,3\%Mo$ Equation de Schramm et Reed [29]

$SFE(mJ.m^{-2}) = 25,7 + 2\%Ni + 410\%C - 0,9\%Cr - 77\%N - 13\%Si - 1,2 \%Mn$ Equation de Pickering [30]

$SFE(mJ.m^{-2}) = -7,1 + 2,8\%Ni + 0,49\%Cr + 2\%Mo - 2\%Si + 0.75\%Mn - 5,7\%C - 24\%N$ Equation de Yonezawa *et al.* [31]

$SFE(mJ.m^{-2}) = 5,53 - 0,16\%Cr + 1,4\%Ni + 17,1\%N$ Equation de Ojima *et al.* [32]

$SFE (mJ/m^2) = 39 + 1.59 Ni - 1.34 Mn + 0.06 Mn^2 - 1.75 Cr + 0.01 Cr_2 + 15.21 Mo - 5.59 Si - 60.69 (C + 1.2 N)^{0.5} + 26.27 (C + 1.2 N) (Cr + Mn + Mo)^{0.5} + 0.61 [Ni (Cr + Mn)]^{0.5}$ Equation de Qi-Xun *et al.* [33].

Selon les expressions proposées de SFE, les gammes possibles de SFE pour les aciers inoxydables austénitiques AISI304 et AISI316 sont respectivement de 15-26mJ/m² et 20-35mJ/m² [34].

Kawahara *et al.* [35] ont mis en évidence l'effet de l'addition d'azote sur l'énergie de défaut d'empilement SFE dans un acier inoxydable austénitique. D'après les différentes formules de SFE [29-31], L'addition d'azote permet d'accroître le SFE (fig.I.13).

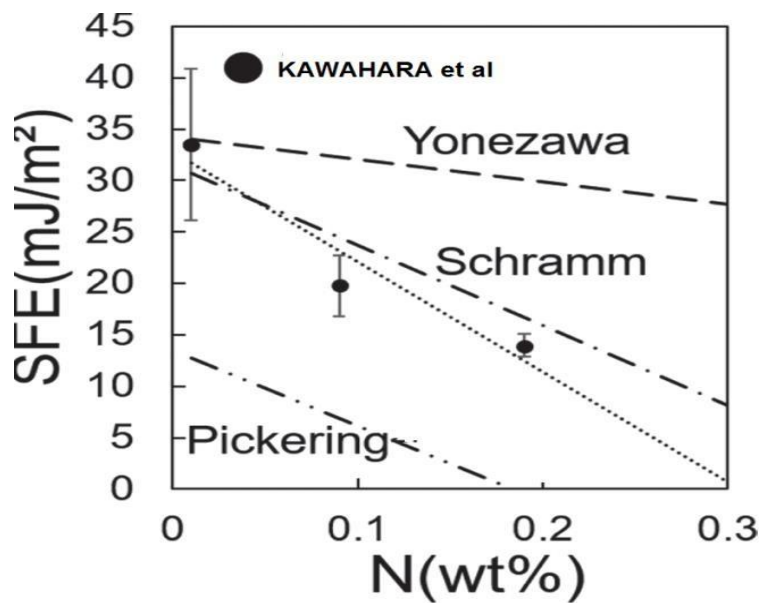


Figure. I.13 : La relation entre la teneur en azote et l'énergie de défaut d'empilement dans un acier inoxydable austénitique [35]

I.3.4.2 Le maclage

Le maclage est un mécanisme de déformation obtenu par cisaillement d'une partie d'un cristal contre la matrice, qui se forme particulièrement dans les structures CFC. Il est défini comme le chevauchement des défauts d'empilement intrinsèques ISF sur un des plans successifs, résultant en une séquence ABCBACBACBABC. Si plusieurs ISF se chevauchent, l'ordre atomique sera complètement inversé, formant un angle de 60° avec le plan miroir. La bande avec la structure en miroir est appelée macle.

Il existe deux types de macles possibles dans les aciers inoxydables austénitiques :

- Les macles de recuit : Ils se forment à des températures élevées lors des processus de croissance ou de recristallisation. Les macles de recuit peuvent occuper une part importante du grain (Figure I.14). Quand ils grandissent, éventuellement le grain entier peut se transformer en séquence cristalline maclée.

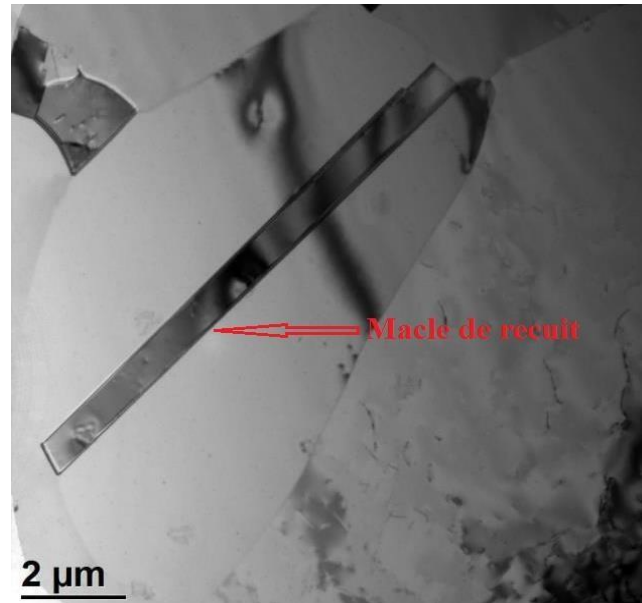


Figure I.14 : Grain austénitique contenant une macle de recuit [36].

- Les macles mécaniques ou de déformation sont créées par déformation mécanique, afin de s'adapter à la déformation associée. Ils forment de nombreuses bandes fines, d'une largeur d'environ ou inférieure à 100 nm et l'espacement correspondant (Figure I.15). Le maillage de déformation est un mécanisme important de déformation plastique dans de nombreux aciers austénitiques [36].

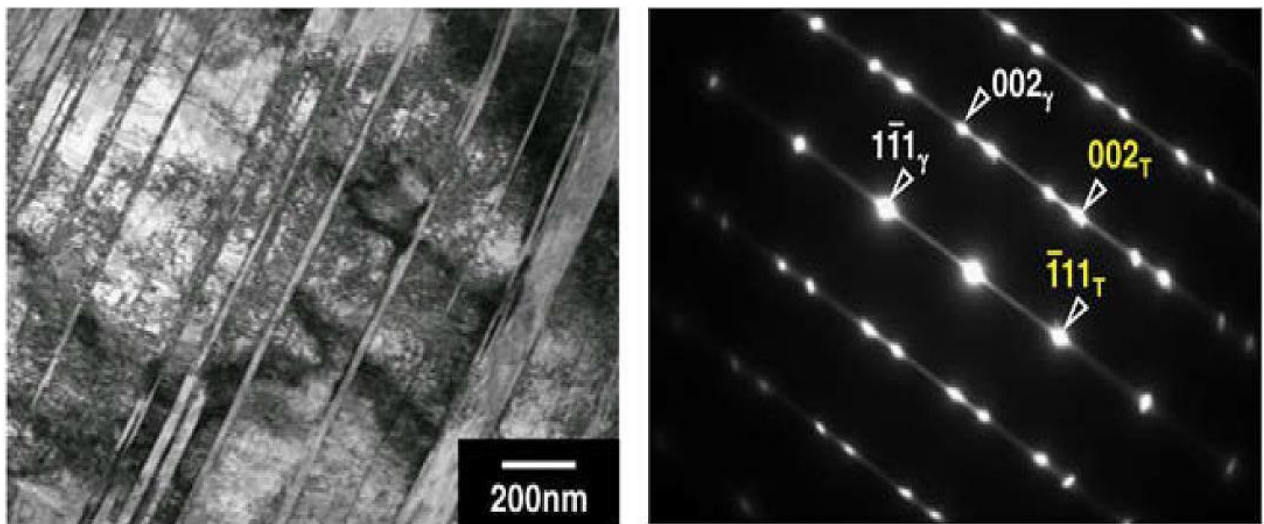


Figure I.15 : Maillage de déformation : (a) image TEM et (b) caractérisation par DRX des macles dans un métal CFC [36].

Les macles de déformation forment une barrière pour le mouvement de dislocations et constituent donc un mécanisme d'écrouissage important dans les aciers inoxydables austénitiques [37].

I.3.4.3 Transformation martensitique

La transformation de l'austénite en martensite est appelée transformation displacive car elle intervient sans flux de diffusion, mais par un mouvement coopératif et coordonné des atomes, s'effectuant principalement selon un mécanisme de cisaillement, figure I.16.

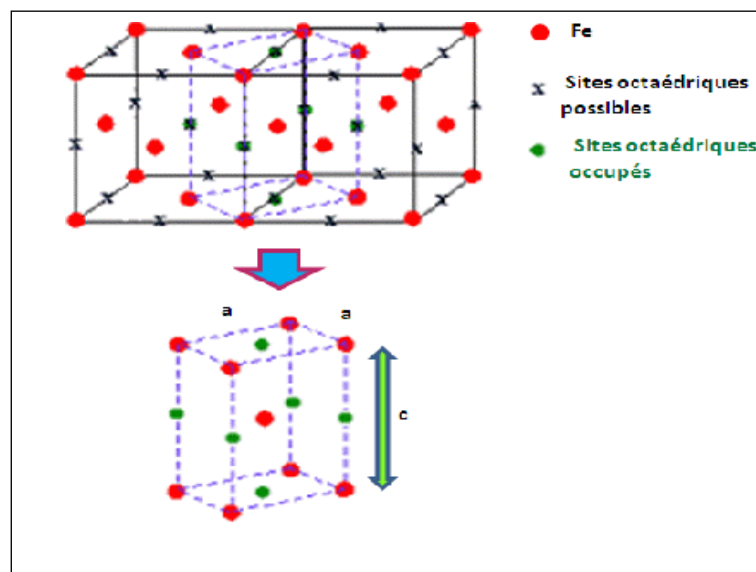


Figure I.16 : Schéma de Bain du passage de l'austénite γ à la martensite α'

Cristallographie de la transformation martensitique

a. Transformation displacive et réseau cristallin

La transformation martensitique est la transformation de l'austénite (phase mère) en martensite (phase fille). Il s'agit d'un changement de phase à l'état solide qui s'accompagne d'une variation de volume due au changement de structure cristallographique. Lors de cette transformation, les déplacements d'atomes sont faibles (inférieurs aux paramètres de la maille) et se font par des mouvements coordonnés d'atomes, contrairement aux transformations diffusives. Cette transformation est indépendante du temps et s'opère par un déplacement des interfaces entre les deux phases dont la vitesse de déplacement n'est limitée que par la vitesse du son dans le matériau. L'absence de diffusion implique non seulement

que les phases austénitique et martensitique aient la même composition chimique, mais aussi que la martensite hérite de l'ordre et des défauts de la phase mère. La transformation martensitique est dite « displacive » et du premier ordre puisqu'il y a coexistence de deux phases (haute et basse températures) séparées par une interface nette. La phase martensitique obtenue est une solution solide sursaturée où les atomes se situant sur les sites octaédriques engendrent une distorsion du réseau. Il existe essentiellement deux types de structures cristallines de la martensite dans les aciers :

- Une structure quadratique centrée (QC), caractéristique de la martensite α' ,
- Une structure hexagonale compacte (HC), caractéristique de la martensite ϵ .

Cependant lorsque la teneur en carbone est faible la maille quadratique est considérée comme cubique centre (CC).

b) Déformation du réseau cristallin associée à la transformation – Déformation de Bain

Lors de la transformation de l'austénite en martensite, le changement local de structure cristallographique s'accompagne d'une déformation homogène du réseau cristallin par cisaillement [38] et d'une déformation à réseau invariant (glissement plastique, maclage, fautes d'empilement) qui conservent un plan invariant, appelé plan d'habitat. La martensite ainsi formée croît dans l'austénite sous forme de plaquettes (ou aiguilles, lattes) appelées variantes. Celles-ci sont caractérisées par un plan d'habitat et une orientation cristallographique spécifiques (fig I.17).

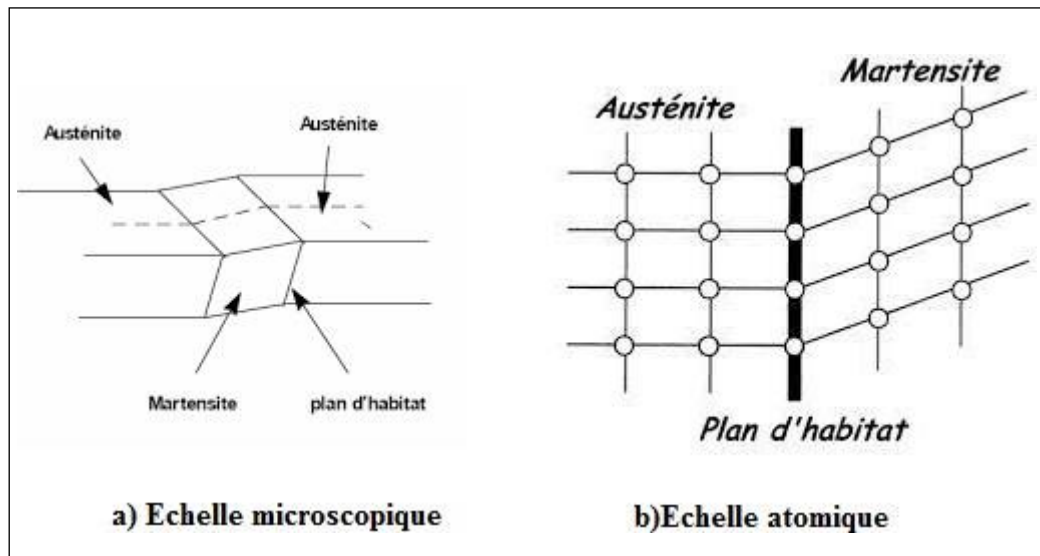


Figure I-17 : Représentation schématique de la formation d'une plaque de martensite [39].

I.3.4.4 Mécanismes de la transformation martensitique

Les mécanismes de la transformation martensitique dépendent essentiellement de la composition chimique de l'austénite initiale, de la température et de l'énergie de faute d'empilement.

a. Effet de la composition chimique

La composition chimique a un rôle important vis à vis de la stabilité structurale d'un acier.

La stabilité de l'austénite vis à vis de la transformation martensitique peut être caractérisée par des indices de stabilité tels que Δ , I , et $Md30$ qui sont fonction de la composition chimique [40 - 41] :

$$\Delta = \%Ni + 0,5\%Mn + 35\%C - 0,0833(\%Cr + 1,5\%Mo - 20)^2 - 15.$$

$$I = 37,19 - 51,2 \%C - 1,02 \%Mn - 2,59 \%Ni - 0,467 \%Cr - 34,4 \%N$$

Ces indices ont été établis à partir de données expérimentales qui rendent compte de l'influence des éléments d'alliages sur la stabilité de l'austénite. Ces données ont été obtenues par des essais de magnétisation sur divers échantillons d'aciers austénitiques. L'indice Δ par exemple, établi par Post et Eberly [40], représente la différence entre la teneur en nickel réel que contient l'acier et la teneur en nickel théorique qui permet d'avoir une austénite stable (le

nickel étant l'élément le plus influant sur la stabilité de l'austénite). Celui-ci doit être positif pour que l'austénite soit stable.

Le paramètre empirique M_{d30} représente la température à laquelle se forme 50% de martensite pour une déformation de 30%. La relation entre le M_{d30} et la composition chimique était proposé pour la première fois par Angel [42] pour les aciers austénitiques. Nohara et al [43] ont modifié l'équation de Angel. Ils ont modifié le coefficient de Ni et ajouté l'effet des éléments d'addition (Cu) et (Nb). A ce jour plusieurs formules empiriques ont été proposées :

$$M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 413 - 462 (\%C + \%N) - 9,2\%Si - 8,1 \%Mn - 13,7\%Cr - 9,5\%Ni - 18,5\%Mo$$

Equation de Angel [42]

$$M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 551 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - 29(\%Ni + \%Cu) - 18,5(\%Mo) - 68(\%Nb).$$

Equation de Nohara [43].

$$M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 502 - 462 (\%(C+N)) - 9,2\%Si - 8,1\%Mn - 13,7\%Cr - 20\%Ni - 18,5\%Mo.$$

Equation de Pickering [44]

Dans ces expressions empiriques de M_{d30} , on observe l'effet remarquable d'éléments d'addition sur la stabilité de l'austénite. L'augmentation dans la teneur des éléments d'addition dans un alliage entraîne une diminution de la température M_{d30} .

La quantité de martensite formée diminue avec l'augmentation des indices de stabilité.

b. Effet de la taille de grains

Plusieurs travaux sont intéressés à l'effet de la taille des grains sur le taux de la martensite induit par la déformation. Nohara et al.[43] ont proposé une formule de la température M_{d30} en fonction de la taille de grains. Ils ont montré que l'augmentation de la taille de grains engendre la diminution de la température M_{d30} et donc la stabilisation de la phase austénitique.

$$M_{d30} (^{\circ}\text{C}) = 551 - 462(\%(C + N)) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - 29(\%(Ni + Cu)) - 18,5(\%Mo) - 68(\%Nb) - 1,42(d - 8).$$

Equation de Nohara.

Shirinivas et al. [45] ont rapporté que la quantité de la α' -martensite augmente avec la diminution de la taille de grains dans l'acier inoxydable AISI 304, tandis que dans l'acier inoxydable AISI 316 la quantité de la martensite est indépendante de la taille de grains. Par conséquent, la composition chimique joue un rôle important dans la formation de la martensite. En revanche, Varma et al. [46] ont montré que la taille de grain importante favorisait la formation de la martensite induite par déformation dans les aciers inoxydables austénitiques AISI 304 et AISI316.

Jung et al.[47] ont mentionné que dans le cas d'un acier austénitique métastable à taille de grains ultrafine, la diminution de la taille de grains conduit à une plus grande stabilité de l'austénite et retarde la nucléation de la α' - martensite.

c. Effet de la température

La température a également un rôle important sur la stabilité de l'austénite. Différentes températures peuvent être définies, relativement à la stabilité de l'austénite vis à vis des transformations martensitiques.

Lors du refroidissement du matériau, à partir d'un état austénitique (A), la transformation directe austénite $\rightarrow$ martensite commence à une température M_s (Martensite Start). La transformation est complète à la température M_f (Martensite Finish) où le matériau est totalement martensitique. Entre ces deux températures les deux phases coexistent (Fig. I.18).

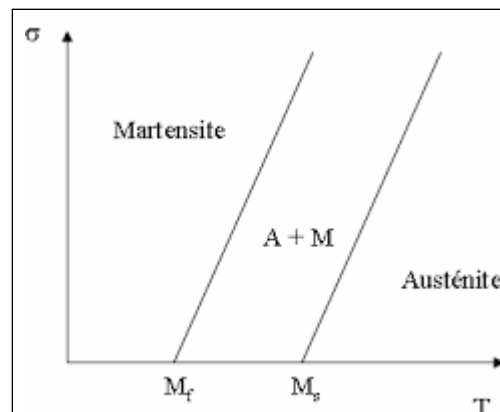


Figure I.18 : Diagramme d'état de Clapeyron (contrainte-température) pour la transformation martensitique dans les alliages à mémoire de forme [48].

Dans le cas de l'application d'une contrainte, cette dernière va favoriser la formation de la martensite. Cette martensite, dite orientée par la contrainte et souvent notée (M_s^σ).

L'application d'une contrainte modifie la température de début de transformation, L'énergie mécanique introduit dans l'enthalpie libre conduit à l'élévation de la température M_s . La transformation de la martensite se manifeste à une température tel que $M_s < T < M_s(\sigma)$, cette transformation est dite assistée par la contrainte. Cependant, si la température est trop élevée, il peut y avoir une compétition entre le processus de transformation martensitique et celui de la déformation plastique de la phase mère. Cette température est désignée par M_d . Si la transformation s'effectue dans le domaine de température $M_s(\sigma) < T < M_d$, la contrainte critique devient supérieure à la limite d'élasticité de l'austénite. La déformation plastique de l'austénite favorise la transformation martensitique. La transformation est dite assistée par la déformation. Lorsque la température est supérieure à M_d la déformation plastique consolide la phase austénitique et la transformation martensitique ne peut plus avoir lieu quel que soit le niveau de contrainte appliquée (Fig. I.19).

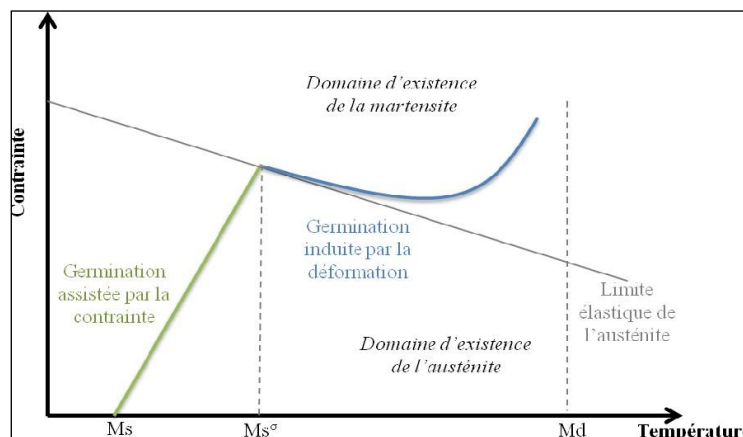


Figure I.19 : Diagramme (contrainte critique de transformation martensitique / température) [49].

M_s dépend de plusieurs paramètres comme la taille de grains, la limite élastique et la composition chimique. Plusieurs formules empiriques reliant la température M_s à la composition chimique ont été proposées [50-52]:

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 512 - 453 \%C - 16,9 \%Ni - 9,5 \%Mo + 217 \%C^2 - 17,5 (\%C)(\%Mn) + 15 \%Cr - 67,6 (\%C)(\%Cr) + 10 \%Co - 7,5 \%Si \quad [50].$$

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 497 - 810 \%C - 1230 \%N - 13 \%Mn - 30 \%N - 12 \%Cr - 54 \%Cu - 46 \%Mo \quad [51]$$

$$M_s (^{\circ}\text{C}) = 545,8 \cdot \exp(-1,362 \%C) - 30,4 \%Mn - 17,7 \%Ni - 12,1 \%Cr - 11 \%Si \quad [52]$$

d. Effet de l'énergie de faute d'empilement (SFE)

L'énergie de faute d'empilement (SFE) joue un rôle important dans le mécanisme de transformation [49, 52]. Cette énergie est fortement dépendante de la composition chimique mais aussi de la température [26,27]. Deux mécanismes peuvent être proposés suivant la valeur de l'EFE de l'acier :

— Une forte énergie de faute d'empilement conduit à un mécanisme de transformation direct $\gamma(\text{CFC}) \rightarrow \alpha'(\text{QC})$. La phase α' -martensitique (QC) se forme à partir de la phase austénitique $\gamma(\text{CFC})$ par deux cisaillements consécutifs ou simultanés laissant deux plans invariants. Les sites de germination de la martensite dans ce cas, sont les macles et / ou les fautes d'empilement induits par la déformation.

— Une faible énergie de faute d'empilement conduit a un mécanisme de transformation indirect :

CFC $\rightarrow$ HC $\rightarrow$ QC [52].

En premier lieu la martensite ε (HC) se forme sur les plans (111) de l'austénite par superposition de défauts d'empilement figure I.20. Puis la martensite α' (QC) se forme :

- à l'intersection de deux plaquettes de martensite ε
- à l'intersection d'une plaquette ε et d'une bande de glissement
- à l'intersection d'une plaquette ε et d'une macule mécanique.
- à l'intersection des bandes de glissement.
- au chevauchement des bandes de glissement.

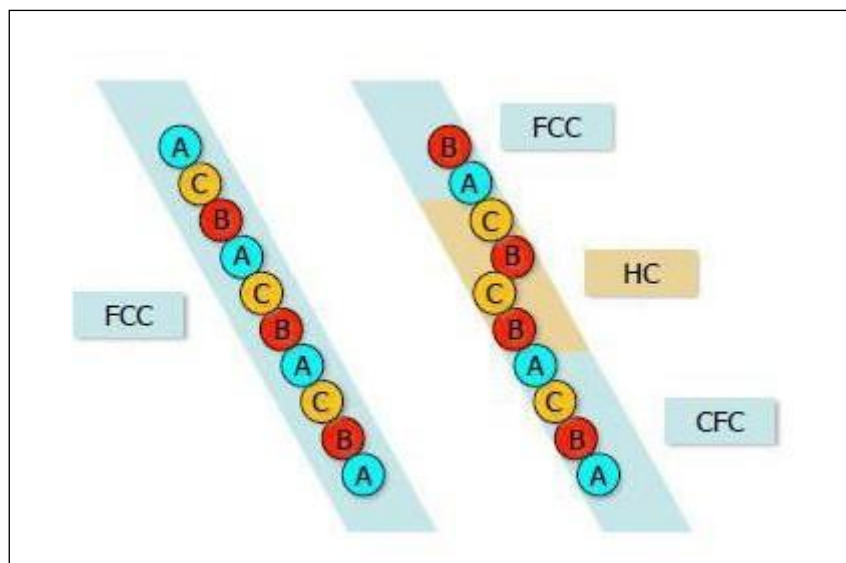


Figure I.20 : transformation locale $\gamma(\text{CFC}) \rightarrow \varepsilon(\text{HC})$

La figure I.21 schématise la germination de la martensite α' à l'intersection de bandes de martensite ϵ d'orientations différentes.

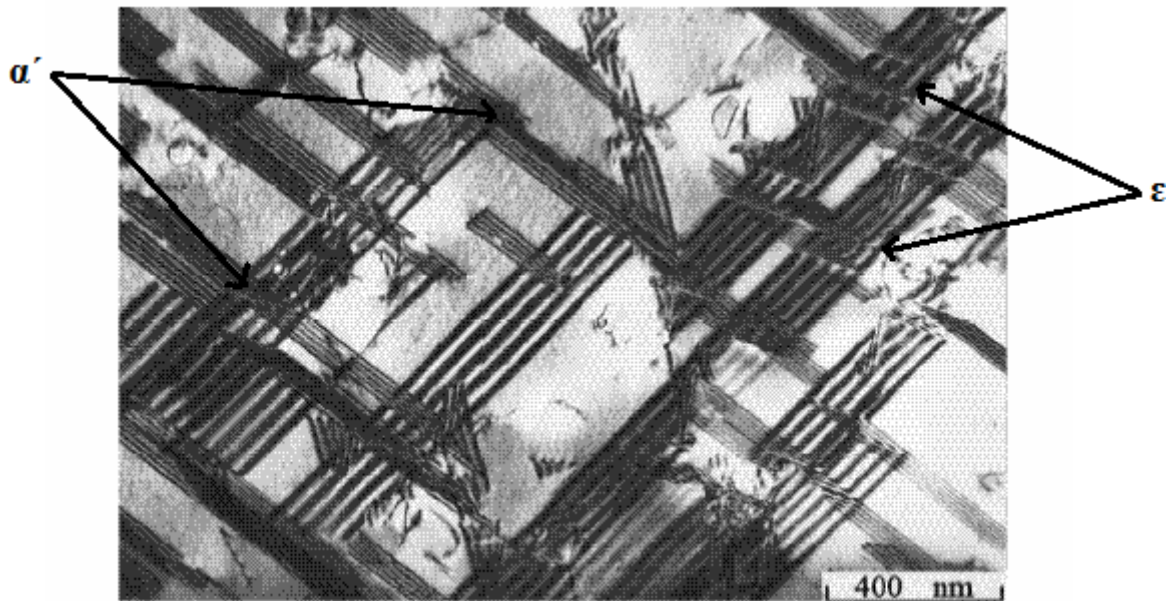


Figure I.21 : Mécanisme de déformation d'un acier austénitique à basse énergie d'empilement [53]

I.3.4.4 Aspects thermodynamique de la transformation martensitique

a. Energie stockée

L'énergie stockée après la déformation plastique est une caractéristique fondamentale de l'état déformé. Elle représente l'écart thermodynamique à l'état d'équilibre et résulte de l'irréversibilité du processus de déformation. Elle constitue, ainsi, la force motrice pour tous les changements microstructuraux à haute température, notamment la recristallisation. Cette dernière conduit à libérer l'énergie par l'élimination de tous les défauts cristallins engendrés par la déformation. L'énergie stockée est donnée par l'équation suivante :

$$U_{\text{stockée}} = U(\text{état déformé}) - U(\text{état initial}).$$

Il est connu que jusqu'à 90% du travail plastique est dissipée dans l'environnement sous forme de chaleur et seulement une certaine quantité de l'énergie (de 1 à 10%) peut être stockée dans la microstructure déformée [54-55], sous forme de défauts (principalement sous forme de dislocations). L'énergie stockée est donnée par l'équation suivante [56] :

$$U_{\text{stockée}} = E_{\text{dislocations}} + E_{\text{sous-joints}}$$

avec : $E_{\text{dislocations}} = c \cdot \rho \cdot G \cdot b^2$ et $E_{\text{sous-joint}} = \alpha \cdot \gamma_s / R$, où ρ est la densité de dislocations, G le module de cisaillement, b le vecteur de Burgers, c une constante sans dimension de l'ordre de 0,5, R le rayon des sous-grains, α un facteur géométrique et γ_s l'énergie des sous-joints.

L'augmentation de l'énergie interne pendant la déformation plastique est due à l'accumulation des défauts cristallins créés par le glissement cristallographique. Il existe différentes sortes de défauts : les défauts ponctuels (lacunes et interstitiels), les dislocations, les macles de déformation et les joints de grains [57].

b. Energie libre

La transformation martensitique est dite displacive (sans diffusion), il n'y a pas de changement de composition ; le système est donc constitué de deux phases solides de structure cristallographique différente. On appelle $G_c(A)$ et $G_c(M)$ les énergies libres chimiques à la température T , de l'austénite et de la martensite respectivement. La variation d'énergie libre chimique associée à la transformation est :

$$\Delta G_c^{A-M}(T) = G_c(M)(T) - G_c(A)(T) \quad [38]$$

Cette quantité est, par définition, positive quand l'austénite est la phase la plus stable et négative dans le cas inverse. On définit une température caractéristique T_0 qui correspond à l'équilibre thermodynamique entre les deux phases :

$$\Delta G_c^{A-M}(T_0) = 0.$$

La formation de la martensite engendre la création d'une énergie interfaciale et d'une énergie de déformation, la variation d'énergie libre totale $\Delta G_{\text{tot}}^{A-M}(T)$ associée à la transformation martensitique sans contrainte appliquée sera composée d'un terme chimique $\Delta G_c^{A-M}(T)$ moteur et d'un terme non chimique $\Delta G_{\text{nc}}^{A-M}(T)$ résistant (figure I-22):

$$\Delta G_{\text{tot}}^{A-M}(T) = \Delta G_c^{A-M}(T) + \Delta G_{\text{nc}}^{A-M}(T) \quad [58]$$

La température de début de transformation M_s inférieure à T_0 (T_0 correspond à la température à laquelle la variation d'énergie libre totale devient nulle), donc :

$$|\Delta G_c^{A-M}(M_s)(T_0)| = |\Delta G_{\text{nc}}^{A-M}(M_s)(T_0)|$$

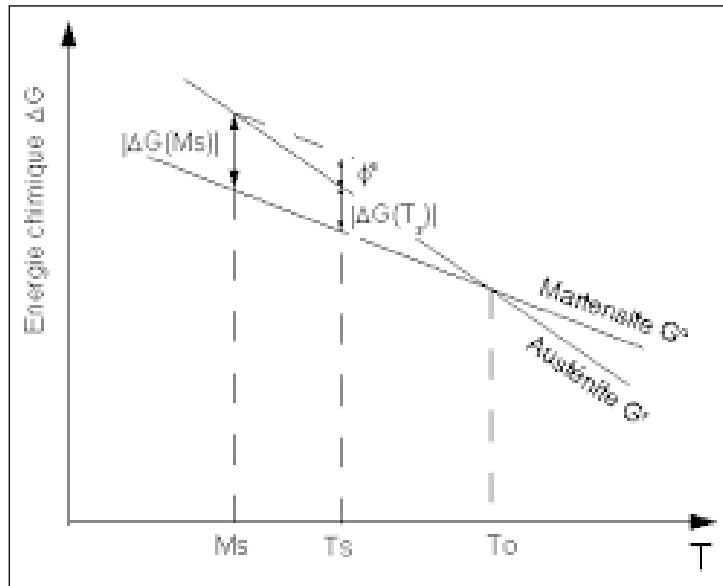


Figure I.22 : Energies libres de l'austénite et de la martensite en fonction de la température.

L'application d'une contrainte sur un volume d'austénite produit une énergie mécanique. Elle joue un rôle très important dans la transformation martensitique du fait du caractère displacif de celle-ci. La variation d'énergie libre de Gibbs s'écrit :

$$dG = - S dT - \varepsilon d\sigma$$

Avec S est l'entropie et ε la déformation macroscopique.

L'équilibre thermodynamique entre la phase austénitique et la phase martensitique conduit à l'égalité d'énergie libre de Gibbs de ces deux phases ($G^A = G^M$):

$$- [\Delta S]^{A \rightarrow M} \Delta T - [\Delta \varepsilon]^{A \rightarrow M} \Delta \sigma = 0$$

Avec $[\Delta \varepsilon]^{A \rightarrow M}$ représente le saut de déformation totale entre les deux phases, ce saut correspond en général à la déformation de transformation ε^tr .

I.4 Corrosion des aciers inoxydables

1.4.1 Introduction

L'acier inoxydable est un alliage à base de fer et de carbone, comportant moins de 1,2 % de carbone et plus de 10,5 % de chrome, dont la propriété remarquable est d'être peu sensible à

la corrosion. La présence de chrome en solution au-delà de 10,5 % dans la matrice d'un acier provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui lui confère son inoxydabilité (Fig.I.23). En effet, au contact de l'oxygène, une couche d'oxyde de chrome va se créer à la surface du l'acier. Cette couche passive le protège, elle a la particularité de pouvoir s'auto-régénérer. La stabilité de la couche passive est le facteur déterminant de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables.

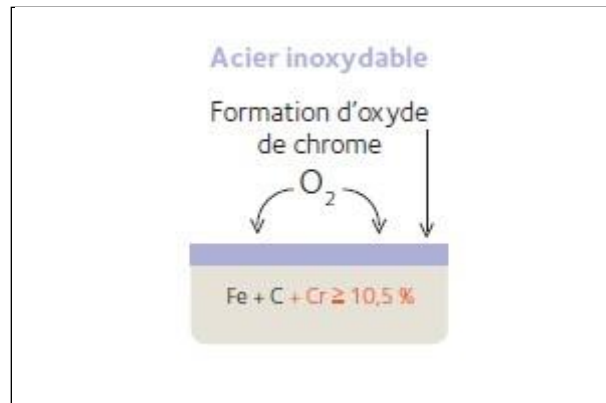


Figure.I.23 : Réaction de l'acier inoxydable au contact de l'humidité de l'air ou d'un électrolyte.

Outre la teneur en chrome, le molybdène et le titane sont également des éléments qui influent largement la résistance à la corrosion localisée (caverneuse et par piquûres) des aciers inoxydables [59-63]. De nombreuses études ont été menées pour élucider le rôle du molybdène dans l'amélioration de la résistance à la corrosion. Certains rapports ont révélé que le molybdène modifie la composition du film passif pour être plus stable contre l'attaque locale par les ions chlorure Cl^- [59, 64–66]. Il a également été signalé que le molybdène retarde la corrosion en formant des films passifs juste en dessous du film passif (Cr_2O_3) contenant des espèces ou oxydes de molybdène [60, 67 et 68].

L'ajout de Ti améliore la résistance à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques pour des températures autres qu'ambiante [16].

La corrosion des aciers inoxydables est essentiellement de nature électrochimique, elle intervient à l'interface entre la couche d'oxyde et le milieu extérieur. Le comportement de la corrosion, dépend d'une multitude de facteurs :

- La microstructure de l'acier.
- Composition chimique et l'épaisseur de la couche d'oxyde

- L'environnement.
- Paramètres physiques (température, convection, irradiation, etc.).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements, etc.).

La résistance à la corrosion est une propriété de l'interface « couche d'oxyde de chrome - milieu extérieur ». La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects.

I.2.2 Formes de corrosion des aciers inoxydables

La corrosion peut être classifiée suivant les formes et types. Une simple observation visuelle ou au microscope est apte à identifier la forme et le type de corrosion. Selon les formes, on distingue :

- La corrosion uniforme.
- La corrosion localisée.

a. La corrosion uniforme

Les aciers inoxydables peuvent être attaqués de manière uniforme sur toute leur surface si le film passif disparaît de la surface sans pouvoir se reformer. Ainsi, à l'échelle macroscopique on ne distingue pas les sites cathodiques des sites anodiques [69]. L'attaque de la surface sera très importante si cette dernière est rugueuse.

b. La corrosion localisée

C'est l'aspect de corrosion le plus dangereux car l'attaque se fait en certains endroits de la surface de l'acier. Les principales causes de cet aspect de corrosion sont :

- Hétérogénéités chimique de la surface de métal.
- Différence de potentiel dans les différentes zones du métal créée par la déformation.
- Endommagement local de la couche passive.

Les différents types de la corrosion localisée sont :

• La corrosion par piqûres

Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres. Cette forme de corrosion intervient lorsqu'il y a discontinuité ou détérioration du film passif (attaque chimique, dégradation mécanique, présence d'irrégularités de microstructure comme les inclusions non métalliques). La résistance des aciers inoxydables à la corrosion par piqûres

dépend de la composition de l'acier, de la température, du pH, de la concentration en anions agressifs.

La résistance à la corrosion par piqûres d'un acier inoxydable austénitique peut s'évaluer par son équivalent chrome ou PREN (pitting resistance equivalent) suivant l'équation :

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3,3 \% \text{Mo} + 30 \% \text{N}.$$

L'effet de la déformation à froid sur le comportement à la corrosion par piqûres des aciers austénitiques, a été étudié par plusieurs auteurs [70-71]. Salvago [71] a montré que le potentiel de corrosion a tendance à diminuer avec l'augmentation du taux de déformation due à la formation de la martensite, car la présence de martensite décroît la stabilité de film passif et donc il devient plus susceptible à la corrosion.

Il est rapporté que la différence de potentiel ($E_p - E_{rep}$), entre le potentiel de transpassivation ou de piquuration (E_p) et le potentiel de repassivation (E_{rep}) est un paramètre d'évaluation de la corrosion localisée par piqûres et plus la différence ($E_p - E_{rep}$) est faible plus la résistance à la corrosion par piqûres est élevée (figure.I.24) .

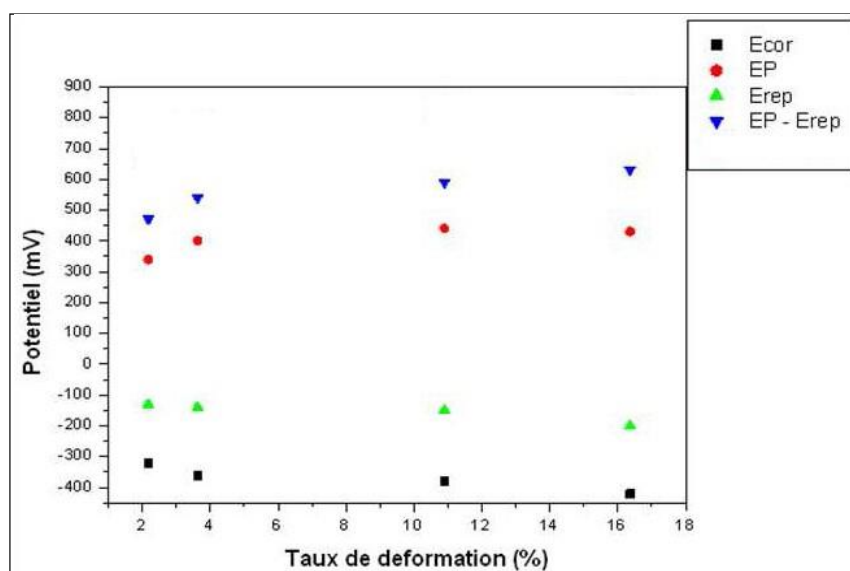


Figure.I.24 : L'effet de la déformation à froid sur le comportement de l'acier 304L à la corrosion par piqûres [72].

- **La corrosion caverneuse**

La corrosion caverneuse est une forme distincte mais sévère de la corrosion par piqûres. Elle se rencontre surtout sur les métaux et alliages dont la tenue dépend de la stabilité du film

passif, car ces films sont instables en présence de concentrations élevées en Cl^- et H^+ . Le mécanisme de base à l'origine de la corrosion caverneuse des alliages passivables en milieux chlorurés aérés est une acidification progressive du milieu dans la caverne avec l'apparition de conditions locales du milieu très agressives qui détruisent la passivité. La corrosion caverneuse a tendance à se développer avec le temps suivant la surconcentration en anions. C'est ce qu'on appelle la période d'incubation qui peut parfois atteindre plusieurs mois. Une fois la période d'incubation passée, la corrosion va se poursuivre tant que la crevasse ne sera pas bouchée.

- **La corrosion sous contrainte**

La corrosion sous contrainte d'un métal ou d'un alliage résulte de l'action conjuguée d'une contrainte mécanique en tension (contrainte résiduelle ou appliquée) et d'un milieu environnant agressif vis-à-vis d'un matériau sensible au phénomène. On considère généralement que ces trois conditions (contrainte, environnement et sensibilité du matériau au phénomène) doivent être réunies simultanément pour observer la corrosion sous contrainte.

Les aciers inoxydables austénitiques sont sensibles à ce type de corrosion à partir de 60 °C et en présence d'oxygène dissous. Les contraintes résiduelles proviennent des opérations initiales de formage du métal et du soudage, bien qu'une bonne procédure de soudage évite ce problème par le recuit approprié de la zone chauffée.

Récemment, de nombreuses études ont porté sur la synergie de corrosion et de contrainte mécanique dans les métaux cfc [7, 11]. Ils ont montré la probabilité de trois mécanismes déterminants :

- ✓ interactions hydrogène-plasticité,
- ✓ dissolution-rupture de film passif,
- ✓ mécanisme de mobilité de surface.

- **La corrosion intergranulaire**

Pour les aciers inoxydables austénitiques, ce type de corrosion est dû essentiellement à la formation de carbures de chrome le long des joints de grains lorsque l'acier est maintenu pendant une longue durée à des températures comprises entre 500 et 900°C. Appauvrissant l'alliage environnant en chrome (fig.I.25), le rendant ainsi sensible à la corrosion. La sensibilisation peut être minimisée par l'emploi d'aciers à faible teneur en carbone (< 0,3 %)

ou par l'ajout d'éléments stabilisants tels que le titane ou le niobium avec des concentrations adéquates.

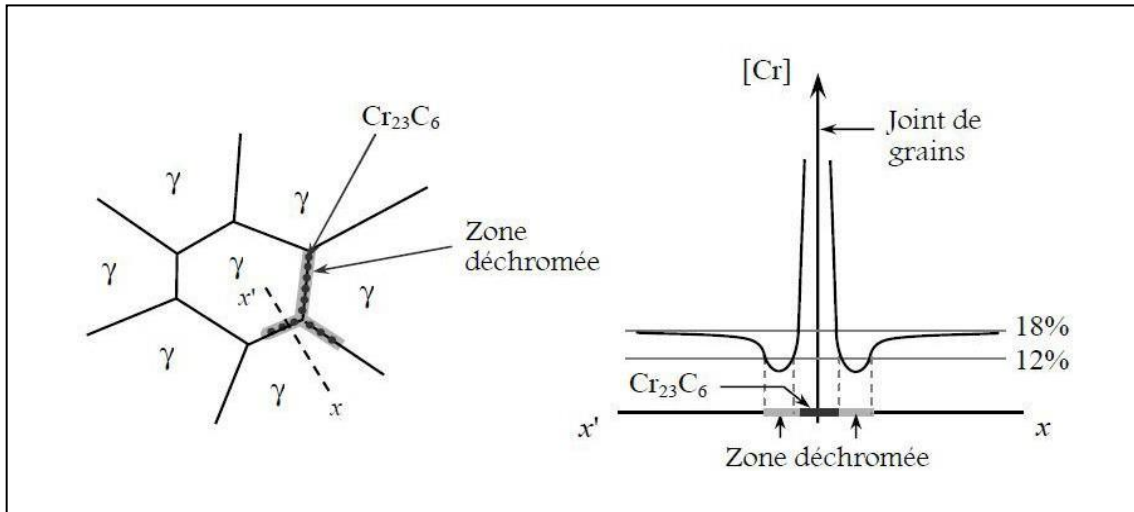


Figure.I.25: Représentation schématique de la précipitation des carbures de chrome Cr_{23}C_6 et des zones d'appauvrissement en chrome

I.4.3 Approche thermodynamique de l'équilibre local de la l'interaction l'interface (métal-électrolyte)

Une approche thermodynamique de la modification de l'équilibre solide-liquide en présence de déformation plastique a été proposée par Gutman [73], pour une corrosion uniforme d'un système, la variation de potentiel chimique $\Delta\mu$ provoquée par l'application d'une contrainte peut être caractérisée par la formule :

$$\Delta\mu = \frac{\Delta PV_m}{zF} \quad (1)$$

Où Δp est la charge appliquée dans les conditions.

V_m est le volume molaire.

z la valence ionique et F la constante Faraday.

L'hypothèse de Gutman indique qu'une augmentation de la pression externe (ΔP) accélère la vitesse de dissolution du métal.

La concentration d'équilibre d'atomes mécanochimiquement actifs est donnée par la formule suivante [73]:

$$C_0 = \frac{f^0 C^0}{f_0} \exp\left(\frac{\Delta PV_a}{KT}\right), \text{ avec } f_c = a \quad (2)$$

Avec V_a est le volume atomique, a^0 est l'activité standard correspond à $\mu=0$, et f représente le coefficient d'activité électrochimique.

La relation (2) montre que l'application d'une contrainte externe conduit à une diminution dans l'équilibre de nombre d'atomes activés par l'action mécanique, ceci est expliqué par le non uniformité spatial (localisation) de l'excitation mécanique.

Afin de trouver une bonne corrélation entre la densité et la distribution de dislocations (hétérogènes ou homogènes) et la densité de courant de corrosion, une approche thermodynamique de la modification de l'équilibre solide-liquide en présence de déformation plastique a été proposée [74–75].

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln(a_i) + K \cdot \rho^{\frac{1}{2}} \quad \text{et}$$

$$K = \alpha \mu b N_a / \rho_{\max} \bar{\alpha}^{1/m},$$

où N_a est le nombre d'Avogadro, α est une constante dépendant de l'interaction élastique des dislocations, b est la magnitude du vecteur de Burgers, l est le module de cisaillement, $\rho_{\max}$ est le nombre maximum possible de dislocations dans une unité de volume, m et $\bar{\alpha}$ sont deux paramètres montrant la relation entre la densité des dislocations et les bandes de déformation plastique.

Pour l'effet des dislocations sur l'équilibre thermodynamique, trois aspects ont été quantifiés dans la modification du potentiel chimique :

- ✓ L'influence de l'arrangement homogène des dislocations,
- ✓ L'influence de la distribution hétérogène des dislocations,
- ✓ L'influence des contraintes internes.

Dans l'énoncé du premier principe de la thermodynamique, l'énergie interne s'écrit :

$$dU = T dS - P dV + \sum_i^C \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} dn_i$$

Avec : dn_i est le changement de la masse du composant i ,

Le potentiel chimique μ_i est défini par la relation suivante :

$$\mu_i = \sum_i^C \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j}$$

La variation de l'énergie interne d'un système est décrite donc par la relation suivante

$$dU = TdS + \sum \mu_i dn_i$$

D'autre part, lorsque nous appliquons une contrainte σ sur la surface d'un métal, l'énergie interne peut s'écrire :

$$dU = TdS + \sigma dA$$

Où dA est la quantité de changement de surface.

D'après la théorie thermodynamique et électrochimique, une synergie entre l'effet mécanique et l'effet électrochimique peut être lié par l'énergie d'activation de la réaction chimique. Avec l'application d'une contrainte de traction, la densité de courant anodique peut être exprimée une fonction d'énergie libre de Gibbs [76],

$$i_\sigma = i_0 \exp \left(\frac{\Delta G_\sigma}{RT} \right)$$

Où i_0 est la densité de courant sans application de contrainte, ΔG est le changement de l'énergie libre de Gibbs causée par la contrainte appliquée qui peut être donnée comme,

$$\Delta G_\sigma = \Delta U - T\Delta S + P\Delta V$$

Où ΔU est le changement de l'énergie interne, ΔS est le changement de l'entropie, T est la température absolue, P est la pression et ΔV est la variation de volume. Au cours de la déformation plastique, l'effet d'augmentation de la densité de dislocations sur l'expansion de volume peut être ignoré [77]. Selon les résultats de Lapovok et al.[78], le changement de volume mesuré d'un métal déformé plastiquement est environ de 0,1%. Par conséquent, ignorer le changement de volume dû à la déformation plastique est une bonne approximation, donc le changement de l'énergie libre de Gibbs devient :

$$\Delta G_\sigma = \Delta U - T\Delta S = \Delta U_\sigma - T\Delta S_\sigma = V_m \eta W_p$$

D'où, η est la fraction de travail plastique stockée dans le métal déformé et W_p est l'énergie de déformation plastique stockée dans l'électrode métallique par volume molaire

L'énergie perdue par le métal déformé plastiquement sous forme de chaleur contribue à l'augmentation du désordre global mesuré par l'entropie causée par l'augmentation de la densité de dislocations. Par conséquent, la génération d'entropie est un indice de la vitesse de dissolution du métal.

Chapitre II Matériaux et procédures expérimentales

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre nous exposerons le matériau utilisé et les différentes techniques d'observation, d'analyse et de caractérisation utilisées pour l'étude et la caractérisation de notre matériau.

II.2 Matériau utilisé

Le matériau utilisé dans cette étude est l'acier austénitique stabilisé au titane AISI 316Ti. Sa composition chimique, déterminée par spectrométrie de fluorescence X, est représentée dans le tableau II.1.

Tableau II.1. Composition chimique de l'acier austénitique AISI 316Ti

Elément	Fe	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	S
AISI 316Ti (Wt.%)	Bal	0.034	16,52	10,41	2,02	1,690	0.48	0,017

La spectrométrie de fluorescence X est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer les éléments chimiques qui composent un échantillon. L'échantillon à analyser est placé sous un faisceau de rayons X. Sous l'effet de ces rayons X, les atomes constituant l'échantillon passent de leur état fondamental à un état excité. L'état excité est instable, les atomes tendent alors à revenir à l'état fondamental en libérant de l'énergie, sous forme de photons X notamment. Chaque atome, ayant une configuration électronique propre, va émettre des photons d'énergie et de longueur d'onde propres. C'est le phénomène de fluorescence X qui est une émission secondaire de rayons X, caractéristiques des atomes qui constituent l'échantillon. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet à la fois de connaître la nature des éléments chimiques présents dans un échantillon ainsi que leur concentration massique.

II.3 Préparation des échantillons

II.3.1 Traitements thermique

Pour constater l'effet de traitement thermique sur la microstructure et la corrosion de notre acier, l'acier austénitique AISI316Ti a subi deux cycles thermiques ; un recuit de dissolution à 1100°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau et d'un revenu aux différentes températures. 3 échantillons subissent uniquement un recuit de dissolution. Les traitements de mise en solution sont suivis par une trempe à l'eau pour éviter la précipitation des carbures et garder l'état de mise en solution.

Le tableau II.2 regroupe les traitements thermiques effectués.

Tableau II.2. Les différents cycles thermiques subis par l'acier austénitique AISI316Ti

Echantillon	Mise en solution		Revenu	
	Température (°C)	Temps de maintien (min)	Température (°C)	Temps de maintien (h)
T0	1100	30		
T1	1100	30	550	10
T2	1100	30	650	24
T3	1100	30	650	72
T4	1100	30	650	144
T5	1100	30	900	10
T6	1100	180		
T7	1250	180		

Les températures (550°C, 650°C et 900°C) de cycle thermique de revenu ont été choisies en se basant sur le diagramme T.T.P de l'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti.

- ✓ La température 550°C avec un temps de maintien de 10h est choisie dans la zone où il n'y a pas de précipitation ; Les conséquences de ce traitement sur la microstructure seront principalement le mouvement des joints sous activation purement thermique ;
- ✓ la température 650°C est choisie dans la zone où il y a formation des carbures de type $M_{23}C_6$ et probablement des phases métalliques ; ce traitement a été réalisé avec des maintiens à durée croissantes : 24, 72 et 144h ;

- ✓ la température 900°C est choisie dans la région située en dessus de nez de précipitation des carbures de type $M_{23}C_6$ et les phases intermétalliques.

La figure I.1 résume les traitements thermiques de revenu effectués.

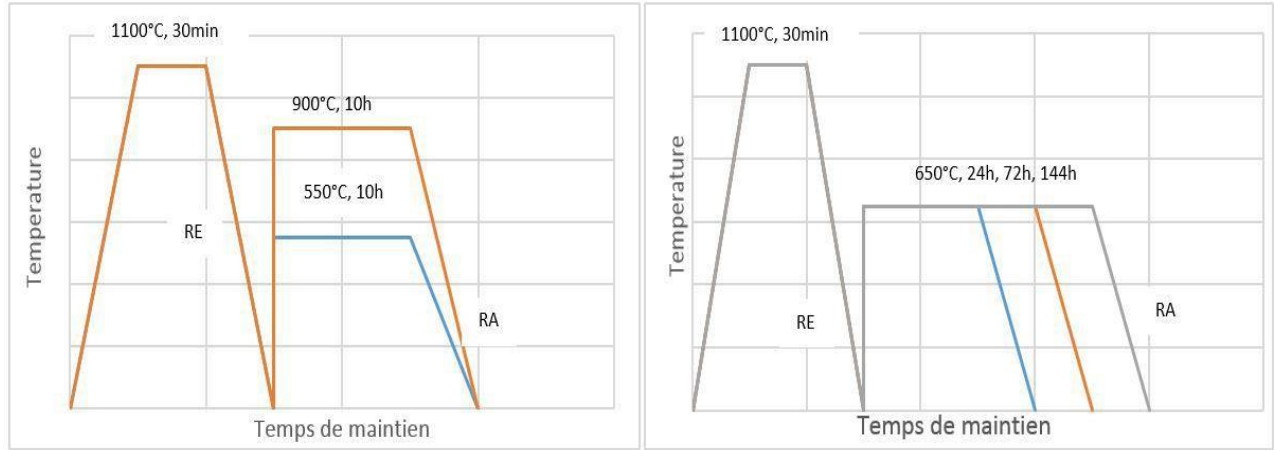


Figure II.1 : Illustration schématique des processus des traitements thermiques de revenu
(RE : refroidissement à l'eau et RA : refroidissement à l'air)

II.3.2 Laminage à froid

Dans le but d'étudier l'effet de prétraitement sur le comportement mécanique et électrochimique de l'acier austénitique AISI316Ti déformé plastiquement. Deux éprouvettes plates, de dimension 160 x 10 x 8mm³, ont été découpées à partir de tôle de l'acier AISI316Ti. La première éprouvette a été laminée à froid (à l'état de réception) à différents taux de laminage : 20%, 37%, 56% et 85%, la seconde a été traitée thermiquement à 1100°C pendant 3 heures (trempée à l'eau) puis laminée à froid avec les mêmes taux de laminage que la première, comme la montre la figure II.2. Le taux de laminage est calculé par la relation suivante :

$\varepsilon \% = \ln(l_0/l)$, avec l_0 : épaisseur initiale et l : épaisseur finale.

Les opérations de laminage à froid ont été réalisées au sein de l'entreprise AGENOR, alger.

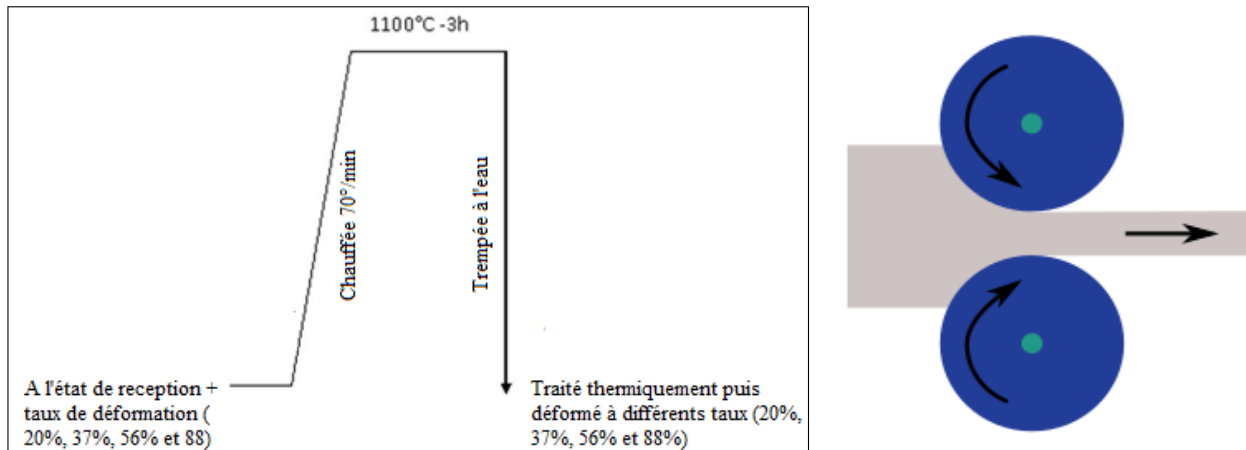


Figure II.2 : Illustration schématique du processus de traitement thermique et mécanique.

II.4 Méthode et caractérisation

Dans le but d'étudier l'effet du laminage à froid et de traitement thermique sur le comportement électrochimique et microstructurale d'un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane 316Ti, nous avons utilisé différentes techniques de caractérisation.

II.4.1 Caractérisation microstructurale

Les techniques destinées à la caractérisation microstructurale sont :

- Microscope optique (MO)
- Microscope électronique à balayage (MEB)
- Spectromètre à rayons X (EDS)
- La Diffraction des Rayons X (DRX)

II.4.1.1 Observation au microscope optique (MO)

Nous avons utilisé un microscope optique de marque NIKON ECLIPSE LV100ND (Figure II.3) qui possède un grossissement qui varie de $\times 10$ à $\times 1500$. Ce microscope est équipé d'une caméra numérique avec logiciel et relié à un ordinateur permettant l'acquisition et la sauvegarde des différentes images.



Figure II.3 : Microscope optique NIKON

a) Préparation métallographique

Après découpage et traitement thermique et mécanique selon la démarche décrite dans la partie II.3, les différents échantillons ont ensuite subi une succession d'étapes de préparation pour l'observation au microscope optique :

- Enrobage des échantillons dans une résine à froid.
- Polissage mécanique à l'aide de papiers de carbure de silicium (SiC) de granulométrie décroissante jusqu'à 4000 et, successivement nettoyée et rincée avec de l'eau distillée et de l'acétone.
- Polissage de finition réalisé sur drap en feutre avec utilisation de pâte diamant de granulométrie décroissante de 3, 1, et 0.1 μ m.

Plusieurs techniques d'attaque métallographique ont été utilisées permettant de mettre en évidence les différentes phases présentes dans l'acier inoxydable austénitique 316Ti.

Pour des attaques sélectives nous avons utilisés plusieurs réactifs :

- Une solution de soude (40g NaOH pour 100 ml H₂O) qui permet de révéler la ferrite et les carbures.
- Une attaque électrolytique dans une solution aqueuse à 10% en volume d'acide oxalique (10V – 3 à 5 s) afin de révéler les joints de grains, l'austénite, la ferrite delta et aussi les carbures.

- Les carbures, l'austénite et la ferrite ont aussi été observés après immersion (2-4 minute) dans un mélange de 100 ml HCl et 10 ml HNO₃ dilué dans 100 ml de H₂O.
- Attaque à la solution Glyceregia, un réactif à l'eau régale glycinée dont la constitution est de : (10ml HNO₃, 14M), (20ml HCl, 12M) et 30ml de glycérol. L'utilisation de ce réactif permet la révélation des grains de ferrite et d'austénite et leurs interfaces, les joints des macles.

La figure II.4.a montre les résultats de l'attaque chimique par la solution de soude et l'attaque électrolytique par une solution aqueuse à 10% d'acide oxalique (Figure II.4.b).

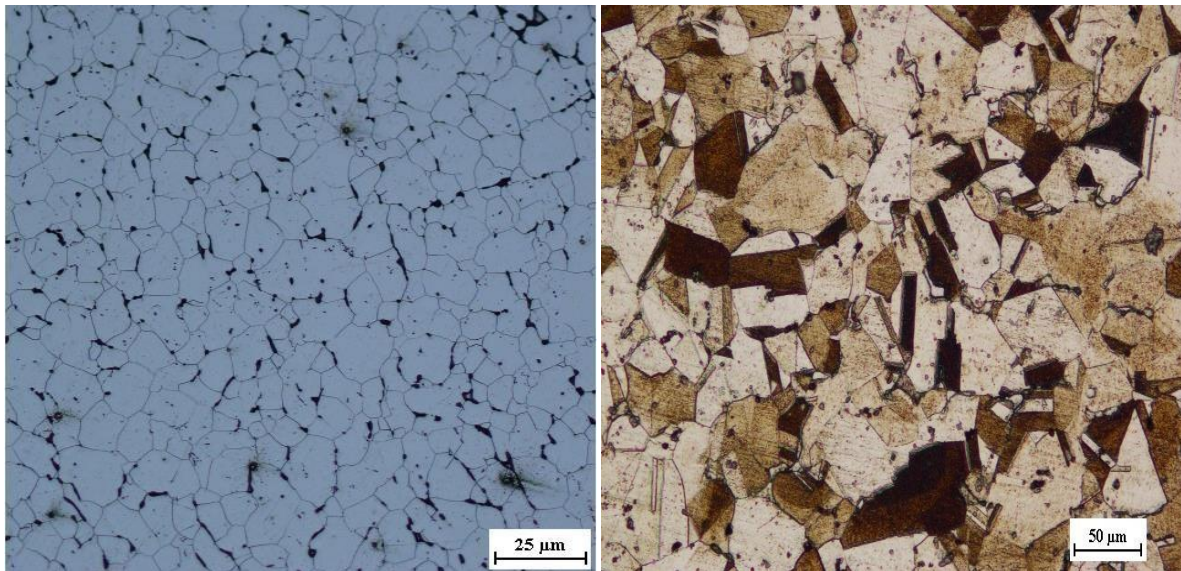


Figure II.4 : Micrographie optique de AISI 316Ti : (a) (attaque électrochimique NaOH), (b) (attaque chimique Glyceregia).

b) Mesures des tailles de grain

La norme NF EN ISO 643:200304 propose une méthode de comptage permettant de déterminer la taille de grains. La méthode consiste à choisir un grossissement de l'image (g) de telle sorte qu'au moins une cinquantaine de grains puisse être dénombrée dans l'aire délimitée par un cercle de diamètre $D = 79,8 \text{ mm}$ (Figure II.5).

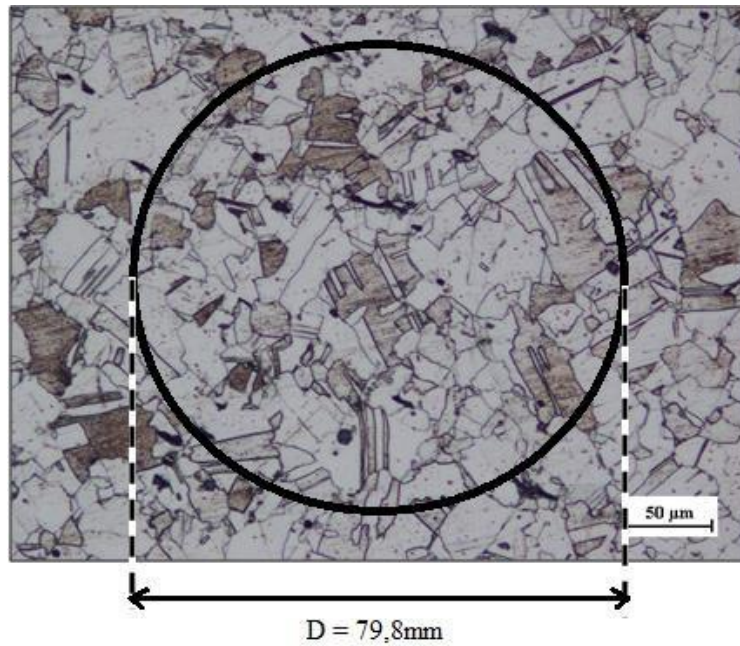


Figure II.5 : Illustration schématique de la mesure de la taille des grains par la méthode définie par la norme NF EN ISO 643:200304.

Le nombre de grains entièrement à l'intérieur du cercle (n_1) et le nombre de grains sur la circonférence du cercle (n_2) sont comptés. Le nombre total de grains (n_g) est alors déduit.

Le nombre de grains par mm^2 (m) est ensuite calculé à l'aide de l'équation suivante :

$$n_g = n_1 + \frac{n_2}{2} \qquad m = 2 * \left(\frac{g}{100}\right)^2 * n_g$$

g est le grandissement de l'image

Le diamètre moyen des grains (d_m) est obtenu en utilisant la relation suivante :

$$d_m = \frac{1000}{\sqrt{m}}$$

II.4.1.2 Observation au microscope électronique à balayage (MEB) et analyse de la composition chimique par EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie)

La microscopie électronique à balayage est une puissante technique d'observation de la topographie des surfaces. Elle permet d'observer toute sorte d'échantillons avec un fort grossissement et une grande profondeur de champ « effet relief ». Contrairement aux microscopes optiques, qui utilisent des photons pour observer la matière avec des grossissements de quelques unités à mille fois (permettant d'apprécier des détails de l'ordre du micromètre), le microscope électronique à balayage utilise un faisceau très fin d'électrons

permettant d'atteindre des grossissements encore plus importants pouvant atteindre un million de fois (permettant d'apprécier des détails mille fois plus petits de l'ordre du nanomètre).

Un faisceau d'électrons incidents est balayé à la surface de l'échantillon à l'aide de bobines magnétiques parcourues par un courant électrique variable. L'interaction entre ces électrons et l'échantillon va émettre de nouveaux électrons et des rayons X, qui vont être captés par des détecteurs spécifiques disposés autour de l'échantillon :

- les électrons secondaires proviennent des couches superficielles de l'échantillon et permettent d'obtenir des images caractéristiques de sa surface (contour, morphologie, *etc.*);
- les électrons rétrodiffusés, qui sont sensibles à la nature des atomes qui constituent l'échantillon, permettent de distinguer sur les images des zones de composition chimique différente;
- les rayons X (ou photons X) permettent de faire une analyse quantitative de la composition chimique élémentaire de l'échantillon (microanalyse X).

Les observations et les microanalyses ont été réalisées au centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) à l'aide du MEB Zeiss GEMINI équipé d'un système EDS (spectrométrie à dispersion d'énergie) (Figure II.6).



Figure II.6 : Microscope électronique à balayage Zeiss GEMINI équipé d'un système EDS

II.4.1.3 Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Notre étude tente d'évaluer l'effet de plusieurs paramètres comme la taille de grains, déformation plastique et le traitement thermique sur le comportement microstructurale et mécanique de l'AISI 316Ti.

L'analyse DRX nous a conduits à réussir à identifier les différentes phases cristallines présentes dans notre acier inoxydable austénitique AISI316Ti à l'état de réception, à différents taux de laminage à froid et après traitement thermique à 1100°C pendant 3 heures.

La Diffraction des Rayons X (DRX) est une technique de caractérisation des matériaux cristallisés, qu'ils soient massifs, sous forme de poudre ou de dépôts. Cette technique est principalement appliquée aux matériaux inorganiques : minéraux, métaux, alliages, céramiques....

La technique DRX consiste à faire diffracter le faisceau monochromatique incident du tube sur les différents plans cristallins des grains qui constituent la matière (la DRX ne peut donc produire des informations que sur des échantillons cristallisés).

Le faisceau monochromatique (en raie K-alpha de longueur d'onde λ , la raie K-beta étant filtrée en sortie de tube), et rendu le plus parallèle possible. Il irradie la matière sous un angle θ

(mobile). Un détecteur de photons situé en face de l'axe du faisceau incident sous le même angle d'émergence et calé sur la longueur d'onde λ du faisceau monochromatique du tube collecte les photons. Si l'on connaît la longueur d'onde λ du faisceau de rayon X, on peut mesurer à partir de l'angle θ l'équidistance d et ainsi identifier la nature du cristal (Figure II.7). Cette distance nommée d_{hkl} , est donnée par la loi de Bragg où les indices hkl désignent la direction considérée dans le cristal:

$$2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

avec :

n : Ordre de la diffraction.

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

d : distance entre deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

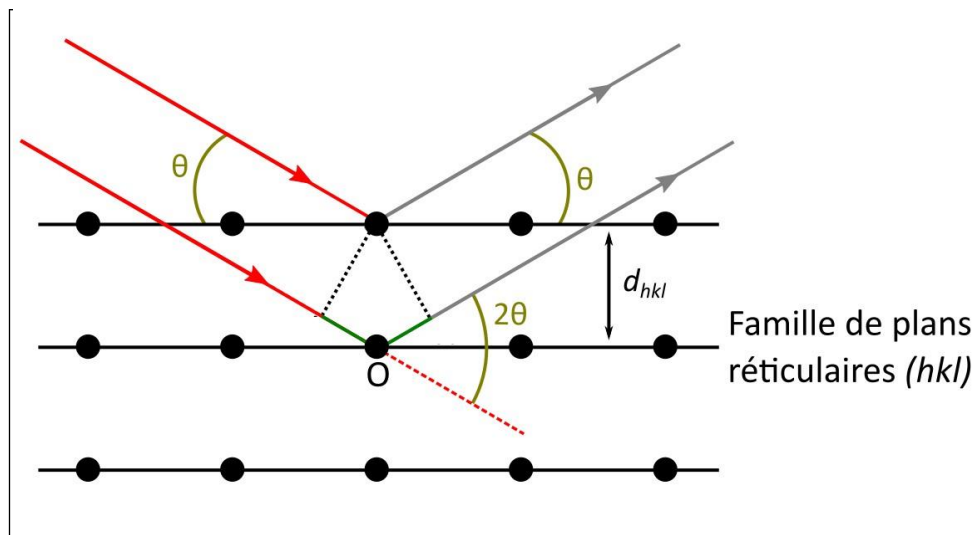


Figure II.7 : Diffraction des rayons X selon la loi de Bragg.

La diffraction des rayons X repose sur l'enregistrement d'un diffractogramme et sur l'analyse des pics de ce diagramme qui permet de caractériser les cristallites présents dans l'échantillon à partir des éléments suivants :

- Position des pics : analyse qualitative, identification de phases cristallines présentes
- Largeur des pics : taille et forme des cristallites, contraintes internes
- Intensité des pics : estimation de composition chimique, analyse quantitative, orientation préférentielle.

Les mesures de diffraction ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre BRUCKER D8 DISCOVER (Figure II.8). La source est une anticathode de cobalt et la longueur d'onde des rayons X produits est de $1,79.10^{-10}\text{m}$. Les domaines angulaires balayés en 2θ sont respectivement compris entre 30 et 120° .

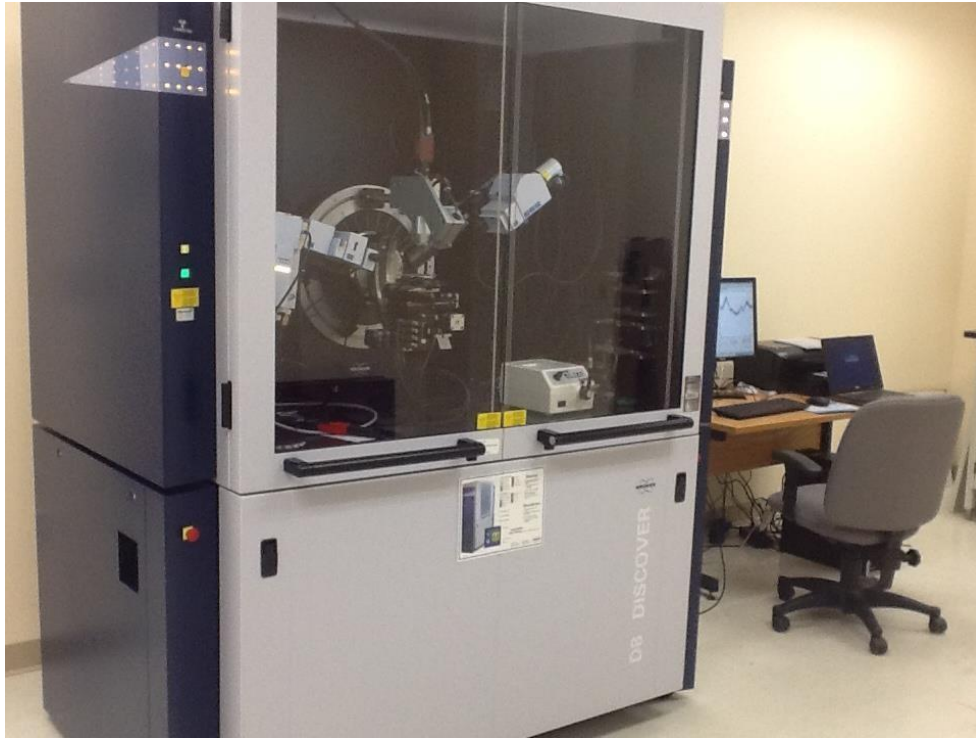


Figure II.8 : Diffractomètre BRUCKER D8 DISCOVER utilisé (CRTI).

II.4. 2 Caractérisation du comportement mécanique

II.4. 2.1 Essais de dureté et de microdureté

La dureté est une mesure de la résistance à la déformation d'un matériau. La valeur exprimée par un nombre sans dimension est reliée directement ou indirectement dans les essais les plus fréquents à la plus ou moins grande facilité d'enfoncer un pénétrateur à la surface du corps étudié.

L'intérêt réside dans la facilité et le caractère peu destructif de l'essai qui renseigne sur l'état d'un métal à l'état final ou lors des procédés de production (notamment à l'étape des traitements thermiques). Elle peut dans certains cas être mise en relation avec les

Chapitre II : Matériaux et procédures expérimentales

caractéristiques de traction. Une autre utilisation pratique importante concerne les soudures. Il existe une grande variété d'essais de dureté possibles, dans notre étude nous avons utilisé dureté Vickers. Le test de dureté Vickers est souvent considéré comme plus facile à utiliser que les autres essais de dureté.

Afin de déterminer la dureté de nos échantillons, nous avons procédé de la manière suivante :

- ✓ Placer l'échantillon sur la platine.
- ✓ Utiliser le glisser-déposer de la souris pour mettre l'échantillon en position.
- ✓ Mettre au point avec la molette.
- ✓ Sélectionner la méthode d'essai et la charge.
- ✓ Choisir un objectif et un nom de tâche.
- ✓ Utiliser la caméra d'observation pour positionner le pénétrateur.
- ✓ Démarrer l'essai.
- ✓ Les essais sont répétés 5 fois

On peut déterminer la dureté de Vickers, notée H_v (Vickers Hardness), par la formule suivante, qui revient à diviser la force par la surface :

$$H_v = \frac{2F \times \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{g \times d^2} = \frac{2m \times \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2}$$

Avec :

F : la charge pondérale appliquée en kilogramme de force.

d : la diagonale moyenne de l'empreinte mesurée en μm .

m : le poinçon exerce une force équivalente à 0.025kg, donc $m = 0.025\text{kg}$.

II.4.2.2 Essais de nanoindentation

La nanoindentation est une technique d'indentation instrumentée permettant la détermination des propriétés mécaniques locales des matériaux. La dureté et le module de Young sont les propriétés les plus étudiées.

Cette technique consiste à mesurer la profondeur d'enfoncement d'un indenteur de géométrie connue dans un matériau dans le but d'obtenir ses propriétés élasto-plastiques. Il existe plusieurs types de pointes, dans notre étude nous avons utilisé la pointe Berkovich de géométrie pyramidale à base triangulaire.

Durant le test d'indentation un système d'acquisition enregistre la force appliquée en fonction de la profondeur de pénétration de la pointe. Ces deux paramètres sont mesurés en continue lors de la phase de charge et de décharge. A l'issue de l'essai on obtient une courbe de charge en fonction du déplacement, Figure II.9.

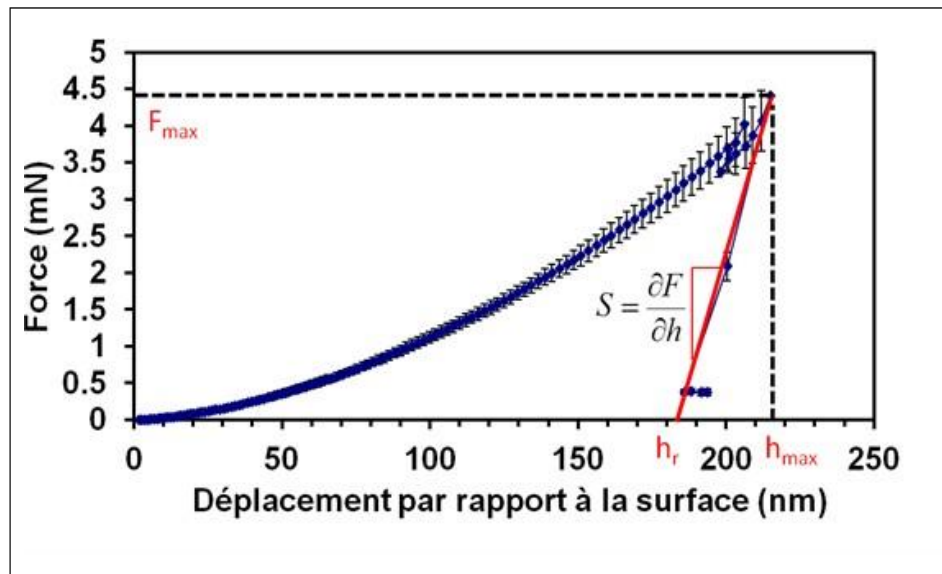


Figure. II.9 : Courbe charge-décharge obtenue par nanoindentation

Les deux principales propriétés mesurées sont le module de Young (E) et la dureté (H). Pour cela l'aire de contact A_c entre l'indenteur Berkovich et l'échantillon est définie par la relation suivante :

$$A_c = 24,56 \times h^2, \quad \text{avec} : hc = h_{max} - \varepsilon \times \frac{F_{max}}{S}$$

Finalement l'expression de la dureté est égale :

$$H = \frac{F_{max}}{A_c}$$

A partir de S et A_c , le module de Young peut également être estimé selon l'équation :

$$E_{eff} = \beta \frac{\sqrt{\pi}}{2} \frac{s}{\sqrt{A_c}}$$

Avec β est le facteur de forme géométrique qui tient compte de l'asymétrie de la pointe du pénétrateur et E_{eff} est le module d'Young effectif. Pour un indenteur Berkovich β est 1.034. Ainsi, connaissant les caractéristiques du pénétrateur, le module de Young de l'échantillon peut être calculé :

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{(1 - \nu_{\text{échantillon}}^2)}{E_{\text{échantillon}}} + \frac{(1 - \nu_{\text{indenteur}}^2)}{E_{\text{indenteur}}}$$

II.4. 3. Caractérisation du comportement électrochimique

3.1. Techniques électrochimiques globales

a) Potentiel en circuit ouvert

Potentiel en circuit ouvert (Open Circuit Potential: OCP) nommé également potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore potentiel libre [79]. Il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. Cette technique simple apporte des informations préliminaires sur la nature des processus se produisant à l'interface métal/électrolyte : corrosion, passivation, etc. [80, 81]. Au bout d'un temps suffisamment long pour qu'un régime stationnaire soit établi, l'électrode métallique prend, par rapport à la solution un potentiel, appelé potentiel de corrosion (E_{corr}). La mesure du potentiel libre permet également de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire indispensable pour la trace des diagrammes d'impédance électrochimique [82]. La valeur du potentiel libre est le potentiel de corrosion, mais elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques et ne permet pas d'accéder à la vitesse de corrosion.

Dans cette étude le montage électrochimique utilisé est un montage à trois électrodes comprenant une électrode de référence au calomel saturé (ECS), la contre-électrode de platine et l'électrode de travail (316Ti) (Figure. II.10). Les mesures électrochimiques ont été réalisées à l'aide d'un potentiostat Voltalab PGZ100 piloté par un logiciel Voltamaster 4 au sein de laboratoire SGM de l'ENP d'alger.

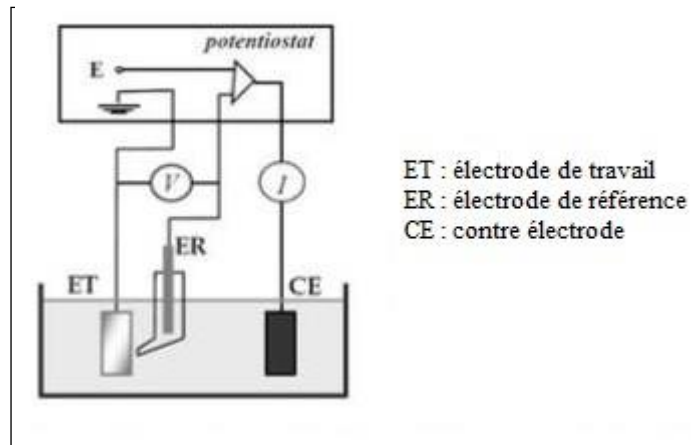


Figure. II.10 : Dispositif de mesure électrochimique.

b) Polarisation potentiostatique

La technique de polarisation potentiostatique est l'une des principales techniques électrochimiques utilisée pour en apprendre davantage sur les comportements de corrosion d'un matériau dans un électrolyte spécifique. Cette technique est rapide, précise et reproductible. Comme son nom l'indique, cette technique s'effectue en imposant un potentiel sur l'électrode de travail et en faisant un balayage de celui-ci pendant un intervalle de potentiel désiré. L'intervalle de potentiel est choisi en fonction de l'information que l'on cherche à extraire. Il existe deux méthodes expérimentales pour la détermination de la vitesse de corrosion :

- La mesure de la résistance de polarisation en faisant un balayage de ± 20 mV par rapport au potentiel de corrosion.
- L'extrapolation des droites de Tafel qui elle nécessite un balayage de quelques centaines de mV par rapport au potentiel de corrosion. L'extrapolation des droites de Tafel vers le potentiel de corrosion donne la valeur du courant de corrosion i_{corr} . La Figure. II.11 montre un graphique typique, son extrapolation ainsi que toutes les valeurs extraites pendant l'analyse. Une fois le balayage terminé, les pentes des deux parties linéaires de la courbe sont tracées. Le point de croisement de ces deux courbes est associé à deux valeurs importantes ; le potentiel de corrosion, c'est-à-dire la même valeur qui est obtenue pendant la technique de potentiel à circuit ouvert, et le courant de corrosion.

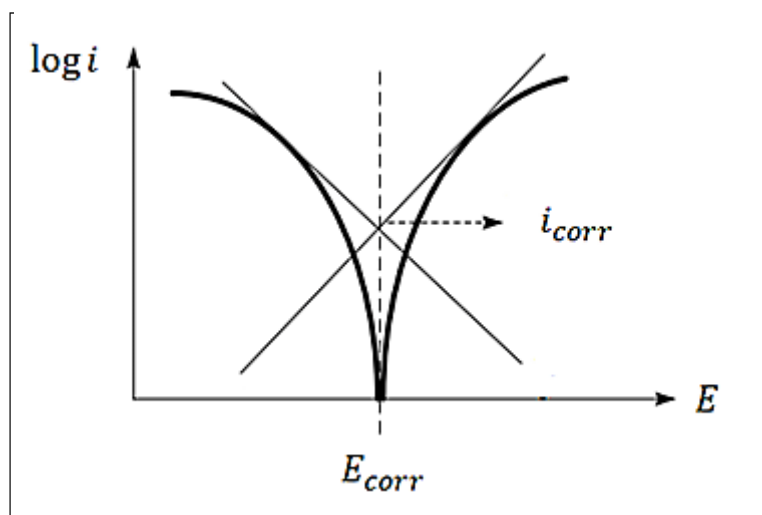


Figure. II.11 : Détermination du courant de corrosion par la méthode des droites de Tafel.

La solution d'étude est la solution H_2SO_4 . Les essais de polarisation potentiodynamique ont été effectués dans les conditions suivantes :

- abandon de 8 heures.
- balayage depuis la partie cathodique jusqu'à la partie anodique (de -0.8V jusqu'à +1.5V), avec une vitesse de balayage de 2mV/s.

c) Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une technique non destructive adaptée à l'étude des propriétés électriques interfaciales. L'analyse en fréquence de l'impédance électrochimique permettra de différencier les divers phénomènes élémentaires en fonction de leurs fréquences caractéristiques (ou constante de temps). Les réactions partielles se produisant à l'interface électrode/électrolyte peuvent donc être différenciées les unes des autres: les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences. Dans le domaine de la corrosion, la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) présente plusieurs avantages. Elle permet la détermination précise de la vitesse de corrosion même dans le cas où le métal est recouvert d'une couche protectrice, la caractérisation des différents phénomènes de corrosion

(dissolution, passivation, piqûration, etc.) et l'étude des mécanismes réactionnels à l'interface électrochimique.

Dans cette étude, les mesures ont été effectuées autour du potentiel d'équilibre à l'aide d'un signal de 10 mV d'amplitude sinusoïdale pour des fréquences allant de 100 KHz à 10 MHz.

- **Principe**

Cette méthode consiste à mesurer la réponse de l'électrode face à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel $\Delta E(t)$ en fonction de la fréquence f . En effet, les systèmes électrochimiques sont en général des systèmes non linéaires et non stationnaires. Leur étude en régime dynamique périodique peut toutefois être effectuée autour d'un point de fonctionnement (E_0, I_0) , que l'on suppose quasi stationnaire, en utilisant des signaux de faible amplitude pour lesquels le comportement du système peut être linéarisé et pendant une durée déterminée au cours de laquelle il n'existe pas d'évolution observable du système (Figure II. 12).

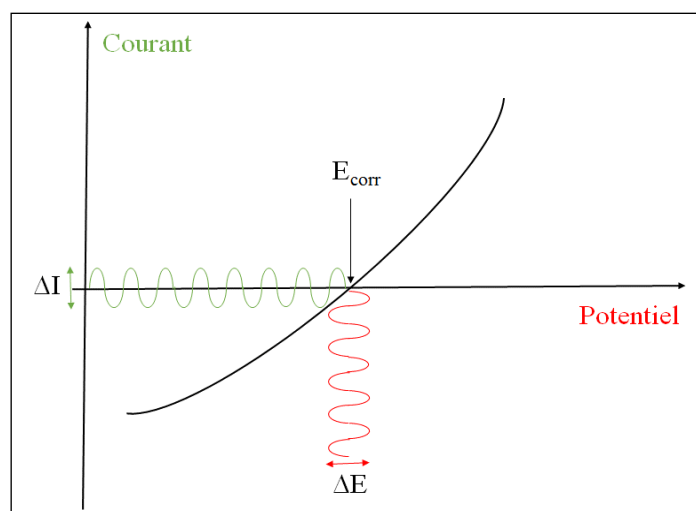


Figure II. 12 : Perturbation d'un système électrochimique non linéaire en un point de fonctionnement stationnaire P (E_0, I_0).

L'expression totale de la tension est donnée par :

$$E = E_0 + |\Delta E| \sin(\omega t) ; \omega \text{ étant la pulsation } (\omega = 2\pi f)$$

La réponse en courant sinusoïdal obtenu après un temps de relaxation, se surimpose alors au courant continu de polarisation I_0 qui définit l'état stationnaire étudié, avec un déphasage φ

entre ΔE et ΔI . Son expression est de la forme suivante :

$$I = I_0 + |\Delta I| \sin(\omega t + \varphi)$$

Pour chaque fréquence d'excitation, l'impédance $Z(\omega)$ autour du point de fonctionnement (I_0 , E_0) se définit alors comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = \frac{|\Delta E| e^{j\omega t}}{|\Delta I| e^{j(\omega t - \varphi)}} = |Z| e^{j\varphi}$$

L'impédance $Z(\omega)$ est un nombre complexe caractérisé par son module Z et sa phase φ .

Les phénomènes électrochimiques rapides (transfert de charge) sont sollicités dans le domaine des hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents (transport de matière : diffusion, adsorption) se manifestent à basses fréquences.

Plusieurs types de diagrammes sont utilisés pour représenter l'impédance électrochimique $Z(\omega)$. Le diagramme de Nyquist est obtenu en traçant dans le plan complexe l'impédance graduée en pulsation ω ou en fréquence (Figure II. 13.a). Les électrochimistes, à la différence des électriciens, portent l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en fonction de sa partie réelle $Z_{\text{Re}}(\omega)$. Les diagrammes de Bode (module et phase) sont eux obtenus en traçant respectivement $\log |Z(\omega)|$ et la phase en fonction de $\log(\omega)$ ou $\log(f)$ (Figure II. 13.b). Ces deux modes de représentation de l'impédance donnent des visualisations des résultats différents mais restent complémentaires. La présentation de Bode sera préférée lorsque des informations observées à haute fréquence sont masquées par la représentation de Nyquist. Elle permet de mieux visualiser les points d'inflexion du module de l'impédance, les variations de phase ainsi que les différentes constantes de temps des phénomènes mis en jeu. A l'inverse, l'identification de certains phénomènes caractéristiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sera facilitée par la représentation de Nyquist qui permet de déterminer des paramètres tels que la résistance de l'électrolyte (R_e), la résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de double couche (C_{dc}).

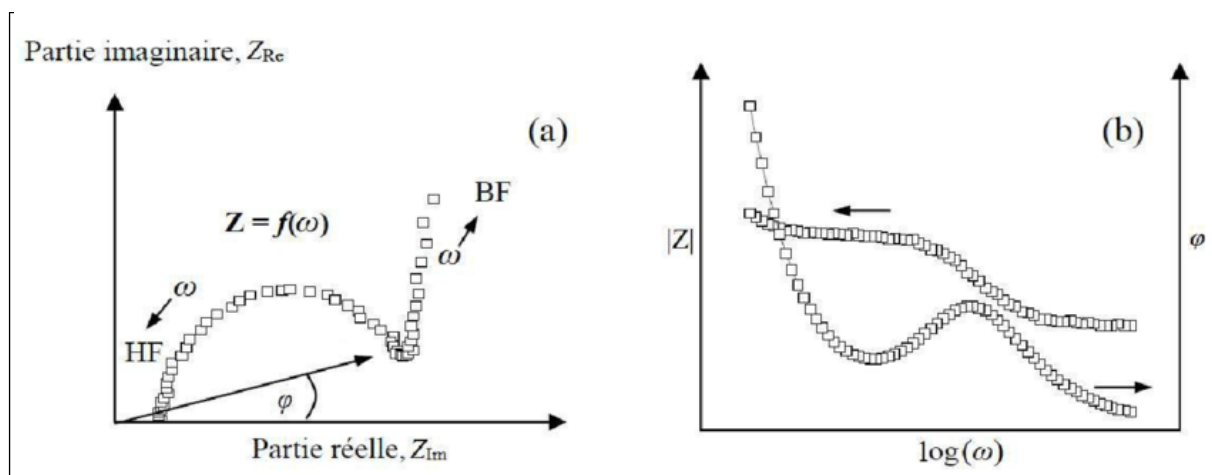


Figure. II.13 : Représentation de l'impédance électrochimique en coordonnées de Nyquist (a) et de Bode (b). HF: Haute Fréquence; BF: Basse Fréquence.

3.2. Techniques électrochimiques locales

La caractérisation d'interfaces électrochimiques se fait le plus souvent par le biais de mesures moyennées sur la totalité de la surface de l'électrode. Il s'ensuit que la réponse obtenue est une mesure globale, ce qui rend difficile voire même impossible l'analyse d'événements se produisant à une échelle locale. En particulier, la cinétique des processus hétérogènes à une électrode n'est pas accessible avec ces mesures globales. Une alternative a été de proposer des techniques dites de mesures locales mettant en œuvre des sondes de petites dimensions, ce qui permet d'obtenir à la fois des mesures électrochimiques avec des résolutions spatiales et temporelle fines. Dans cette étude nous avons utilisé deux de ces techniques : la microscopie d'électrode vibrante à balayage (SVET) et la microscopie à sonde Kelvin (SKP) pour étudier l'évolution de la corrosion locale et la caractérisation des processus de corrosion. Ces deux techniques reposent sur un même principe. Un capteur électrochimique de petite dimension est positionné à proximité de l'échantillon à analyser pour être déplacé dans un plan parallèle à sa surface permettant d'en sonder la réactivité. Les grandeurs mesurées au moyen de ce capteur permettent alors soit d'atteindre la réactivité locale ponctuelle, soit d'en établir une cartographie en fonction du type de mesure mis en œuvre.

Les mesures électrochimiques locales ont été réalisées au centre de recherche en technologies industrielles (CRTI) à l'aide de la station VERSASCAN qui est schématisée sur la figure. II 14.



Figure. II.14 : Schéma de l'appareillage utilisé dans les des mesures électrochimiques locales (CRTI).

a) La microscopie d'électrode vibrante à balayage (SVET)

La technique SVET permet de mesurer le courant local généré à une interface métallique en solution. Cette technique a été introduite pour l'étude des processus de corrosion et plus particulièrement pour la corrosion galvanique ainsi que pour l'étude de surfaces hétérogènes

La technique SVET détecte le gradient de potentiel ΔE généré sur la surface de l'échantillon étudié par la séparation des zones d'activité anodique et cathodique, comme conséquence des processus de corrosion. Des cartographies de 1mm x 1mm ont été obtenues avec la sonde vibrante à une distance de 100 μ m au-dessus de la surface pendant l'immersion dans la solution H_2SO_4 .

Les mesures de gradient du potentiel ΔE permettront de calculer le courant local des sites anodiques et cathodiques, l'expression du courant local est donnée par la relation suivante :

$$I_{local} = -K \left(\frac{\Delta E}{2d} \right)$$

Avec :

K : la conductivité de l'électrolyte.

d : l'amplitude de vibration.

Les valeurs négatives et positives du gradient de potentiel ΔE représentent respectivement les sites anodiques et cathodiques.

b) La microscopie à balayage à sonde Kelvin (SKP)

La microscopie à balayage à sonde Kelvin (SKP) est une technique non destructive a été utilisée pour mesurer la fonction de travail ϕ (volta potentiel) de notre échantillons, où il existe une relation linéaire entre la différence de potentiel ΔV et la variation de leur fonction de travail, selon l'équation suivante [83, 84] :

$$\Delta V = \frac{\phi_m - \phi_{skp}}{e}$$

Avec ϕ_m et ϕ_{skp} sont les fonctions de travail du métal et du matériau de la sonde, et e la charge de l'électron.

Le volta potentiel ($\Delta\phi/e$) mesuré par SKP, est proportionnel au potentiel du métal à l'état passif [85, 86].

Toutes les mesures ont été réalisées dans l'air à température ambiante. La SKP est calibrée à l'aide d'une électrode standard Cu/CuSO₄, pour établir une relation entre la fonction de travail et le volta potentiel.

Les cartographies de volta potentiel ont été analysées au moyen d'une sonde d'aiguille en platine (Pt) cylindrique de 250 μ m de diamètre. La distance échantillon-aiguille est définie manuellement avant de commencer le balayage.

Chapitre III

Résultats expérimentaux et discussions

III.1 Etude microstructurale

III.1.1 Microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti

III.1.1.1 A l'état de réception

a. Examen au microscope optique et microscope électronique à balayage (MEB)

C'est généralement à travers leur microstructure que les métaux révèlent leurs différentes propriétés (mécaniques, électrochimique); la métallographie est donc essentielle à toute étude de matériaux.

La figure.III.1 (a et b) montre les résultats des observations au microscope optique de la microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI316Ti à son état de réception dans le sens transversal (a) et longitudinal (b).

Ces micrographies montrent une structure austénitique, avec une grande densité de macles, la distribution des grains est uniforme, leur forme est polygonale avec des joints de grain apparents.

On observe d'une part, peu de différence de taille de grain entre le sens longitudinal et le sens transversal, comme le montrent respectivement les micrographies de la figure (a et b).

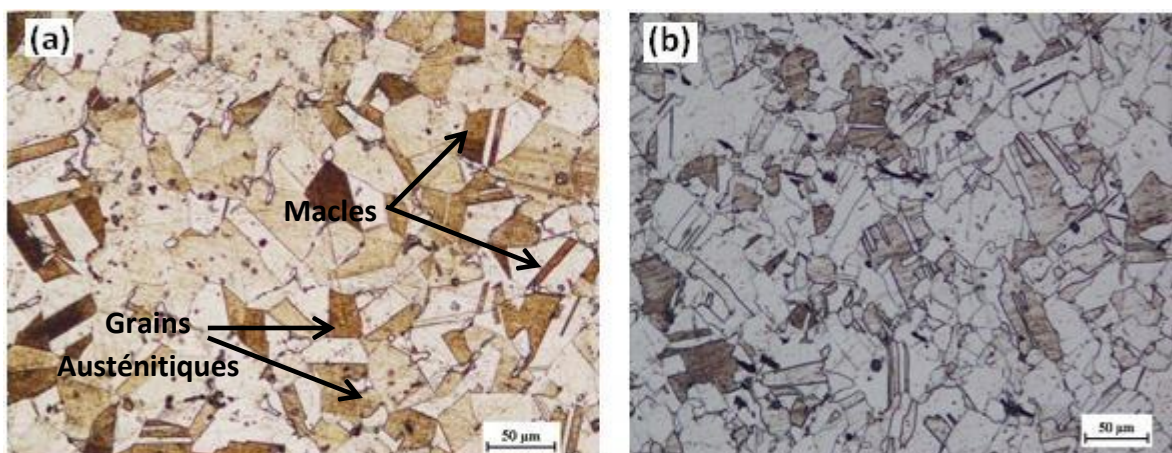


Figure. III.1. Micrographies de 316Ti (à l'état de réception) : (a) dans le sens longitudinal et (b) dans le sens transversal.

D'autre part, la microstructure (Fig. III.2) montre la présence de petites régions de la phase ferritique δ et de précipités de carbure de titane (TiC). La ferrite se situe aux joints de grains de l'austénite, tandis que les précipités de carbure de titane se répartissent au sein de la matrice austénitique et aux joints de grains.

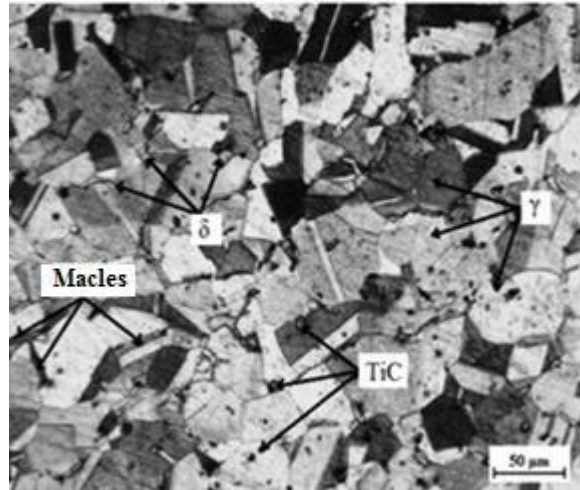


Figure. III.2. Micrographie de 316Ti.

La présence de δ -ferrite est caractérisée par des analyses MEB/EDS (Fig.III.3) ; leur rapport est déduit du diagramme de Schaeffler (Fig.III.4). Les équivalents du chrome et du nickel ont été déterminés à partir des formules [84] :

$$\% \text{Cr}_{\text{équivalent}} = \% \text{Cr} + 2\% \text{Si} + 1.5 (\% \text{Mo}) + 1.5 (\% \text{Ti})$$

$$\% \text{Ni}_{\text{équivalent}} = \% \text{Ni} + 30 (\% \text{C}) + 25 (\% \text{N}) + 0.5 (\% \text{Mn})$$

Dans notre cas, Cr_{eq} égal à 21,03%, Ni_{eq} à 12,97% et le rapport δ -ferrite vaut 6%. Il est bien connu que la quantité de 2 à 6 % de δ -ferrite dans la microstructure a des effets bénéfiques pendant le processus de soudage.

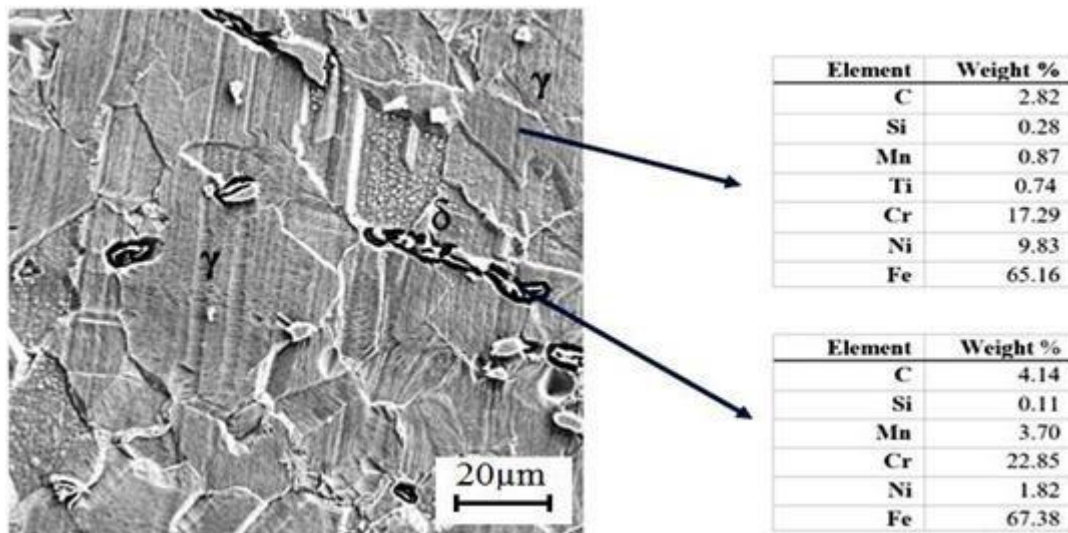


Figure. III.3. Micrographie MEB et analyse EDS de 316Ti (à l'état de réception).

De plus, D. Seferian [87] a proposé une formule empirique pour le calcul du rapport de δ-ferrite:

$$\% \delta\text{-ferrite} = 3(\text{Creq} - 0.93\text{Nieq} - 6.7) = 6.80\%$$

Ce résultat est proche du taux de ferrite δ déduit du diagramme de Schaeffler (5 à 10%).

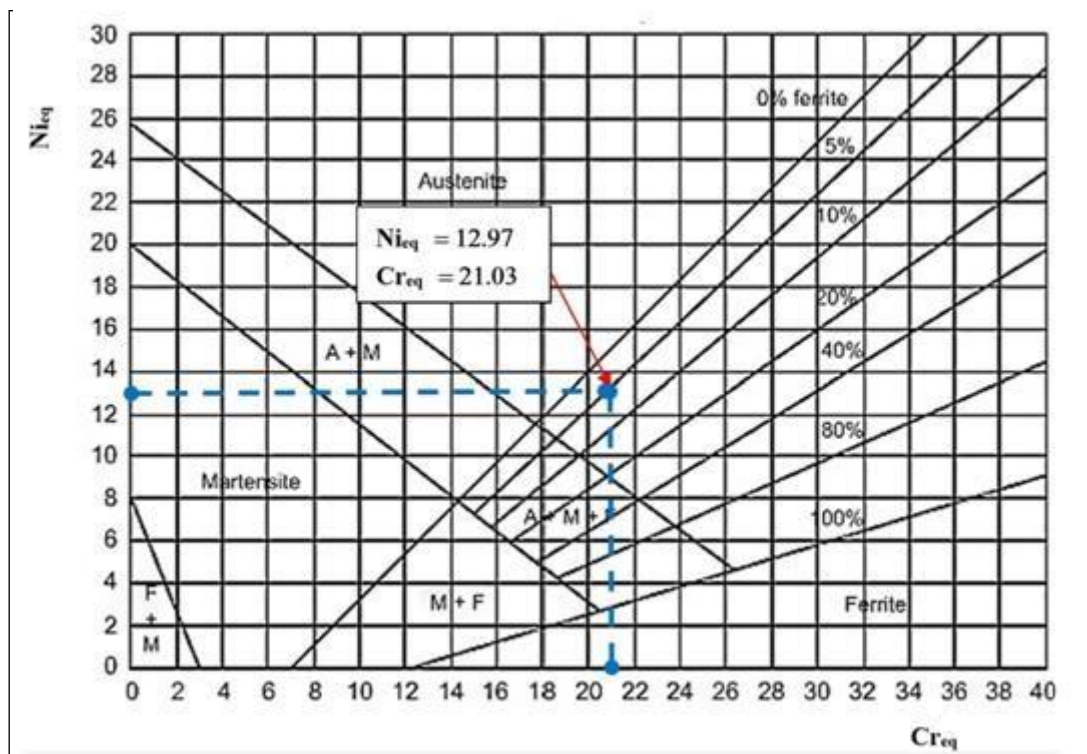


Figure. III.4 : Diagramme de Schaeffler [31].

Les précipités de carbure de titane sont identifiés par leur morphologie, leur contraste lumineux et leur taille moyenne qui varie de $1\mu\text{m}$ à $15\mu\text{m}$ (Fig. III.2) [88-90].

b. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

A l'état de réception, le diffractogramme DRX (Fig. III.5) montre l'existence d'une seule phase (la phase austénitique γ) et l'absence de la δ -ferrite. La phase δ -ferrite est indétectable avec la technique XRD où la source est une anticathode de cobalt en raison de sa petite quantité.

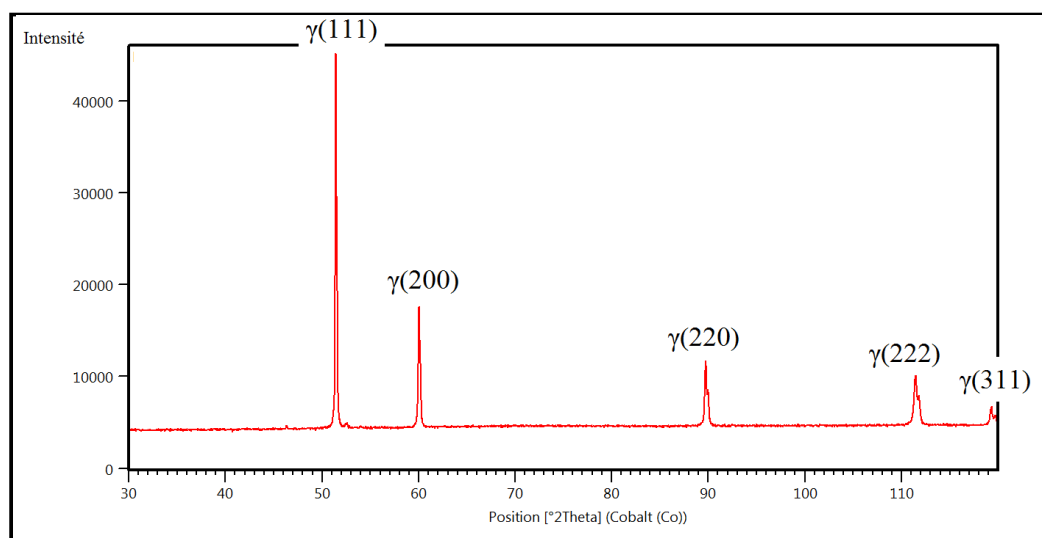


Figure. III.5 : Analyse DRX de l'acier inoxydable AISI 316Ti à l'état de réception

III.1.2 Microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti traité thermiquement.

Les micrographies optiques de l'acier austénitique AISI316Ti subit les traitements thermiques décrits dans le (tableau II.2) sont illustrées sur la Figure. III.6.

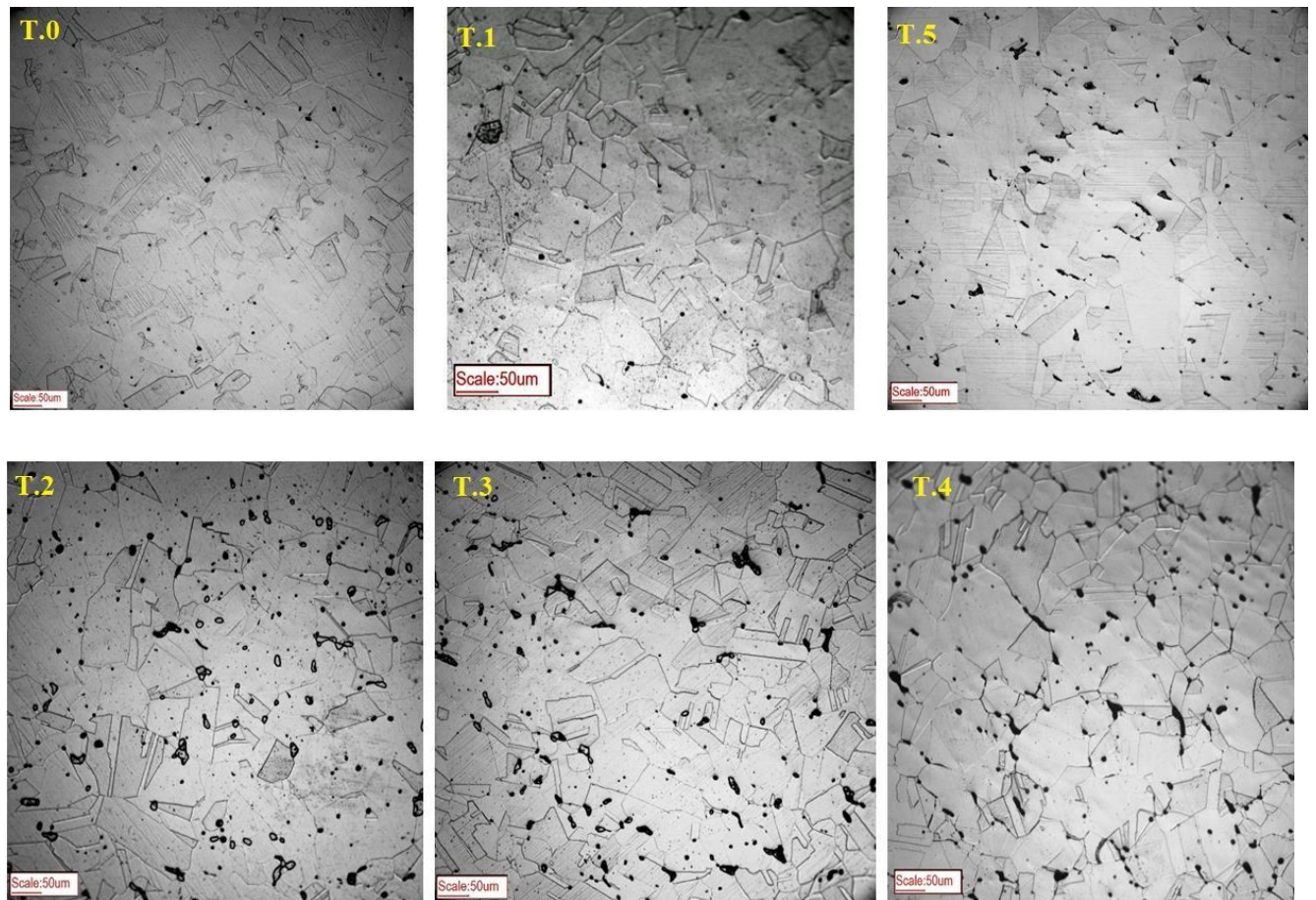


Figure. III.6 : Microstructure des échantillons traités thermiquement

Le tableau III.1 regroupe les résultats obtenus pour le calcul des diamètres moyens des grains, nous avons utilisé la méthode manuelle d'interception linéaire. Nous constatons que les grains austénitiques de l'acier AISI 316Ti à l'état de réception subissent un grossissement de l'ordre cinq lors de la mise en solution à 1100°C pendant 30 min, ceci est lié à la grande cinétique de diffusion des joints de grains due à un apport suffisant en énergie d'origine thermique. Ce grossissement est aussi dû à la dissolution des éléments d'addition dans la solution solide austénitique et la dissolution des carbures qui bloquent la croissance du grain austénitique.

Tableau III.1. Taille moyenne de grain

Echantillon	Taille moyenne de grain (μm)
Brut	15
T.0	80.3
T.1	52.9
T.2	69.2
T.3	69.6
T.4	71.3
T.5	76.1
T.6	90
T.7	110

Pour les échantillons qui ont subi le cycle thermique de revenu où la température est inférieure de celle de cycle thermique de la mise en solution, nous constatons une diminution de taille des grains due à l'apparition des nouveaux grains d'une taille plus fine qui grossit au fur et à mesure que la température augmente (germination et croissance de l'austénite). Il a été rapporté que la croissance des grains dans les aciers stabilisés n'est significative qu'au-dessus de 1050°C [91].

Nous constatons aussi qu'au cours de maintien à la température 650°C, la croissance des grains est considérablement retenue, due à la formation des précipités M_{23}Cr_6 au niveau des joints de grains comme le montre le diagramme T.T.P (Figure I.4) qui perturbent et bloquent le cinétique de mouvement de des joints de grains.

Les histogrammes présentés dans la figure III.7 donne la variation du diamètre moyen du grain en fonction de la température d'hypertrempe.

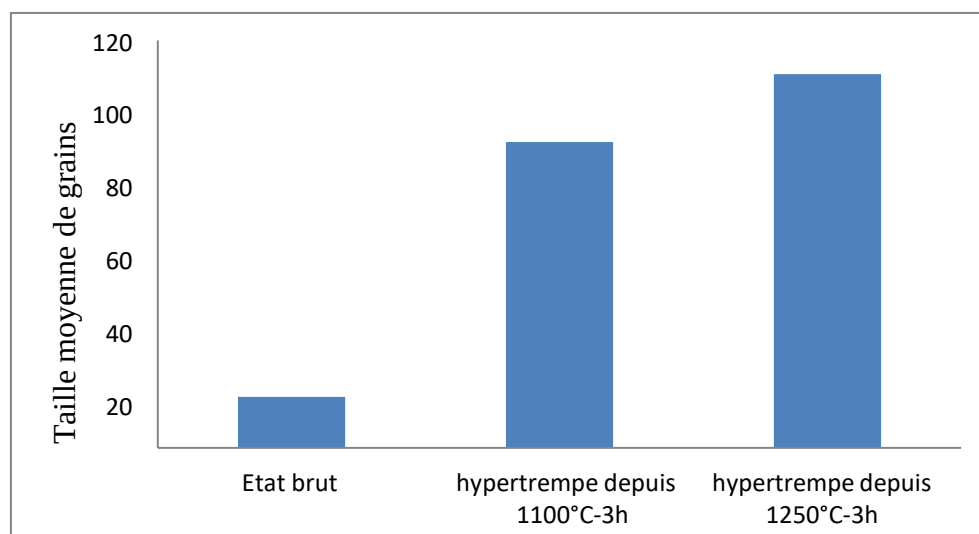


Fig. III.7 : Evolution de la taille de grain en fonction de la température d'hypertrempe.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

La figure III.7 Montre une augmentation accélérée du grain en fonction de l'élévation de température d'hypertrempes.

Les micrographies des échantillons traités thermiquement à 1100°C (pendant 30 minutes et 3 heures) et à 1250°C pendant 3heures sont illustrées sur la Figure. III.8. Les microstructures du 316Ti traité thermiquement sont différentes de celle de départ :

- Les microstructures après traitement thermique sont beaucoup plus homogènes qu'à l'état de réception (Fig. III.1 et III.7). Ceci est dû à la dissolution de certains carbures de titane (TiC) dans la solution solide austénitique. Les gros carbures se dissolvent partiellement, tandis que les petits se dissolvent complètement.
- Après traitement thermique de mise en solution, on observe une augmentation de la taille des grains. Pour l'échantillon traité thermiquement à 1100°C, la taille moyenne des grains austénitiques obtenue est d'environ 80.3µm pour un temps de maintien de 30 minute et de 90µm pour le temps maintien de 3 heures, alors qu'elle était d'environ 15µm à l'étatde réception. Une augmentation de la température de mise en solution à 1250°C provoque une augmentation de la taille de grains austénitiques, la taille obtenue est d'environ 110µm. En effet une température d'hypertrempe très élevée, favorable au meilleur taux de dissolution des éléments d'addition dans la solution solide austénitique, conduit à un grossissement excessif du grain. Varma et al. [46] ont montré que l'augmentation de la température de traitement thermique de mise en solution et de temps de maintien augmente la taille des grains austénitique.
- Le traitement thermique à 1100°C pendant 3 heures entraine la réduction de la quantité de ferrite δ . Tverberg et al. ont trouvé que le traitement thermique dans la plage de températures (1040 - 1100°C) pendant au moins 10 minutes, dissoudra la ferrite delta jusqu'à 7-8% [17]. Cependant, pour une teneur élevée de ferrite δ un traitement thermique supplémentaire ou un temps de maintien plus long à température a peu d'effet sur la réduction de la ferrite.

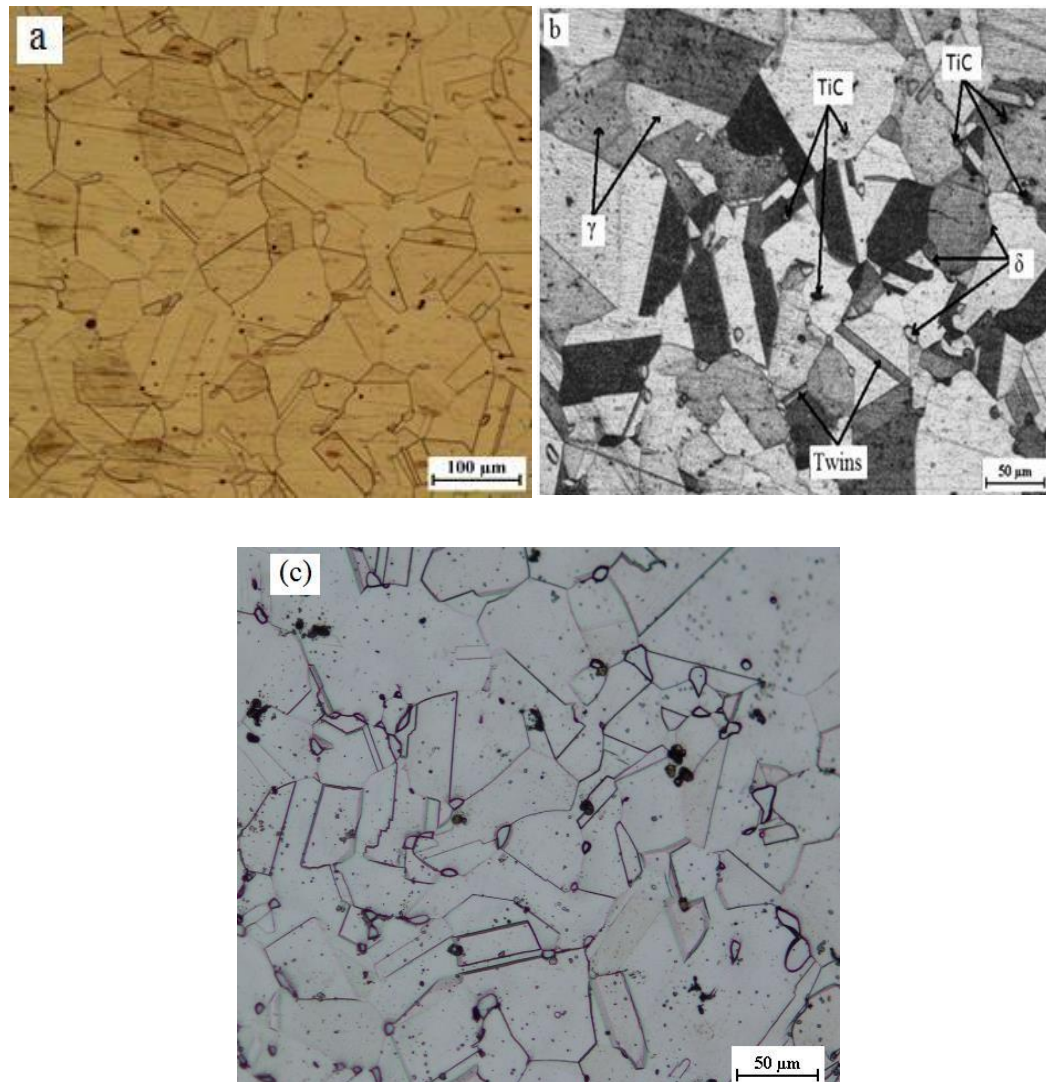


Figure. III.8 : Micrographie de 316Ti traité thermiquement. (a) à 1100°C pendant 30 minutes, (b) à 1100°C pendant 3 heures et (c) à 1250°C pendant 3 heures.

III.1.3 Microstructure de l'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti traité mécaniquement.

III.1.3.1 A l'état de réception

a. Examen au microscope optique (MO)

Pour l'échantillon à l'état de réception traité mécaniquement par laminage à froid avec un degré de déformation 20%, on observe la formation de bandes de glissement (cisaillement) (Fig. III.7.a). Talonen et al. [22] ont constaté qu'aux faibles taux de déformations, seuls les défauts planaires étroits sont visibles et qu'après avoir dépassé un taux de déformation plastique défini, des bandes de glissement apparaissent dans les grains austénitiques, en fonction de la composition de l'acier et de la température de déformation. Après laminage à

froid à 37%, une certaine quantité de phase α' -martensite, colorée en noir (par l'attaque chimique), apparaît à l'intérieur de la matrice austénitique (Fig. III.9.b). La présence de la phase α' -martensite est en outre confirmée par analyse XRD (Fig.III.10). La présence de la martensite α' affecte l'uniformité des grains [92].

En présence de contraintes externes mécaniques, des modifications au niveau de la morphologie de la surface de l'acier austénitique AISI 316Ti se produisent : des hétérogénéités de la surface. Il s'agit de marches, des émergences en surface de dislocations mobiles évoluant dans le volume formant ainsi des marches de hauteurs variables (figure.III.9(c et d)), la densité des dislocations est augmentée progressivement avec l'augmentation de taux de déformation plastique. En outre, la phase delta est alignée selon la direction de laminage.

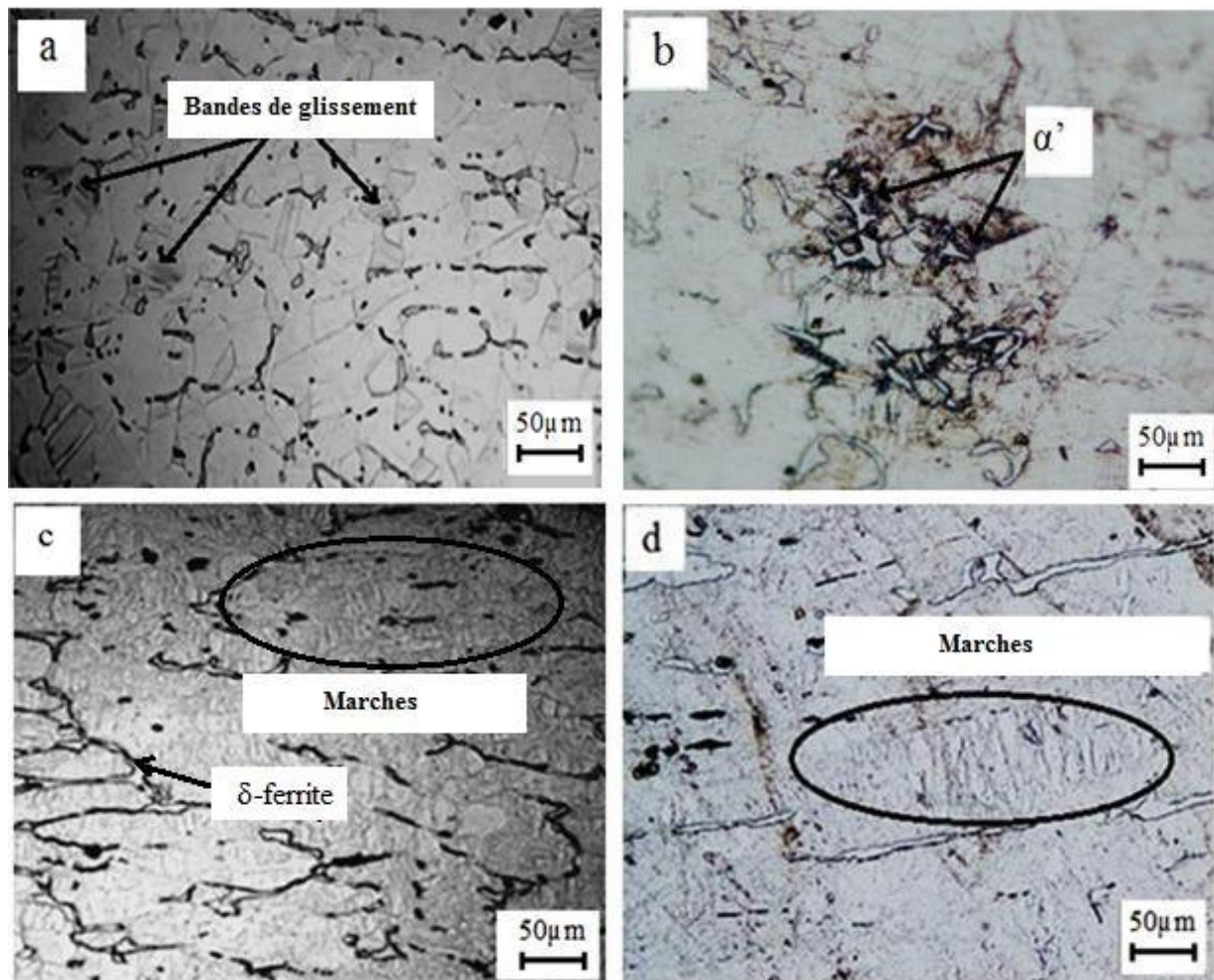


Figure. III.9 : Micrographies de 316Ti traité mécaniquement par laminage à froid avec des taux de déformations de : (a) 20%, (b) 37%, (c) 56% et (d) 88%.

A 88% de laminage à froid, les joints de grains deviennent moins détectables (Fig. III.9d), ce qui empêche le calcul avec précision de la taille de grain équivalente. D'autre part, l'augmentation de la déformation plastique conduit à la formation de la α' -martensite très finement dispersée avec création d'un relief prononcé à l'intérieur des grains d'austénite [93].

b. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

A l'état de réception, dans les cas où le taux de déformation à froid est inférieur à 37% les diffractogrammes DRX (Fig.III.10) montrent l'existence d'une seule phase (la phase γ). Avec l'augmentation de la déformation plastique, l'intensité des pics d'austénite diminue graduellement et les pics de martensite apparaissent et leur intensité augmente. Ces observations dues à la transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ et au changement de texture provoqué par le laminage à froid [94].

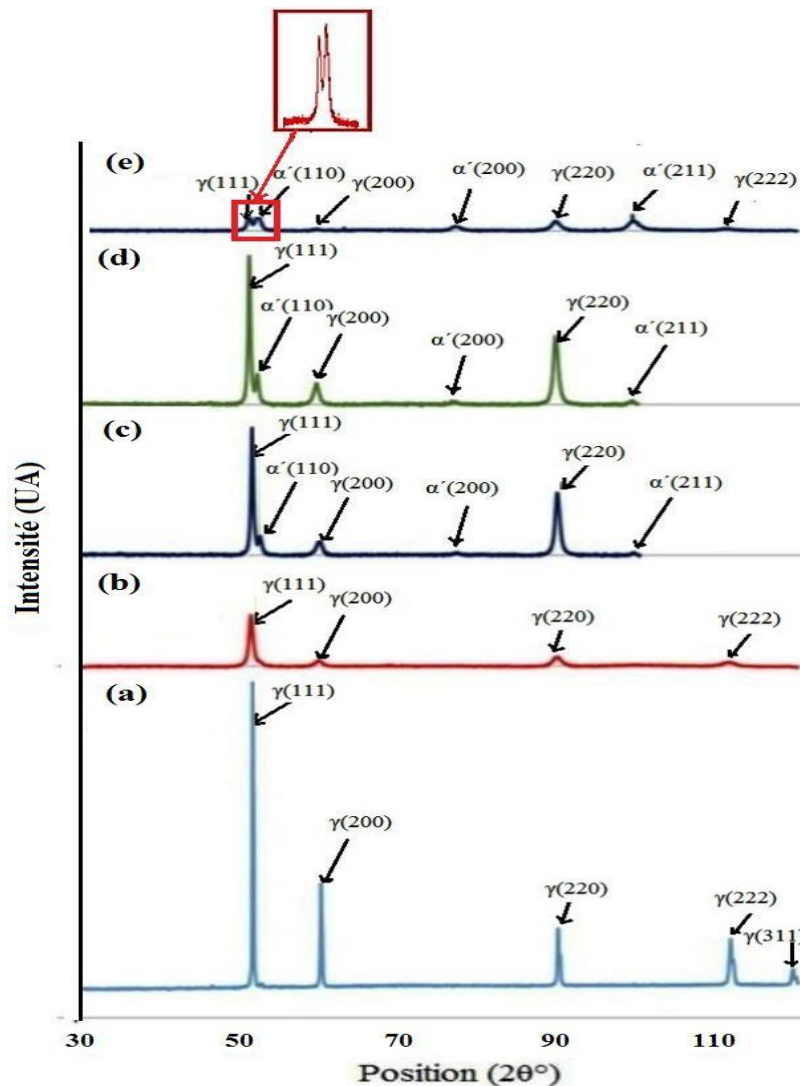


Figure. III. 10 : Analyse DRX de l'acier inoxydable AISI 316Ti à l'état de réception laminé à froid à différent taux de déformation : (a) 0%, (b) 20%, (c) 37%, (d), % 56 et (f) 88%.

La fraction volumique de la α' -martensite a été calculée avec la formule de Yang et Luo, 2000) [95] :

$$V_{\alpha'} = \frac{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^j \left(\frac{I_{\alpha'}^j}{R_{\alpha'}^j}\right)}{\left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^j \frac{I_{\gamma}^j}{R_{\gamma}^j} + \left(\frac{1}{n}\right) \sum_{i=1}^j \frac{I_{\alpha'}^j}{R_{\alpha'}^j}}$$

Où n est le nombre des différents pics considérés, I est l'intensité intégrée des pics et R est le facteur de diffusion du notre matériau. Les valeurs de R utilisées dans ce travail sont tirées de la littérature et sont données dans le tableau III.2 [95, 96].

L'évolution de la fraction volumique de la martensite- α' en fonction de taux de laminage est présentée dans la figure III.11.

Tableau III.2. Réflections des rayons X et les valeurs R_i utilisées dans la détermination quantitative de la fraction volumique de l' α' -martensite.

Réflexion	d(A°)	Angle de diffraction 2 θ (°)	R_i
$\gamma(111)$	2.070	51.21	212
$\gamma(200)$	1.793	59.87	95
$\gamma(220)$	1.267	89.78	52
$\alpha'(110)$	2.026	52.38	279
$\alpha'(200)$	1.433	77.24	40

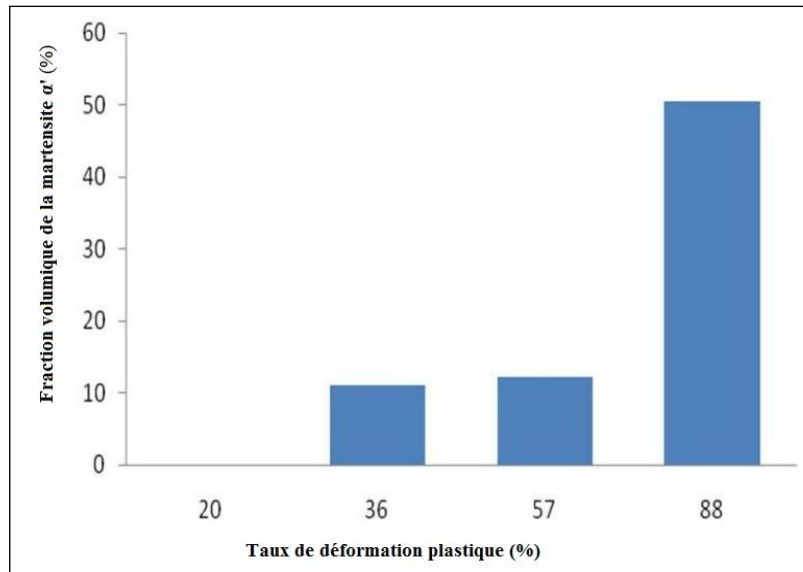


Figure.III.11 : Evolution de la fraction volumique de la martensite- α' en fonction de taux de laminage à froid.

A 37% de laminage à froid, les spectres DRX mettent en évidence la présence de la martensite α' . Nous avons considéré l'expression suivante pour estimer l'énergie de défaut d'empilement (SFE) à partir de la composition chimique [97] :

$$\text{SFE}(\text{mJ.m}^{-2}) = 2.2 + 1.9(\%\text{Ni}) - 2.9(\%\text{Si}) + 0.77(\%\text{Mo}) + 0.5(\%\text{Mn}) + 40(\%\text{C}) - 0.016(\%\text{Cr}) - 3.6(\%\text{N})$$

Pour AISI 316Ti, SFE est égale à 24 mJ.m^{-2} . Cette valeur permet de conclure que la martensite α' est formée directement à partir de l'austénite ($\gamma \rightarrow \alpha'$) et non pas par la formation intermédiaire de la martensite ϵ ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$). Ce résultat est en bon accord avec l'étude de Kaoumi et al. [98], qui ont montré que les matériaux à faible énergie de défaut d'empilement ($< 18 \text{ mJ.m}^{-2}$) suivent une séquence de transformation indirecte, tandis que les matériaux à forte énergie de défaut d'empilement ($> 18 \text{ mJ.m}^{-2}$) préfèrent la séquence de transformation directe.

Comme le montrent les (Fig. III. (10 et 11)), le taux de la martensite α' augmente avec le laminage à froid jusqu'à 37 %, en raison de l'intensification de la formation de dislocations au sein du grain d'austénite [99] et, par conséquent, de la densification des bandes de cisaillement. Il a été rapporté [45, 100] que le nombre de bandes de cisaillement non parallèles augmente avec la déformation plastique et que certaines des intersections des bandes de cisaillement deviennent des sites de nucléation de l' α' -martensite.

De 37 % à 56 % de laminage à froid, une faible quantité de la martensite α' se forme, due à un léger désordre mécanique [101], induisant une diminution du mouvement des dislocations. En

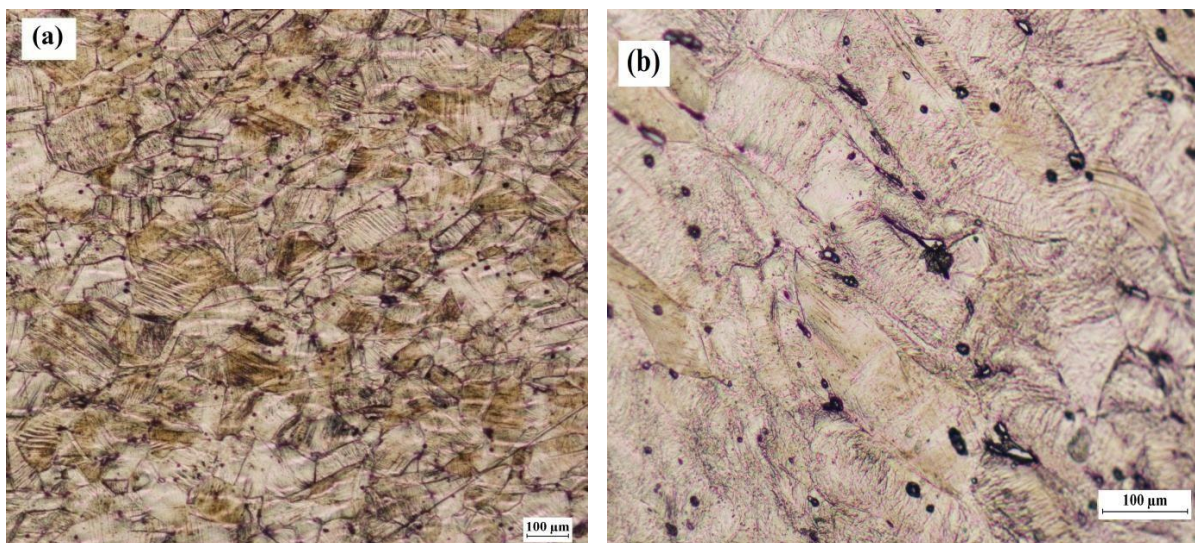
conséquence, le sous-réseau de dislocations se réorganise en zones denses, à côté des bandes de cisaillement préexistantes [102, 103]. Ce résultat peut s'expliquer également par l'effet du chauffage adiabatique [104]. En effet, tout au long du laminage à froid de multi-passes, la vitesse de déformation augmente et donne une certaine élévation de température. Etant donné que le SFE dépend de la température, la nucléation de la martensite sera inhibée.

A 88% de laminage à froid, le pic de diffraction α' (110) de la martensite devient plus intense que le pic γ (111) de l'austénite (Fig. III.11). Lorsque le rapport de déformation est très élevé, des nouvelles surfaces se créent entre l'austénite γ et la martensite α' lors de la déformation de la matrice austénitique, remplaçant la frontière habituelle à l'interphase austénite-martensite [105].

III.1.2.2 Après traitement thermique

a. Examen au microscope optique (MO) et microscope électronique à balayage (MEB)

Concernant les échantillons traités thermiquement à 1100°C pendant 3 heures puis laminés à froid, la microstructure (Fig. III.12 (a et b)) indique que, sous un faible degré de déformation, la densité des dislocations augmente selon une répartition non uniforme au sein des grains d'austénite. Mais, au fur et à mesure que le taux de laminage à froid augmente, la densification de ces défauts leur permet de se réorganiser et de former des empilements de dislocations primaires jusqu'à atteindre la surface de l'échantillon sous forme de marches émergentes (Fig.III.12 (b et c)).



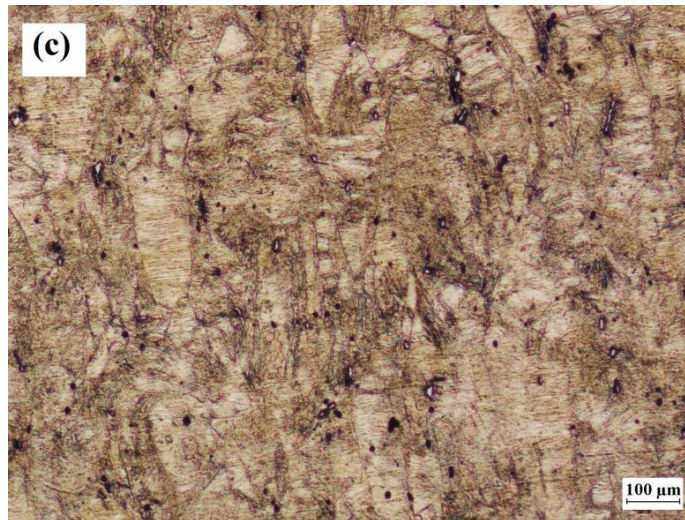


Figure. III.12: Micrographie de 316Ti traité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures puis laminé à froid avec les taux de déformations de : (a) 20%, (b) 56% et (c) 88%.

b. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)

Pour les échantillons prétraités thermiquement à 1100°C pendant 3 heures avec laminage à froid, les diagrammes DRX ne détectent aucune présence de α' -martensite (Fig.III.13). Le grossissement du grain dû au long chauffage à 1100°C, peut empêcher la réorganisation des dislocations, du réseau dispersé aux cellules, et ainsi retarder la formation d'empilements secondaires.

Sous l'effet du laminage à froid, la croissance de la taille des grains d'austénite induit une diminution de l'énergie aux joints de grains, par rapport aux grains. En effet, si l'énergie de déformation élastique est consommée par la création des défauts, l'énergie de déformation plastique reste stockée à l'intérieur du métal durci. De ce fait, le nombre de sites d'intersection des bandes de cisaillement sera considérablement réduit, ce qui limitera les sites de nucléation de l' α' -martensite. D'autre part, l'augmentation de la taille des grains provoque la diminution de la surface des joints de grains par unité de volume, ces derniers sont identifiés comme étant sources de dislocation. Ce phénomène est expliqué par la réduction du nombre d'interfaces pouvant engendrer la germination de la martensite α' [106]. La densité, le mouvement des dislocations et leur interaction sont profondément affectés par le volume des grains.

De plus, le titane peut améliorer la transformation martensitique car dans des conditions de contraintes, il diminue la stabilité de la phase austénitique en diminuant son SFE [104]. La présence de carbures de TiC entraîne un appauvrissement en carbone dans l'austénite

accompagnée d'une augmentation de la température de Md_{30} et une diminution du SFE. Cela implique une plus faible stabilité de l'austénite et, par conséquent, une augmentation de la sensibilité à la formation d' α' -martensite dans les échantillons prisent à l'état de réception.

D'autre part, il a été rapporté qu'en raison de phénomène de maclage, les petits grains sont moins stables que les gros grains. Le maclage mécanique est plus prononcé dans les gros grains ce qui conduit à l'inhibition de la formation de la α' -martensite [107].

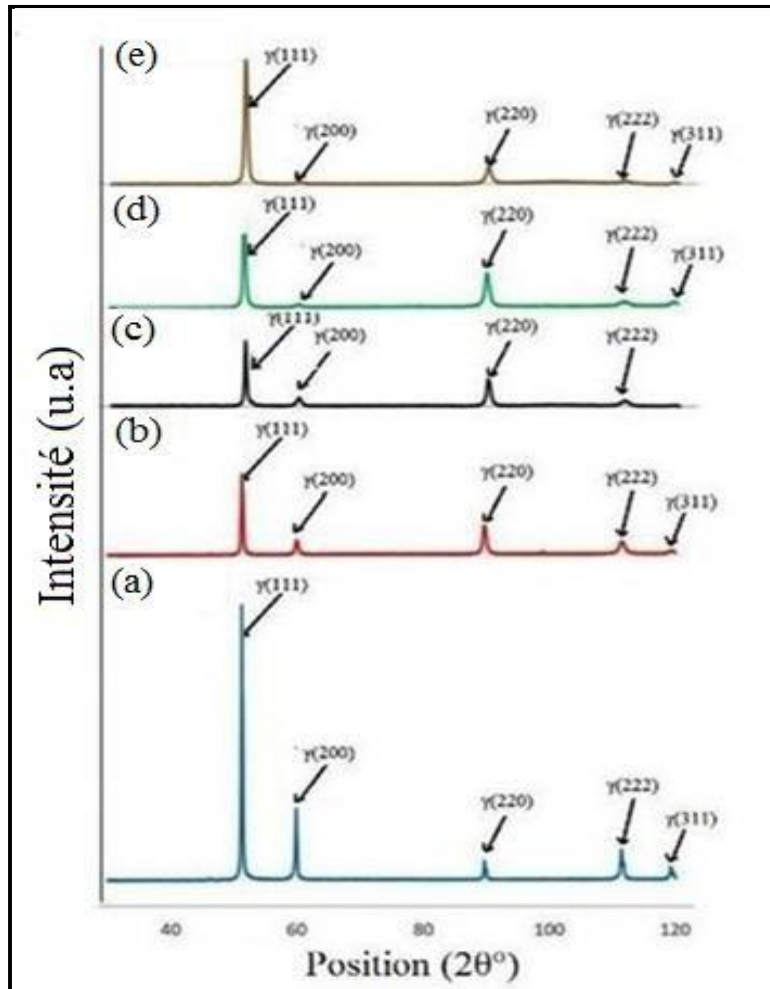


Figure. III. 13 : Analyse DRX de l'acier inoxydable AISI 316Ti prétraité thermiquement et laminé à froid à différent taux de déformation: (a) 0%, (b) 20%, (c) 37%, (d) % 56 et (f) 88%.

La microstructure après traitement thermique est beaucoup plus homogène qu'à l'état de réception (Fig. III. 2, III.6 et III.8). Ceci est dû au mouvement des joints de grains et à la dissolution de certains carbures. Les gros carbures se dissolvent partiellement, tandis que les petits se dissolvent complètement, ce qui entraîne une augmentation de la teneur en carbone dans la solution solide. Le SFE augmente et donne plus de stabilité à la microstructure traité thermiquement.

L'élargissement des pics, observé dans les deux microstructures après déformation plastique (à l'état de réception et prétraité thermiquement), est dû à la formation de micro- déformations induites par les contraintes.

III.2 Caractérisation mécaniques

III.2.1 Essai de Microdureté

Les séries d'essais de microdureté ont pour but d'étudier l'influence de la déformation plastique et de traitement thermique sur le comportement mécanique de l'acier inoxydable AISI 316Ti à l'état de réception. Rappelons qu'il s'agit d'une mesure globale et pour donner des résultats appréciables, il est indispensable de faire plusieurs mesures et d'adopter une valeur moyenne. Nous avons réalisé une série de pénétrations de charges allant de 10 à 500g (Fig.III.14).

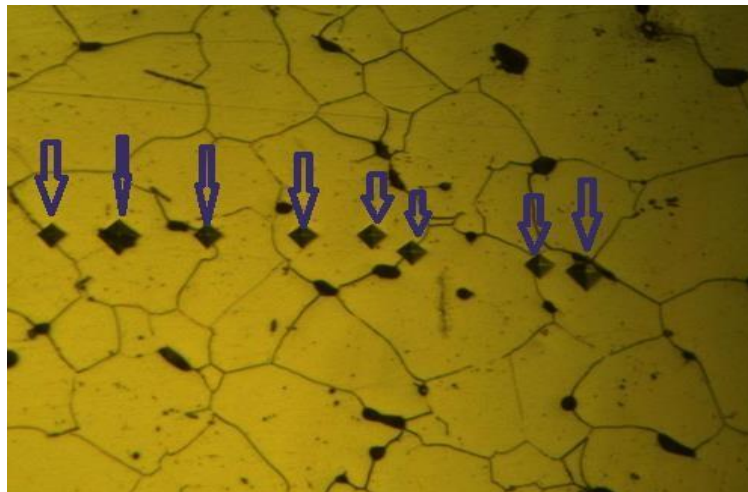


Figure. III. 14 : Grille d'empreinte réalisée sur AISI 316Ti à l'état de réception.

La figure III. 15 montre l'évolution de la microdureté HV0.25 en fonction de la position de l'empreinte pour l'échantillon brut (la charge = 25g, pas = 10 μ m, temps = 15s).

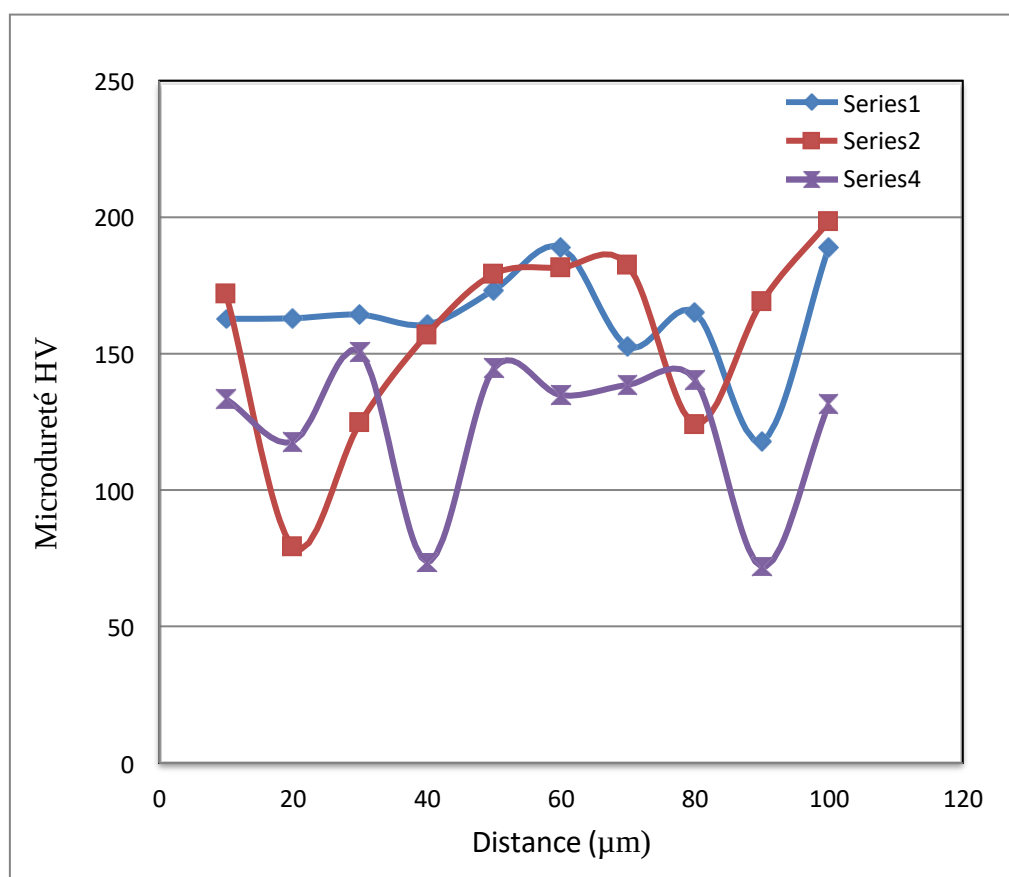


Figure III. 15 : Evolution de microdureté en fonction de la distance de l'échantillon brut.

a. L'influence de la déformation plastique

Les résultats des essais obtenus de la microdureté HV des différents échantillons déformés à différent taux de laminage sont résumés dans le tableau III.3.

Tableau III. 3. Essais de microdureté HV

Echantillon	Microdureté HV0.25
Non déformé	144
Déformé à 20%	265
Déformé à 36%	333
Déformé à 57%	351
Déformé à 88%	353

D'après le tableau III.3, la microdureté du substrat non déformé est de 144HV. Après déformation de 36%, la microdureté devient égale à 333HV. A 20% de déformation plastique, l'augmentation importante de la microdureté peut s'expliquer par la distribution hétérogène (désordonnée) des dislocations formées due au faible taux de déformation plastique [108]. La microdureté à 37% de déformation est de l'ordre de 333HV, cette croissance est due à la nucléation de la martensite α' (Fig.III.10). Nous remarquons une légère augmentation de

la microdureté du substrat de 57 à 88% de déformation, la microdureté devient uniforme et elle est comprise entre 351 et 353HV (figure III.16). Cette évolution est rattachée au réarrangement des dislocations en cellules comparable (ordonnées) et à la saturation de la microstructure en martensite.

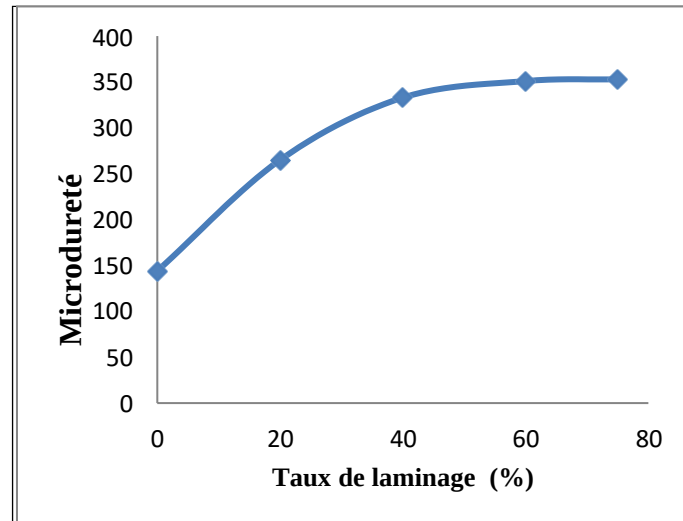


Figure III.16: Evolution de microdureté Vickers en fonction de taux de laminage.

b. L'influence de traitement d'hypertrempe

La figure III.17 illustre les valeurs moyennes de la microdureté Vickers de trois échantillons (état brut, état hypertrempé depuis 1100°C -3h et état hypertrempé depuis 1250°C -3h).

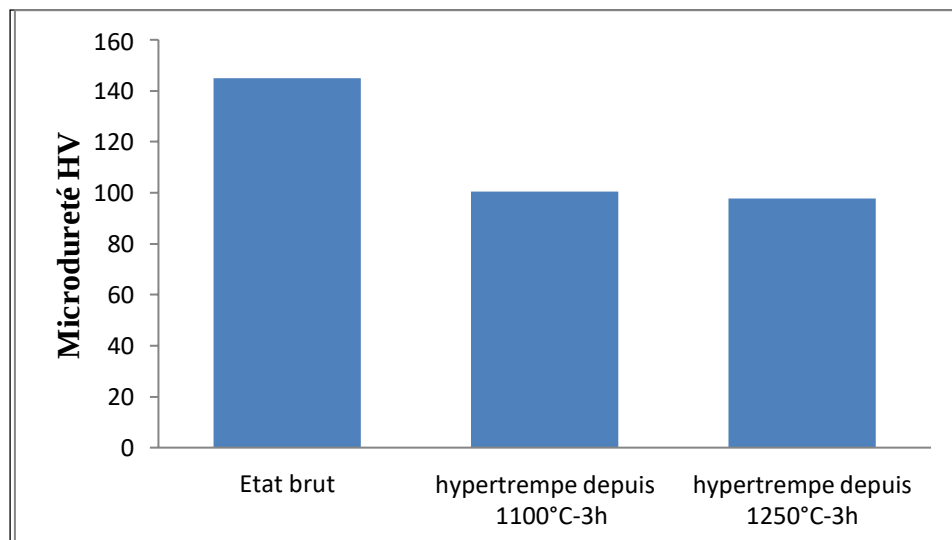


Figure. III.17: Les valeurs moyennes de microdureté Vickers en fonction de température de mise en solution.

D'après les résultats de l'évolution de la microdureté en fonction de la température de mise en solution, nous constatons que le traitement de mise en solution conduit à une diminution significative de la microdureté de l'acier AISI 316Ti. La microdureté diminue avec l'augmentation de la taille de grains. Cela pourra expliquer par la diminution de surface des joints de grains par unité de volume.

III.2.2. Essai de nanoindentation

Les tests de nano-indentation ont été effectués afin de déterminer avec des indentations très localisées la dureté (HIT) et le module de Young (EIT) d'un grain austénitique d'AISI 316Ti. Les courbes d'expérimentation charge- déplacement sont illustrées à la figure III.18.

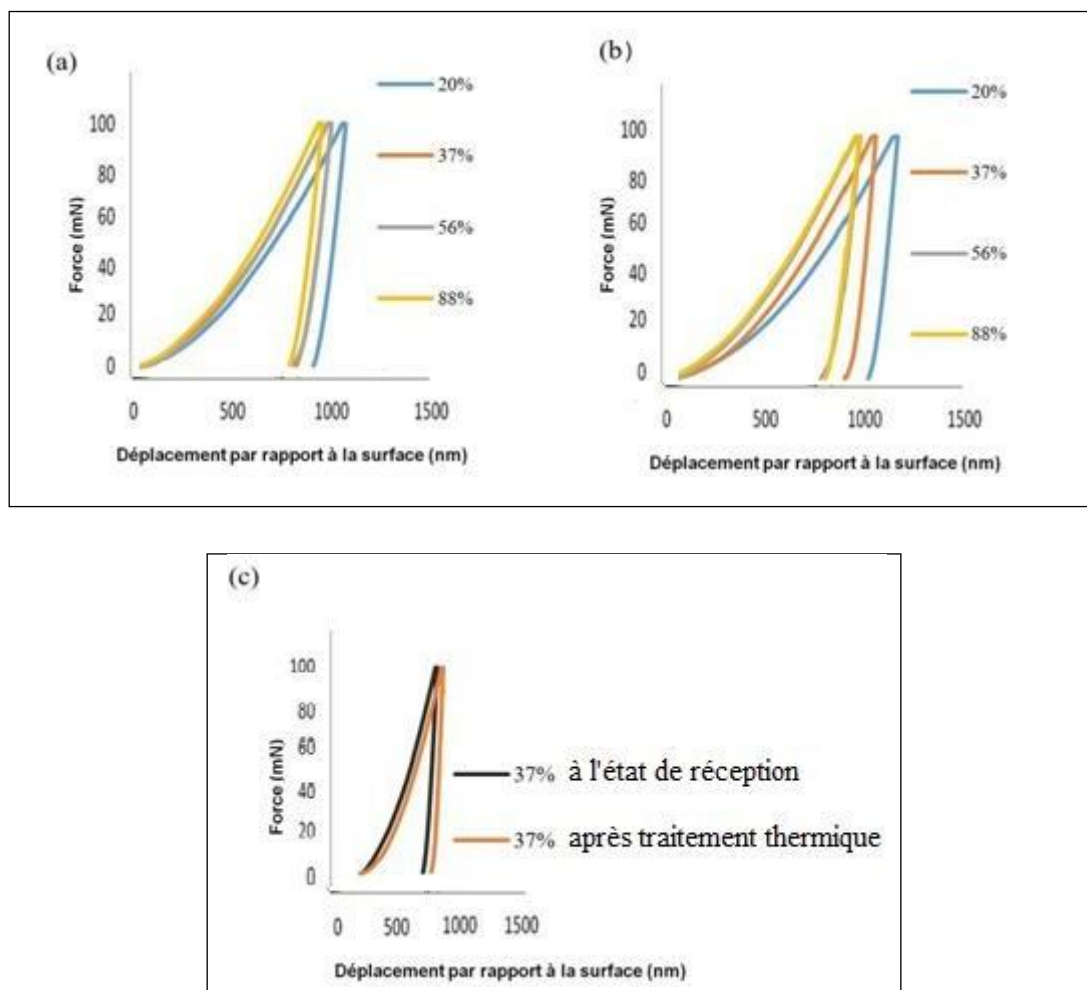


Figure. III. 18 : Les courbes expérimentales charge-déplacement de AISI 316Ti à différent taux de déformation : (a) à l'état de réception, (b) après traitement thermique à 1100°C-3h et (c) courbes comparées l'effet de prétraitement thermique à 37% de laminage à froid.

A partir des courbes charge-déplacement (Figure III.18) et par l'application de modèle d'Oliver et Pharr, nous avons déduit l'évolution de la dureté et de module de Young de AISI 316Ti en fonction du taux de laminage à froid sans et avec prétraitement thermique.

Les résultats de l'analyse des courbes charge-déplacement sont rassemblés sur la figure III.18.a et b. Ils donnent respectivement l'évolution de la dureté (HIT) et de module de Young (EIT) en fonction du taux de laminage à froid, pour les deux microstructures (à l'état de réception et prétraité thermiquement).

La dureté de la phase austénitique à l'état de réception sans et avec déformation reste supérieure à celle prétraité thermiquement. Ce comportement est attribué à plusieurs facteurs : (i) : la taille des grains d'austénite, (ii) : la répartition des déformations à l'intérieur du grain d'austénite, (iii) : la densité de dislocations et (iv) : la formation de la martensite induite par déformation (MID).

A l'état de réception de 37% à 56% de déformation plastique, une stabilisation de la dureté a été enregistrée (Figure. III. 19), ce résultat est en accord avec l'analyse DRX. Mais, dans le cas de prétraitement, la dureté augmente avec la déformation plastique.

Les échantillons à l'état de réception, ont une taille de grains plus petite, ce qui conduit à une augmentation de la surface des joints de grains par unité de volume. Par conséquent, possédant une plus grande dureté que ceux prétraités thermiquement (Fig.10), en raison d'une plus grande densité relative de dislocations, ce qui traduit par l'augmentation des sites de nucléation de la phase martensite α' .

Une dureté élevée a été enregistrée à 88% de déformation plastique, avec et sans prétraitement thermique. Ceci est dû à la transformation de l'austénite en α' -martensite et à une densité de dislocation plus élevée.

Les valeurs élevées de la dureté, obtenues après traitement thermique, peut également être liée à la présence des précipités de carbures de titane (TiC) à l'intérieur de la matrice et au joints de grains (Fig.2b).

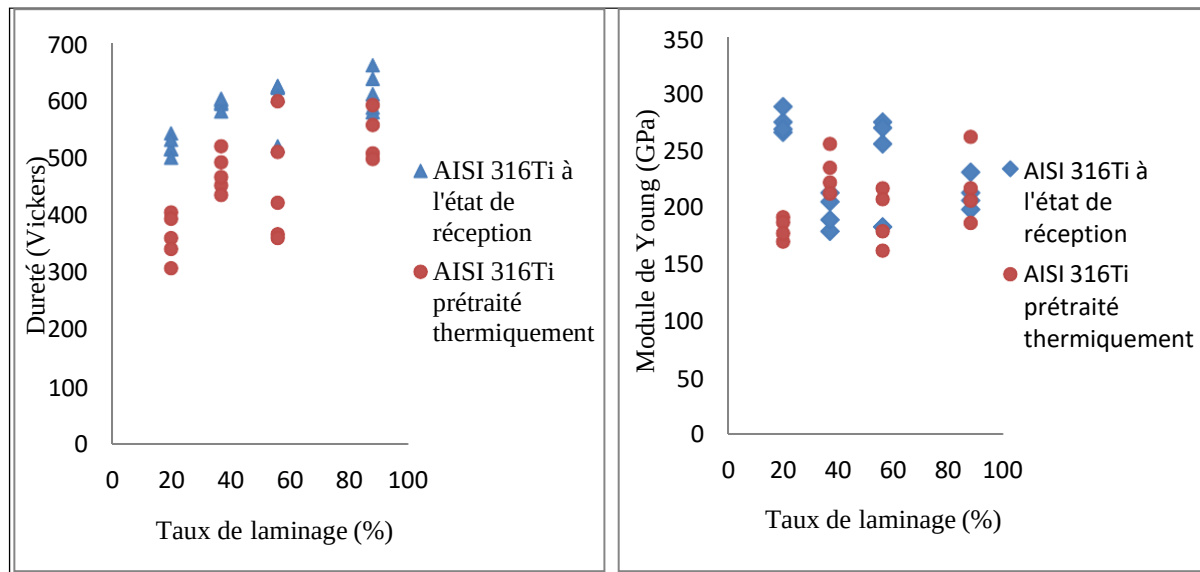


Figure. III. 19 : Les courbes de la nanoindentation: (a) de dureté (HIT) et (b) module d'Young (EIT) des substrats en fonction de taux de laminage.

La figure III.18.a montre aussi, que les valeurs de dureté mesurées par la nano-indentation sont supérieures à ceux de microdureté. D'après la littérature cette différence pourrait être 2 à 4 fois plus élevée [109]. Cela peut être dû aux nombreux paramètres :

- la différence de volume mesuré par le pénétrateur qui est beaucoup plus élevé en microdureté que dans la mesure de nanoindentation. En effet, les mesures de microdureté affectent plusieurs grains et donnent une valeur moyenne de dureté, cependant, la nanoindentation, mesure la dureté d'un grain individuel.
- les caractéristiques de surface (rugosité, dislocations, marches, etc...) et les hétérogénéités microstructurales (présence de différents phases et morphologies) au sein du matériau, même pour des matériaux homogènes ou monocristallins [109].

A 20% de laminage à froid, la figure III.19.b montre que le module de Young mesuré dans un gain austénitique à l'état de réception (entre 266 et 289 GPa) est supérieur à celui enregistré pour l'échantillon prétraité thermiquement (entre 170 et 191 GPa). Ceci peut être attribué à l'effet de la taille du grain austénitique.

Avec l'augmentation de taux de laminage à froid, les valeurs de module de Young enregistrées pour les deux microstructures (à l'état de réception et prétraité thermiquement) sont devenues plus au moins identiques, Ce rapprochement dans les valeurs de module de Young est dû à la densification de dislocations et la formation de la martensite induite par déformation.

III. 3. Caractérisation électrochimique

III. 3.1. Techniques électrochimiques globales

III. 3.1.1. Potentiel de circuit ouvert

Le potentiel de circuit ouvert également nommé potentiel de corrosion, potentiel spontané, potentiel d'abandon, de repos ou encore libre, il s'agit de la grandeur électrochimique la plus immédiatement mesurable. En outre c'est la seule mesure qui n'entraîne absolument aucune perturbation de l'état du système étudié. On s'intéresse à la valeur continue de la différence de potentiel entre l'échantillon et une électrode de référence et à ses variations lentes en fonction du temps.

La mesure du potentiel de circuit ouvert permet de connaître la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire mais elle ne donne aucune indication sur la vitesse effective de dissolution dans les domaines de corrosion ou de passivation. Les mesures de potentiel de corrosion sont donc systématiquement complétées par des tracées de courbes intensité-potentiel, ou courant-tension.

La mesure du potentiel libre permet de définir l'intervalle de balayage de potentiel pour les essais de polarisation anodique.

Les potentiels libres ont été déterminés pour 4 échantillons : AISI 316Ti à l'état de réception non déformé, laminé à 60%, T4 (1100°C 30min + 650°C 144h) et T5 (1100°C 30min + 900°C 10h) dans la solution acide H₂SO₄ de concentration 1,5N.

Les courbes de l'évolution des potentiels de circuit ouvert en fonction de temps sont représentées sur la figure III.20. D'après les résultats obtenus, le potentiel de corrosion de l'échantillon AISI 316Ti non déformé est -211,4 mV et celui de l'échantillon laminé à 60% est de -242,5 mV et la durée d'immersion minimale nécessaire à l'établissement d'un état stationnaire est entre 14 et 18 heures.

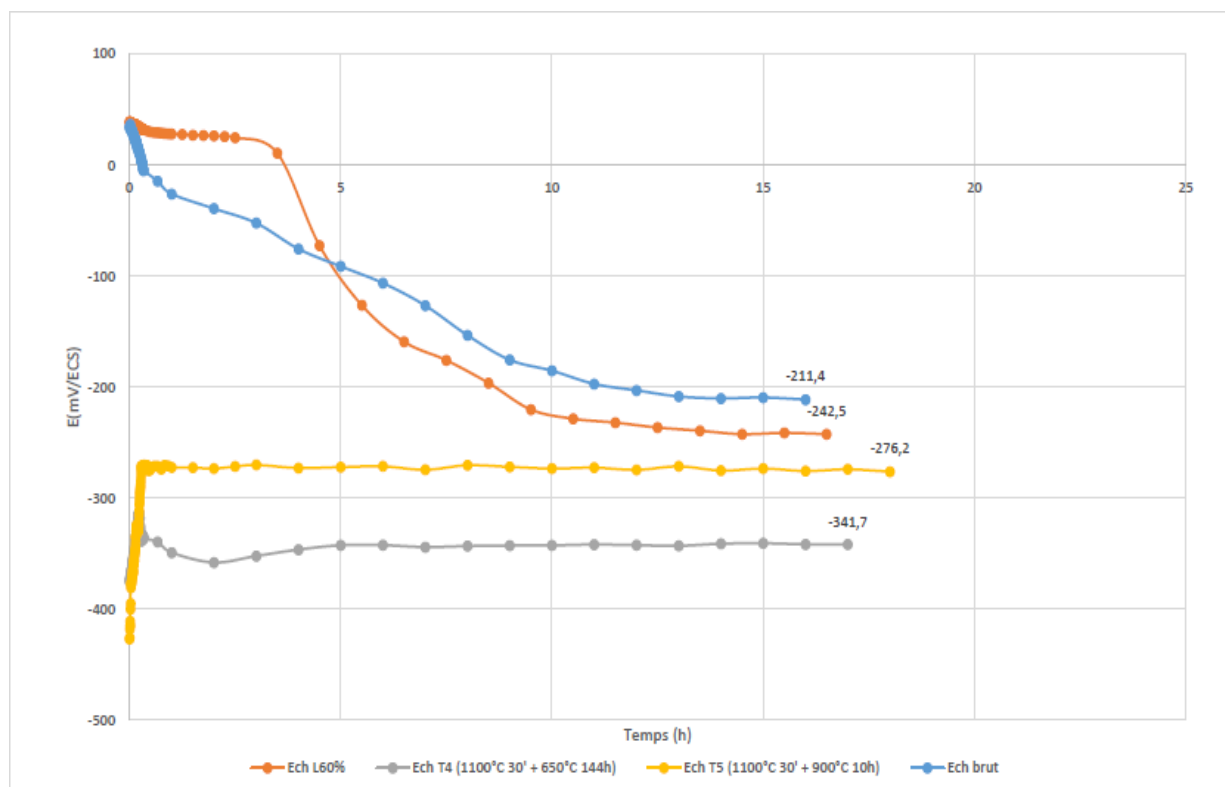


Figure. III. 20 : L'évolution des potentiels libres en fonction de temps

III. 3.1.2. Technique de polarisation anodique:

a) Effet de traitement thermique

Dans le but d'étudier l'effet de traitement thermique et de temps de maintien sur le comportement électrochimique de notre acier austénitique inoxydable stabilisé au titane AISI 316Ti, nous avons effectué plusieurs traitements thermiques : {(T.0 = 1100°C 30'), (T.1=1100°C 30'+550°C 10h), (T.2= 1100°C 30'+650°C 10h), (T.3= 1100°C 30'+650°C 24h), (T.4= 1100°C 30'+650°C 24h) et (T.5= 1100°C 30'+900°C 10h)}.

La figure III.21 montre que les courbes de polarisation des échantillons traités thermiquement dans la solution H₂SO₄, 0.75N ont la même allure avec un large domaine de passivation qui varie entre -500 mV/ECS à 900 mV/ECS.

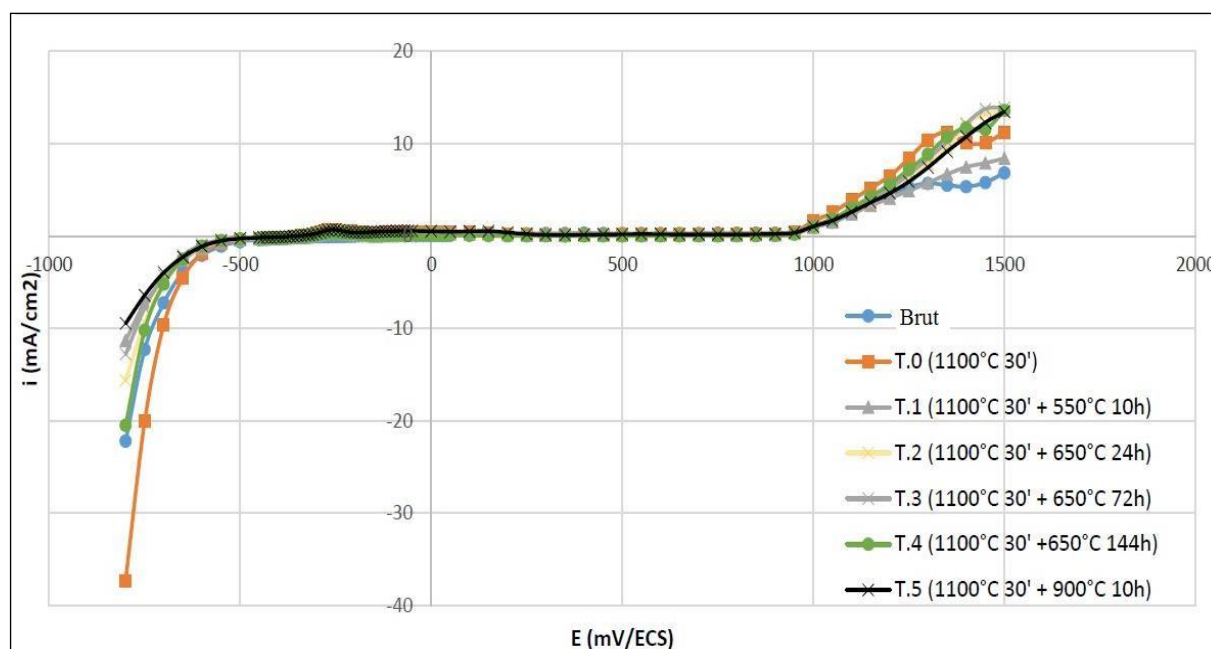


Figure.III.21 : Courbes (i-E) de polarisation potentiostatique des échantillons (brut et traité thermiquement) de l'acier 316Ti dans la solution H_2SO_4 , 0.75N.

Les courbes de polarisation montrent l'existence de trois domaines distincts :

- Domaine actif : une zone de croissance de la densité de courant, la surface devient active (corrosion uniforme)
- Domaine passif : une zone de courant faible ($i \approx 0$), le métal est passif (la corrosion est négligeable). La présence de ce domaine peut être expliquée par la formation d'un film passif sur la surface de l'échantillon. Le domaine passif s'étend jusqu'à un certain point critique (E_t) potentiel de transpassivation, où la densité de courant commence à augmenter rapidement.
- Domaine transpassif : une zone de croissance de la densité de courant, la corrosion peut à nouveau s'amorcer.

Afin de mieux exploiter les données électrochimiques, il est indispensable de passer aux tracés de courbe $\log |i|$ -E.

Les figures III.22 et III.23 représentent les courbes de polarisation linéaire $\log |i|$ -E des échantillons cités en dessus.

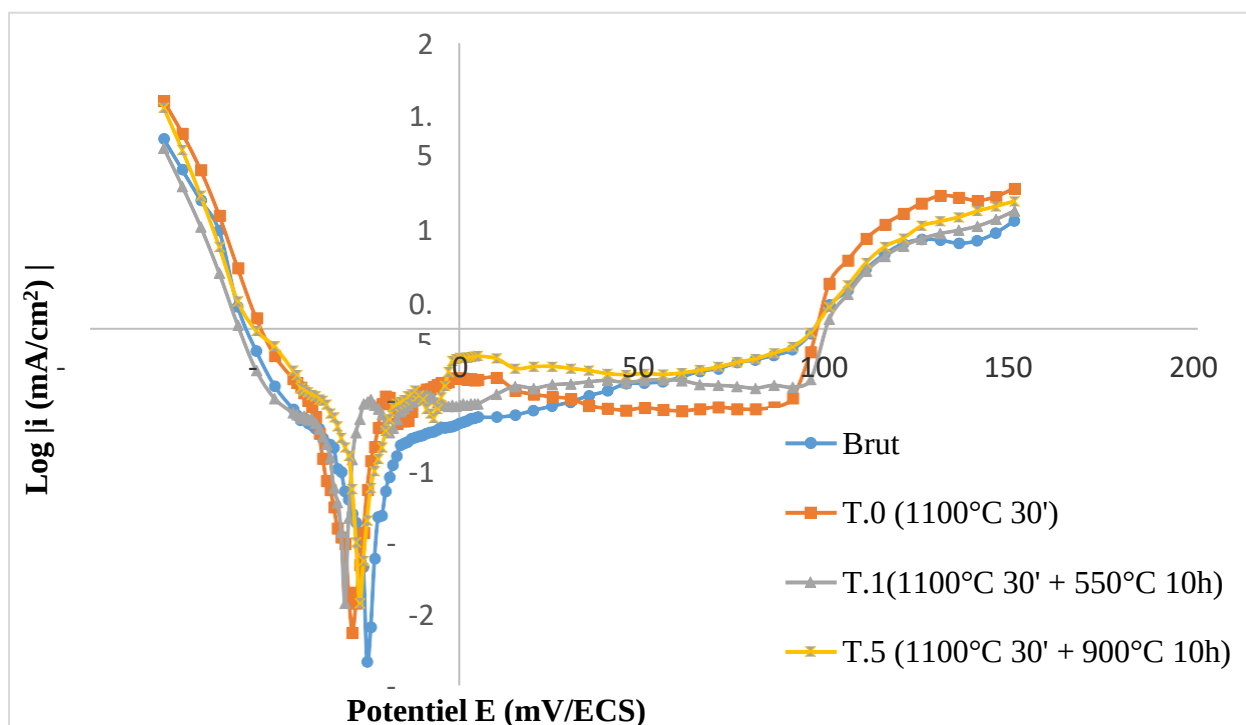


Figure.III.22 : Courbes de polarisation linéaire de 316Ti pour plusieurs traitements thermiques

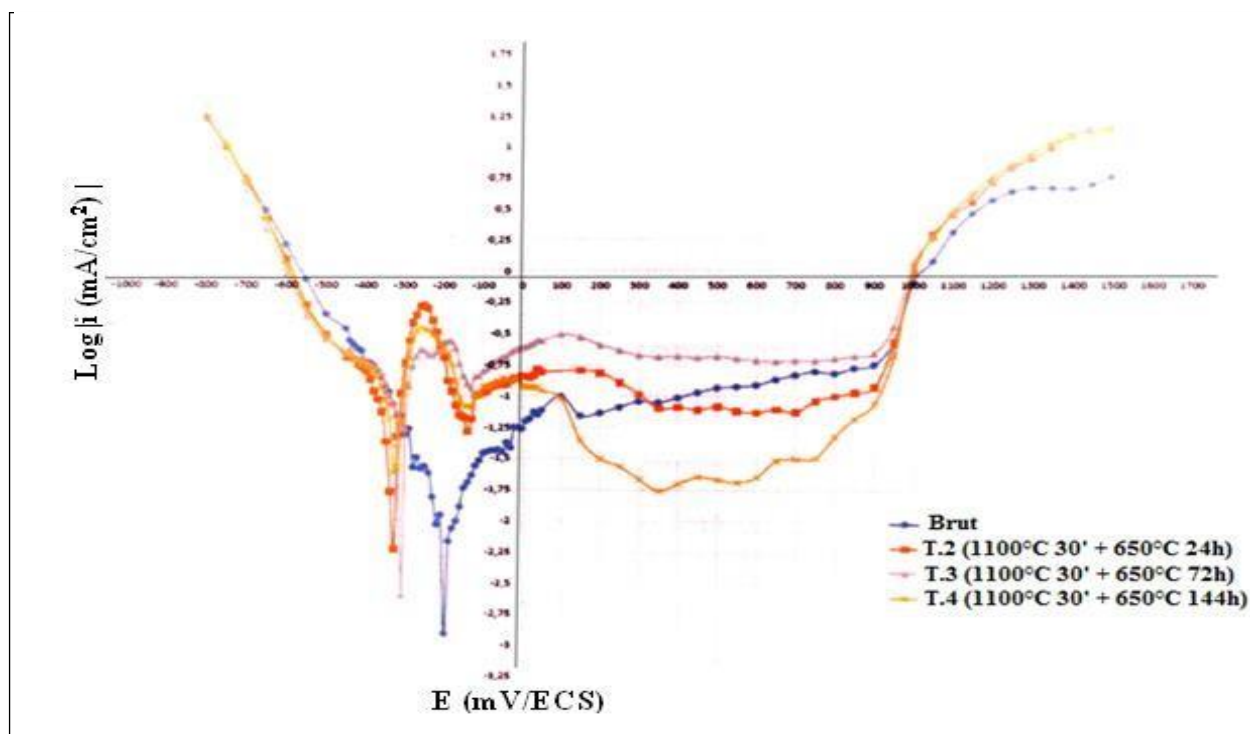


Figure.III.23 : Courbes de polarisation linéaire de 316Ti traité thermiquement à 650°C à différent temps de maintien.

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Les paramètres électrochimiques (le potentiel de corrosion E_{corr} , le courant de corrosion I_{corr} , la résistance à la polarisation R_p et la vitesse de corrosion) ont été calculés à l'aide du logiciel Corrview. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Les résultats des essais de polarisation linéaire de 316Ti traité thermiquement dans la solution H_2SO_4 , 0.75N

Etat de l'échantillon	E_{cor} (mV/ECS)	$I_{cor}(\mu A/cm^2)$	$R_p(Ohm/cm^2)$	$V_{cor}(mm/an)$
Etat Brut	-205	6.5	1820	0.0754
T.0 = 1100°C 30'	- 264	13.4	725	0.15544
T.1=1100°C30'+550°C 10h	-286	9.31	602	0.10788
T.2=1100°C30'+650°C 24h	-336	15.24	314	0.17678
T.3=1100°C30'+650°C 72h	-314	35.3	219	0.40948
T.4=1100°C30'+650°C 144h	-328	37.6	256	0.43616
T.5=1100°C30'+900°C 10h	-242	6.9	1090	0.08004

D'après les résultats présentés dans le tableau III.4 on remarque que le traitement thermique d'hypertrempe à 1100°C pendant 30 min conduirait à une augmentation de la densité du courant de corrosion, cela est dû :

- D'une part à l'effet de la trempe qui permet d'obtenir une structure métastable thermodynamiquement avec la présence des contraintes résiduelles pouvant conduire à la diminution de la stabilité de l'acier en raison de la formation d'une couche passive moins compacte.
- D'autre part, une température d'hypertrempe élevée engendre un grossissement des grains austénitiques entraînant la réduction de l'épaisseur du film passive.

Pour l'échantillon T.1, nous constatons que son comportement électrochimique est proche de celui de brut avec une légère augmentation de courant et de la vitesse de corrosion. En effet le traitement thermique à 550°C pendant 10h ne provoque aucune précipitation comme le montre le diagramme TTP (Figure I.4), de plus, le traitement thermique de revenu cause la relaxation des contraintes résiduelles provoqué par la trempe.

Par contre pour le traitement thermique à 650°C pendant 24h, nous remarquons une augmentation importante de la vitesse et de courant de corrosion et donc une sensibilisation de l'acier. Cette sensibilisation est due à la formation des carbures de chrome $M_{23}C_6$ aux joints de grains. La précipitation de ces carbures appauvrit les zones proches des joints de grains en chrome ce qui rend ces zones sensibles à la corrosion localisée et donc la passivation devient difficile.

Après prolongement de traitement thermique de revenu au-delà de 72 heures, la vitesse de corrosion devient plus importante, cela peut être attribué à l'augmentation de taux de précipitation intergranulaire des carbures $M_{23}C_6$ et aussi à la formation de phases intermétalliques qui provoquent l'appauvrissement en chrome aux zones proches des joints de grains " La déchromisation " et donc diminuent la résistance à la corrosion et augmentent la vitesse et le courant de corrosion de l'acier. Nous remarquons aussi que l'augmentation de la vitesse de corrosion de l'échantillon traité thermiquement à 650°C pendant 72h (3jours) et celui pendant 144h (6jours) est moins significative que celle pendant 24h. Cela est dû à la formation des carbures titane de type MC qui empêche la formation de précipités des carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome. Il faut noter que la présence des carbures de type MC ne diminue pas la résistance à la corrosion de l'acier vu que ces carbures n'appauvrissent pas les zones proches aux joints des grains en chrome. Ces carbures sont dits phases stabilisants parce qu'ils limitent la formation des carbures de chrome $M_{23}C_6$ et stabilise l'acier vis à vis la corrosion intergranulaire.

Pour le comportement électrochimique de l'acier AISI316Ti ayant subi un traitement thermique à 900°C pendant 10h, nous constatons comportement électrochimique proche de celui de brut ce qui est dû à la formation des carbures titane de type MC et l'absence des précipités des carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome qui sont néfastes pour la tenue à la corrosion des aciers inoxydables.

b) Effet de la déformation plastique

Les courbes de polarisation linéaire de 316Ti (à l'état de réception et à différent taux de laminage) dans la solution H_2SO_4 0.75N sont représentées sur la figure III.24.

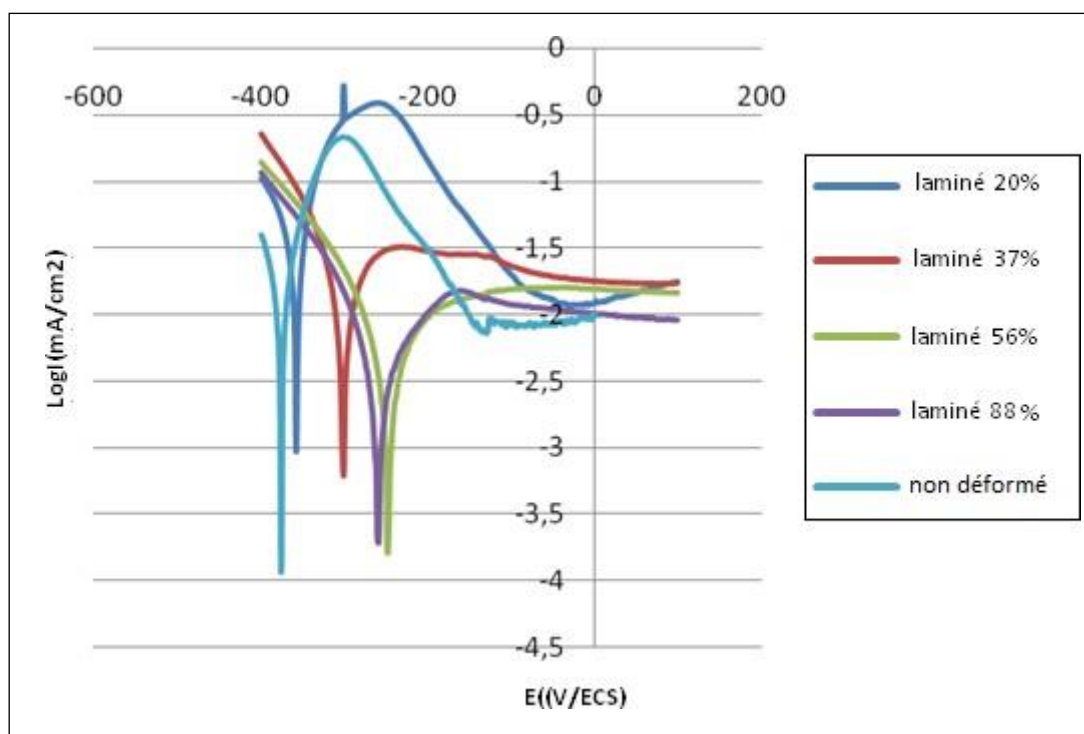


Figure. III. 24 : Les courbes de polarisation anodique de 316Ti à différent taux de laminage.

La figure III.24 montre que les courbes de polarisation anodique du substrat AISI316Ti (à l'état de réception et à différent taux de laminage) ont la même allure.

Les paramètres électrochimiques (le potentiel de corrosion E_{corr} , le courant de corrosion I_{corr} et la résistance à la polarisation R_p) ont été calculés à l'aide du logiciel Corrview. Les résultats obtenus par l'exploitation des courbes précédentes sont récapitulés dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Les résultats des essais de polarisation anodique dans la solution H_2SO_4 , 1N de l'échantillon brut laminé à froid

AISI 316Ti (Etat brut)	Taux de laminage	E_{CORR} (mV/ECS)	I_{CORR} ($\mu A/cm^2$)	R_p ($k\Omega/cm^2$)
Taux de laminage	0%	-376.1	5.606	9.62
	20%	-361	23.85	0.299
	37%	-305.4	30.71	1.02
	56%	-251.6	8.47	3.7
	88%	-263.4	7.097	4.18

D'après les résultats de la polarisation anodique, de 0% à 37% de déformation plastique nous remarquons une petite diminution de potentiel et une augmentation de la densité de courant de corrosion. Cette augmentation est associée à l'augmentation de la densité de dislocation [110] et de la transformation partielle de l'austénite en martensite. En effet cette dernière peut conduire à la formation de microcellules locales entre la martensite et l'austénite et donc formation d'une pile de corrosion (corrosion galvanique). Pour les taux de déformation supérieur à 37%, nous constatons une stabilisation de la densité de courant de corrosion et une petite augmentation de la résistance à la corrosion, qui est due au réarrangement des dislocations sous l'effet des contraintes appliquées à différentes structures cellulaires.

c) Comportement électrochimique de l'acier déformé et prétraité thermiquement

Les courbes de polarisation anodique de l'acier AISI316Ti déformé à différent taux de laminage et prétraité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures sont représentées dans la figure III.25.

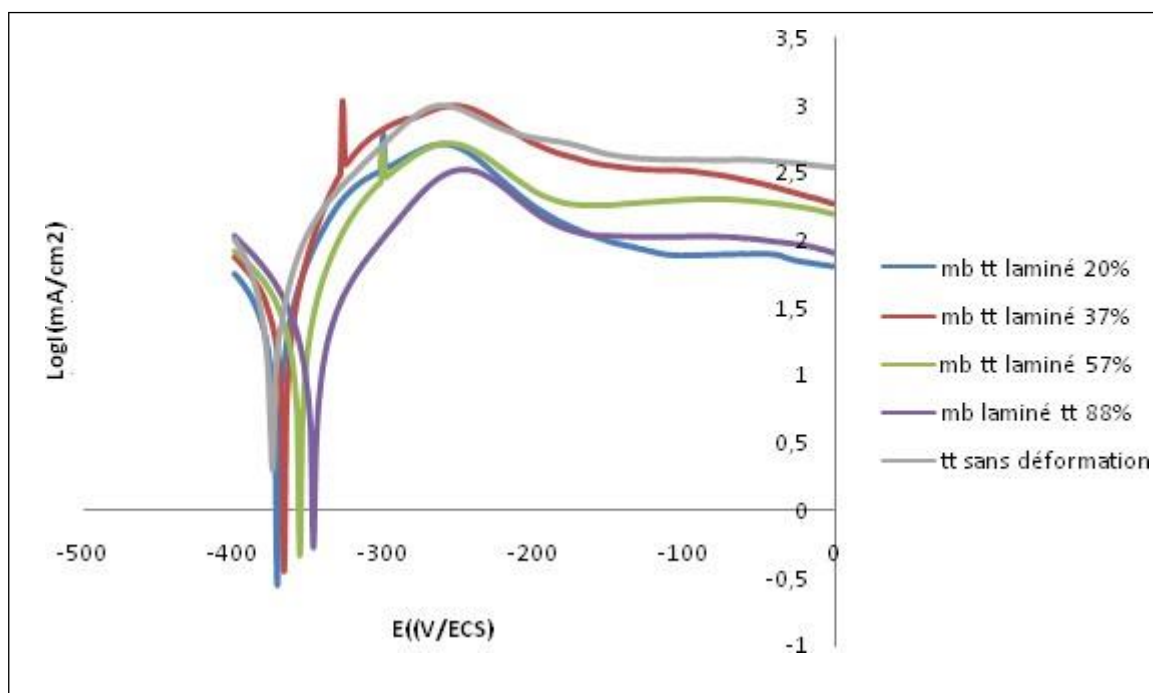


Figure.III.25 : Les courbes de polarisation anodique de 316Ti prétraité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures et déformé à différent taux de laminage.

Les paramètres électrochimiques obtenus par l'exploitation des courbes de polarisation sont résumés dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Les résultats de polarisation anodique de substrat prétraité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures et laminé à froid dans la solution H₂SO₄, 1N.

AISI 316Ti prétraité thermiquement	Taux de laminage	E _{CORR} (V/ECS)	I _{CORR} (μA/cm ²)	R _P (kΩ/cm ²)
Taux de laminage	0%	-0.380	105.18	0.42
	20%	-0.376	179.12	0.39
	37%	-0.371	379	0.30
	56%	-0.361	126.48	0.38
	88%	-0,350	22.43	0.53

Les résultats regroupés dans le tableau III.6 montrent que le traitement thermique à 1100°C pendant 3 heures entraîne une diminution de la résistance à la polarisation. Ceci est dû à l'augmentation de la taille des grains, car plus le grain est fin plus l'attaque est faible. En effet, les travaux de Lodhi et al. [111] et de Vignal et al. [112] sur l'effet de la taille de grains sur la composition de la couche passive dans les aciers inoxydables austénitiques ont montré que le film passif de structures fine possède un rapport Cr/Fe élevé, ceci est expliqué par la grande diffusion de chrome vers la couche passive dans les structures fines. Dans les milieux acides, plus le rapport Cr/Fe dans le film passif est élevé, plus la résistance à la corrosion de l'alliage est élevée.

D'un autre côté, nous avons montré précédemment que le traitement d'hypertrempe augmente la densité du courant de corrosion. Ceci est dû à l'effet de trempe qui engendre la création des contraintes résiduelles et donc la formation d'une couche passive hétérogène et moins compacte.

Ainsi comme le montre le tableau III.6, l'évolution de comportement électrochimique en fonction de taux de laminage de l'acier AISI 316Ti prétraité thermiquement à 1100°C pendant 3 heures est plus au moins identiques à ce de l'état brut ; de 0% à 37% de déformation plastique nous remarquons une augmentation de courant de corrosion due à la densification des dislocations avec l'augmentation de taux de déformation. De 56% à 88% de déformation plastique, nous constatons une diminution de courant de corrosion, ceci est attribué au réarrangement des dislocations.

III. 3.1.3. Technique de spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (abrégée par SIE ou EIS en anglais) est une technique de caractérisation non destructive qui permet d'étudier les propriétés électriques interfaciales des systèmes électrochimiques. Elle permet d'identifier les évolutions des divers phénomènes susceptibles de se produire dans la cellule électrochimique en fonction de la fréquence : les phénomènes rapides se produisent à hautes fréquences, tandis que les phénomènes lents ont lieu à basses fréquences.

Les différents processus électrochimiques observés à l'interface métal/électrolyte sont : le transfert de charge qui a lieu entre l'interface et le métal défini comme un phénomène rapide et le transport de matière qui a lieu entre l'interface et l'électrolyte, défini comme un phénomène lent.

L'étude des diagrammes d'impédance électrochimique a été effectuée dans le but de compléter la compréhension des mécanismes de corrosion et l'influence de déformation plastique et de traitement thermique d'hypertrempe sur les processus électrochimiques produits à l'interface métal/électrolyte en milieu H_2SO_4 , 1N.

Les diagrammes d'impédances en représentation de Nyquist de l'acier AISI 316Ti brut et déformé avec différents taux de laminage à froid de (37%, 56% et 88%) sont présentés sur la figure III.26.

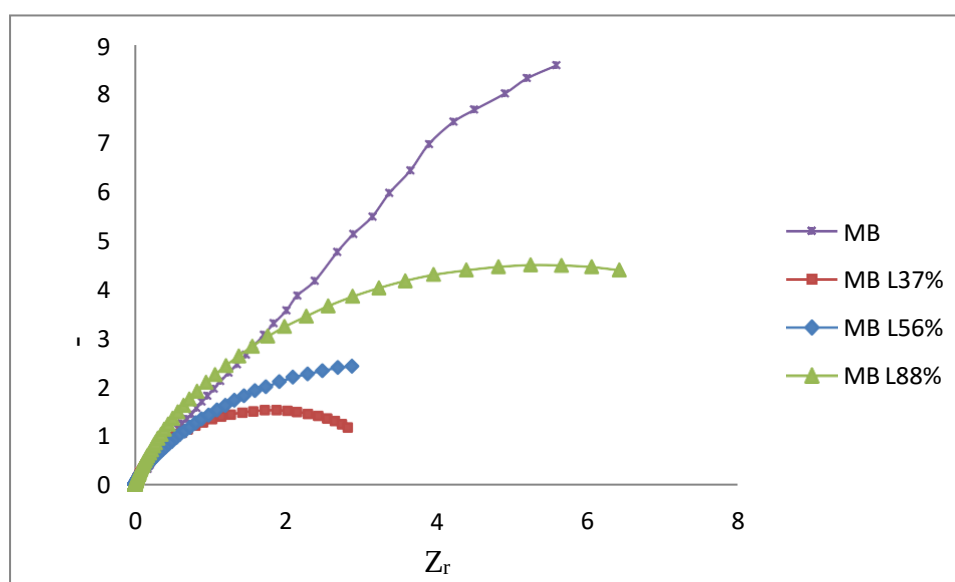


Figure III.26 : Les diagrammes de Nyquist obtenus de l'acier AISI 316Ti brut dans (H_2SO_4 , 1N), avec différent taux de laminage (37%, 56% et 88%).

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

Les spectres d'impédance obtenus (fig. III.26) apparaissent sous forme d'une seule boucle capacitive qui n'est pas un demi-cercle parfait, ce qui due à l'hétérogénéité de la surface. Cette hétérogénéité peut être attribuée à la formation des couches d'oxyde poreuses (présence de rugosité, des impuretés, des marches,...)

Ce type de diagramme est généralement interprété comme un mécanisme de transfert de charges sur une surface hétérogène et irrégulière.

En examinant les représentations de Nyquist de la fig. III.26, il apparaît que le laminage à froid de 37% diminue significativement le rayon du demi-cercle capacitif d'impédance. Cette diminution est associée à l'augmentation de la rugosité de surface de la couche passive. Ceci est attribué à :

- ✓ La formation des dislocations et des empilements de dislocations, créant des marches émergentes à la surface.
- ✓ La formation de la martensite α' dans les zones déformées (à l'intersection et au chevauchement des bandes de glissement).

Pour les taux de laminage à froid supérieur à 37%, le rayon du demi-cercle d'impédance augmente au fur et à mesure que le taux de laminage à froid augmente. En effet avec l'augmentation de taux de déformation plastique, la distance moyenne sur laquelle les dislocations se déplacent diminue ce qui conduit au réarrangement des dislocations. Par conséquent, l'augmentation de l'homogénéité de la surface et donc la capacité de passivation de l'acier.

Les diagrammes de Nyquist de notre acier immergé dans la solution acide H_2SO_4 , 1N en absence et en présence de traitement thermique sont représentés sur la figure III.27.

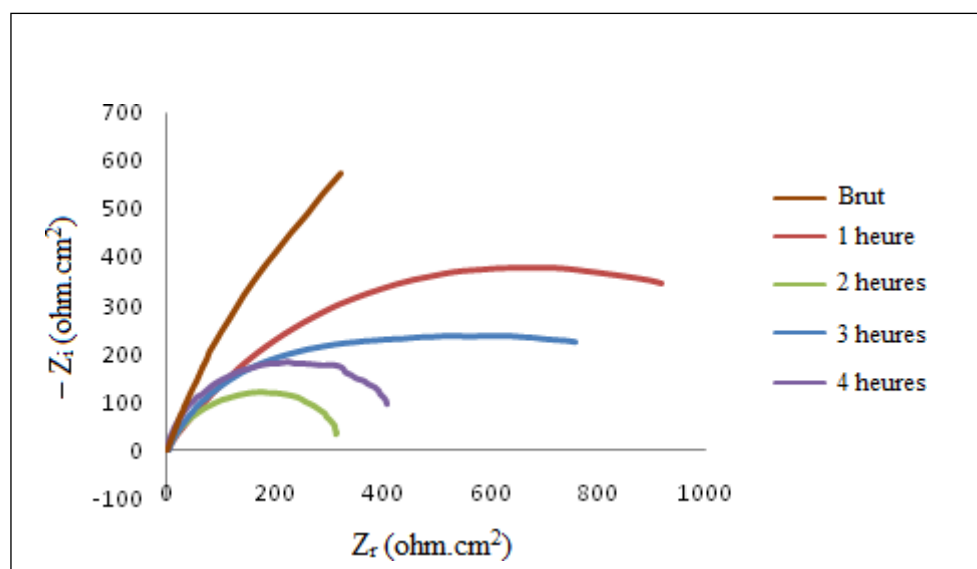


Figure III.27. Les diagrammes de Nyquist obtenus de l'acier AISI 316Ti brut dans (H_2SO_4 , 1N), sans et avec traitement thermique à 1250°C à différent temps de maintien.

Les diagrammes de Nyquist obtenus de l'acier AISI 316Ti (fig. III.27) montrent que les diamètres des boucles capacitifs des échantillons traités thermiquement sont inférieurs à ce de l'échantillon brut, au fur et à mesure le temps de maintien augmente, le diamètre de la boucle diminue.

L'exploitation des diagrammes SIE nécessite une simulation de l'interface acier/électrolyte à l'aide d'un schéma électrique équivalent qui donne même réponse que notre système et permet une réelle approche physique du phénomène de corrosion étudié.

Les spectres obtenus ont été traités à l'aide du logiciel Z-View qui permet de simuler le comportement électrochimique de nos échantillons.

La figure III.28 représente le schéma électrique classique utilisé pour expliquer l'état de l'interface lorsque les diagrammes SIE en représentation de Nyquist constitués d'une seule boucle capacitive bien définie.

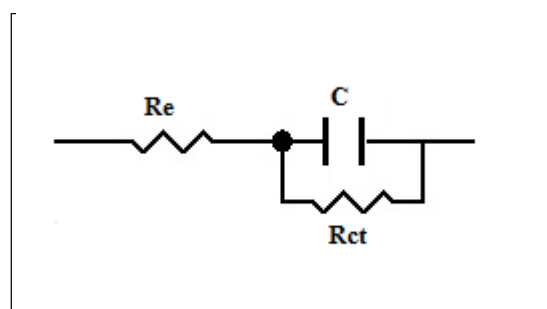


Figure III.28. Le circuit équivalent utilisé à la simulation des valeurs expérimentales du film passif

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussions

La simulation permet de calculer les valeurs expérimentales du film passif. Les paramètres électrochimiques (mesure de la résistance de l'électrolyte (R_e), résistance de transfert de charge (R_{ct}) et la capacité de double couche de l'interface acier / électrolyte (C)) sont regroupés dans le tableau III.7.

Tableau III.7. La simulation des valeurs des paramètres électrochimique observés par la spectroscopie d'impédance électrochimique

Etat d'échantillon	Résistance de l'électrolyte ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Résistance de transfert de charge ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Capacité ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Brut	3,3	2023	128
1250°C-1h	74,33	300,3	928
1250°C-2h	90,2	225	808
1250°C-3h	53,18	109,9	1372
1250°C-4h	88,46	114,6	837

Les courbes (figure III.29 et figure III.30) illustrent l'évolution de la résistance de transfert de charge et de la capacité de double couche de l'interface acier / électrolyte en fonction de temps de maintien d'un chauffage à 1250°C.

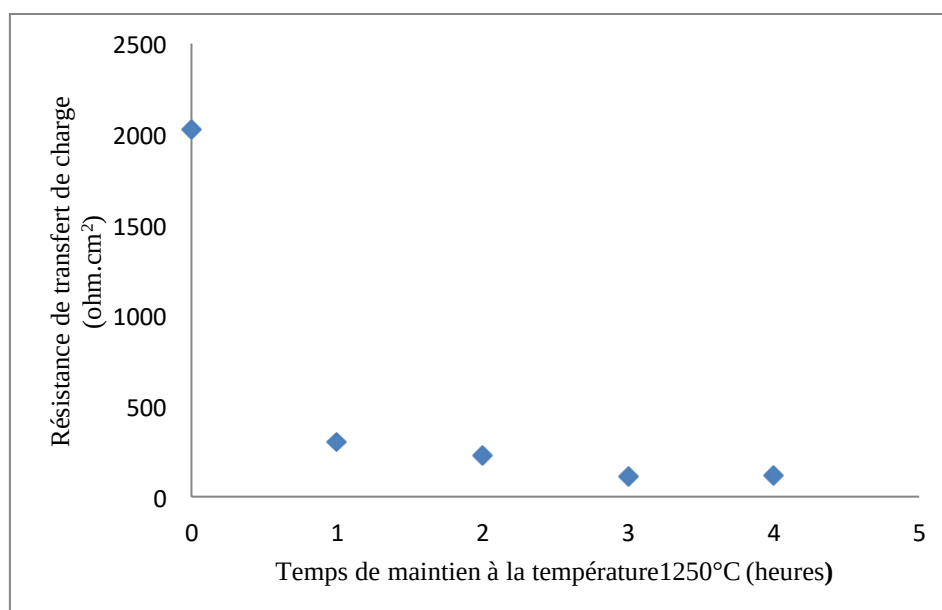


Figure III.29 : Evolution de la résistance de transfert de charge en fonction de temps de maintien d'un chauffage à 1250°C

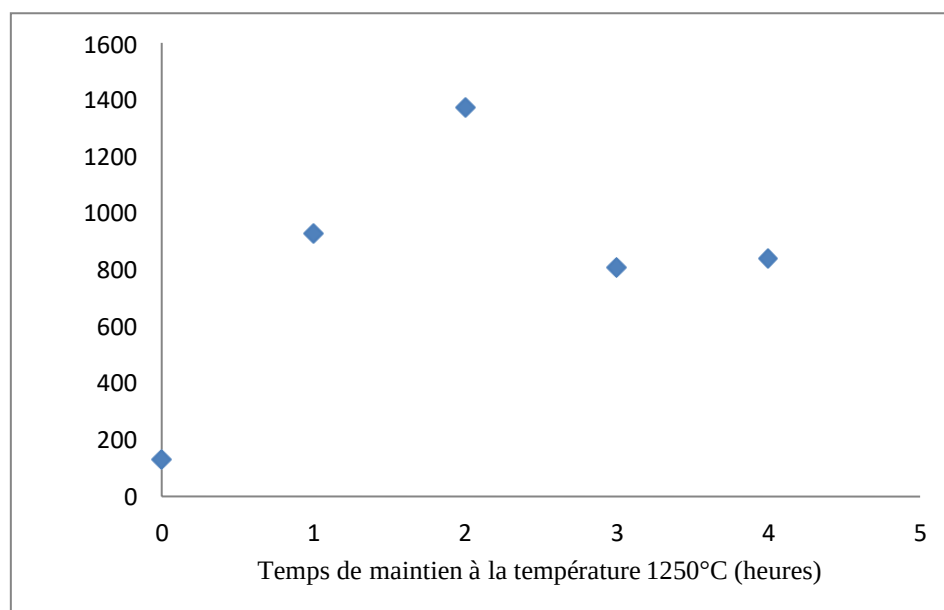


Figure III.30 : Evolution de la capacité de la double couche de l'interface acier/électrolyte en fonction de temps de maintien

Nous constatons que le traitement thermique à 1250°C conduira à une diminution importante de la résistance de transfert de charge de notre échantillon (Fig.III.29). Ceci est probablement dû à l'augmentation de l'activité de surface. Ce phénomène peut être expliqué par la présence des contraintes résiduelles engendré par le traitement thermique d'hypertrempe. Par ailleurs, le traitement thermique à 1250°C conduit à une augmentation de taille de grains, réduisant ainsi le nombre de joints de grains entraînant la formation d'une couche d'oxyde moins compacte et donc d'une surface plus active.

La figure.III.30 montre une augmentation de la capacité de la double couche de l'interface acier/électrolyte des échantillons traités thermiquement à 1250°C parallèlement à une décroissance de la résistance de transfert de charge, Cela indique une dissolution de la couche passive et donc une accélération de la corrosion de l'acier.

III.3.2 Techniques électrochimiques locales

Les techniques électrochimiques globales sont basées sur des mesures moyennes effectuées sur la totalité de la surface de l'électrode, donc la réponse obtenue est une mesure globale. Ce qui rend difficile d'analyser les phénomènes produisant à une échelle locale. En particulier,

les processus d'hétérogénéités et de rugosité de la surface. Donc les techniques électrochimiques globales ont des limitations majeures pour l'étude des processus électrochimiques à l'échelle microscopique comme la corrosion localisée. Il est donc judicieux de pouvoir avoir recours à des techniques de mesures locales.

III.3.2.1 Technique d'électrode à sonde vibrante SVET

La technique de l'électrode vibrante à sonde vibrante (SVET) a été appliquée pour étudier l'effet de laminage à froid sur le comportement électrochimique de l'acier AISI 316Ti dans la solution H₂SO₄, 1N. La sonde vibrante SVET détecte le gradient de potentiel local généré en surface. Les données de gradients de potentiels négatifs et positifs représentent respectivement les sites anodiques et cathodiques. Par conséquent, la localisation des processus de corrosion peut être déduite par les cartographies de gradient de potentiel.

Les résultats SVET, obtenus de l'échantillon brut et non déformé, montrent (Fig.III.31.a) que le gradient de potentiel entre la phase austénitique et ferritique peut déclencher une activité galvanique locale. Cela affecte la réactivité de surface aux frontières interphases et facilite l'attaque électrochimique sélective. Plusieurs auteurs ont trouvé que la phase ferritique est moins noble (anode) que la phase austénitique (cathode), en raison de la formation d'un film passif moins stable dans les régions ferritiques [113-114]. En effet, dans les environnements corrosifs, la phase δ -ferrite se dissout préférentiellement.

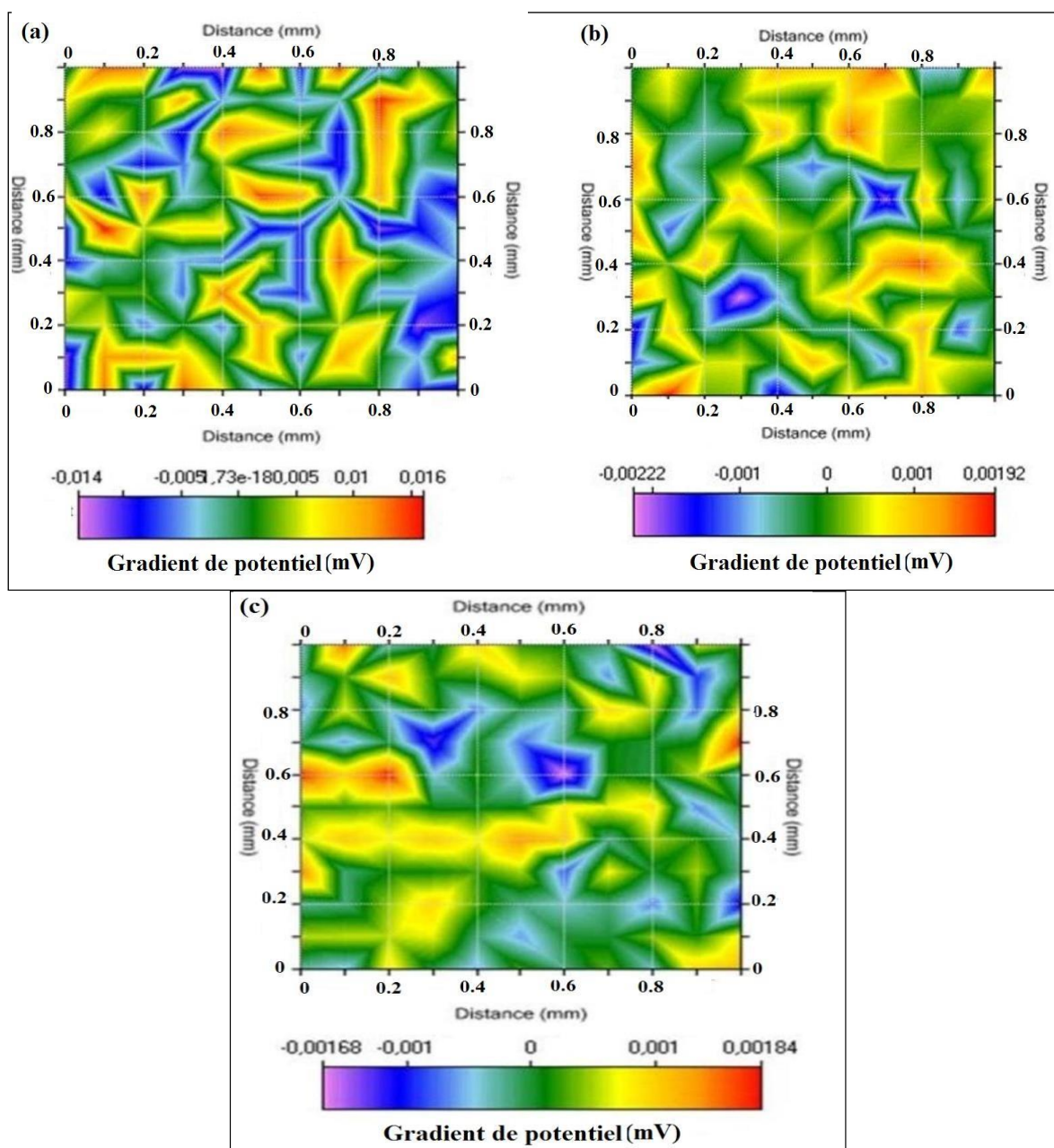


Figure. III.31 : Cartographies des gradients de potentiel de l'acier AISI 316Ti à l'état deréception, (a) non déformé, (b) à 20% de laminage à froid, (c) à 56% de laminage à froid.

Les Fig.III.31.b et Fig.III.31.c indiquent que les processus de corrosion sont affectés par la déformation plastique. La distribution de potentiel de surface des régions cathodiques et d'anodiques est similaire pour les échantillons déformés. Après déformation plastique, la corrosion locale se produit dans la masse des grains austénitiques, ceci est probablement due à la formation des dislocations au sein des grains après laminage à froid de 20%, et de l' α' -martensite induite par déformation, pour le taux de laminage de 56%.

De plus, le gradient de potentiel local diminue avec l'augmentation du laminage à froid. Cela peut s'expliquer par le fait que le film passif croît sur une surface beaucoup plus hétérogène, au raison de la présence des dislocations pour le faible taux de laminage à froid et finissant par la présence de phases austénitiques-martensite pour le taux de laminage à froid plus élevé [115].

III.3.2.2 Technique de la microscopie à sonde Kelvin (SKP)

L'effet de prétraitement d'hypertrempe à 1100°C–3h sur le comportement électrochimique des substrats laminés à froid, a été mis en évidence par la technique SKP, car le potentiel Volta (mesuré par SKP) peut être sensible aux non-uniformités de surface dues à la déformation plastique et, corrélé les hétérogénéités et la rugosité de surface (dislocations, dislocation glissements, macles mécaniques et α' -martensite) aux processus électrochimiques à l'échelle microscopique. Le potentiel Volta est égal au potentiel de corrosion (en présence d'une solution aqueuse de caractère corrosive) ou au potentiel du métal passif (par exemple dans l'air sec).

Les valeurs de potentiel Volta mesurées par SKP dépendent de plusieurs paramètres. Les principaux paramètres sont [83, 85, 116, 117] :

- la composition chimique des phases,
- la nucléation de la phase martensitique,
- les défauts cristallographiques (dislocations et bandes de glissement),
- la densité des donneurs-accepteurs,
- l'épaisseur du film passif,
- les marches émergentes et la rugosité de surface.

Les cartographies de potentiel Volta à l'air de l'acier AISI 316Ti à l'état de réception et prétraité thermiquement à 1100°C, 3h à différent taux de laminage à froid sont présentées sur la Figure.III.32.

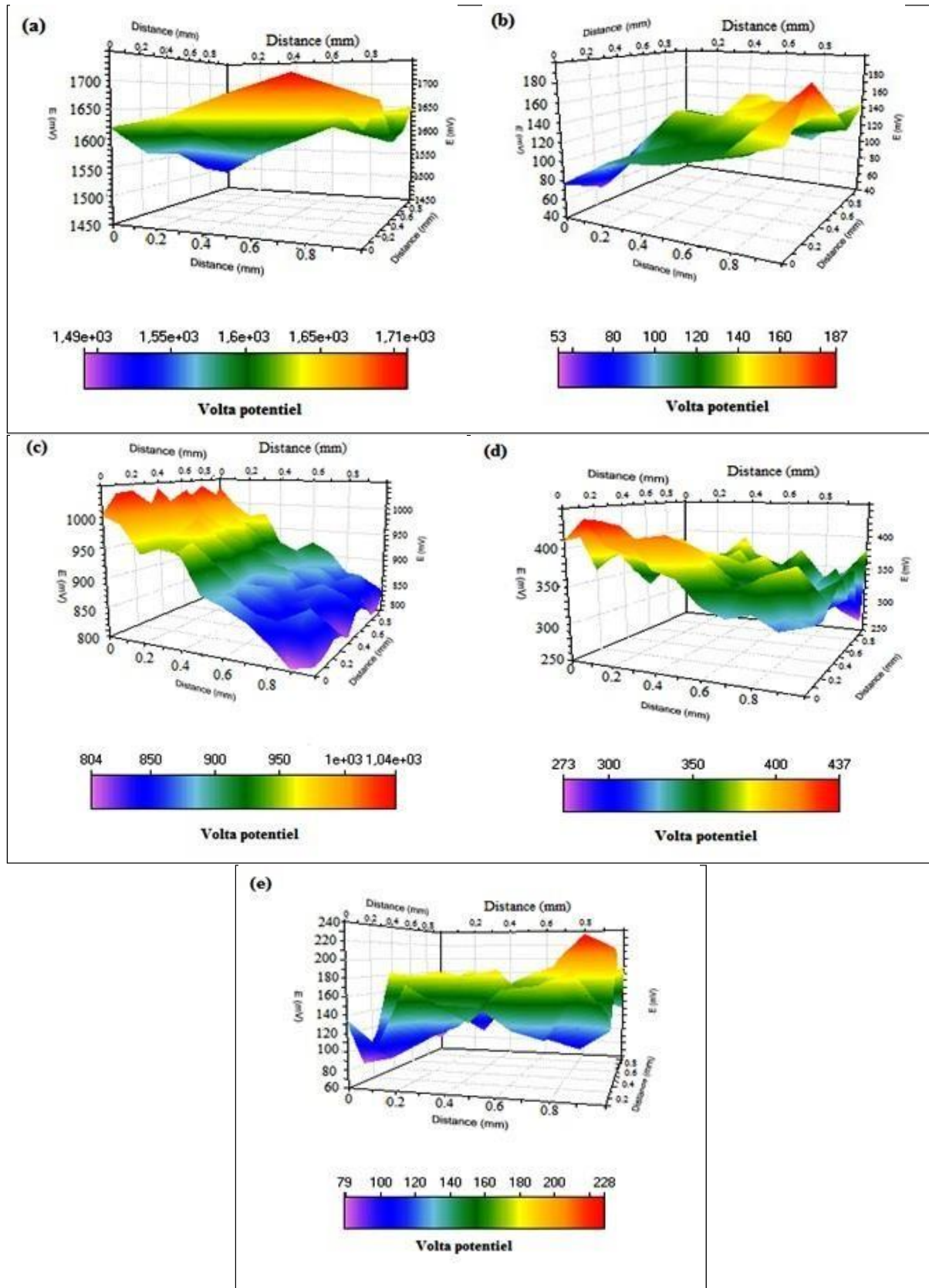


Figure.III.32 : les cartographies de potentiel Volta de l'acier AISI 316Ti, (a) état de réception déformé à froid de 20 %, (b) état de réception déformé à froid de 56 %, (c) prétraité thermiquement non déformé, (d) prétraité thermiquement déformé à froid de 20% et (e) prétraité thermiquement et déformé à froid de 56%.

L'effet de la déformation plastique de prétraitement d'hypertrempe à 1100°C–3h sur le potentiel Volta est illustré dans le tableau III.8.

Tableau. III. 8. Potential Volta de l'acier AISI 316Ti.

Conditions	Laminage à froid (%)	Potential Volta (mV)
A l'état de réception	20	1490–1710
	56	53–187
Prétraité thermiquement à 1100°C, 3h	0	804–1040
	20	273–437
	56	79–228

À l'état de réception avec 20% de déformation plastique, le potentiel Volta variait dans la plage 1490-1710mV. Ce potentiel a diminué de 53-187mV pour un taux de déformation de 56%. Le même comportement a été observé après prétraitement thermique. Le potentiel Volta a évolué dans les gammes 273-437mV et 79-228mV, respectivement pour des taux de laminage 20% et 56%.

La diminution du potentiel Volta est due à l'augmentation de la conductivité électronique du film passif qui est attribué à la formation de nouvelles surfaces actives et cela peut être s'expliquer par l'augmentation de densité des dislocations avec le taux de laminage. En effet, la déformation plastique induit des empilements des dislocations et des marches qui émergent à la surface, augmentant la rugosité de surface [118, 119]. Par conséquent, le film perd son homogénéité puis son caractère protecteur [120].

D'une part, on sait que la création des dislocations provoque une fluctuation locale des électrons au niveau de Fermi. Cela fait que les électrons du niveau de Fermi proches des dislocations, se lient moins fortement à la surface, de sorte qu'ils sont facile de s'échapper, donc le potentiel Volta diminue [121]. D'autre part, l'évolution du film passif conduit à la création d'un dipôle entre la molécule d'oxygène (charge négative) et le film d'oxyde (charge

positive) par conséquence, la conductivité et la capacité du film d'oxyde augmentent et le potentiel volta réduit. De plus, la présence de la phase α' -martensite induite peut également influencer l'activité du film d'oxyde [122].

La seconde partie de l'analyse SKP concerne l'évolution du potentiel Volta, sous l'effet d'un traitement thermique d'hypertrempe préalable de l'acier inoxydable AISI 316Ti.

A faible taux de laminage à froid, c'est-à-dire 20%, le préchauffage réduit le potentiel Volta, ce qui peut être lié à l'effet grossissement de grains. Comme indiqué dans la littérature, la réduction de la taille des grains conduit à la formation d'un film passif plus compact et uniforme [123, 124]. Pour un taux de laminage à froid plus élevé, c'est-à-dire 56%, le potentiel devient plus élevé, ce qui peut être lié à l'effet de l'absence de la martensite α' . En effet, l'existence de la martensite α' dans les zones déformées diminue la capacité de passivation de l'acier.

Le prétraitement thermique peut être alors considéré, comme un facteur favorable au comportement électrochimique pour des taux de déformation très élevés.

III.4 Approche thermodynamique de l'influence de déformation plastique sur la réactivité de surface

Dans le but de clarifier l'effet de la déformation plastique sur l'évolution de la densité de courant de dissolution (corrosion) et l'influence de la distribution des dislocations sur la réactivité de la surface de l'acier AISI 316Ti, une approche thermodynamique a été proposée.

Dans l'étude électrochimique, l'augmentation de la densité du courant de corrosion peut être interpréter comme étant une augmentation de potentiel chimique [74].

D'après la théorie thermodynamique et électrochimique, en présence d'une contrainte mécanique, la densité de courant anodique peut être exprimée par une fonction d'énergie libre de Gibbs [76],

$$i_{\sigma} = i_0 \exp\left(\frac{\Delta G_{\sigma}}{RT}\right),$$

où i_0 est la densité de courant sans application de contrainte et i_{σ} est la densité de courant avec application de contrainte

Le facteur de contrainte est donné par la relation suivante [74-75] :

$$R_j = \frac{i_{\sigma}}{i_0} = \exp\left(\frac{\Delta G_{\sigma}}{RT}\right) = \exp\left(\frac{K\rho^{1/2}}{RT}\right),$$

Avec $K = \alpha\mu bN_a/\rho_{max}\bar{\alpha}^{1/m}$

L'évolution de rapport R_j de l'échantillon brut en fonction de taux de laminage est illustrée sur la figure III.33.

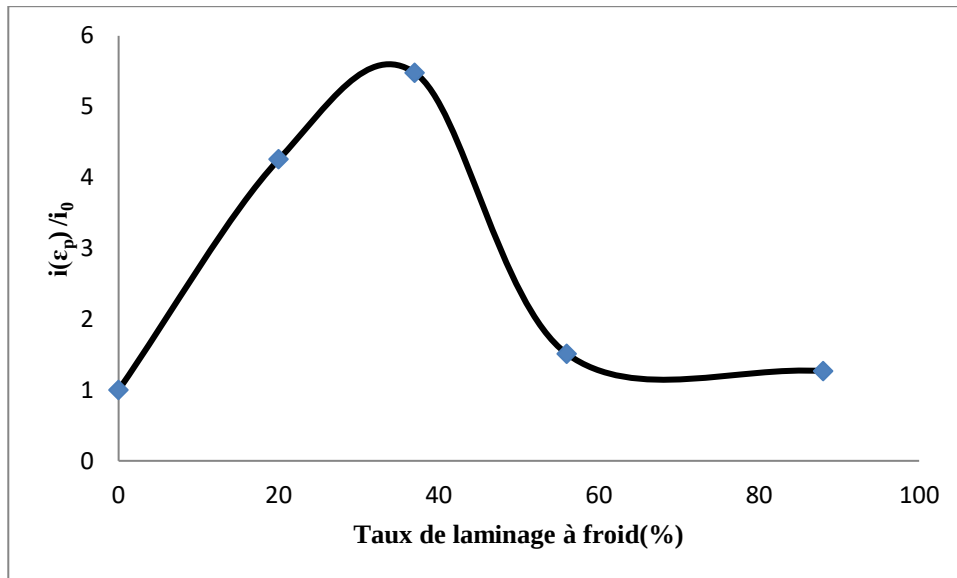


Figure III.33 : le rapport de densité de courant $i(\epsilon_p)/i_0$ en fonction de taux de laminage

La figure III.33 montre l'existence de trois domaines :

- ✓ De 0% au 37% de laminage à froid, nous constatons une augmentation rapide de densité de courant de corrosion, cette évolution est due à l'augmentation de la rugosité de surface. Ceci est associée à la croissance des dislocations de distribution hétérogènes et à la formation de la martensite α' , ce qui conduit à une augmentation de désordre et donc à la modification de la configuration d'entropie.

Dans cet intervalle de déformation plastique, l'approche thermodynamique de la modification de l'équilibre solide-liquide en présence de déformation plastique proposée par Gutman [73] a été vérifiée.

- ✓ De 37 % au 60% de déformation plastique, nous remarquons une diminution de densité de courant de corrosion. Cela est dû à l'augmentation de l'homogénéité de surface. En effet, la distance moyenne sur laquelle les dislocations se déplacent diminue avec l'augmentation de taux de déformation plastique, ce qui conduit au réarrangement des dislocations. Par conséquent, la diminution de la réactivité de surface

Dans ce domaine de déformation, nous concluons la limitation de l'hypothèse de Gutman. Ce résultat est en bon accord avec l'approche thermodynamique proposé par Sahal et al [74-75].

En effet, la distribution de dislocations influence l'évolution de potentiel chimique (la densité de courant de corrosion).

- ✓ Après 60% de déformation plastique, la densité de courant de corrosion se stabilise. Cette stabilisation peut être expliquée par la répartition homogène de la structure des dislocations et des défauts de structures existants. De plus nous constatons que pour les taux de déformation très élevés, la densité de courant de corrosion est très proche de celle de substrat non déformé. Cela est dû à la diminution de désordre et donc la restauration de la configuration d'entropie.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse a été consacré à l'étude locale de l'effet du laminage à froid et du traitement thermique sur les comportements électrochimique et mécanique de l'acier inoxydable austénitique stabilisé au titane AISI 316Ti, et la mise en évidence de l'effet de la taille des grains austénitiques et du titane sur la formation de la martensite α' induite par la déformation plastique. Différentes techniques expérimentales ont permis de caractériser l'influence des défauts cristallins et de la transformation martensitique sur la microstructure et le comportement électrochimique et mécanique.

L'évolution de taux de martensite α' en fonction de la déformation plastique a été mesurée par diffraction des rayons X.

L'utilisation de la relation de Yang nous a permis d'interpréter les diffractogrammes DRX et, ainsi, de déterminer la cinétique de la transformation de l'austénite γ en martensite α' dans l'acier AISI 316Ti.

Les principaux résultats tirés de l'étude microstructurale sont indiqués ci-dessous :

- Lors du laminage à froid de l'acier AISI 316Ti de départ, les contraintes induites ont provoqué la nucléation du sous-réseau de dislocations et des bandes de cisaillement. Celles-ci ont conduit à la transformation d'une partie de la phase austénite γ en martensite α' . Plus l'épaisseur de l'échantillon était réduite, plus la quantité de martensite α' était importante et plus la phase γ -austénite était dure. Ce durcissement est responsable de la modification des propriétés mécaniques.
- Lorsque l'acier AISI 316Ti est chauffé pendant 3 heures à 1100°C, puis laminé à froid, nous avons observé l'absence de la α' -martensite. L'agrandissement du grain d'austénite permet une plus grande consommation de l'énergie de déformation élastique. Cela empêche la réorganisation des dislocations, depuis un réseau dispersé vers un réseau cellulaire. De ce fait, le nombre de sites d'intersection des bandes de cisaillement est fortement réduit, limitant le nombre de sites de nucléation de la α' -martensite.
- L'austénite à petits grains est moins stable que l'austénite à gros grains, en raison de l'influence du maillage. Le maillage mécanique est plus prononcé dans les gros grains, ce qui inhibe la formation de la α' - martensite.
- La présence du titane diminue la stabilité de la phase austénitique et améliore la transformation α' -martensite. Ainsi, la précipitation de TiC peut, en diminuant la

Conclusion générale

quantité de C en solution solide, influencer la formation de la α' -martensite.

Les principaux résultats tirés des caractérisations mécaniques locales sont présentés ci-dessous :

- L'analyse des courbes charge-déplacement donne l'évolution de la dureté (HIT) et de module de Young (EIT) en fonction du taux de laminage à froid.
- La dureté de la phase austénitique à l'état de réception avec et sans déformation reste supérieure à celle prétraitée thermiquement. Ce comportement est attribué à plusieurs facteurs : (i) : la taille des grains d'austénite, (ii) : la répartition des déformations à l'intérieur du grain d'austénite, (iii) : la densité de dislocations et (iv) : la formation de la martensite induite par déformation (MID).
- Les échantillons à l'état de réception qui ont une taille de grains plus petite possèdent une plus grande dureté que ceux prétraités thermiquement, en raison d'une plus grande densité relative de dislocations.

Les techniques électrochimiques locales SKP dans l'air, et SVET dans l'électrolyte aqueux (H_2SO_4 , 1N), ont démontré que :

- Le laminage à froid conduit à des changements de surface de l'acier AISI316Ti. Au fur et à mesure que le mouvement des dislocations augmente, celles-ci émergent à la surface sous forme de marches de hauteurs variables. Par conséquent, formation de nouvelles surfaces actives s'accompagne d'une augmentation de la rugosité. Une surface plus rugueuse favorise une modification du comportement électrochimique du matériau, ainsi que celui de son comportement mécanique.
- A cause de la déformation plastique, le film passif perd son homogénéité puis son caractère protecteur.
- Les résultats électrochimiques, obtenus en utilisant la technique locale SKP, montrent que le préchauffage à 1100°C pendant 3 heures de l'acier inoxydable AISI 316Ti permet d'atteindre un meilleur comportement électrochimique à des taux de déformation supérieurs à 56%. Le grossissement du grain d'austénite peut être considéré comme un moyen intéressant d'améliorer les propriétés électrochimiques de l'acier inoxydable AISI 316Ti.

Enfin, l'approche thermodynamique montre l'importance de distribution des dislocations sur la cinétique de corrosion. En effet la formation de structures de cellules de dislocation diminue la réactivité électrochimique de la surface.

Les perspectives éventuelles à envisager seraient d'approfondir l'étude entamée sur l'effet de

Conclusion générale

la taille de grains sur la transformation de l'austénite en martensite ($\gamma \rightarrow \alpha'$) induite par la déformation plastique dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés au titane, par une étude de la cinétique de nucléation et de croissance de la martensite α' dans des grains individuels au cours de la phase transformation par l'utilisation de la diffraction des rayons X à haute énergie qui permet de faire une étude localisée en vrac avec une grande résolution et de mieux comprendre l'évolution des déformations résiduelles dans les grains individuels d'austénite.

Il serait également intéressant d'étudier par EBSD le glissement cristallographique lors d'une déformation plastique dans un grain d'austénite. L'EBSD permettra de déterminer l'orientation des grains dans la surface d'un échantillon et d'étudier les mécanismes de déformation.

Références bibliographiques

- [1] L. Pryce, K.W. Andrews, J. Iron Steel Inst. 195 (1960) 145–147.
- [2] A.F. Padilha, D.M. Escriba, E. Materna-Morris, M. Rieth, M. Klimenkov, J. Nucl. Mater. 362 (2007) 132–138.
- [3] Anon, “Application of the Schaeffler diagram”, Dacapo Stainless, Technical Data.
- [4] K. Rajasekhar, C.S. Harendranath, R. Raman, S.D. Kulkarni, Mater. Charact. 38 (1997) 53–65.
- [5] J.H. Lee, H.C. Kim, C.Y. Jo, S.K. Kim, J.H. Shin, S. Liu, et al., Mater. Sci. Eng. A. 413-414 (2005) 306–311.
- [6] J.W. Fu, Y.S. Yang, J.J. Guo, J. Cryst. Growth. 311 (2009) 3661–3666.
- [7] G. J. Eichelmann and F. C. Hull, Trans. ASM 45 (1953) 77–104.
- [8] J.R. Patel, M. Cohen, Acta Mater. I, (1953), pp. 531-538.
- [9] F. Lecroisey, A. Pineau, Metallurgical Transaction A, 3, (1972), pp. 387-396.
- [10] G.B Olson, M. Cohen, Metallurgical Transaction, Vol6A, (1975), pp 791-795.
- [11] H. Tuma, P. Gröbner and K. Löbl : Arch. Eisenhüttenwes., 40 (1969), 727.
- [12] G. K. Allan: Iron making Steel making, 22 (1995), 465
- [13] A. F. Padilha and P. R. Rios, Vol. 42 (2002), No. 4, pp. 325–337.
- [14] A. S. Grot et J. E. Spruiell: Metall. Trans. A, 6 (1975), 2023.
- [15] J. A. Leitnaker et Bentley: Metall. Trans. A, 8 (1977), 1605.
- [16] A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, Acta Materialia 55 (2007) 2239–2251.
- [17] C. John. P.E. Tverberg, Metals and Materials Consulting Engineers, Mukwonago, Wisconsin.
- [18] American Iron and Steel Institute (2011), A Designers' handbook series, n°9004.
- [19] L.Å. Norström. Met. Sci. J, 11, 6 (1977) 208-212.
- [20] M. L. G. Byrnes, M. Grujicic, W. S. Owen, Acta Metallurgica, 35, 7(1987)1853-1862.
- [21] P. Maj, B. Adamczyk-Cieslak, J. Mizera, W. Pachla, and K.J. Kurzydowski, Mater. Charact, 93(2014) 110 – 118.
- [22] J. Talonen , H. Hanninen. Acta Materialia 55 (2007) 6108–6118.
- [23] P. Marshall. (1984) Austenitic stainless steels: Microstructure and mechanical properties. Elsevier, New York, USA.

- [24] Peter Hedström. These de doctorat (2005).
- [25] I.Karaman, H.Sehitoglu, Y. I. Chumlyakov, H. J. Maier and I.V.Kireeva, Scr. Mater, 44 (2001) 337–343.
- [26] L. Remy and A. Pineau, Mater. Sci. Eng, 28 (1977) 99–107.
- [27] L. Remy, A. Pineau, and B. Thomas. Mater. Sci. Eng, 36 (1978) 43–67.
- [28] R. Latanision and A. Ruff. Met. Trans., 2 (1971) 505–509.
- [29] R. E. Schramm and R. P. Reed: Metall. Trans. A, **6** (1975), 1345.
- [30] F. B. Pickering: Proc. Conf. Stainless Steels '84, Institute of Metals, London, 2 (1985).
- [31] T. Yonezawa, K. Suzuki, S. Ooki and A. Hashimoto: Metall. Mater. Trans. A, 44 (2013), 5884.
- [32] M. Ojima, Y. Adachi, Y. Tomota, Y. Katada, Y. Kaneko, K. Kuroda and H. Saka: Steel. Res. Int., 80 (2009), 477.
- [33] D. Qi-Xun, W. An-Dong, C. Xiao-Nong, L. Xin-Min. Chinese Phys. 11 (2002) 596.
- [34] G. Meric de Bellefon¹, J. C. van Duysen, K. Sridharan. J. Nucl. Mater, (2017).
- [35] Yasuhito Kawahara, Ryo Teranishi, Chikako Takushima, Jun-ichi Hamada and Kenji Kaneko. ISIJ International, 61 (2021)1029–1036.
- [36] Ina Sapezanskaia. These de doctorat (2018).
- [37] L.Remy, Acta Metall. 26 (1978) 443–451.
- [38] E. Bain and N. Dunkirk. Trans. AIME, 25 (1924)70.
- [39] Bataillard L. (1996). Thèse de doctorat, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne.
- [40] C.B. Post, W.S. Eberly, Transactions of the A.S.M, 39(1947) 868-890.
- [41] W. Schaller, Sheet Metal Industries, (1972), pp. 621-624.
- [42] T. Angel. J. Iron and Steel Inst, 177(1954)165–174,
- [43] K. Nohara, Y. One, and N. Ohashi, 63(1977)212–222.
- [44] F. P.Pickering, Apl. Sei. Phys. 1978, London.
- [45] V. Shrinivas, S. K. Varma, L. E. Murr. Metall. Mater. Trans. A. 26(1995) 661-671.
- [46] S. K. Varma, J. Kalyanam, L. E. Murr, V. Shrinivas. J. Mater. Sci. Lett, 13(1994)107-111.
- [47] Y. S. Jung, Y. K. Lee, D. K. Matlock, M. C. Mataya. Met. Mater. Int, 17(2011) 553-556.
- [48] C.Lexcellent, A.Vivet, C.Bouvet, S.Calloch and P.Blanc. J Mech Phys Solids, 50 (2002) 2717–2735.

- [49] GB. Olson and M. Cohen. J. less-common met, 28 (1972) 107–117.
- [50] J.R. Patel, M. Cohen, Acta Mater. I, (1953) 531-538.
- [51] F. Lecroisey, A. Pineau, Metall Trans A, 3 (1972) 387-396.
- [52] G.B Olson, M. Cohen, Mater. Sci. Eng, Metall Trans ,6A (1975) 791-795.
- [53] E. Fukushima, JPN J Mater and Strength, 10 (1975) 20-26.
- [54] W.Oilferuk, A.Korbel, W. Bochnik, , Mater. Sci. Eng , 250(2001) A316–A321
- [55] Rogers, H.C., Annu. Rev. Mater. Sci. 9 (1979)283–311.
- [56] Saâd JAKANI , Thèse de Doctorat , Université PARIS SUD , 2004.
- [57] Ghiath MONNET , Thèse de Doctorat , Université Paris 13 , 1999.
- [58] A. B. Greninger and A. R. Troiano, 140(1940) p. 307–331,.
- [59] K. Sugimoto, Y. Sawada, , Corros. Sci. 17 (1977) 425–445.
- [60] K. Hashimoto, K. Asami, K. Teramoto, , Corros. Sci. 19 (1979) 3–14.
- [61] M. Kraack, H. Boehni, W. Muster, J. Patscheider, Surf. Coat. Technol. 68/69 (1994) 541–545.
- [62] M. Kaneko, H.S. Isaacs, , Corros. Sci. 44 (2002) 1825–1834.
- [63] J.-B. Lee, Mater. Chem. Phys. 99 (2006) 224–234.
- [64] C.R. Clayton, Y.C. Lu. Soc. 133 (1986) 2465–2473.
- [65] W.D. Robertson, J. Electrochem. Soc. 98 (1951) 94–100.
- [66] M.A. Stranick, Corrosion 40 (1984) 296–302.
- [67] V. Vignal, J.M. Olive, D. Desjardins, Corros. Sci. 41 (1999) 869–884.
- [68] C.R. Clayton, Y.C. Lu, Corros. Sci. 29 (1989) 881–898.
- [69] H. Uhlig, “Corrosion et Protection”, 2ème Ed. Dunod, Paris, (1970).
- [70] K. Elayaperumal, P.K. De, J.Balachandra, , Corrosion, 28, (1972), p.269.
- [71] G. Salvago, L. Magagnin, M. Bestetti, Politecnico di Milano, Italy, (2002).
- [72] Lazhar YAHIA, Thèse de doctorat. Université Constantine 1, (2013).
- [73] EM.Gutman. World Scientific Publishing; 1994.
- [74] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feugas, Acta Materialia 54 (2006) 2157.
- [75] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feugas, Scripta Materialia 51 (2004) 869.
- [76] L. Qiao, X.Mao. 1995. Acta Metall. Mater. 43, 4001–4006.
- [77] R.J.Kurtz, R.G. Hoagland, J.P.Hirth. 1959. Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture. AIME Interscience, New York, p. 29.
- [78] R. Lapovok. 2002. Int. J. Fract. 115, 159–172.
- [79] D. Daoud, T. Douadi, S. Issaadi, S. Chafaa, Corros. Sci. 79 (2014) 50–58.
- [80] H. El Attari, L. El Kadi, M. Lebrini, M. Traisnel, M. Lagrenée, Corros. Sci. 51 (2009)

1628–1635.

- [81] F. Bentiss, M. Bouanis, B. Mernari, M. Traisnel, H. Vezin, M. Lagrenée, *Appl. Surf. Sc.* 253 (2007) 3696–3704.
- [82] M.A. Hegazy, A.M. Badawi, S.S. Abd El Rehim, W.M. Kamel, *Corros. Sci.* 69 (2013) 110–122.
- [83] G. Grundmeier, K. Jüttner, and M. Stratmann, Wiley, 2013, p. 285-381.
- [84] N. Jadhav and V.J. Gelling, *J. Electrochem. Soc.*, 2019, 166, p C3461–C3476,
- [85] A. Nazarov and D. Thierry, *Electrochim. Acta*, 2007, 52, p 7689–7696,
- [86] N.F. Casals, A. Nazarov, F. Vucko, R. Pettersson, and D. Thierry, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, 162, p C465–C472.
- [87] V. Kain, 2011. Wood head Publishing Limited.
- [88] D. Seferian, 1959. *Métallurgie de la Soudure*, Dunod.
- [89] W. Kesternich, D. Meertens, 1986. *Acta metal*, 34, p 1071-1082.
- [90] Å. Gustafson, *Mater. Sci. Eng. A*, 287(1)(2000) p 52-58.
- [91] B. Zhao, W. Zhao, H. Shi, G. Li, Y. Ding, *Eng. Fail. Anal.* 105(2019) p 961-969.
- [92] A.F. Padilha, R.L. Plaut, P.R. Rios, *ISIJ Int*, 43(2)(2003), p 135–143.
- [93] J. Talonen and H. Hanninen, *Acta Mater.*, 55(2007) 6108
- [94] H. Luo, H. Su, G. Ying, C. Dong and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 425(2017) 628.
- [95] J. Liu, C. Chen, Q. Feng, X. Fang, H. Wang, F. Liu, J. Lu and D. Raabe, *Mater. Sci. Eng. A*, 703(2017) 236.
- [96] M.M. Wang, C.C. Tasan, D. Ponge, A. Kostka and D. Raabe, *Acta Mater.*, 79(2014) 268
- [97] J. Wang and L. F. Zhang, *Anti-Corros. Method M.*, 64(2017) 252.
- [98] G. Meric de Bellefon, J.C. Van Duysen and K. Sridharan, *J. Nuclei. Mater.*, 492(2017) 227.
- [99] D. Kaoumi and J. Liu, *Mater. Sci. Eng. A*, 715(2018) 73.
- [100] V. Tandon, A.P Patil and R.C. Rathod, *Mater. Res. Express.*, 5(2018) 1.
- [101] H. Jun-Xia, Y. Xiao-Ning and X. Zhou, *J. Iron Steel Res. Int.*, 19(2012) 59.
- [102] D. Treppmann and E. Hornbogen, *J. Phys. IV*, 07(1997) 211
- [103] U. F. Kocks and H. Mecking, *Prog. Mater. Sci.*, 48(2003) 171.
- [104] A. Borbely and J.H. Driver, *Mater. Sci. Eng. A*, 387(2004) 231.
- [105] A. Dasa, S. Tarafder and P. C. Chakraborti, *Mater. Sci. Eng. A*, 529 (2011) 9.
- [106] D.M. Xu, X.L. Wan, J.X. Yu, G. Xu and G.Q. Li, *Metals*, 8 (2018) 1.
- [107] M. Mudang, E. Hamzah, H.R. Bakhsheshi-Rad, F. Berto, *Appl. Sci.* 2021, 11, 7951.

- [108] M.M. Wang, C.C. Tasan, D. Ponge, A. Kostka and D. Raabe, *Acta Mater.*, 79(2014)268.
- [109] M. Sahal, J. Creus, R. Sabot, X. Feaugas, *Scripta Materialia* 51 (2004) 869–873.
- [110] K. Hiroshi, T. Makoto, I. Kenji, *Trans. JWRI* 35 (2006) 57–61.
- [111] H.Kaddour, F.Hellal, *ICEMAEP2019*, October 22-24, 2019. Constantine, Algeria.
- [112] M.J.K. Lodhi, K.M. Deen and W. Haider, *Materialia*, 2(2018) 1.
- [113] V. Vignal, C. Voltz, S. Thiébaud, M. Demézy, O. Heintz and S. Guerraz, *JMEP*, 30 (2021) 5050.
- [114] R. Leiva-García, R. Sánchez-Tovar, C. Escrivà-Cerdán, J. García-Antón, *Surface and Corrosion Science*, 2014.
- [115] J.C. Tverberg, *Metals and Materials Consulting Engineers*, 2011.
- [116] C.H. Paik, H.S. White, R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc*, 147(2000) 4120.
- [117] A. Barbucci, G. Cerisola, P.L. Cabot, *J. Electrochem. Soc*, 149(2002) B534.
- [118] M. Femenia, C. Canalias, J. Pan, C. Leygraf, *J. Electrochem. Soc*, 150(2003) B274.
- [119] H. Luo, H. Su, G. Ying, C. Dong and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 425(2017) 628.
- [120] N. Jadhav and, V.J. Gelling, *J. Electrochem. Soc.*, 166(2019) C3461.
- [121] A. Nazarov, V. Vivier, D. Thierry, F. Vucko, and B. Tribollet, *J.Electrochem.Soc*, 164 (2) (2017) C66-C74
- [122] G. Grundmeier, K. Jüttner and M.Stratmann, *A Comprehensive Treatment*, Wiley. (2013) 285
- [123] N.F. Casals, A. Nazarov, F. Vucko, R. Pettersson and D. Thierry, *J. Electrochem. Soc.*,162(2015) C465.
- [124] A. Nazarov, V.Vivier, F. Vucko and D. Thierry, *J. Electrochem.Soc*, (2019) 3207.
- [125] M.J.K. Lodhi, K.M. Deen and W. Haider, *Materialia*, 2(2018) 1.
- [126] K. BinTayyab, A. Farooq,A. Ahmed Ali, A. Basit Nadeem and K.M. Deen, *Int.J. Miner.Metall. Mater*, 28(2021).

Effect of the Coarsening of Austenite Grain on the Microstructure and Corrosion Behavior of a Cold Rolled AISI 316Ti Stainless Steel

Houria Kaddour^{1,}, Fatah Hellal², Ahmed Haddad³, Zoheir Boutaghou³.*

¹ Materials Sciences Laboratory, Faculty of Chemistry, USTHB, BP 32, 16111, El Alia, Bab Ezzouar, Algiers, Algeria

² Ecole Nationale Polytechnique, Département de Métallurgie, LSGM, BP 182, 16051, El Harrach, Algiers, Algeria

³ Research Center in Industrial Technologies CRTI, P.O. Box 64, Chéraga, Algeria

*E-mail: hkaddour@usthb.dz

Received: 2 April 2022 / Accepted: 10 May 2022 / Published: 6 June 2022

The effect of coarsening of austenite grain on microstructure and corrosion behavior of AISI316Ti austenitic stainless steel, during cold rolling, has been investigated. The AISI 316Ti austenitic stainless steel has been heated at 1100°C for 3 hours, resulting in an average austenite grain size growth of 5 times. The steel was then cold-rolled at 20, 37, 56, and 88% deformation degrees. The characterization of the microstructure has been assessed using optical microscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffractometry. Electrochemical properties have been evaluated by using a scanning Kelvin probe (SKP). Microstructural analysis showed that cold deformation without prior heating leads to the growing formation of strain-induced α' -martensite, as cold deformation increases. But, the microstructure obtained after subsequent cold rolling and preheat treatment was almost exempt from induced α' -martensite. The grain growth due to heat treatment, the effective titanium content of austenite, and the strain rate during cold rolling steps are factors that influence the strain-induced α' -martensite transformation. SKP, in air, demonstrated that the plastic deformation decreased the ability to passivation of the surface. The results obtained show that at high cold rolling, the heat treatment before the cold rolling can improve the electrochemical behavior of AISI 316Ti austenitic stainless steel.

Keywords: AISI 316Ti stainless steel, heat treatment, cold rolling, strain-induced martensite, SKP.

1. INTRODUCTION

It's well known that austenitic stainless steels are identified by γ -austenite phase stability. Their relative ease of manufacturing and their great resistance to uniform corrosion explain their application in a wide variety of fields. They are thus used in chemical, petrochemical, and pharmaceutical industries, in food and beverage equipment, as well as in the production of tanks for the transport of aggressive

substances. The structural stability of austenitic stainless steels in a large temperature range allows for their use at low temperatures for the storage of liquid gases, and high temperatures in heat exchangers. Austenitic stainless steels are however sensitive to grain growth upon heating, but due to their face-centered cubic lattice, they usually remain ductile and protected against embrittlement [1,2].

Austenitic stainless steels are unstable under mechanical stress. Indeed, cold working can induce the formation of strain-induced martensite, which can improve their mechanical properties but, unfortunately, can also decrease their good resistance to corrosion [3, 4]. Strain-induced martensite (or α' -martensite) depends on austenite stability (chemical composition and austenite grain size) and rolling conditions (strain amount, temperature, and rolling rate) [5]. Lo et al. [6], Hedayati et al. [5] and Meric de Bellefon et al. [7] pointed out that M_{d30} temperature (the deformation temperature at which 50% in volume of martensite is formed after a true tensile strain of 30%) and the stacking fault energy of the austenitic stainless steels are important factors which control the amount of induced martensite.

Amounts of titanium, higher than the standard values, are adopted during heat treatments and in thermo-mechanical processes to stabilize the austenite and delay the martensitic transformation [8]. Steigerwald [9] found that the theoretical value of titanium needed to stabilize the stainless steel can be calculated by the equation:

$$\%Ti_{th} = 5(\%C + \%N) \quad (1)$$

The addition of titanium in austenitic stainless steel leads to the formation of carbides and nitrides that are much more stable than chromium carbides ($Cr_{23}C_6$). As mentioned in Padhila's review [10], these precipitates show two types of distribution:

(i) a coarse dispersion, 1–10 μm in size, of primary particles formed during solidification; and (ii) a fine dispersion, 5–500 nm in size, of secondary precipitates. In stabilized steels, some of the primary carbides can be dissolved during the solution heat treatment at temperatures ranging from 1050 to 1150°C, and then they precipitate in the shape of fine secondary precipitates during the aging heat treatment or when these materials are subjected to high-temperature applications.

The MC carbide precipitation is predominantly intragranular, on dislocations and stacking faults. However, MC precipitation at grain boundaries can also occur. This leads up to structural hardening and reduced susceptibility to intergranular corrosion [8, 11, 12] caused by chromium carbides.

Several works have been interested in the effect of grain size on the rate of α' -martensite induced by plastic deformation. V. Shrinivas and al. [13] reported that the amount of α' -martensite increases with decreasing grain size in AISI 304 stainless steel, while in AISI 316 stainless steel, the amount of α' -martensite is independent of grain size and, therefore, the chemical composition also plays an important role in the formation of α' -martensite.

In contrast, Varma and al. [14] have shown that in AISI 304 and 316 plates of steel, the deformation is accentuated by large grain size. Kisko and al. [15] found that large grain size promoted α' -martensite during cold rolling deformation of austenitic stainless steel 15Cr-9Mn-Ni-Cu. On a lesser scale, Jung and al. [16] mentioned that, in the case of metastable austenitic steel with ultrafine grain size, the decrease in the grain size leads to greater stability of the austenite and retards the production of α' -martensite.

On another side, under the mechanical solicitation, the passive film can be broken and the latticed defects (dislocations and slip bands) reach the surface in the shape of emerging steps, with variable

heights. These surface heterogeneities affect the electrochemical processes and particularly the adsorption of oxidizing species and the potential for dissolution [17, 18].

Specific electrochemical measurement techniques (scanning vibrating electrode technique and scanning Kelvin probe) and corresponding parameters are nowadays increasingly used [19, 20]. They are much consistent with a local behavior approach, with an interest in the elements of the microstructure (grains, boundaries, phases, precipitates, lattice defects...).

As there is little information available on the effect of the coarsening austenite grain due to high-temperature pretreatment and chemical content, in the case of cold-rolled AISI 316Ti austenitic stainless steels compared the 316/316L grades, the present work aims to highlight the effect of Ti and growing austenitic grain on the α' -martensite induced by strain after cold rolling, and on the evolution of defects lattice from bulk the surface, as well as the evolution of passive film.

2. EXPERIMENTAL PROCEDURE

A commercially available AISI 316Ti stainless steel has been investigated. Its chemical composition, as shown in Table1, was determined by optical emission spectrometry.

Table 1. Chemical composition of the material used in this study.

Elements	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Ti	Si	N	S	Fe
Content (wt%)	0.034	16.52	10.41	2.02	1.69	0.48	0.38	0.028	0.017	Bal

Two samples, 160mm x 10mm x 5mm in size, have been prepared for cold rolling. One was used at receiving state (RS), and the other was heated (HT) at 70°C/min to 1100°C, kept at this temperature for 3h, to increase the austenitic grain size, and then quenched in water (Fig. 1). The two samples were respectively cold rolled up to 20%, 56%, and 88% deformation degree.

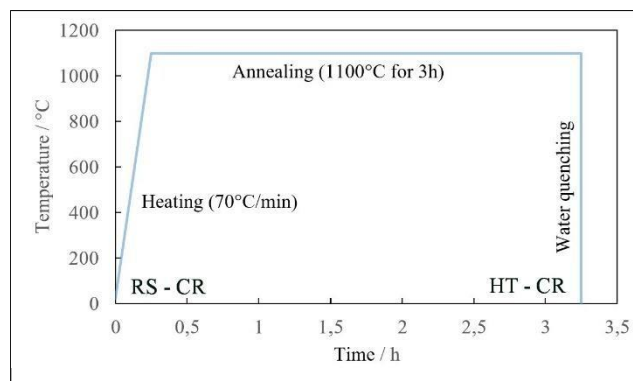


Figure 1. Schematic illustration of thermal treatment, with cold-rolled samples: received-state RS (left) and heat-treated HT (right).

For metallographic examinations, the samples were polished and then etched at 5 V in a 10% oxalic acid solution for 45s. The samples were examined under an optical microscope (Nikon Eclipse

LV100ND) and a scanning electron microscope (Zeiss Gemini SEM 300). The grain sizes were calculated using the linear intercept method and the mean intercept length.

The identification and evaluation of the transformation induced by the deformation of the samples were carried out by using an X-ray diffractometer (Bruker D8 Discover diffractometer with Co-K α source). X-ray diffraction (XRD) data were recorded in the 2 θ range from 30° to 120°. Phase analysis of XRD data was determined using the X'PertHighScoresoftware.

The scanning Kelvin probe (SKP), provided from the VersaSCAN platform, is used to characterize the surface material reactivity by measuring the Volta potential. The surface of specimens was prepared by grinding to 4000-grit, followed by final polishing using 3, 1, and 0.1 μ m diamond paste. The sample was cleaned in an ultrasonic bath, degreased by ethanol, washed in deionized water, and dried in air. Measurements were carried out in the air, at ambient temperature. The SKP is calibrated using a standard Cu/CuSO₄ electrode, to establish a relation between the work function and Volta potential. The potential maps were analyzed by the mean of a needle, made with a flat-ended cylindrical Pt probe with a diameter of 250 μ m. The probe vibrates perpendicularly to the surface with an amplitude of 20 μ m and a frequency of 2 kHz. The sample-needle distance is defined manually before starting the scan.

The potential difference, or contact potential deviation, ΔV is defined as [21]:

$$\Delta V = \frac{\varphi_m - \varphi_{skp}}{e} \quad (2)$$

Where φ_m and φ_{skp} are the work functions of the metal and the probe material, and e is the electron charge. The Volta potential (φ/e) above the surface of the working electrode, measured by SKP, is proportional to the metal potential in the passive state [21,22].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microstructural characterization

Figure 2a shows the AISI 316Ti microstructure of the RS sample. The austenitic grains are polygonal and uniformly distributed. They contain a high density of twins. After heat treatment, grain growth is observed (Fig. 2b). The average grain size achieved is about 90 μ m, while it was about 15 μ m at receiving state. It has been reported that grain growth in stabilized steels is only significant above 1050°C [23]. In addition, the two microstructures (Fig. 2a and 2b) show the presence of small regions of the δ ferritic phase and titanium carbide precipitates (TiC). The ferrite is located at the grain boundaries of the austenite, while the precipitates of titanium carbide are distributed within the austenitic matrix and at the grain boundaries.

The presence of δ -ferrite is characterized by EDS analyses (Fig. 3); their ratio is deduced from the Schaeffler diagram, in our case δ -ferrite ratio is worth 6%. It is well known that the amount of 2 - 6% ferrite in the microstructure has beneficial effects during the welding process.

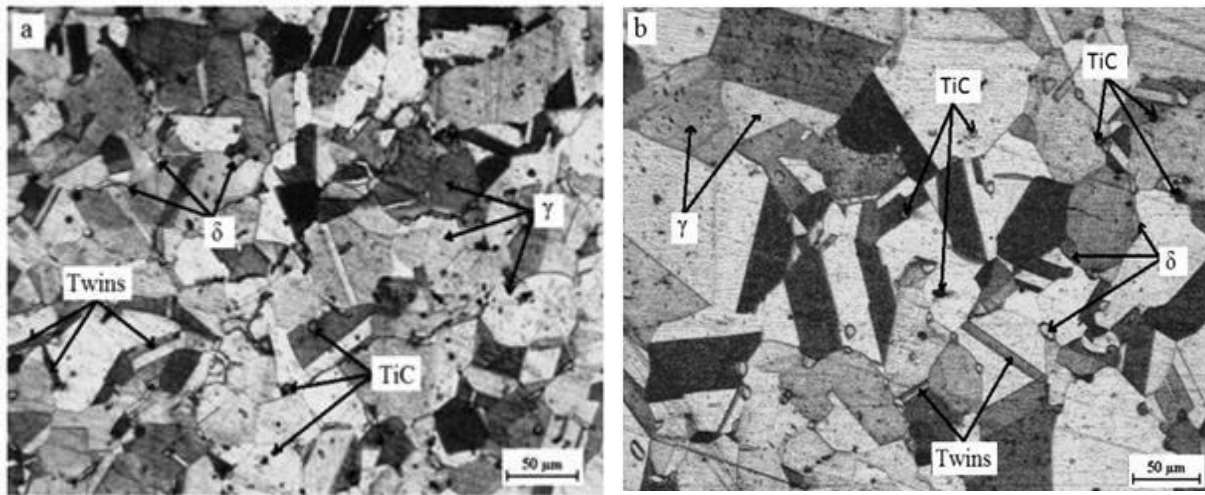


Figure 2. Microstructure of AISI 316Ti stainless steel, without cold rolling: (a) RS sample, (b) HT sample

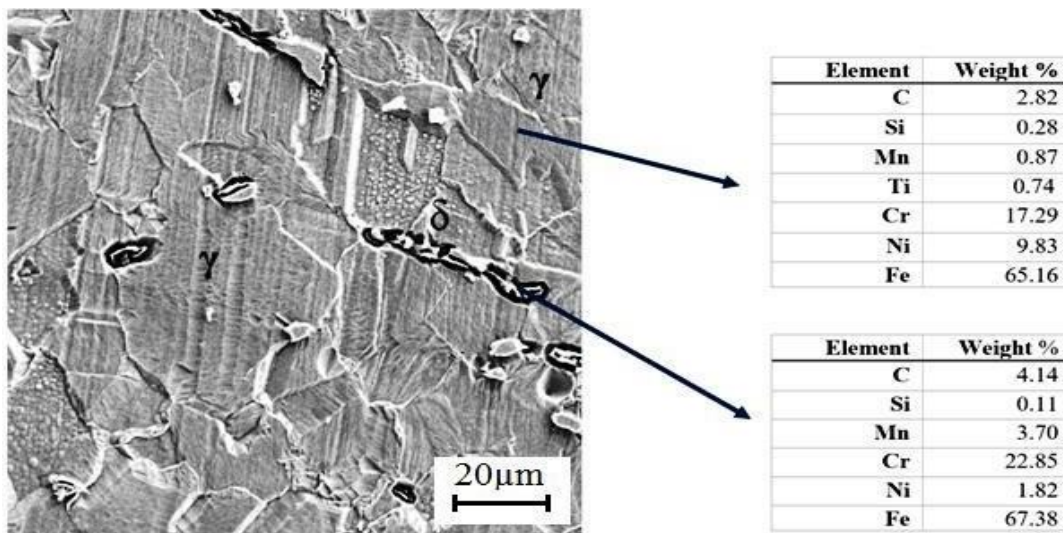


Figure 3. SEM micrograph and EDS characterization of AISI 316Ti stainless steel as-received

Titanium carbide precipitates are identified by their morphology, their bright contrast, and their average size which varies from 1 μm to 15 μm (Fig. 2a and 2b)[24-26].

As cold rolling is applied to AISI 316Ti, austenitic grains change at different scales. For RS samples with cold rolling from a 20% deformation degree, the formation of shear bands is observed (Fig. 3a). Talonen and al. [27] found that, at low strains, only narrow planar defects are visible and that, after exceeding a defined plastic strain, shear bands appear in austenitic grains, depending on the composition of the steel and the deformation temperature. After cold rolling at 37%, a certain amount of α' -martensite phase, dark-colored by etching, appears inside the austenite matrix. The presence of α' -martensite is further confirmed by XRD analysis (Fig.6). The presence of α' -martensite affects the uniformity of grains [28].

From 56% to 88% of cold rolling, emergences on the surface of shears bands appear inside austenitic grains and occur in the volume, leading to changes in the morphology of the surface (Fig. 4c and 4d).

At 88% of cold rolling, the grain boundaries become less detectable (Fig. 4d), so the equivalent grain size cannot be accurately calculated. On the other hand, the increase in plastic deformation induces a very finely dispersed α' -martensite and creates a pronounced relief inside the austenite grains [29].

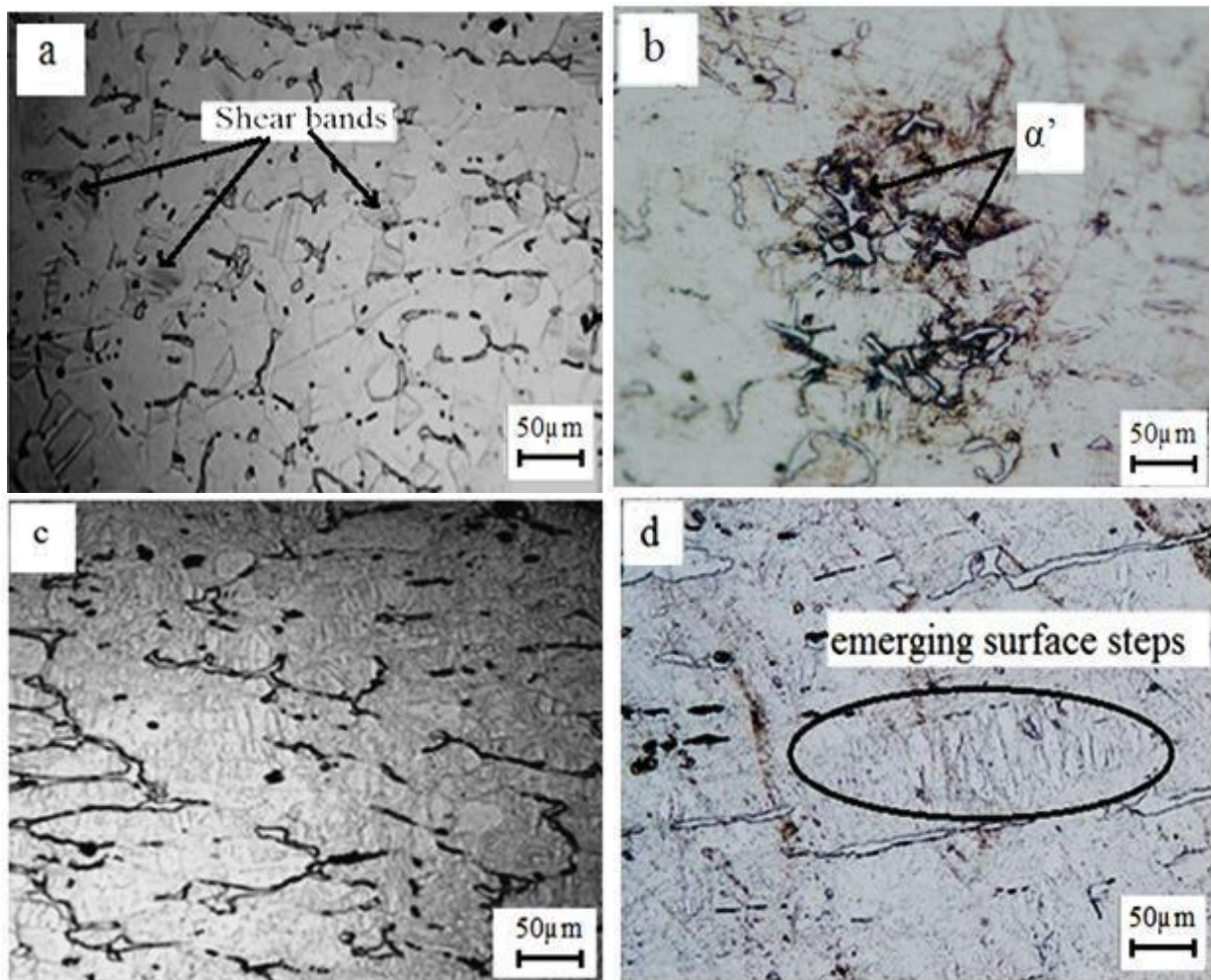


Figure 4. Microstructures of RS samples of AISI 316Ti after cold rolling: (a) 20%, (b) 37%, (c) 56% and (d) 88%.

Concerning the HT samples with cold-rolling, the microstructure of (Fig. 5a and 5b) indicates that, under low deformation degree, the density of the dislocations increases according to a non-uniform distribution within the austenite grains. But, as the rolling ratio increases, the densification of these defects allows them to reorganize and form primary dislocations pile-ups until they reach the surface of the sample in the shape of emergent steps (Fig. 5c and 5d).

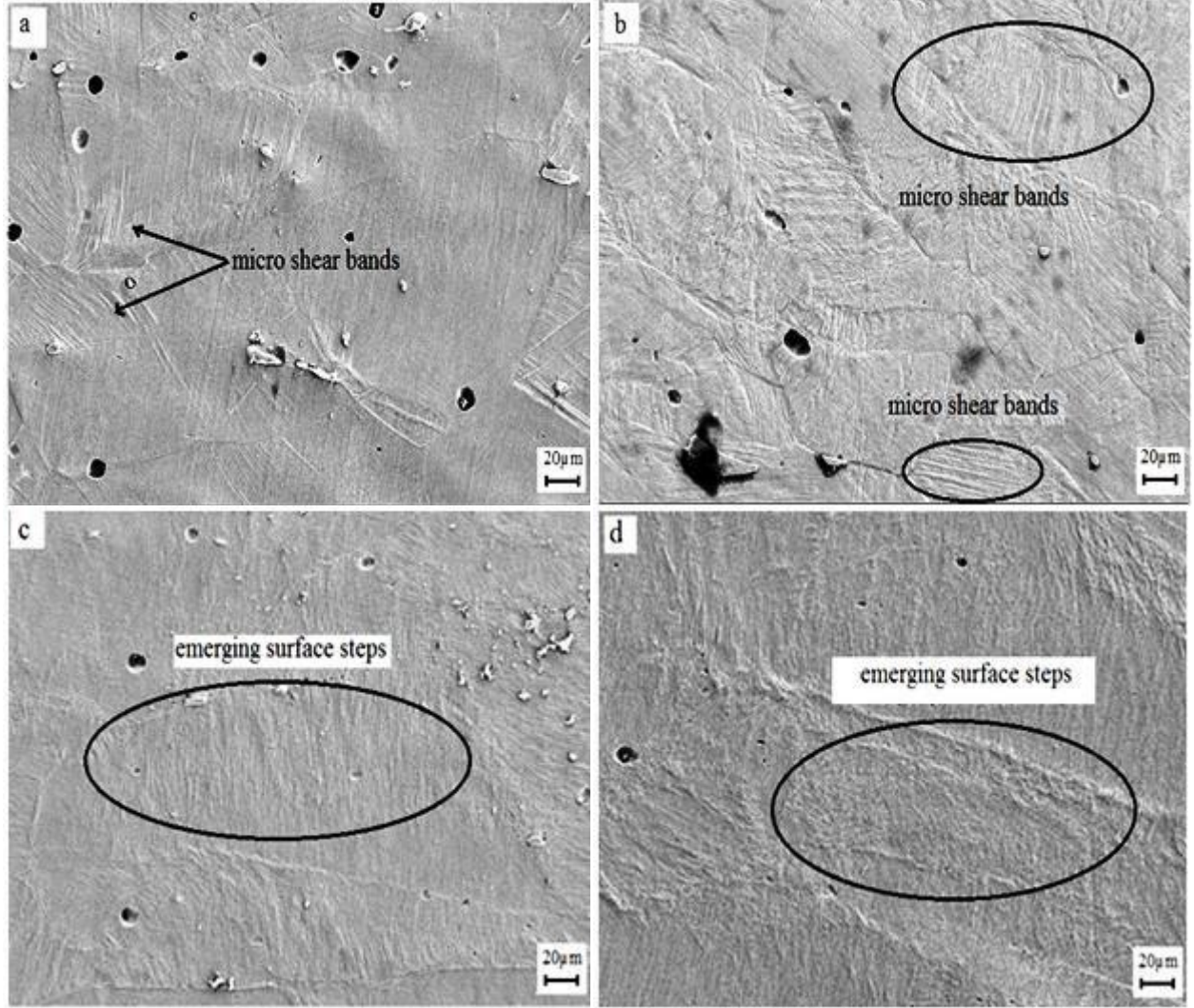


Figure 5. Microstructures of HT samples of AISI 316Ti after cold rolling: (a) 20%, (b) 37%, (c) 56% and (d) 88%.

X-ray diffraction analysis was performed in this study for the quantitative evaluation of α' -martensite in AISI 316Ti steel, and the comparison between RS and HT samples. The volume fraction of α' -martensite was calculated with the formula of Yang and Luo, 2000) [30]:

$$V_{\alpha'} = \frac{\binom{1}{n} \sum_{i=1}^j \left(\frac{I_{\alpha F}^j}{R_{\alpha F}} \right)}{\binom{1}{n} \sum_{i=1}^j \frac{I_{\gamma}^j}{R_{\gamma}} + \binom{1}{n} \sum_{i=1}^j \frac{I_{\alpha F}^j}{R_{\alpha F}}} \quad (3)$$

where n is the number of each of the present phases, I is the integrated intensity of the peaks, and R is the material scattering factor. The values of R used in this work are given in Table 2 [30, 31]. The change in the volume fraction of α' -martensite with cold rolling is shown in (Fig.6b).

Table 2. X-ray reflections and R_i values, in the quantitative determination of the volume fraction of α' -martensite.

Reflection	d(A°)	Angle diffraction 2 θ (°)	R_i
$\gamma(111)$	2.070	51.21	212
$\gamma(200)$	1.793	59.87	95
$\gamma(220)$	1.267	89.78	52
$\alpha'(110)$	2.026	52.38	279
$\alpha'(200)$	1.433	77.24	40

At 37% of cold rolling, XRD spectrums highlight the presence of α' -martensite. Considering the following expression to estimate stacking fault energy (SFE) from chemical composition [7]:

$$\text{SFE}(\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}) = 2.2 + 1.9\text{Ni} - 2.9\text{Si} + 0.77\text{Mo} + 0.5\text{Mn} + 40\text{C} - 0.016\text{Cr} - 3.6\text{N} \quad (4)$$

The evaluation for AISI 316Ti equals $24\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. This value allows us to conclude that α' -martensite is formed directly from austenite ($\gamma \rightarrow \alpha'$) and not first by the formation of ϵ martensite ($\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$). This observation agrees well with Kaoumi and al. [32], who showed that materials with low stacking fault energy ($<18\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) follow an indirect transformation sequence, while materials with high stacking energy ($>18\text{mJ} \cdot \text{m}^{-2}$) prefer the direct transformation sequence.

As shown in (Fig.6a and 6b), the proportion of α' - martensite increases with cold rolling up to 37%, due to the intensification of formation of dislocations within austenite grain [33] and, consequently, the densification of shear bands. It has been reported [13, 34] that the number of non-parallel shear bands increases with strain and that some of the shear band intersections become the nucleation site for α' - martensite.

From 37% to 56% of cold rolling, a small quantity of α' -martensite is formed, due to a slight mechanical disorder [35], inducing a decrease in the movement of the dislocations. As a result, the dislocation sublattice reorganizes in dense areas, next to pre-existing shear bands [36, 37]. This result can be also explained by the effect of adiabatic heating [38]. In fact, throughout the multi-pass cold rolling, the strain rate increases and gives a certain rise in temperature. Since SFE depends on temperature, nucleation of α' - martensite will be inhibited.

At 88% cold rolling, the diffraction peak (110) of α' -martensite becomes more intense than the peak (111) of austenite (Fig. 6a). When the strain ratio is very high, a new surface is created between the austenite and α' -martensite during the distortion of the austenitic matrix, replacing the usual boundary at the austenite-martensite interphase [39].

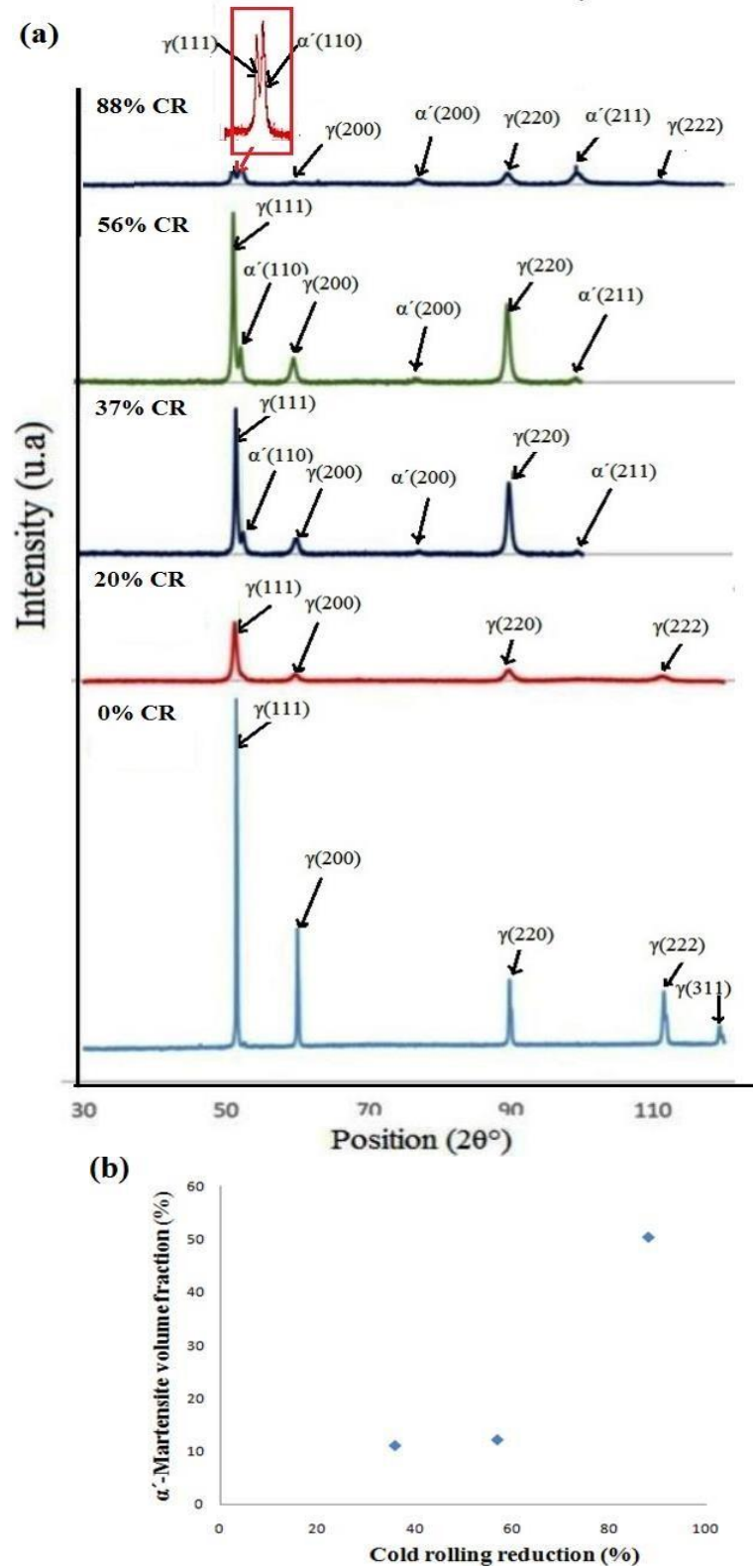


Figure 6. (a) XRD analysis of AISI 316Ti stainless steel for RS samples, as a function of deformation degree, and (b) calculated volume fraction of α' -martensite of RS sample.

Regarding the HT samples with cold rolling, no presence of α' -martensite remains detectable in the XRD diagram (Fig.7). The explanation may lie in the size of the austenite grains. The grain enlargement, resulting from the long heating to 1100°C, can prevent the reorganization of dislocations, from scattered networks to cells, and thus delays the formation of secondary pile-ups. It has been shown, in tensile tests [15], a continuous increase in dislocation density within grains, as well as near grain boundaries, as strain increases. This densification is further accelerated inside the grains, at high values of tensile strain.

Under the effect of cold rolling, the growth of the grain size of austenite induces a decrease in the energy at the grain boundaries, compared to the grains. Indeed, if the elastic deformation energy is consumed by the creation of the defects, the plastic deformation energy remains stored inside the hardened metal. As a result, the number of intersection sites of the shear bands will be considerably reduced, which will limit the nucleation sites of α' -martensite. The density, movement of dislocations, and their interaction are profoundly affected by grain volume.

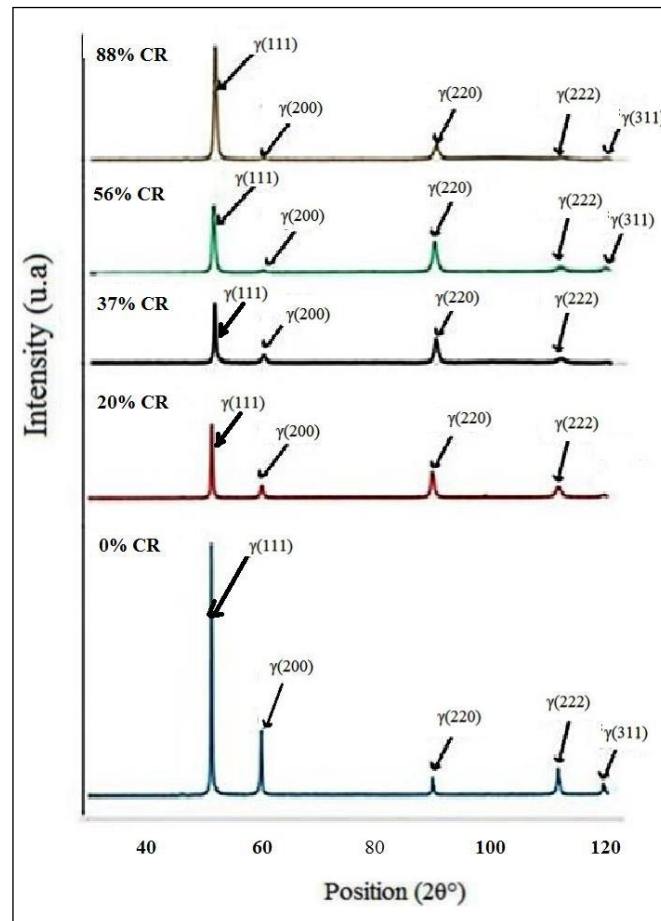


Figure 7. XRD analysis of AISI 316Ti stainless steel for HT samples, as a function of deformation degree.

On the other hand, the widening of the peaks, observed in the two stainless microstructures, is due to the formation of plastic micro-deformations induced by the stresses. In addition, the changes in

the intensity of the different peaks are due to the transformation of the γ -austenite phase to α' -martensite and the change in texture caused by cold rolling [40].

The microstructure after heat treatment is much more homogeneous than in the reception state (Fig. 2a and 2b). This is due to the movement of grain boundaries and the dissolution of certain carbides. Large carbides partially dissolve, while small ones dissolve completely, increasing the carbon content of the solid solution. The SFE increases and gives more stability to the treated microstructure.

In addition, titanium should improve martensitic transformation because, under stress conditions, it decreases the stability of the austenite phase by reducing its SFE [38]. The presence of TiC carbides results in carbon depletion in the austenite, an increase in the temperature of M_{d30} , and a decrease in SFE. This implies lower stability of the austenite and, therefore, an increase in the sensitivity to the formation of α' -martensite in RS samples.

On the other hand, it has been reported that due to the twinning phenomenon, small grains are less stable than large grains. Mechanical twinning is more pronounced in large grains and leads to inhibition of α' -martensite formation [40].

The effect of the cold rolling ratio and the coarsening austenite grain due to high-temperature pretreatment has been studied by the SKP technique. Volta potential maps (Fig.8) show that the potential values measured by SKP depend on several parameters. The main parameters are the chemical composition of phases, α' -martensite, crystallographic defects (dislocations and slip bands), donor-acceptors density, passive film thickness, emerging surface steps, and surface roughness [8, 18, 41]. The effect of increasing plastic strain on Volta potential is presented in Table 3.

Table 3. Volta potential of AISI 316Ti.

Conditions	Cold rolling (%)	Volta potential (mV)
As-received state	20	1490–1710
	56	53–187
Heat-treated	0	804–1040
	20	273–437
	56	79–228

In the case of an as-received state with a 20% of deformation degree, Volta potential varied in the range 1490-1710mV. This potential decreased in the range 53-187mV for a 56% ratio. The same behavior was observed after heat pretreatment. Volta potential evolved in the ranges 273-437mV and 79-228mV, respectively for 20% and 56% ratios.

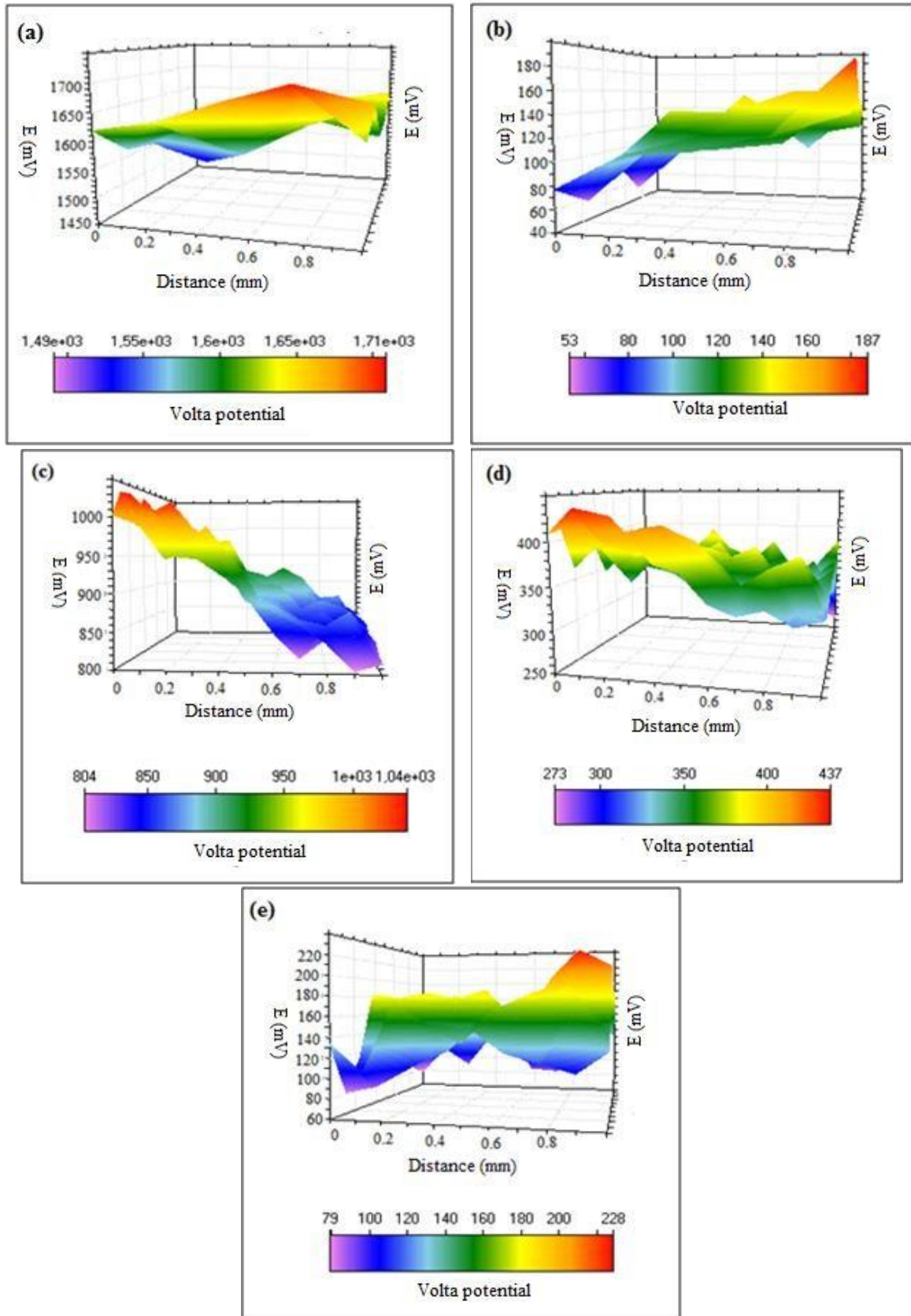


Figure 8. Volta potential maps of AISI 316Ti, (a) as-received states with cold deformation of 20%, (b) as-received state with cold deformation of 56%, (c) undeformed after heat treating, (d) after heat treatment with cold deformation of 20% and (e) after heat treatment with cold deformation of 56%.

The decrease in the potential, explained by the formation of new surfaces, is related to high electrical activity and a great electronic conductivity of the oxide passive film. The plastic strain induces pile-ups, which emerge on the surface and increase its roughness. Thus they give rise to thinning of the oxide passive film [28, 42]. This film loses its homogeneity and then its protective feature [43].

From one part, it's known that the creation of dislocations causes local fluctuation at the Fermi-level electron. This makes the Fermi-level electrons, close to the dislocations, binds less strongly to the surface so that it is easy for them to escape, lowering thus the potential [22]. From another part, the evolution of the passive film leads to the creation of a dipole between oxygen molecule (negative charge) and oxide film (positive charge) consequence, the conductivity and the capacitance of the oxide film increase and the potential decreases. Moreover, the presence of the induced α' -martensite phase can also influence the oxide film activity [41].

The second part of the analysis concerns the evolution of Volta potential, under the effect of prior heat treatment of AISI 316Ti stainless steel. At a low cold rolling ratio, i.e. 20%, the preheating reduces the potential, which can be related to the effect of the larger grain size. As reported in the literature, the reduction of grain size leads to the formation of a more compact and uniform passive film [44, 45]. But for a higher cold rolling ratio, i.e. above 56%, the potential becomes higher, which can be related to the effect of the absence of α' -martensite. As α' -martensite is found in deformed areas, the passivation ability of the stainless steel decreases. Heat pretreatment can then be considered, at high deformation, as a favorable factor for electrochemical behavior.

4. CONCLUSIONS

This study focused, in the case of an austenitic stainless steel 316Ti, on the effect of preheat treatment and the influence of the effective titanium content on the microstructure, strain-induced α' -martensite transformation, and corrosion behavior. A grain size, five times greater than that of the reception state sample was obtained by heat treatment at 1100°C for 3 hours. The main results of the study are presented below:

- Due to the cold rolling of the as-received stainless steel, the stress caused the nucleation of a sublattice of dislocations and shear bands. These led to the transformation of a part of the γ -austenite phase into α' -martensite, induced by strain. The more the deformation degree, the greater the quantity of α' - martensite.
- When stainless steel is heated for 3 hours at 1100°C, then cold-rolled, the absence of α' -martensite is observed. The enlargement of the austenite grain allows a greater consumption of the elastic strain energy. This prevents the reorganization of dislocations from the dispersed network into a cellular network. As a result, the number of intersection sites of the shear bands will be greatly reduced, which may limit the number of α' -martensite nucleation sites.
- Small-grained austenite is less stable than coarse-grained austenite, due to the influence of the twinning. The mechanical twinning is more pronounced in coarse grains, which inhibits the formation of α' - martensite.
- The addition of titanium decreases the stability of the austenite phase and improves α' -

martensite transformation. Therefore, the precipitation of TiC can, by reducing the amount of C in solid solution, influence the formation of α' -martensite.

The electrochemical results, obtained by using the local technique SKP, show that in the case of heat pretreatment with 56% of cold rolling, the Volta potential becomes higher than that of the as-received state, which can be related to the effect of the absence of α' -martensite. As α' -martensite is found in deformed areas, the passivation ability of the stainless steel decreases. Therefore, preheating can then be considered, at a high deformation ratio, as a favorable factor for electrochemical behavior.

CONFLICTS OF INTEREST

The authors declare that they have no conflict of interest.

References

1. M. F. McGuire, *ASM International*, MP, Ohio, (2008) 70.
2. P.M.O. Silva, H.F.G. Abreu, V.H. Albuquerque, P.L. Neto and J.M.R.S. Tavares, *Mater. Des.*, 32(2011) 605.
3. G. Monrrabal, A. Bautista, S. Guzman, C. Gutierrez and F. Velasco, *J. Mater. Res. Technol.*, 8(2018)1335.
4. N. Srinivasan, S.S. Kumaran and D. Venkateswarlu, *Mater. Res. Express.*, 6(2018) 1.
5. A. Hedayati, A. Najafizadeh, A. Kermanpur and F. Forouzan, *J. Mater. Process. Technol.*, 210(2010)1017.
6. K.H. Lo, C.H. Shek and J.K.L. Lai, *Mater. Sci. Eng.*, 65(2009) 39.
7. G. Meric de Bellefon, J.C. Van Duysen and K. Sridharan, *J. Nuclei. Mater.*, 492(2017) 227.
8. A.Z. Farahat and T.A. El-Bitar, *Mater. Sci. Eng. A*, 527(2010) 3662.
9. R. Steigerwald, *Metals Handbook*, Vol. 13, Metals Park (OH): *ASM International*, (1990) 123.
10. A.F. Padilha and P.R. Rios, *ISIJ Int.*, 42(2002) 325.
11. S. Xu, X.Q. Wu, E.H. Han, W. Ke and Y. Katada, *Mater. Sci. Eng. A*, 490(2008) 16.
12. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras and R. Arrabal, *Acta Mater.*, 55(2007) 2239.
13. V. Shrinivas, S.K. Varma and L. E. Murr, *Metall. Mater. Trans. A*, 26(1995) 661.
14. S.K. Varma, J. Kalyanam, L.E. Murr and V. Shrinivas, *J. Mater. Sci. Lett.*, 13(1994) 107.
15. A. Kisko, R.D.K. Misra, J. Talonen and L.P. Karjalainen, *Mater. Sci. Eng. A*, 578(2013) 408.
16. Y.S. Jung, Y.K. Lee, D.K. Matlock and M.C. Mataya, *Met. Mater. Int.*, 17(2011) 553.
17. A. Nazarov, V. Vivier, D. Thierry, F. Vucko and B. Tribollet, *J. Electrochem. Soc.*, 164(2017) C66.
18. A. Barbucci, G. Cerisola and P.L. Cabot, *J. Electrochem. Soc.*, 149(2002) B534.
19. C.H. Paik, H.S. White and R.C. Alkire, *J. Electrochem. Soc.*, 147(2000) 4120.
20. H. Krawiec, V. Vignal, E. Finot, O. Heintz, R. Oltra and J.M. Olive, *Metall. Mater. Trans. A*, 35(2004) 351.
21. A. Nazarov and D. Thierry, *Electrochem. Acta*, 52(2007) 7689.
22. N.F. Casals, A. Nazarov, F. Vucko, R. Pettersson and D. Thierry, *J. Electrochem. Soc.*, 162(2015) C465.
23. A.F. Padilha, R.L. Plaut and P.R. Rios, *ISIJ Int.*, 43(2003) 135.
24. W. Kesternich and D. Meertens, *Acta Metall.*, 34(1986) 1071.
25. Å. Gustafson, *Mater. Sci. Eng. A*, 287(2000) 52.
26. B. Zhao, W. Zhao, H. Shi, G. Li and Y. Ding, *Eng. Fail. Anal.*, 105(2019) 961.
27. J. Talonen and H. Hanninen, *Acta Mater.*, 55(2007) 6108.
28. H. Luo, H. Su, G. Ying, C. Dong and X. Li, *Appl. Surf. Sci.*, 425(2017) 628.

29. J. Liu, C. Chen, Q. Feng, X. Fang, H. Wang, F. Liu, J. Lu and D. Raabe, *Mater. Sci. Eng. A.*, 703(2017) 236.
30. J. Wang and L. F. Zhang, *Anti-Corros. Method M.*, 64(2017) 252.
31. V. Tandon, A.P Patil and R.C. Rathod, *Mater. Res. Express.*, 5(2018) 1.
32. D. Kaoumi and J. Liu, *Mater. Sci. Eng. A*, 715(2018) 73.
33. T. Shintani and Y. Murata, *Acta Mater.*, 59(2011) 4314.
34. H. Jun-Xia, Y. Xiao-Ning and X. Zhou, *J. Iron Steel Res. Int.*, 19(2012) 59.
35. D. Treppmann and E. Hornbogen, *J. Phys. IV*, 07(1997) 211.
36. U. F. Kocks and H. Mecking, *Prog. Mater. Sci.*, 48(2003) 171.
37. A. Borbely and J.H. Driver, *Mater. Sci. Eng. A*, 387(2004) 231.
38. A. Dasa, S. Tarafder and P. C. Chakraborti, *Mater. Sci. Eng. A*, 529 (2011) 9.
39. D.M. Xu, X.L. Wan, J.X. Yu, G. Xu and G.Q. Li, *Metals*, 8 (2018) 1.
40. M.M. Wang, C.C. Tasan, D. Ponge, A. Kostka and D. Raabe, *Acta Mater.*, 79(2014) 268.
41. A. Nazarov, V. Vivier, F. Vucko and D. Thierry, *J. Electrochem. Soc.*, (2019) 3207.
42. N. Jadhav and, V.J. Gelling, *J. Electrochem. Soc.*, 166(2019) C3461.
43. G. Grundmeier, K. Jüttner and M. Stratmann, *A Comprehensive Treatment*, Wiley. (2013) 285.
44. M.J.K. Lodhi, K.M. Deen and W. Haider, *Materialia*, 2(2018) 1.
45. K. BinTayyab, A. Farooq, A. Ahmed Ali, A. Basit Nadeem and K.M. Deen, *Int. J. Miner. Metall. Mater.*, 28(2021) 440.

© 2022 The Authors. Published by ESG (www.electrochemsci.org). This article is an open-access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).