

République Algérienne Démocratique et Populaire
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DÉPARTEMENT DE METALLURGIE
MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES
Pour l'obtention de
Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux

**Étude comparative du comportement électrochimique d'un acier
inoxydable supermartensitique, avec et sans contrainte mécanique,
dans différents milieux.**

TABLATI Amina

Sous la direction de M. Fatah HELLAL Professeur.

Présenté et soutenue publiquement le 24/06/2018

Composition du jury :

Président : Monsieur/ A. DAIMELLAH	Professeur	Ecole national polytechnique
Rapporteur : Monsieur/ F. HELLAL	Professeur	Ecole national polytechnique
Examineur : Monsieur/ H. SEDJAL	Docteur	Ecole national polytechnique
Examinatrice : Mme/ H. KEDDOUR	Docteur	Université de Tizi Ouzou

ENP 2018

République Algérienne Démocratique et Populaire
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



DÉPARTEMENT DE METALLURGIE
MEMOIRE DE PROJET DE FIN D'ETUDES
Pour l'obtention de
Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux

**Étude comparative du comportement électrochimique d'un acier
inoxydable supermartensitique, avec et sans contrainte mécanique,
dans différents milieux.**

TABLATI Amina

Sous la direction de M. Fatah HELLAL Professeur.

Présenté et soutenue publiquement le 24/06/2018

Composition du jury :

Président : Monsieur/ A. DAIMELLAH	Professeur	Ecole national polytechnique
Rapporteur : Monsieur/ F. HELLAL	Professeur	Ecole national polytechnique
Examineur : Monsieur/ H. SEDJAL	Docteur	Ecole national polytechnique
Examinatrice : Mme/ H. KEDDOUR	Docteur	Université de Tizi Ouzou

ENP 2018

ملخص

يتناول هذا العمل دراسة السلوك الكهروكيميائي لصلب فائق الحدة دون تطبيق الإجهاد في ثلاث وسائل تحاكي واقع الحقل وسط حامض ، و وسط مختلط (حامض + كلوريد) ، في أول مرة في الخطوة الثانية ، درسنا السلوك الكهروكيميائي لهذا الصلب نفسه في نفس البيئات ولكن مع تطبيق إجهاد ثابت محلي ، ثم في إجهاد الانحناء ثلاثي النقاط تم إجراء اختبار التعب في الهواء ثم في الوسط الحمضي ، من أجل تحديد آثار التآكل على بدء الكراك من الفولاذ المقاوم للصدأ تم إجراء توصيف عن طريق تحليل البنية المجهرية والقياس الدقيق.

الكلمات الرئيسية : الفولاذ المقاوم للصدأ ، البنية المجهرية ، التآكل والتعب ، التآكل الإجهاد

Abstract

This work deals with the study of the electrochemical behavior of a supermartensitic steel without the application of a stress in three media simulating the reality of the field: an acid medium, a chloride medium and a mixed medium (acid + chloride), in a first time. In a second step, we studied the electrochemical behavior of this same steel in the same environments but with application of a local constant stress, then in three-point bending fatigue. The fatigue test was done in air and then in the acid medium, in order to identify the corrosion effects on fatigue crack initiation of supermartensitic stainless steels. Characterization by microstructure analysis and microhardness measurement was done.

Keywords : supermartensitic stainless steel, corrosion, stress corrosion, microstructure, microhardness, fatigue, fatigue corrosion.

Résumé

Ce travail porte sur l'étude du comportement électrochimique d'un acier supermartensitique sans application d'une contrainte dans trois milieux simulant la réalité du terrain: un milieu acide, un milieu chloruré et un milieu mixte (acide + chlorure), dans un premier temps. Dans un deuxième temps, nous avons étudié le comportement électrochimique de ce même acier dans les mêmes environnements mais avec application d'une contrainte constante locale, puis en fatigue par flexion à trois points. L'essai de fatigue a été fait à l'air puis dans le milieu acide, afin d'identifier les effets de corrosion sur l'amorçage des fissures en fatigue des aciers inoxydables supermartensitiques. Une caractérisation par analyse des microstructures et mesure de microdureté a été faite.

Mots-clés : acier inoxydable supermartensitique, corrosion, corrosion sous contrainte, microstructure, microdureté, fatigue, fatigue corrosion.

Table des matières

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction generale	12
Chapitre 1 : la corrosion au milieu pétrolier	14
1.1 Introduction.....	15
1.2 Corrosion des métaux	15
1.3 Classification de la corrosion.....	15
1.3.1 La corrosion sèche	15
1.3.2 La corrosion humide	16
1.4 Les différents modes de corrosion	16
1.4.1 La corrosion chimique :	16
1.4.2 La corrosion électrochimique :	16
1.4.3 La corrosion biochimique :	17
1.4.4 La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique :.....	17
1.5 Différents types d'oxydes issus de la corrosion de l'acier :.....	17
1.6 Morphologie de la corrosion.....	18
1.6.1 La corrosion uniforme ou généralisée.....	18
1.6.2 La corrosion localisée	18
1.6.3 Corrosion érosion/abrasion/cavitation	20
1.6.4 Corrosion Caverneuse.....	20
1.6.5 Corrosion par piqûres :.....	21
1.6.6 Corrosion frottement.....	21
1.6.7 Corrosion intergranulaire	21
1.6.8 Fragilisation par l'hydrogène	22
1.7 Facteurs de corrosion	23
1.7 Étude thermodynamique et cinétique électrochimique.....	24
1.7.1 Tracé des diagrammes E-pH « diagramme de Pourbaix ».....	24

1.7.2	Les trois domaines du diagramme	24
1.7.3	Potentiel d'électrode	24
1.7.4	Polarisation et surtension d'une électrode :	26
1.7.5	Courbes de polarisation.....	27
1.7.6	Équation de Butler-Volmer.....	28
1.8	Passivité	30
1.9	Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion	31
1.10	Effet d'une sollicitation mécanique en cas de corrosion	33
1.10.1	Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C.).....	33
1.10.2	corrosion sous chargement cyclique (La fatigue)	33
Chapitre 2 : Généralités sur les aciers inoxydables		41
2.1	Introduction.....	42
2.2	Les aciers inoxydables	42
2.3	Classifications des familles des aciers inoxydables.....	42
2.3.1	Aciers inoxydables martensitiques :	42
2.3.2	Aciers inoxydables ferritiques :	42
2.3.3	Aciers inoxydables austénitiques.....	43
2.3.4	Aciers inoxydables austéno-ferritiques.....	43
2.4	Principales nuances d'aciers inoxydables	43
2.5	Les Aciers Inoxydables Supermartensitique.....	44
2.5.1	Historique des aciers inoxydable supermartensitique.....	45
2.5.2	Principaux éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques	46
2.5.3	Les phases présentent dans les aciers inoxydables supermartensitiques	49
2.5.4	Aspect microstructural	50
2.5.5	Caractéristiques mécaniques.....	50
2.5.6	Évolution des aciers inoxydables supermartensitique	51
2.5.7	Comportement électrochimiques des aciers inoxydables supermartensitique :.....	52
Chapitre 3 : Travail expérimental		53
3.1	Introduction.....	54
3.2	État brut.....	54
3.3	Caractérisation microstructural :.....	55

3.3.1	Le prélèvement de l'échantillon :	55
3.3.2	L'enrobage :	56
3.3.3	Le polissage :	57
3.3.4	L'attaque chimique:	57
3.3.5	Caractérisation microscopique.....	59
3.4	Caractérisation mécanique	59
3.5	Essais électrochimiques	60
3.5.1	Solutions de travail	61
3.5.2	Électrode de travail	63
3.5.3	Analyse électrochimique.....	63
3.6	Essai de fatigue à l'air.....	66
3.6.1	Préparation de l'éprouvette :	66
3.6.2	Déroulement de l'essai.....	66
3.6.3	Calcul de la force appliquée lors de l'essai de fatigue :	67
3.7	Essais de fatigue- corrosion	68
Chapitre 4 : Résultats et discussions.....		70
3.1	Introduction.....	71
3.2	Résultats de la métallographie à l'état brut :	71
3.3	Résultats de la microdureté.....	73
3.4	Résultats de l'étude électrochimique	73
3.4.1	Étude électrochimique de l'échantillon brut et l'échantillon :	73
iii-	solution [(H ₂ SO ₄ , 1.5N)+ (NaCl, 3g/l)] :	80
3.4.3	Dépouillement des courbes de polarisation de l'échantillon brut et l'échantillon déformé.	81
3.5	Résultats d'essai de fatigue et essai de fatigue corrosion	86
3.5.1	Introduction.....	86
3.5.2	Essais de fatigue de l'acier inoxydable supermartensitique à l'air libre à une fréquence f=4.2 hertz	86
3.5.3	Essai de fatigue corrosion de l'acier inoxydable supermartensitique dans une solution(H ₂ SO ₄ , 1.5N) à une fréquence de f = 4.2 hertz :	88

3.5	Comportement électrochimique du matériau sans contrainte appliqué (effet du milieu) :.....	88
3.6	Comportement électrochimique du matériau avec contrainte appliqué :.....	89
3.7	Comportement du matériau envers la fatigue et la fatigue corrosion.	89
3.7.1	Effet du milieu	89
3.7.2	Effet d'entaille	90
	Conclusion generale.....	91
	Bibliographie.....	94
	Fiche technique du fournisseur	96

Liste des tableaux

Tableau 1.1. Les différents facteurs de corrosion [4]	23
Tableau 3.1 : composition chimique de l'acier étudié suivant la fiche technique.	54
Tableau 3.2 : Différentes attaques chimiques utilisées pour révélation des phases en observation au microscope optique [1]	58
Tableau 3.3 : Propriétés mécaniques spécifiques.	59
Tableau 4.1 : résultats de la microdureté de l'échantillon traité.....	73
Tableau 4.2 : résultats électrochimiques de l'échantillon brut et l'échantillon déformé dans la solution (H_2SO_4 , 1.5N).	82
Tableau 4.3 : résultats électrochimiques de l'échantillon brut et l'échantillon déformé dans la solution NaCl (3g/l)	84
Tableau 4.4 : résultats électrochimiques de l'échantillon brut et l'échantillon déformé dans la solution [$(H_2SO_4, 1.5N) + (NaCl, 3g/l)$].....	85

Liste des figures

Figure 1.1: Structure atomique et électrique de l'interface Métal – solution [2].	17
Figure 1.2 : Corrosion uniforme [2].	18
Figure 1.3 : Corrosion localisée [2].	19
Figure 1.4 : Les différents types de la corrosion localisée [2].	19
Figure 1.5 : Corrosion galvanique [2].	20
Figure 1.6: Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables [1].	22
Figure 1.7 : Demi-cellule d'hydrogène standard servant de cellule de référence [1].	25
Figure 1.8 : Détermination de condition de corrosion à partir des courbes de polarisation anodique E_{Aet} et cathodique E_{K} .	27
Figure 1.9 : Courbe intensité- potentiel théorique d'un système Red-Ox [2].	29
Figure 1.10 : les moyens de protection contre la corrosion.	32
Figure 1.11 : chargement d'une éprouvette de fatigue à contrainte imposée	34
Figure 1.12 : Allure schématique d'une courbe de Wöhler	35
Figure 1.13 : Allure schématique de la vitesse d'avancée d'une fissure en fatigue : loi de Paris.	37
Figure 1.14 : Différents stades de développement d'une fissure de fatigue autour d'une inclusion de TiN en milieu 0,6 NaCl dans l'acier UNS G92600 à 750 MPa $R = -1$, $f = 1$ Hz et $N_r = 15710$ cycles (fatigue oligocyclique) [2].	38
Figure 1.15 : piquûres et microfissures amorcées au cours d'un essai de fatigue-corrosion d'un acier inoxydable de type 316Ti autour d'une inclusion de : (a) TiN	38
(b) (Ti, Mo) [2].	38
Figure 3.1 : Microduromètre Mitutoyo HM-100.	60
Figure 3.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [3].	64
Figure 3.4 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation.	65
Figure 3.5 : dispositif de fatigue	67
Figure 3.6 : dispositif de fatigue corrosion	69
Figures 4.1 : Microstructures de l'échantillon brut après attaque chimique au réactif de Kalling (a) et (b) grossissement x100, x300; (c) et (d) grossissement x400, x1600.	72

Figure 4.2. Courbe de polarisation du métal brut et métal déformé dans la solution (H ₂ SO ₄ , 1.5N).	75
Figure 4.3 : Courbe de polarisation I= f(E) solution (NaCl, 3gl)	76
Figure 4.5 : Courbe de polarisation I= f(E) solution [(H ₂ SO ₄ , 1.5N)+ (NaCl, 3g/l)].	78
Figure 4.6 : Courbe de polarisation I= f(E) solution(H ₂ SO ₄ , 1.5)	79
Figure 4.7 : Courbe de polarisation I= f(E) solution(NaCl, 3g/l)	80
Figure 4.8 : Courbe de polarisation I= f(E) solution [(H ₂ SO ₄ , 1.5N)+ (NaCl, 3g/l)].	80
Figure 4.9 : Courbe de polarisation du métal brut en tracé semi-logarithmique.	81
Figure 4.10 : Courbe de polarisation du métal déformé en tracé semi-logarithmique.	82
Figure 4.11 : Courbe de polarisation du métal brut en tracé semi-logarithmique.	83
Figure 4.12 : Courbe de polarisation du métal déformé en tracé semi-logarithmique.	83
Figure 4.13 : Courbe de polarisation du métal brut en tracé semi-logarithmique.	84
Figure 4.14 : Courbe de polarisation du métal déformé en tracé semi-logarithmique.	85
Figure 4.15 : Micrographie optique mettant en évidence l'évolution de l'ouverture de la fissure dans le sens longitudinal en fonction du nombre de cycle (N) lors d'un essai de fatigue a l'air, f=4.3 hertz. (a) N= 146970 cycles. (b) N= 1104400 cycles.	87
Figure 4.16 : Micrographie optique mettant en évidence l'évolution de l'ouverture de la fissure dans le sens transversal en fonction du nombre de cycle (N) lors d'un essai de fatigue a l'air, f=4.3 hertz. (c) N= 158580 cycles. (d) N= 229014 cycles.	87

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail en premier lieu à mes parents qui m'ont soutenus pour me permettre de réaliser tous mes objectifs et qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance et ma gratitude.

A mon frère, ma sœur, mes cousins cousines et toute ma famille.

A tous mes enseignants depuis le primaire jusqu'à maintenant surtout nos enseignants du département de métallurgie.

A tous mes camarades et mes amis en particulier Zahra, Yasmine, Anouar, Yahia, Oussama,, Racha, Kenza, Rayenne, Tina, Thouraya, Djazia.

Amina

Remerciements

Je remercie d'abord mon Dieu le tout puissant pour nous avoir donné patience, courage et volonté à accomplir ce mémoire.

Au terme de ce travail, je tiens à remercier mon encadreur : Professeur **F.HELLAL** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité et ses conseils.

Je remercie Monsieur **A.DAIMELLAH**, d'avoir fait l'honneur de présider mon jury de mémoire.

Je remercie également Monsieur **H. Sedjalet** madame **Kedour** d'avoir fait l'honneur d'être des membres de jury.

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

Introduction générale

Les aciers inoxydables supermartensitiques ont été largement utilisés dans les industries du pétrole et du gaz en raison de leur bonnes propriétés mécaniques, bonne soudabilité et résistance à la corrosion acceptables dans les environnements contenant des chlorures, CO₂ et H₂S. Ainsi, les aciers supermartensitiques ont de plus en plus remplacé l'acier inoxydable duplex qui a un coût élevé de production dans de nombreuses applications onshore et offshore. Dans l'industrie pétrolière et gazière, les aciers supermartensitiques ont été utilisés principalement dans la fabrication de tuyaux en acier sans soudure destinés au forage pétrolier et gazier.

Comparé aux aciers inoxydables martensitiques conventionnels, l'acier supermartensitique contient jusqu'à 3% en poids teneur plus élevée en molybdène (Mo) et jusqu'à 6% en poids par rapport au nickel (Ni). Le molybdène est ajouté pour améliorer la résistance à la corrosion de l'acier, tandis que le Ni est ajouté pour stabiliser l'austénite (γ) à des températures élevées évitant la formation de δ -ferrite. Les niveaux de carbone (C) réduits à 0,01% (p / p) contribuent à améliorer la soudabilité.

Les aciers inoxydables supermartensitique contenant plus de 13% de Cr sont généralement utilisés dans des environnements corrosifs avec une surface en acier dans un état passif. La caractéristique d'un comportement de corrosion passif est l'existence d'une couche d'oxyde très mince sur la surface métallique, ce qui diminue la vitesse de corrosion de cinq à sept ordres de grandeur par rapport à la dissolution active. Une réaction de corrosion efficace, n'est possible que si cette couche passive est au moins partiellement détruite.

Généralement tous ces aciers destinés aux industries pétroliers, sont soumise à des chargements cycliques et des sollicitations dynamiques durant les opérations de forage même si jugée bien inférieure à sa limite d'élasticité et sa résistance à la rupture, provoquent parfois des endommagements qui se traduisent par la rupture d'un certain nombre de structure.

Le phénomène de la fatigue de ces pièces mécaniques, est souvent le responsable de cette rupture qui est caractérisé par trois différents stades :

Amorçage des fissures, propagation de celles-ci et la rupture finale.

Le comportement d'amorçage des fissures de fatigue sous corrosion passive est contrôlé par la cinétique de repassivation, ainsi que, par la profondeur de fissures critiques obtenue par la mécanique de la rupture.

De ce fait, je me suis intéressé dans mon travail à l'étude électrochimique d'un acier inoxydable supermartensitique sans application d'une contrainte dans une solution (H₂SO₄, 1.5N), une solution (NaCl, 3 g/L) et enfin une combinaison de deux solutions [(H₂SO₄, 1.5N) + (NaCl 3g/L)]. Puis, nous avons étudié, le comportement électrochimique de ce même acier dans les mêmes milieux mais avec application d'une contrainte constante, ensuite nous avons

étudié son comportement en fatigue à l'air avec application d'une contrainte cyclique en utilisant une machine de flexion à trois points, à la fin, nous avons abordé, le comportement en fatigue corrosion de cette acier entaillé dans le milieu agressif proche du milieu pétrolier.

L'objectif de ce travail, est d'identifier les effets de corrosion sur l'amorçage des fissures en fatigue des aciers inoxydables supermartensitiques.

Ce manuscrit est organisé en deux parties principales :

La partie théorique, comprend une synthèse bibliographique, portant sur les caractéristiques métallurgiques des aciers inoxydables supermartensitiques où nous exposons leurs microstructures et les différentes phases présentes. Nous élaborons leur mécanisme de détérioration électrochimique et leur comportement en fatigue et en fatigue corrosion.

La partie expérimentale, décrit la métallographie de matériau utilisé, les essais de corrosion sur les mêmes matériaux, dans différentes conditions mécaniques. Un dernier chapitre, est consacré à la présentation des résultats obtenus qui seront par la suite analysés et discutés tout en se référant aux études faites sur ces types d'aciers.

Chapitre 1 :

**La corrosion au milieu
pétrolier**

1.1 Introduction

La plupart des matériaux ont une interaction plus au moins prononcée avec un grand nombre de milieu ambiants. Cette interaction altère souvent l'utilité du matériau en raison de la détérioration de ses propriétés mécaniques (telles que la ductilité et la résistance) ou autres, ou encore de son apparence. Il arrive parfois, au grand dépit de l'ingénieur concepteur, que la résistance à la dégradation d'un matériau ne soit pas prise en compte en vue d'une application donnée et que cela entraîne des conséquences fâcheuse.

Les mécanismes de détérioration ne sont pas les même pour les trois types de matériaux. Dans les métaux, il se produit une perte effective de matière soit par dissolution (corrosion), soit par formation d'une pellicule ou d'une croute non métallique (oxydation) [1].

1.2 Corrosion des métaux

La corrosion désigne l'attaque destructrice et involontaire que subit un métal. De nature électrochimique, elle s'amorce généralement à la surface du métal. La corrosion métallique constitue un problème de taille : on estime que les pays industrialisés consacrent en environ 5% de leurs revenus à la prévention de la corrosion et à l'entretien ou au remplacement de produit endommagés ou détruits par des réactions de corrosion.

Les processus de corrosion sont parfois mis avantagèrent a la contribution. Ainsi, les procédés de gravure reposent sur la réactivité chimique sélective des joints de grains ou de divers composants microstructuraux. De même, le courant électrique produit dans les batteries des piles sèches découle de processus de corrosion [1].

1.3 Classification de la corrosion

La corrosion se développe selon deux processus:

- ❖ La corrosion sèche.
- ❖ La corrosion humide.

1.3.1 La corrosion sèche

La dégradation des matériaux existe lorsque ceux-ci sont en contact avec des gaz à des températures où toute trace d'humidité a disparu. Ce phénomène joue un rôle très important dans les appareils qui fonctionnent à haute température.

1.3.2 La corrosion humide

C'est la plus répandue, elle se manifeste dans le couple métal / fluide, exemple la dégradation du matériau organique et du béton [2].

1.4 Les différents modes de corrosion

Il existe plusieurs modes d'agressivité parmi lesquels on distingue:

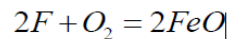
- ❖ La corrosion chimique
- ❖ La corrosion électrochimique
- ❖ La corrosion biochimique (la bio corrosion)
- ❖ La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique

1.4.1 La corrosion chimique :

Elle se manifeste par une attaque directe du métal lorsqu'il est en contact avec des solutions non électrolytiques ou avec des gaz secs. Au cours de cette corrosion l'oxydation du métal et la réduction de l'oxydant se produisent en un seul acte.

L'action de l'oxygène reste l'exemple typique de la corrosion chimique.

Exemple :



1.4.2 La corrosion électrochimique :

Elle résulte des hétérogénéités de la structure métallique ou du milieu agressif. Elle se traduit par un transfert électrochimique entre un métal et une solution aqueuse à son contact (Figure 1.1).

Ainsi, la corrosion électrochimique implique la réunion des conditions suivantes :

- existence d'une dissymétrie physique ou chimique dans le système métal/solution.
- Présence d'un milieu conducteur.
- Circulation d'un courant électrique.

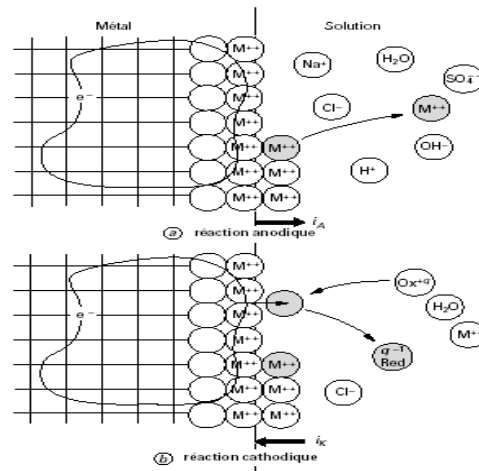


Figure 1.1: Structure atomique et électrique de l'interface Métal – solution [2].

1.4.3 La corrosion biochimique :

La corrosion biochimique peut être définie comme un phénomène dans lequel les bactéries jouent un rôle primordial, soit en accélérant un processus déjà établi, soit en créant un terrain favorable à son établissement.

En effet, on peut considérer que les bactéries ne jouent qu'un rôle d'accélérateur de la corrosion électrochimique en empêchant la polarisation de se produire par:

- Fixation de l'hydrogène cathodique (bactéries sulfato-réductrices).
- Transformation de sels ferreux en hydroxyde ferrique (ferro-bactéries).

1.4.4 La corrosion en présence d'une sollicitation mécanique :

Ce type de corrosion englobe les usures faisant intervenir les contraintes comme caractéristiques mécaniques des matériaux. Elle a souvent lieu lorsque le matériau est en présence d'une sollicitation mécanique extérieure ou intérieure tels que les frottements, l'érosion, l'abrasion, les vibrations....etc [2].

1.5 Différents types d'oxydes issus de la corrosion de l'acier :

Lors de la dégradation de l'acier, différents produits de corrosion (lépidocrocite, goethite, magnétite) sont susceptibles de se former. Les dépôts de produits de corrosion formés peuvent jouer un rôle actif de barrière plus ou moins efficace selon leur nature. Cependant, ces couches sont minces, pas toujours homogènes dans leur épaisseur, et leur nature change dès lors qu'elles sont extraites du milieu dans lequel elles se sont formées [2].

1.6 Morphologie de la corrosion

Selon la nature de l'attaque, la corrosion peut présenter des aspects très divers regroupés en deux grandes familles:

- ❖ la corrosion uniforme ou généralisée.
- ❖ La corrosion localisée.

1.6.1 La corrosion uniforme ou généralisée

C'est la forme la plus classique de corrosion, mais pas toujours la plus importante en termes économiques ou sécuritaires. La corrosion uniforme (Figure 1.2) se caractérise par l'existence de plusieurs processus électrochimiques individuels qui se produisent uniformément sur toute la surface considérée. Elle se traduit en diminution d'épaisseur par unité de temps (ou en perte de poids par unité de surface, et par unité de temps) si les produits de corrosion sont solubles, ou par un dépôt uniforme s'ils ne le sont pas. La corrosion uniforme peut être réduite ou évitée par un choix convenable du matériau, la modification du milieu ou la protection cathodique.

Ce type de corrosion peut être détecté longtemps avant qu'un ennui vienne interrompre la vie de l'équipement ou de la structure.

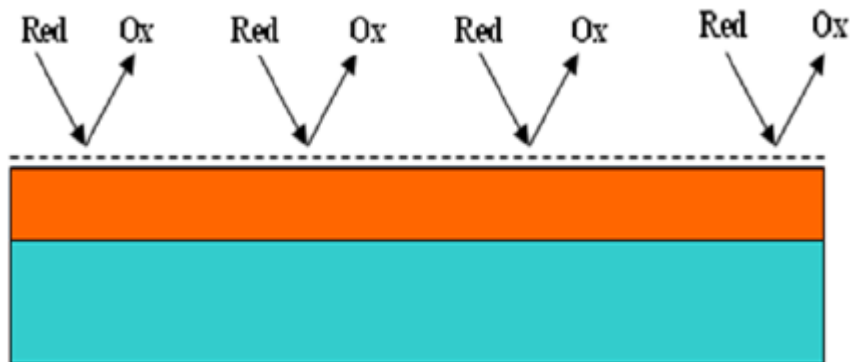


Figure 1.2 : Corrosion uniforme [2].

1.6.2 La corrosion localisée

La corrosion localisée, est la forme la plus insidieuse. Elle survient sur une partie du métal qui représente un lieu spécifiquement anodique, clairement distingué, dont la surface est très faible devant le reste de la structure métallique qui constitue la zone cathodique (Figure 1.3).

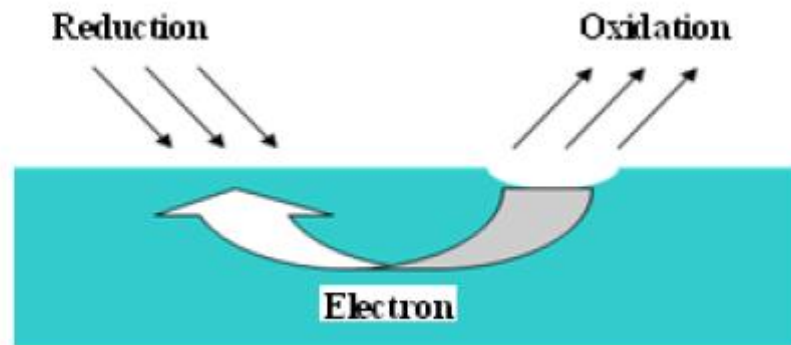


Figure 1.3 : Corrosion localisée [2].

On distingue plusieurs types de corrosion localisée que nous pouvons schématiser comme suit (Figure 1.4):

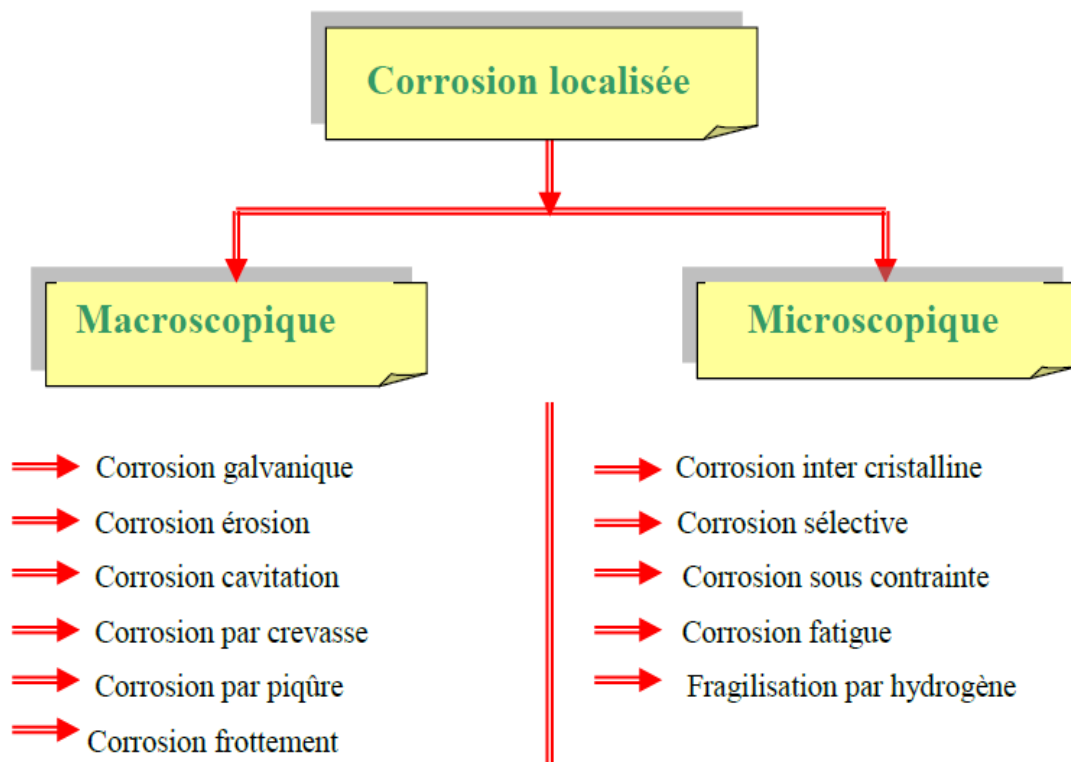


Figure 1.4 : Les différents types de la corrosion localisée [2].

1.6.3 Corrosion galvanique :

La corrosion galvanique apparaît lorsque deux métaux ou deux alliages de composition différente sont couplés électriquement pendant leur exposition à un électrolyte. [1]

Dans chaque solution, il est possible d'établir une série galvanique, c'est-à-dire un classement des différents métaux et alliages en fonction de ce potentiel mesuré. Lors d'un couplage entre deux métaux ou alliages différents, il va s'établir un courant électronique entre eux résultant du court-circuit formé. On observe généralement un accroissement de la corrosion de l'alliage le moins noble et diminution ou suppression de la corrosion de l'alliage le plus noble. La différence de potentiel indique le sens de la menace, mais pas son ampleur, ce n'est donc pas le seul facteur à prendre en compte. La conduction électrique du milieu, la température sont aussi des facteurs importants [2].

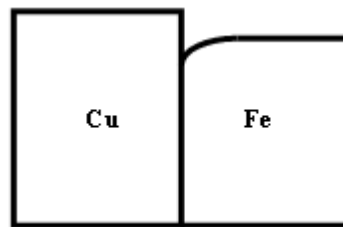


Figure 1.5 : Corrosion galvanique [2]

1.6.3 Corrosion érosion/abrasion/cavitation

La corrosion par érosion résulte de l'action conjuguée d'une attaque chimique et d'une abrasion ou usure mécanique causée par le mouvement d'un fluide. Presque tous les alliages métalliques sont, à des degrés divers, sujets à la corrosion par érosion, laquelle endommage plus particulièrement les alliages qui se passivent en formant une couche protectrice en surface. L'abrasion érode cette couche protectrice et met à nu une surface métallique. La corrosion peut être très prononcée lorsque la couche ne se reforme pas constamment et rapidement. Des métaux relativement mous comme le cuivre et le plomb sont aussi exposés à ce genre d'attaque. La corrosion par érosion est généralement détectable grâce à la présence de cannelures et d'ondulations de surface dont les contours révèlent l'écoulement du fluide.

La nature du fluide en question a parfois une incidence très remarquable sur l'évolution de la corrosion. Toute augmentation de la vitesse du fluide accélère habituellement la corrosion. Par ailleurs, une solution est plus érosive lorsqu'elle contient des bulles et des particules solides en suspension [1].

1.6.4 Corrosion Caverneuse

La corrosion électrochimique peut également résulter d'une différence entre les concentrations d'ions ou de gaz dissous dans la solution électrolytique ou entre deux parties de la même pièce de métal. Dans une telle pile de concentration, la corrosion apparaît aux endroits où la concentration est plus faible, comme dans les interstices et les recoins ou sous

des dépôts de saleté ou de produits de corrosion, là où la solution est devenue stagnante et où il y a perte localisé d'oxygène dissous. La corrosion qui survient à de tel endroits est dite corrosion caverneuse. L'interstice doit être assez large pour que la solution y pénètre, mais assez étroit pour favoriser la stagnation, la largeur est habituellement de quelques dixièmes de millimètre [1].

1.6.5 Corrosion par piqûres :

Contrairement à la corrosion caverneuse, la corrosion par piqûres ne présente plus aucun déterminisme local. Comme toute corrosion localisée elle correspond bien sûr à la constitution d'un couple galvanique stable entre une petite anode et une grande cathode. Toute- fois, ce couple résulte ici d'une stabilisation spontanée à partir d'une réaction en chaîne bouclée :

Corrosion → produits de réaction → corrosivité → corrosion.

L'amorçage local de cette réaction en chaîne intervient toujours à partir de germes de dissolution ponctuels, aléatoires et totalement étrangers au processus ultérieur de stabilisation et de croissance des piqûres. Quant au critère de résistance à la corrosion par piqûres, il peut être lié tout aussi à l'amorçage qu'à la vitesse de croissance [3].

La présence de sulfures et d' H_2S exacerbe les problèmes de corrosion par piqûres en abaissant systématiquement les critères de résistance. La présence d'un cation oxydant (Fe^{3+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , ...) permet la formation des piqûres même en absence d'oxygène. Les aciers inoxydables sont particulièrement sensibles à la corrosion par piqûres, mais d'autres métaux comme le fer passif, le chrome, le cobalt, l'aluminium, le cuivre... et leurs alliages y sont aussi sensibles [2].

1.6.6 Corrosion frottement

La corrosion frottement concerne les dommages provoqués par la corrosion au niveau du contact de deux surfaces métalliques en mouvement relatif l'une par rapport à l'autre. Elle se produit essentiellement lorsque l'interface est soumise à des vibrations (mouvement relatif répété de deux surfaces en contact) et à des charges de compression. Ce mouvement relatif peut être très faible (petits débattements de l'ordre de quelques micromètres). En présence d'un mouvement de frottement continu en milieu corrosif, on utilise de préférence le vocable de tribocorrosion [2].

1.6.7 Corrosion intergranulaire

Comme son nom l'indique, la corrosion intergranulaire se produit généralement le long des joints de grains de certains alliages et dans des milieux particuliers, et elle aboutit à des désintégrations d'un échantillon macroscopique le long de ses joints de grains. Ce type de

corrosion prévaut notamment dans certains aciers inoxydables qui deviennent, après avoir été chauffés longtemps à une température comprise entre 500°C et 800°C, vulnérables à une attaque intergranulaire. Tout indique que ce traitement thermique favorise de petites particules de précipité de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$ à la suite d'une réaction entre le Chrome et le carbone dans l'acier inoxydable. Ces particules se forment le long des joints de grain, le Chrome et le carbone doivent tous deux diffuser jusqu'aux joints de grains pour que se forment les précipités, ce qui engendre une zone appauvrie en chrome près du joint de grains. Cette région devient alors fortement sujette à la corrosion.

La corrosion intergranulaire cause des problèmes particulièrement graves pour le soudage des aciers inoxydables, auquel cas elle porte le nom de corrosion intergranulaire au joint de soudure.

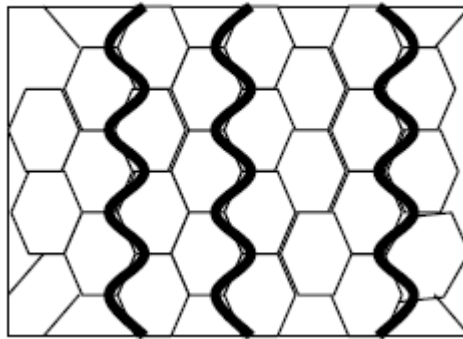


Figure 1.6: Corrosion intergranulaire des aciers inoxydables [1].

1.6.8 Fragilisation par l'hydrogène

Divers alliages métalliques, et notamment certains aciers, subissent une chute catastrophique de leurs propriétés mécaniques (leur ductilité et de leur résistance à la traction) lorsque de l'hydrogène atomique (H) pénètre dans le matériau. Ce phénomène est précisément appelé fragilisation à l'hydrogène et parfois fissuration induite par l'hydrogène ou fissuration sous contrainte par l'hydrogène [1].

Ces atomes d'hydrogène ont pour origine: l'atmosphère environnante, les procédés d'électrolyse et la corrosion électrochimique. Une fois qu'il a pénétré dans le réseau, l'atome d'hydrogène peut provoquer plusieurs types de dégâts :

- Précipitation sous forme d'hydrures : c'est le cas du titane et d'autres métaux très réactifs vis-à-vis de l'hydrogène (Ta, Zr, V, ...).
- Recombinaison sous forme d'hydrogène moléculaire : lorsque le métal présente des défauts macroscopiques ou microscopiques, les atomes d'hydrogène peuvent s'y recombinaison. On peut

alors atteindre des pressions considérables qui conduisent à des cloques, des boursouffures, des cohésions en "marches d'escalier" ou même des éclatements (hydrogène blistering).

- Fragilisation: par interaction avec les dislocations du réseau, les atomes d'hydrogène entraînent une diminution importante de la capacité de déformation plastique du métal qui devient fragile. La rupture différée des aciers en est l'exemple le plus classique [2].

1.7 Facteurs de corrosion

La tenue à la corrosion d'un matériau est en fait conditionnée par le comportement du système métal / environnement. Vu la diversité des facteurs de la corrosion on peut les résumer dans le tableau 1.1.

Tableau 1.1. Les différents facteurs de corrosion [4]

Facteurs relatifs au milieu	Facteurs métallurgiques	Facteurs liée aux conditions d'emploi	Facteurs dépendant du temps
-Composition - Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO ₂ , NH ₃ , H ₂ S,). - Différence d'aération - pH du milieu - Température - Cycle thermique - Gradient thermique -Agitation et écoulement -Contraintes appliquées statique et dynamique - Bactéries - Complexant - Irradiation	-Composition de l'alliage. -hétérogénéités cristallines. - Taille du grain - Etat de déformation - Contrainte résiduelle -Procédés d'élaboration. -Impuretés dans l'alliage, inclusions. -Traitements thermique mécanique.	- État de surface, défaut de fabrication. - Forme de pièces. -Sollicitations mécaniques. - Emploi d'inhibiteurs. -Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures, ...). -Force électromotrice extérieure (électrolyse).	- Vieillessement. -Tensions mécaniques internes ou externes. - Température - Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous. - Modification des revêtements protecteurs. - Apparition d'un dépôt (calciq ou autre).

1.7 Étude thermodynamique et cinétique électrochimique

1.7.1 Tracé des diagrammes E-pH « diagramme de Pourbaix »

L'étude thermodynamique de la corrosion humide s'effectue avec les diagrammes E-pH, tracés avec :

- ✓ les concentrations des espèces solubles étant prises égales à 10^{-6} mol/L (concentration faible pour traduire l'apparition de corrosion).
- ✓ les phases condensées (hydroxydes, oxydes...) envisagées étant les plus stables et assurent une protection du métal contre l'agression de la solution aqueuse.

1.7.2 Les trois domaines du diagramme

On peut mettre en évidence trois domaines:

- ✓ **Domaine de la corrosion** : c'est la région E-pH où le métal se trouve sous forme ionique (à la concentration de 10^{-6} mol/L). Il y a eu oxydation du métal et donc corrosion pour donner une espèce soluble.
- ✓ **domaine d'immunité** : c'est le domaine de stabilité thermodynamique du métal. La corrosion étant impossible thermodynamiquement ne peut donc pas se produire (la cinétique n'intervient pas dans ce cas).
- ✓ **domaine de passivité** : c'est le domaine où se trouvent les différentes phases condensées (en général des oxydes et des hydroxydes) qui recouvrent le métal et le protègent d'une attaque ultérieure. Le métal a donc été oxydé en surface, mais cette pellicule le protège d'une attaque en profondeur. On voit là tout l'intérêt d'une couche protectrice très stable, compacte et fortement liée au métal.

1.7.3 Potentiel d'électrode

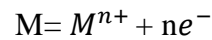
Lorsqu'un métal est plongé dans une solution d'électrolyte, il se comporte comme une électrode. Il se dissout sous forme de particules chargées positivement et reçoit en échange autant de charges négatives qui modifient son potentiel électrique. Selon la nature de la solution, le potentiel que peut prendre le métal est de deux sortes:

- ❖ Potentiel d'équilibre
- ❖ Potentiel de corrosion (ou de dissolution)

1.7.3.1 Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre est le potentiel d'un métal plongé dans une solution non corrosive contenant ses ions métalliques (solution de l'un de ses sels). Ce potentiel est une

grandeur thermodynamique et il est indépendant du temps. Sa valeur est obtenue en appliquant la loi de Nernst au système redox considéré. De façon générale:



Le potentiel du métal M est donné par l'équation (1.1):

$$E_M = E_{M/M^{n+}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln [M^{n+}]$$

$E_{M/M^{n+}}^0$: Potentiel standard.

R : Constante des gaz parfaits.

T : Température.

n : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction.

F : Constante de Faraday ($F = 96500$ coulombs).

$[M^{n+}]$: Concentration de l'ion M^{n+} dans la solution [6].

Les tensions de cellule mesurées ne représentent que des différences de potentiel électrique. Il est donc utile de fixer un point de référence (ou cellule de référence) auquel peuvent être comparées d'autres demi cellules. La cellule de référence choisie est généralement l'électrode d'hydrogène standard (Figure 1.7).

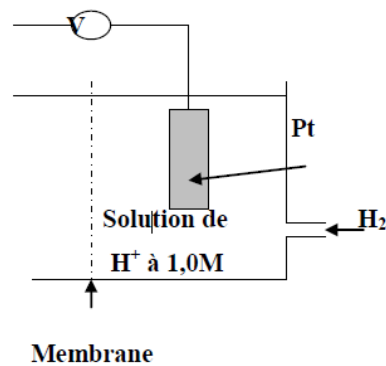


Figure 1.7 :Demi-cellule d'hydrogène standard servant de cellule de référence [1].

Elle se compose d'une électrode de platine inerte baignant dans une solution d'ions H^+ à $1M$ saturé d'hydrogène insufflé dans la solution à une pression de $1,013.10^5$ Pa et à une température de 25 °C. Le platine qui ne participe pas à la réaction électrochimique, sert uniquement de surface sur laquelle peuvent s'oxyder les atomes d'hydrogène où peuvent se réduire les ions d'hydrogène [1].

1.7.3.2 Potentiel de corrosion

Lorsqu'un métal est plongé dans un électrolyte quelconque, des ions métalliques vont passer en solution, c'est-à-dire que le métal se corrode et prend donc un potentiel par rapport à la solution. Ce potentiel évolue en fonction du temps pour se stabiliser à une certaine valeur appelée potentiel de corrosion ou de dissolution.

Ce potentiel dépend de la nature du métal, du milieu agressif, de l'état de surface, de la concentration et de la température.

Le potentiel de corrosion peut être déterminé expérimentalement par le tracé de la courbe $E = f(t)$ jusqu'à stabilisation, ou en traçant la courbe $I = f(E)$ ou $\log(I) = f(E)$.

Les potentiels mesurés dans différents milieux sont des potentiels mixtes, non réversibles dans lesquels interviennent à la fois des réactions électrochimiques concernant le métal (son oxydation) et concernant l'électrolyte (la réduction d'un cation présent, généralement H^+). Les résultats des mesures dépendent des conditions expérimentales. [6]

Il existe quelques électrodes de référence d'un emploi commode dont on connaît le potentiel par rapport à l'électrode de référence à hydrogène.

1.7.4 Polarisation et surtension d'une électrode :

Lorsque dans un système métal/milieu, une seule réaction d'électrode se produit à la surface, il s'agit d'un système d'électrode simple. Le potentiel au repos correspond au potentiel que prend spontanément une électrode, en l'absence d'un courant externe. Pour une électrode simple, le potentiel au repos équivaut au potentiel réversible E_{rev} . Si le potentiel d'une électrode diffère du potentiel au repos, un courant électrique traverse l'interface électrode-électrolyte. La surtension correspond à l'écart entre le potentiel d'électrode et le potentiel réversible d'une réaction d'électrode [4].

$$\eta = E - E_{rev}$$

Lorsque plusieurs réactions d'électrode ont lieu simultanément dans un système métal/électrolyte, il s'agit d'un système d'électrode mixte. Dans le cas d'électrode mixte, le potentiel au repos équivaut au potentiel de corrosion E_{corr} . Au passage de courant, le potentiel que prend l'électrode diffère du potentiel de corrosion. Cet écart de potentiel est appelé polarisation ζ .

$$\zeta = E - E_{corr}$$

Il existe des différentes causes de surtension, que l'on considère comme additionnelles :

- ❖ La surtension de cristallisation
- ❖ La surtension ohmique
- ❖ La surtension de concentration

❖ La surtension d'activation

Généralement le processus électrochimique des trois dernières sont les plus essentielles pour les phénomènes de corrosion.

La polarisation totale est la somme de ces polarisations :

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + i_R$$

η_{act} : est la surtension d'activation

η_{conc} : est la surtension de concentration

i_R : est la polarisation de résistance.

1.7.5 Courbes de polarisation

Les mécanismes décrits ci-dessus sont transposables à d'autres métaux non passivables.

Pour qu'un métal ou un alliage puisse se corroder, il faut que le potentiel de la solution cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la solution anodique de dissolution. Dans ce cas $E_K > E_A$ et il y a corrosion [5].

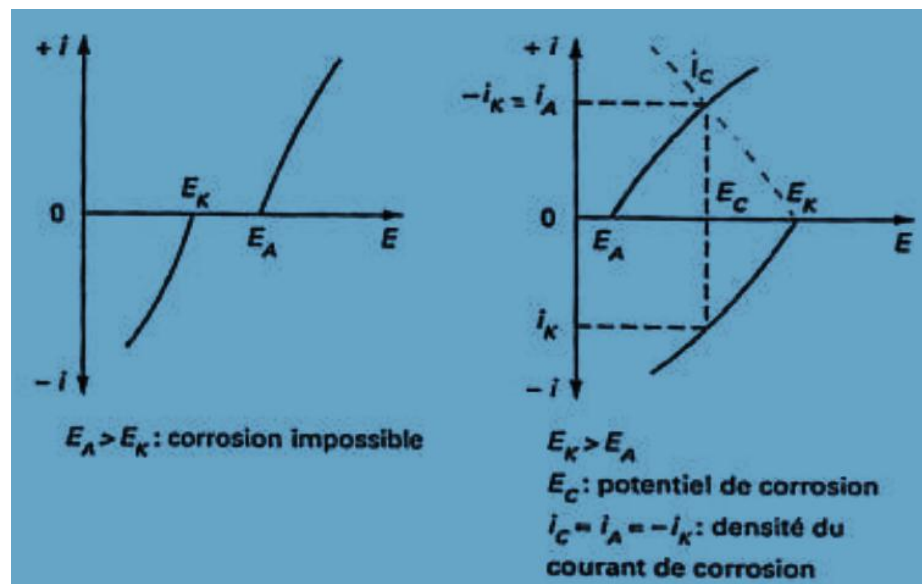


Figure 1.8 : Détermination de condition de corrosion à partir des courbes de polarisation anodique E_A et cathodique E_K .

Par contre, si $E_A > E_K$, la corrosion est impossible. En réalité, les phénomènes sont plus complexes car il existe une interaction entre les potentiels d'équilibre et la densité de courant de corrosion, mais le but de ce qui précède est d'arriver à comprendre le mécanisme de la corrosion, ce qui peut être ainsi résumé :

Deux conditions sont nécessaires à la corrosion :

- ❖ le potentiel de la cathode doit être supérieur au potentiel de l'anode, c'est une condition thermodynamique
- ❖ sa vitesse ou l'intensité de courant anodique doit être suffisante, c'est une condition cinétique [4].

1.7.6 Équation de Butler-Volmer

Cette équation donne la relation entre le potentiel et la densité de courant, elle est sous la forme suivante [4]:

$$\left[\exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right]$$

Où :

i : La densité de courant de transfert de charge (A/m^2).

i_0 : La densité de courant d'échange de la réaction d'électrode en équilibre (A/m^2).

α : Coefficient de transfert de charge ($0 < \alpha < 1$).

n : La valence du métal.

F : La constante de Faraday (96500 C/mol).

R : La constante des gaz parfait.

T : Température (K).

η : La surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre.

On constate que la courbe $I = f(\eta)$ est une différence entre deux courbes exponentielles. L'une relative au processus anodique et l'autre au processus cathodique (Figure 1.9).

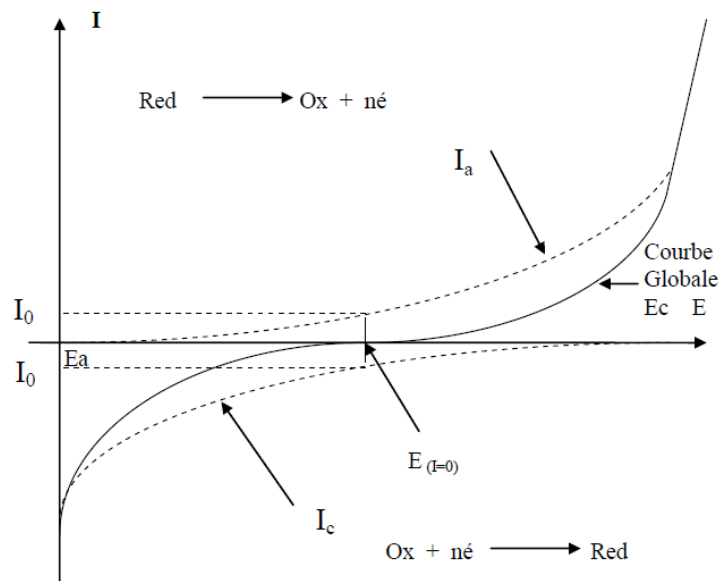


Figure 1.9 : Courbe intensité- potentiel théorique d'un système Red-Ox [2].

1.7.7 Vitesse de corrosion

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode ou par l'épaisseur de métal corrodé en fonction du temps [7].

La vitesse de corrosion peut être déterminée de façon relativement simple (perte de poids, d'épaisseur, ...) et permet d'accéder directement à la durée de vie de la pièce concernée.

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

$$Q = N.F .n$$

F : désigne la constante de Faraday,

$F = 96490$ c/mol.

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

N : nombre d'Avogadro,

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

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

$$I = nF \frac{dn}{dt}$$

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

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

Donc:

$$V = \frac{dn}{dt} = \frac{I}{nF} \quad [\text{mol/s}]$$

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

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

Où

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

La loi de Faraday indique que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité de courant électrique à travers l'interface électrode / électrolyte [7].

La masse de métal déposé sur la cathode est proportionnel au courant et a la durée de l'électrolyse :

$$\Delta m = k I \Delta t$$

Δm : la vitesse moyenne de corrosion.

$$\text{On a } V = \frac{dN}{dt} = \frac{d m}{dt M} = \frac{1}{M} \frac{dm}{dt}$$

$$V = \frac{I}{nF}$$

$$\frac{1}{M} \frac{\Delta m}{\Delta t} = \frac{I}{nF}$$

$$\Delta m = \frac{M}{nF} I \Delta t \quad \text{avec } \frac{M}{nF} = k$$

$$\Delta m = k I \Delta t = k i A \Delta t$$

K : équivalent électrochimique

$$\Delta m = \rho \Delta v = \rho A \Delta e$$

$$\rho A \Delta e = k i A \Delta t$$

$$\frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{ki}{\rho}$$

$$\frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{Mi}{nF\rho}$$

Cette relation permet de déterminer la vitesse de corrosion en mm/ans, une vitesse de corrosion inférieure à 0.5mm/ans étant acceptable [8].

1.8 Passivité

Exposé à quelques milieux particuliers, certains métaux et alliages normalement actifs perdent leur réactivité chimique et deviennent extrêmement inertes. Ce phénomène, appelé passivité, s'observe avec le chrome ; le fer, le nickel, le titane et un grand nombre de leurs

alliages. Il semble que cette passivité résulte de la formation d'une couche d'oxyde très mince et fortement adhésive à la surface du métal, qui le protège contre toute corrosion ultérieure. Par suite de leur passivation les aciers inoxydables deviennent très résistants à la corrosion dans toute une gamme de milieu. Ils contiennent au moins 11% de chrome, lequel, en tant qu'élément d'alliage en solution solide dans le fer, atténue la formation de rouille et contribue plutôt à la formation d'une couche de surface protectrice dans des milieux oxydants.

Les aciers inoxydables sont sujets à la corrosion dans certains milieux et ne sont donc pas toujours « inoxydables ». En général, la couche protectrice se forme très rapidement après avoir été endommagée. Par ailleurs, un matériau passivé peut redevenir actif à la suite d'une modification apportée à une caractéristique (telle que la concentration de l'espèce active) du milieu. L'endommagement ultérieur d'une couche passive préexistante entraîne parfois une importante augmentation de la vitesse de corrosion.

1.9 Les méthodes de protection des métaux contre la corrosion

D'une manière générale, la protection contre la corrosion peut être réalisée selon deux principes fondamentaux

- Recouvrir le métal menacé par la corrosion avec un revêtement plus résistant que le métal lui-même.
- Modifier l'état électrique du système de façon à protéger le métal.

Les moyens utilisés sont nombreux mais ils relèvent tous de ces deux principes. La figure 1.10 : indique quels sont ces moyens.

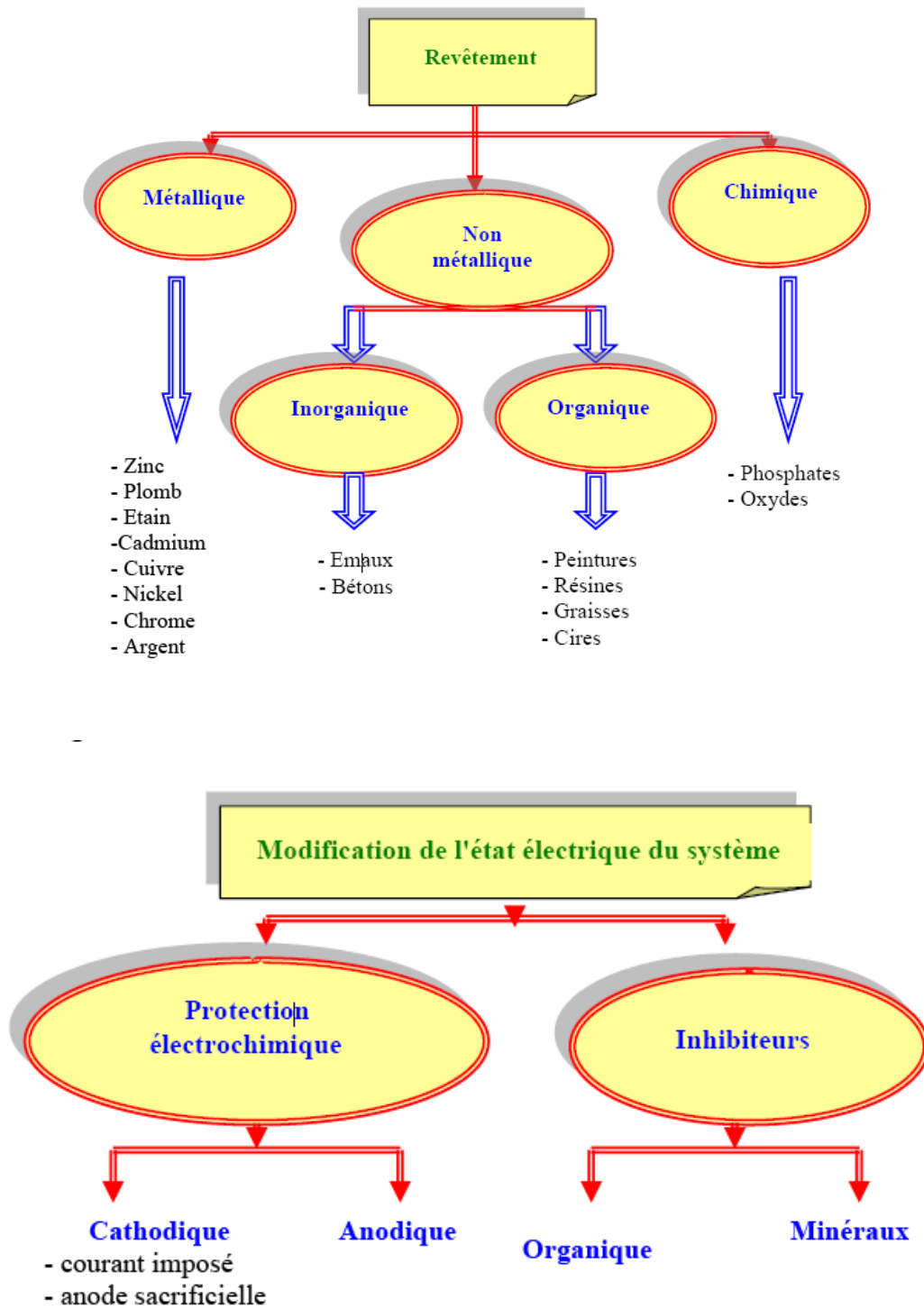


Figure 1.10 : les moyens de protection contre la corrosion.

1.10 Effet d'une sollicitation mécanique en cas de corrosion

1.10.1 Corrosion sous contrainte mécanique (C.S.C.)

La corrosion sous contrainte, parfois appelée fissuration par corrosion sous contrainte, découle exclusivement de l'action combinée d'une contrainte de tension et d'un milieu corrosif. Notons à ce propos que certains matériaux a peu près inerte dans un milieu corrosif donne deviennent sujets à la corrosion dès qu'une contrainte est appliqué. De petites fissures se forment, se propagent ensuite dans une direction perpendiculaire à celle de la contrainte et exposent alors le matériau à la défaillance, qui est analogue à celle que subit un matériaux fragile, même lorsque l'alliage métallique est intrinsèquement ductile. De plus, les fissure se forment parfois après l'application d'une contrainte relativement faible et nettement inférieure à la résistance à la traction du matériau. La plupart des alliages sont sujets à la corrosion sous contrainte dans certains milieux, surtout si les contraintes sont d'ampleur moyenne. Ainsi, la plupart des aciers inoxydables se corrodent dans une solution contenant des ions de chlore.

Il n'est pas nécessaire que la contrainte à l'origine de la corrosion soit appliquée de l'extérieur, car il peut aussi s'agir d'une contrainte résiduelle découlant d'un brusque changement de température et d'une contrainte inégale, ou encore d'une contrainte propre aux alliages a deux phases dans chacune possède un coefficient de dilatation distinct. En outre, les produits de corrosion gazeux et solides emprisonnés à l'intérieur du matériau peuvent donner lieu à des contraintes internes.

La mesure la plus efficace pour réduire ou éliminer la corrosion sous contrainte est probablement une réduction de l'ampleur de la contrainte, qui peut prendre la forme d'une diminution de la charge externe ou d'un accroissement de la section transversale perpendiculaire à la contrainte appliquée. On peut aussi recourir à un traitement thermique approprié pour éliminer par recuit toute contrainte résiduelle [1].

1.10.2 corrosion sous chargement cyclique (La fatigue)

1.10.2.1 Généralités sur la fatigue

La fatigue reste toujours l'une des causes majeures de rupture de pièces et des structures. Celle-ci se produit sans prévenir, sans dissipation notable d'énergie et peut causer des dégâts considérables, en particulier sur des pièces tournantes. La particularité principale de l'endommagement en fatigue est que les ruptures peuvent se produire pour des contraintes appliquées relativement faibles, souvent bien inférieures à la résistance à la traction, et même à la limite d'élasticité du métal, à condition que leur application soit répétée un grand nombre de cycle. De plus cet endommagement ne s'accompagne généralement pas de modifications

apparentes de la forme ou de l'aspect de la pièce. La rupture apparaît ainsi brutalement, bien que la fissuration soit progressive.

On considère que le type de chargement (traction, flexion, torsion...) et les directions principales de ce dernier restent toujours constants durant les essais de fatigues [9].

Un exemple de chargement est illustré dans la figure 1.11 :

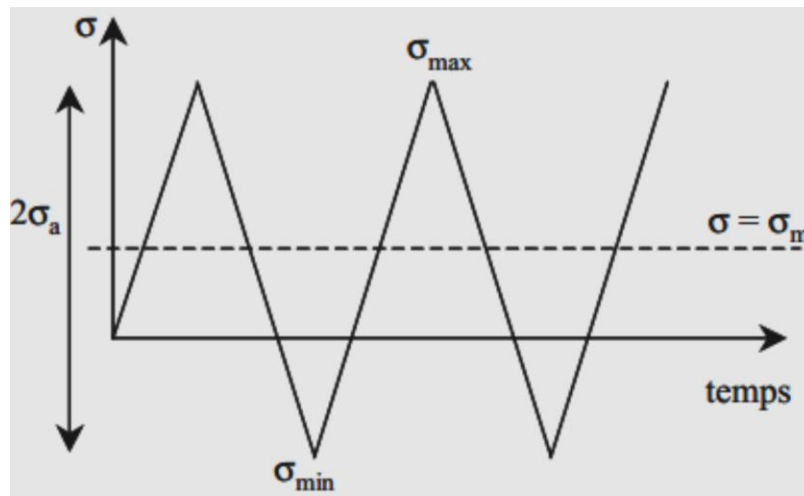


Figure 1.11 : chargement d'une éprouvette de fatigue à contrainte imposée

Tel que

- σ_{min} la contrainte minimale
- σ_{max} la contrainte maximale du cycle
- σ_a La contrainte alternée
- σ_m contrainte moyenne
- R rapport de charge

$$\sigma_a = (\sigma_{max} - \sigma_{min})/2$$

$$\sigma_m = (\sigma_{max} + \sigma_{min})/2$$

$$R = \sigma_{max} / \sigma_{min}$$

1.10.2.2 Propagation des fissures par fatigue

La fatigue est la dégradation ou la rupture d'un matériau provoquée par chargement cyclique qui conduit à l'apparition et la propagation des fissures à la surface des pièces grâce au glissement des plans cristallins. La fissure se propage ensuite dans un plan perpendiculaire à la contrainte principale majeure, en avançant d'un incrément à chaque cycle, jusqu'à la rupture finale brutale.

1.10.2.3 Courbes de Wöhler

L'essai de fatigue le plus simple consiste à soumettre des éprouvettes à des efforts cycliques d'amplitude $\Delta\sigma$ et d'observer le nombre de cycles pour lequel la rupture se produit. A partir d'un lot d'éprouvettes soumises à des contraintes maximales différentes, il est possible de tracer une courbe dite de résistance à la fatigue, connue sous le nom de courbe de Wöhler ou courbe S-N (Stress -Number of cycles) qui représente le nombre de cycles à rupture en fonction de la contrainte maximale.

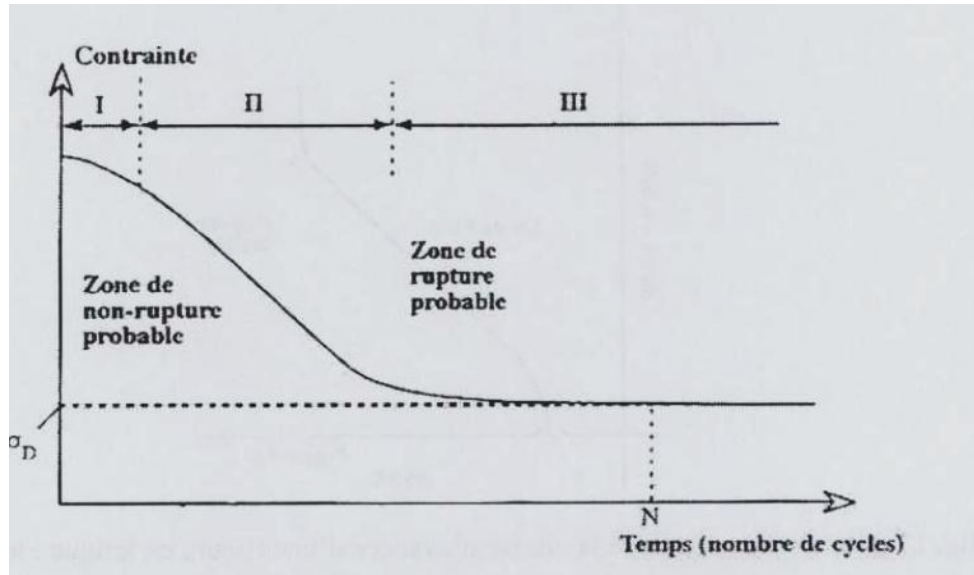


Figure 1.12 : Allure schématique d'une courbe de Wöhler

Sur la courbe de Wöhler, il est possible de distinguer trois domaines :

- ❖ **I** : domaine de fatigue plastique oligocyclique (sous forte contrainte) : la rupture intervient après un petit nombre de cycles, généralement inférieur à 10^4 et 10^5 cycles et elle est précédée d'une déformation plastique significative de l'ensemble de l'éprouvette.
- ❖ **II** : domaine d'endurance limitée : le nombre de cycles à rupture est compris entre 10^5 et 10^7 , la durée de vie de l'éprouvette augmente quand la contrainte appliquée décroît.
- ❖ **III** : domaine d'endurance illimitée (sous faible contrainte) : la rupture intervient pour un nombre de cycles supérieur à la durée de vie de la pièce, pas en deçà de 10^7 et 10^8 cycles.

Il est possible de définir la limite d'endurance σ_D (branche asymptotique à la courbe de Wöhler). Bien que les courbes de Wohler, utilisées depuis plus d'une centaine d'années, constituent la méthode la plus utilisée pour caractériser la résistance cyclique des matériaux, elles ne fournissent aucun renseignement sur les mécanismes physiques d'endommagement [9].

1.10.2.4. La fatigue corrosion

La fatigue corrosion résulte de l'action combinée entre une contrainte mécanique cyclique, et un milieu corrosif vis-à-vis du matériau, chacun de ces facteurs pris séparément n'étant pas susceptible à lui seul d'endommager la structure. Ce type de corrosion, particulièrement sournois et dangereux pour les installations, se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaire dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte. Les fissures ne se propagent que lorsque la contrainte est supérieure à un certain seuil (contrainte limite de rupture) qui dépend du matériau et du milieu. Au-delà, la vitesse de propagation augmente avec la contrainte.

Généralement, il existe un temps appelé temps d'incubation pendant lequel la fissure ne se propage pas initialement, même lorsque les conditions mécaniques requises sont présentes.

1.10.2.5 Vitesse de propagation des fissures dans la fatigue et la fatigue corrosion (loi de Paris)

Certains essais sont pratiqués sur des pièces pré fissurées. Ils ont pour objet de mesurer la vitesse de propagation des fissures en fatigue $\frac{da}{dN}$ sous une amplitude de contrainte imposée (qui se traduit par une amplitude de facteur d'intensité de contrainte). Au cours de l'essai, le facteur d'intensité de contrainte augmente au fur et à mesure que la fissure se propage jusqu'à ce que survienne la rupture (fig.). Les données expérimentales sont généralement bien décrites par la loi de Paris [9].

$$\frac{da}{dN} = A \Delta K^m$$

Où A et m sont des constantes du matériau.

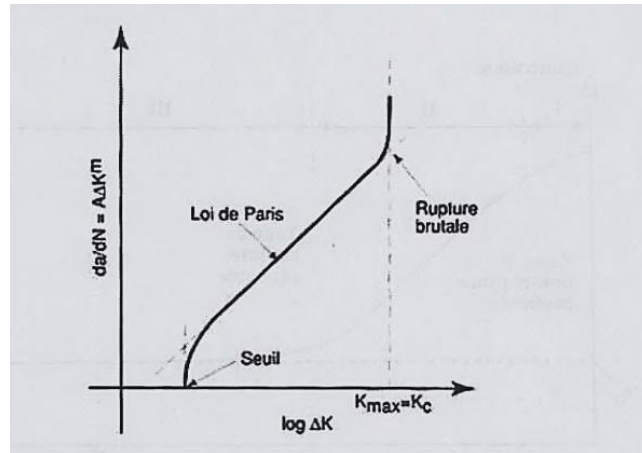


Figure 1.13 : Allure schématique de la vitesse d'avancée d'une fissure en fatigue : loi de Paris.

Mais, les conclusions tirées des essais de propagation des fissures longues sur la résistance d'un alliage et ses mécanismes de fissuration, ne sont pas directement transposables à la tenue en fatigue des éprouvettes lisses, pour lesquelles l'endommagement, avant la propagation selon la loi de Paris, occupe la majeure partie de la durée de vie.

1.10.2.6 Causes d'amorçage des fissures en fatigue corrosion

❖ défauts métallurgiques

Toute hétérogénéité métallurgique dans le matériau est susceptible d'intervenir dans l'amorçage d'une fissure de fatigue-corrosion, en favorisant les effets électrochimiques et/ou mécaniques de création des sites d'amorçage de fissures (généralement des micros entailles).

Les effets électrochimiques sont généralement liés à la formation de cellules galvaniques autour des hétérogénéités microstructurales par exemple : la dissolution anodique des inclusions situées à la surface du matériau, favorise la localisation de la corrosion sous forme de crevasses et piqûres (figure 1.14 et 1.15) dans les aciers inoxydables [10].

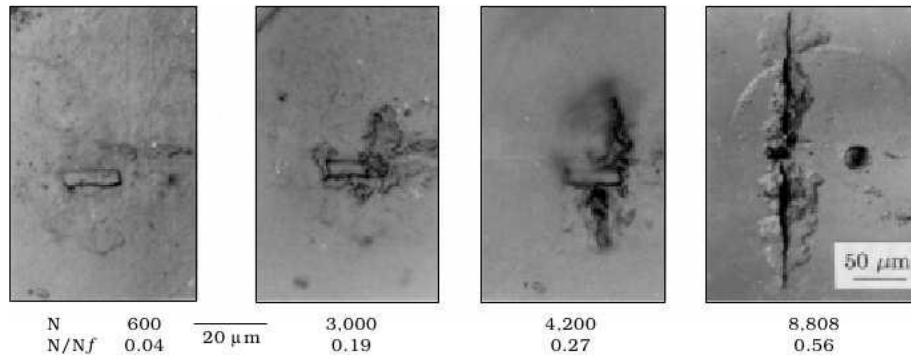


Figure 1.14 : Différents stades de développement d'une fissure de fatigue autour d'une inclusion de TiN en milieu 0,6 NaCl dans l'acier UNS G92600 à 750 MPa R = -1, f = 1 Hz et Nr = 15710 cycles (fatigue oligocyclique) [10].

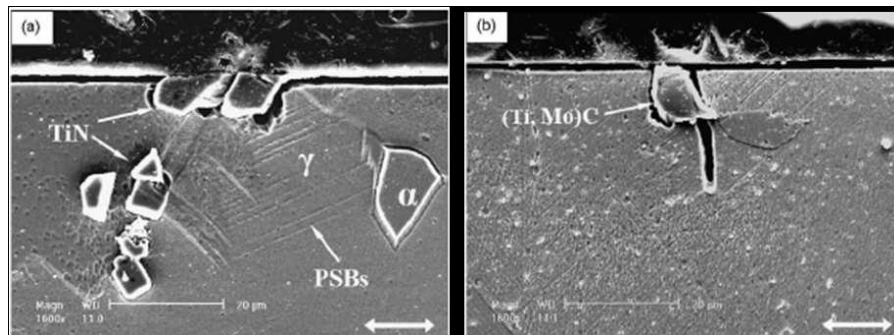


Figure 1.15 : piqûres et microfissures amorcées au cours d'un essai de fatigue-corrosion d'un acier inoxydable de type 316Ti autour d'une inclusion de : (a) TiN

(b) (Ti, Mo) [10].

❖ agressivité du milieu

L'environnement joue un rôle très important, puisque de nombreuses pièces soumises en service à des sollicitations cyclique sont en outre souvent plongées dans des environnements plus agressifs que l'atmosphère ambiante (eau salée ; milieux alcalins ou acides dans l'industrie chimique), on explique dans ce paragraphe l'influence de la concentration des chlorures et l'acidité du milieu sur la vitesse de propagation des fissures :

▪ Concentration des chlorures

Généralement, les aciers sont très sensibles à la corrosion par piqûres en milieu salin (NaCl). L'augmentation de la concentration du milieu en NaCl provoque la diminution de la durée de vie des aciers inoxydables.

- **Acidité du milieu :**

L'augmentation de la valeur du pH du milieu entraîne une amélioration de la durée de vie en fatigue-corrosion de plusieurs alliages métalliques.

Radd et al ont montré sur une série de tests en milieu alcalin à 3, 5% de NaCl que pour un pH de 6,6 la limite d'endurance d'un acier doux disparaît par rapport à des essais à pH = 12.1. Cette limite s'améliore encore pour des valeurs élevées de pH (pH = 13). Les auteurs ont conclu que l'endommagement par piqûres est dû à l'aération différentielle du milieu et qu'une augmentation du pH provoque une barrière pour la diffusion de l'oxygène, qui sera piégé par un film épais d'hydroxyde de fer [10].

Le milieu agressif dans lequel on utilise le matériau exerce donc une double influence : il accélère l'amorçage des fissures et il augmente la vitesse de fissuration (da/dN). Toutefois, l'importance de cette dernière influence dépend de la fréquence des cycles, car il faut que le milieu ait le temps d'agir sur les surfaces de matériau nouvellement mises à nu par la propagation des fissures. Selon les valeurs de la vitesse de propagation, de la fréquence des cycles et de la cinétique de réaction du matériau avec le milieu corrosif, l'influence de la fréquence des cycles sur la courbe de fissuration $da/dN = f(\Delta K)$ en milieu corrosif est plus ou moins marquée [11].

- ❖ **Effet de la fréquence d'essai**

Si les essais de fatigue sont réalisés à l'air libre La fréquence des cycles n'a aucune influence sur la vitesse de propagation des fissures $\frac{da}{dN}$ par contre dans un milieu agressif et quand la fréquence de chargement est faible (environ 6 Hz), la vitesse de propagation est alors environ quatre fois plus élevée que dans l'air, et ce pour une valeur donnée de ΔK . Cependant, cet effet de l'environnement s'estompe de plus en plus quand la fréquence augmente et disparaît presque pour une fréquence de 600 Hz. Ces résultats montrent bien que, dans le cas précis de cet acier allié dans un milieu salin, il y a compétition entre l'endommagement purement mécanique dû au chargement cyclique et l'endommagement dû à l'agressivité du milieu. Si, durant un cycle de chargement, le milieu corrosif a le temps d'interagir avec la zone plastifiée en tête de fissure, il y a une énergie entre l'endommagement mécanique et l'endommagement dû au milieu corrosif ; c'est ce qui se produit pour une basse fréquence de chargement (6 Hz. Par contre, quand la fréquence est élevée (600 Hz), la vitesse de fissuration ne permet pas au milieu corrosif d'exercer son influence durant un cycle de chargement [11].

❖ influence de l'entaille

Généralement l'entaille n'a pratiquement aucun effet sur la vitesse de fissuration, dans le cas où cette entaille engendre un gradient de contrainte qui affecte une partie importante de la section de la pièce, la fissure ne se propage ainsi que dans un champ de contraintes influencé par la présence de l'entaille.

Chapitre 2 :
Généralités sur les aciers
inoxydables

2.1 Introduction

Les aciers inoxydables sont de nos jours des matériaux devenue familiers et pourtant leur développement et devenue récent, ils occupent une place privilégiée dans de nombreux secteurs de l'industrie raisons, notamment l'abondance relative des minerais et la maîtrise des techniques et couts de production. De plus un choix judicieux déliements d'alliages et de traitements thermiques permet de conférer à l'acier une large gamme de propriétés.

2.2 Les aciers inoxydables

Couramment appelés inox, jouent un grand rôle dans de nombreux domaines :vie quotidienne, industrie mécanique, agroalimentaire, chimie, transports, médecine, chirurgie, etc. Ce sont des aciers, alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % en solution (selon la teneur en carbone) dans la matrice, provoque la formation d'une couche protectrice d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité.

D'autres éléments peuvent être ajoutés, notamment le nickel qui améliore les propriétés mécaniques en général et la ductilité en particulier, et d'autres éléments comme le molybdène ou le titane qui améliorent la stabilité de l'alliage pour des températures autres que l'ambiante ainsi que des éléments à hauts points de fusion comme le vanadium et le tungstène accompagné en général d'une augmentation de la teneur en chrome, pour obtenir la résistance aux hautes températures au contact d'une flamme (aciers réfractaires).

2.3 Classifications des familles des aciers inoxydables

Les aciers inoxydables se divisent en quatre grandes familles :

2.3.1 Aciers inoxydables martensitiques :

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

2.3.2 Aciers inoxydables ferritiques :

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

2.3.3 Aciers inoxydables austénitiques

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

2.3.4 Aciers inoxydables austéno-ferritiques

Les aciers austéno-ferritiques dont la transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ au chauffage est incomplète et dont l'austénite est stabilisée au refroidissement par le nickel [12].

A ces quatre grandes familles d'aciers inoxydables, il faut associer un autre type d'acier dites les aciers inoxydables à durcissement structural qui sont du type austénitique au nickel chrome sur lesquels on joue sur l'instabilité de l'austénite pour provoquer un durcissement martensitique auquel s'ajoute un durcissement par précipitation.

2.4 Principales nuances d'aciers inoxydables

Pour être classé dans la catégorie inoxydable, un acier doit contenir au moins 10,5 % de chrome (Norme EN 10020). Les plus courants :

- ❖ X2CrNi18-10 (AISI 304L) : C : 0,02 %, Cr : 17 à 19 %, Ni : 9 à 11 %, utilisés pour la réalisation d'ouvrages toutes qualités.
- ❖ X2CrNiMo17-12 (AISI 316L) : C : 0,02 %, Cr : 16-18 %, Ni : 11-13 %, Mo (molybdène) : 2 %, utilisés dans les industries chimiques, pharmaceutique, pétrolières, agro-alimentaires et aussi intensément en milieu nautique.
- ❖ X8Cr17 (AISI 430) : C : 0,08 %, Cr : 16-18 %, utilisés pour les articles de ménage, l'électroménager, les éviers.
- ❖ X6CrTi12 (AISI 409) : C : 0,06 %, Cr : 11-13 %, Ti (titane), utilisé dans les échappements automobiles, fourneaux, etc.

Des analyses chimiques en % pondéral montrent que la plupart des aciers inoxydables utilisés sont conformes à des normes :

- ✓ Européennes (norme EN 10088 en particulier).
- ✓ Américaines (normes de l'ASTM) ; L signifie lowcarbon (bas carbone), H signifie High carbon (haut carbone).

Les normes d'autres pays existent également mais sont peu connues internationalement.

2.5 Les Aciers Inoxydables Supermartensitiques

Comme son nom l'indique, le sujet de ma présente investigation est un acier inoxydable avec une microstructure martensitique manifestant des qualités supérieures. La mise au point de cette classe d'acier est assez récente, les premiers aciers inoxydables supermartensitiques datent des années 90.

L'investissement dans les améliorations apportées à ces aciers a pour principale raison le prix réduit de cette classe d'acier inoxydable avec un ensemble de qualités mécaniques et chimiques plus ou moins favorables, et plus précisément une résistance mécanique élevée permettant d'économiser en masse.

La classe des aciers inoxydables supermartensitiques est pratiquement fondée à partir des aciers inoxydables martensitiques conventionnels. En effet, la mise au point de cette nouvelle classe d'acier peut être vue comme une mise à jour globale des aciers inoxydables martensitiques conventionnels.

La nécessité de mise à jour des aciers inoxydables martensitiques dérive directement des faiblesses que présentent ces aciers afin d'aboutir aux améliorations suivantes :

- Meilleure Résistance à la corrosion
- Meilleure soudabilité
- Meilleure résilience

Les aciers inoxydables supermartensitiques ainsi inventés présentent en effet une atténuation considérable, plus au moins importante, des points de faiblesse des aciers inoxydables martensitiques suivant le cas. D'ailleurs, les recherches pour l'amélioration de ces aciers sont toujours en cours et beaucoup reste à faire.

L'invention des aciers inoxydables supermartensitiques est à l'issue des tentatives d'amélioration de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables martensitiques en se basant sur l'effet des différents éléments d'alliages sur les propriétés mécaniques et chimiques des aciers. Les recherches effectuées dans ce sens ont permis de proposer certaines modifications de la composition chimique des aciers inoxydables martensitiques afin de surmonter leurs faiblesses et ceci en gardant la stabilité de la structure martensitique dans le produit final.

Il a été observé que pour des changements des plages de concentrations bien déterminées de certains éléments d'alliages, l'acier inoxydable martensitique ainsi amélioré contre la corrosion, présente également des qualités spécifiques très favorables. Ces derniers ayant une meilleure résilience et une très bonne soudabilité.

2.5.1 Historique des aciers inoxydable supermartensitique

Il est difficile de déterminer exactement dans le temps les premiers cas d'usages d'aciers inoxydables supermartensitique sur le terrain. D'après ma documentation, les premières inventions d'acier inoxydable supermartensitique, sont répertoriées et publiées officiellement, depuis les années 90. Les premiers essais de mie en service de ces aciers sur le terrain sont publiés à la fin des années 90. L'un de ces essais, a été présenté à l'occasion de la 99^{ème} conférence mondiale des aciers inoxydables 1999, est particulièrement intéressant à citer dans ce cadre dans la mesure où il a permis à approuver l'usage d'un acier inoxydable supermartensitique dans un projet industriel sur le terrain. La publication présente une étude prouvant la compatibilité des aciers inoxydables supermartensitique pour la fabrication de tubage destinés à servir dans des milieux doux à mi- doux en matière de corrosion (présence de H₂S et CO₂). La publication en question est argumentée par des études d'expertise et d'investigation concernant, cinq variantes d'aciers inoxydables supermartensitique, suivant plusieurs axes de recherche, (corrosion, soudure, certaines propriétés mécaniques du corps du tubage et des joints de soudures...). La publication à exposée, dans sa conclusion, la décision positive de la compagnie pétrolière *Statoil* à utiliser certains de ces Aciers inoxydables supermartensitique, comme matériaux de construction de tubage dans le développement de ces projets relatifs aux gisements pétroliers de Golfaks et Asgard, et d'en suivre ces derniers par d'autres projets tels que; les gisements de Sleipner et Huldra [12].

Suite à la publication de ce rapport en 1999, la compagnie pétrolière *Statoil* a publiée, en octobre 2003 un deuxième rapport relatif à l'usage de tubage en acier inoxydable supermartensitique sur site, en application des projets d'exploitation et de transport d'hydrocarbures; les résultats obtenus ont permis d'avoir les observations pertinentes concernant l'expérience de l'usage des tubages. Le rapport comporte des informations d'ordre techniques et métallurgiques sur le corps du tubage, les joints de soudures, et la protection vis-à-vis de la corrosion « protection cathodique » expose également des cas de ruptures survenues à l'issue de problèmes de corrosion, il est même, quant au choix du matériau d'apport durant le soudage. Le choix des paramètres de la protection cathodique fait également partie des problèmes invoqués dans ce rapport. Les problèmes en question étant exposés et analysés afin de proposer des solutions pratiques. [13].

Actuellement, la majorité des produits faits en aciers inoxydables supermartensitique sont des tubes pour fabrication de tubage dédiés au transport de substances fluides dans des conditions doux à mi- doux en matière de corrosivité (présence de H₂S, CO₂, NaCl).

L'historique de l'évolution des différentes classes d'aciers inoxydables, nous montre que la majorité des améliorations apportées aux aciers inoxydables sont, le produit direct du changement de pourcentage d'un ou de plusieurs éléments d'alliages sur une ou plusieurs étapes, et par conséquent, une modification de la composition chimique.

On constate, dans les aciers inoxydables supermartensitique une modification caractéristique des pourcentages des éléments suivants :

- Carbone,
- Chrome,
- Nickel,
- Le Molybdène.

2.5.2 Principaux éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques

Les aciers inoxydables supermartensitiques sont des aciers à bas pourcentage de carbone fortement alliés avec du Chrome, du Nickel et du Molybdène.

Cette famille d'aciers inoxydables doit son nom à sa microstructure martensitique à température ambiante, elle présente, un ensemble de propriétés mécaniques et chimiques supérieures à celle, des inoxydables martensitiques conventionnels. Les modifications des pourcentages des éléments d'alliages dans ces aciers inoxydables doivent être prises en considération. Il est donc primordial, de déterminer l'influence de chaque élément d'alliage sur les aciers inoxydables en général, et les aciers inoxydables supermartensitiques en particulier.

L'impact direct de ces éléments sur la formation et la stabilité de la phase martensitique est alors mis en relief.

❖ Le carbone

Le carbone qui réside dans les sites interstitiels de la matrice martensitique, est un élément essentiel dans les inoxydables martensitiques, il élargit la zone austénitique et assure une complète transformation martensitique. Le carbone donne également à l'acier inoxydable martensitique, une très bonne dureté, après un traitement thermique ce qui augmente par conséquent sa fragilité.

Le carbone ralentit la formation de la ferrite δ , et augmente la tendance à la formation des carbures. Il joue un rôle très important dans l'abaissement de la température M_s . Son pourcentage n'a pratiquement pas d'influence sur la température AC_1 . Les aciers inoxydables supermartensitiques présentent des pourcentages de carbone beaucoup plus bas comparés à ceux des aciers inoxydables martensitiques conventionnels (% masse C < 0.03).

En effet, dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, le carbone est plutôt considéré comme élément à influence néfaste. Il consomme les éléments d'alliages en solution dans la matrice, principalement le Cr et le Mo par son aptitude à former des carbures (principalement du M_2C_6 , M étant un des éléments d'alliage), il diminue par conséquent, la résistance à la corrosion de l'acier d'une manière très considérable. En plus, il présente également un effet nocif particulièrement accentué dans les inoxydables martensitiques à dureté élevée, il augmente aussi, les risques de fissuration par corrosion sous contrainte en présence de l'hydrogène sulfuré ainsi que la rupture fragile à froid par diffusion d'hydrogène [4]

❖ Le chrome

Le chrome représente un élément primordial dans cette famille d'acier inoxydable, on le trouve généralement avec un pourcentage égale ou supérieur à 10.5%, il permet la formation d'un fin film d'oxyde étanche sur la surface de l'acier, créant ainsi une isolation, entre l'acier et le milieu extérieur. En s'oxydant, le chrome met l'acier dans un état de passivation et le protège ainsi contre la corrosion.

Étant une insertion par substitution dans les systèmes CC et CFC, le Chrome donne à la matrice de l'acier un effet de renforcement par solution solide. Il aide à améliorer la limite élastique de l'acier, étant précisé qu'il est qualifié, comme élément ferritisant (alpha gène).

Le chrome présente une grande affinité pour le Carbone et le nitrogène conduisant à la formation des carbures et des nitrures dans les aciers inoxydables. Un tel effet augmente le risque de corrosion intergranulaire dans les aciers suite à l'appauvrissement de l'entourage des joints de grains en Cr par précipitation et croissance des carbures de chrome au niveau des joints de grains. Le Chrome est également un ingrédient essentiel pour la formation de certains composés intermétalliques, notamment la phase fragilisante sigma. La probabilité de formation de la phase sigma est pratiquement absente dans les aciers inoxydables martensitiques en général [4].

❖ Le nickel

Le nickel est un élément puissant, gammagène permettant de stabiliser la phase austénitique. Il possède également un effet considérable de renforcement par solution solide, qualifié comme étant une insertion par substitution, il améliore aussi, la résistance à la corrosion générale.

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, le nickel joue un rôle clé en étalant la zone austénitique durant le refroidissement de l'acier pour assurer la transformation martensitique. Le nickel est ainsi, ajouté pour compenser l'absence du carbone intentionnellement réduit dans ces aciers.

Le Nickel réduit la formation de la phase ferrite δ . L'ajout du Nickel dans les aciers abaisse les températures AC1 et Ms, retarde le début de la transformation martensitique et améliore, la résilience des aciers en général [4].

❖ Le molybdène

Le molybdène améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables (corrosion par piqure, corrosion générale et localisée). Il permet également, de réduire efficacement la sensibilité à la corrosion sous contrainte. L'usage des inoxydables supermartensitiques relativement riches en molybdène ($Mo > 1.5\%$), est généralement réservé à l'application dans des milieux corrosifs riches en H_2S [4].

Le molybdène est un élément alphasé puissant, ce dernier fait, est à considérer avec précaution dans le cas des aciers inoxydables martensitiques, où la ferrite résiduelle à température ambiante réduit la résilience et la ductilité de l'acier.

Le Mo favorise la formation de la ferrite δ dans les aciers inoxydables, il augmente, la température AC1 et diminue, les températures AC3 et Ms.

L'ajout du molybdène dans les aciers inoxydables supermartensitiques, est associé à l'ajout d'une balance convenable en éléments gammagènes, principalement le Ni. Dans la mesure où l'ajout du molybdène implique l'ajout du Nickel pour stabiliser la martensite en fin de transformation, de la sorte, l'ajout du molybdène dans la fabrication des aciers inoxydables supermartensitiques, conduit à l'augmentation considérable du prix de production.

L'usage des aciers inoxydables supermartensitiques relativement riche en molybdène ($Mo > 1.2\%$), est généralement réservé aux applications dans des milieux corrosifs riches en H_2S .

❖ Le manganèse

Le manganèse est généralement ajoutés à tous les aciers durant le processus de production, il stabilise, efficacement la phase austénitique et prévient, ainsi a la formation de la martensite.

Étant un élément gammagène, son pourcentage dans les inoxydables ferritique et martensitique est généralement inférieur à 1%, par sa nature gammagène, le Mn présente théoriquement, un substituant plus économique du nickel dans les aciers inoxydables, il décroît la possibilité de formation de ferrite δ .

L'ajout du Mn dans les Aciers abaisse les températures AC1, AC3 et Ms.

❖ Le titane

L'ajout du titane, permet de stabiliser, le carbone en formant le carbure de titane. Il a également l'effet d'affiner les grains.

❖ Le silicium

Le silicium, est ajouté avec un pourcentage égale à 0.7% il est considéré comme un élément alphasé, il possède aussi, un caractère désoxydant.

2.5.3 Les phases présentent dans les aciers inoxydables supermartensitiques

Les aciers inoxydables supermartensitiques présentent les phases suivantes :

❖ La martensite

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, la martensite formée se présente, sous forme de lattes minces qui se rangent parallèlement les unes, par rapport aux autres. Un ensemble de lattes parallèles, forme des blocs de martensite avec des bords dentelés dû aux empilements des différentes masses et des lattes de martensite voisines dans la microstructure.

La transformation martensitique dans les aciers supermartensitique est indépendante de la température, dans le sens ou la fraction de martensite formée ne dépend que du refroidissement au-dessous de la température M_s [14].

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

Comme première approximation, il est possible d'estimer la température M_s suivant le pourcentage des éléments d'alliages par la formule de Goosh [15].

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

❖ Austénite résiduelle

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

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

La température A_c1 , peut être estimée en fonction des pourcentages d'éléments d'alliages par la formule suivante [16] :

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

❖ Ferrite

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

Dans les aciers inoxydables supermartensitiques, la ferrite δ réduit la dureté de l'alliage ainsi que, sa résistance et sa limite élastique; La ferrite a pour effet également de réduire la résilience de l'acier [14].

2.5.4 Aspect microstructural

La microstructure générale des aciers inoxydables supermartensitiques, est pratiquement constituée de la martensite, phase dominante. Comparés aux inoxydables martensitiques conventionnels, la phase martensitique dans ces aciers, est moins dure à cause du pourcentage très bas en inclusions interstitielles, principalement le carbone.

La martensite des aciers inoxydables supermartensitiques, se forme également, en transformation par cisaillement et sans diffusion. La phase en question, prend la forme de lattes minces, un ensemble de lattes de martensite adjacentes sont orientées, dans la même direction ou elles se regroupent, pour former des blocs de martensite.

2.5.5 Caractéristiques mécaniques

La structure générale des aciers inoxydables supermartensitique contient de la martensite et ressemble par la même, à celle des aciers inoxydables martensitique, Un héritage important des qualités et caractéristiques induites par cette phase est donc bien présent dans les aciers inoxydables supermartensitique, on peut citer à titre d'exemple, la limite élastique relativement élevée.

À titre indicatif, il y a lieu de signaler :

- 1- La limite élastique conventionnelle des aciers inoxydables supermartensitique varie dans une plage de 550-850 MPa.
- 2- La limite à la rupture varie dans une plage de 780-1000MPa. L'élongation de ces aciers varie entre 18 et 25 % [17].

En outre, si on compare les aciers inoxydables martensitiques, à celle des inoxydables supermartensitique, on distingue une résilience nettement meilleure avec une dureté moins accentuée à celle des aciers inoxydables martensitiques. Ils sont également, plus résistants aux corrosions générales et localisée, ils présentent par voie de conséquence une bonne soudabilité, qui est considéré comme l'un des facteurs primordiaux pour promouvoir leur usage dans la construction des lignes de tubes pour le transport d'hydrocarbures.

Les joints de soudure homogènes récemment optimisés sur les aciers inoxydables supermartensitique, répondent amplement aux exigences des normes de qualité et ceci sans qu'ils nécessitent, de traitement thermique après soudure.

2.5.6 Évolution des aciers inoxydables supermartensitique

Le développement des différentes classes d'aciers inoxydables nous montre, que la majorité des améliorations apportées aux aciers inoxydables est, le produit direct du changement de pourcentage, d'un ou de plusieurs éléments d'alliages sur une, ou plusieurs étapes, et donc une modification de la composition chimique est constaté. On remarque, dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, une modification caractéristique des pourcentages des éléments suivants :

- Le Carbone,
- Le Chrome,
- Le Nickel,
- Le Molybdène.

Le pourcentage de ces éléments est régi par les plages de concentration suivantes :

- ❖ Pourcentage massique du carbone : $C < 0.03 \%$
- ❖ Pourcentage massique du Nickel : $Ni < 7.00 \%$
- ❖ Pourcentage massique du Molybdène : $Mo < 2.50 \%$
- ❖ Pourcentage massique du Cr : $Cr \sim 13\%$

Dans certains cas les plus récent, le Pourcentage du Cr dépasse les 14 % (D'autres éléments à pourcentage réduits << 1 % peuvent être présents également).

Le respect des limites de ces plages de concentrations et le choix final des pourcentages de ces différents éléments d'alliage répond également à des formules d'inter proportion et d'inter réaction entre ces éléments, principalement Cr-Ni-Mo, qui donne lieu à des combinaisons de composition chimique bien déterminées; ceci garanti la stabilité de la structure martensitique et offre, en même temps, un ensemble de qualités optimales (qualités mécaniques, chimiques et physiques).

Ces combinaisons sont également déterminées suivant le cas d'application de ces aciers et les qualités à promouvoir en priorité.

2.5.7 Comportement électrochimiques des aciers inoxydables supermartensitique :

La résistance à la corrosion présente, un argument important dans l'invention des aciers inoxydables supermartensitiques, et plus particulièrement en présence de CO₂ et de H₂S.

Comme cité supra, la faible résistance des aciers inoxydables martensitiques classiques, spécialement en présence de CO₂ et de H₂S, est l'une des causes essentielles pour leur amélioration en aciers inoxydables supermartensitiques. Le choix des éléments d'addition, particulièrement le Molybdène, fait également référence direct à ce problème.

L'étude de la corrosion dans un nouvel acier inoxydable, élaboré récemment est un sujet compliqué nécessitant une investigation expérimentale et théorique avancée, suivie par des essais sur le terrain.

Dans le présent travail, nous nous contenterons, d'exposer les résultats mise à notre disposition, obtenus et publiés sur le comportement des aciers inoxydables supermartensitique vis-à-vis de la corrosion, sans pour autant, s'y investir dans le domaine expérimentale.

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Chapitre 3 :
Travail expérimental

Chapitre 4 : Résultats et discussions

3.1 Introduction

Ce chapitre, a pour but de décrire, en premier temps notre matériau de travail en par une étude métallographique qui permet de fournir une large description sur la nature du matériau et les différentes phases qui le compose, ensuite, présenté les différents méthodes de caractérisation mécaniques (tenue en fatigue) et électrochimique (tenue à la corrosion) du matériau.

Pour ce faire, nous avons effectué une étude sure :

- Le comportement électrochimique de notre matériau en absence de contrainte $\sigma = 0$.
- Son comportement électrochimique en présence d'une contrainte constante $\sigma = \text{const}$ (essai de corrosion sous contrainte).
- Sa tenue en fatigue a l'air libre.
- Son comportement électrochimique en présence d'une contrainte cyclique et un milieu corrosif « phénomène de fatigue corrosion ».

3.2 État brut

Le matériau ayant servi aux expériences de la présente étude, est un acier inoxydable supermartensitique SM13CRS (S41426 selon la norme UNS), il est utilisé dans les produits tubulaires des champs pétroliers (Oil Country Tubing Goods), fabriqué (sans soudure) par le procédé de laminage.

Au départ, le matériau était sous forme d'une canalisation de 4 pouces. Par la suite, l'échantillonnage s'est fait de la manière suivante : l'acier a été découpé à froid sous forme d'anneaux, il est ensuite coupé par scie mécanique manuelle sous forme de petits cubes. La composition chimique est donnée dans la fiche technique du constructeur NIPPON STEEL & SUMITOMO (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : composition chimique de l'acier étudié suivant la fiche technique.

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

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

3.3 Caractérisation microstructural :

L'étude métallographique consiste en l'observation au microscope d'échantillons convenablement préparés, elle permet la détermination de la taille, la structure et l'orientation des cristaux du métal. Grâce à de telles observations, on peut fréquemment identifier notre matériau, découvrir d'éventuelles impuretés et vérifier l'efficacité des traitements de trempe et de recuit.

La préparation des éprouvettes destinées à l'étude microscopique est divisée en plusieurs étapes :

- le prélèvement de l'échantillon.
- l'enrobage.
- le polissage.
- l'attaque révélatrice de la micro structure.
- Et après on observe en utilisant un microscope métallographique.

3.3.1 Le prélèvement de l'échantillon :

Il est tout d'abord nécessaire de souligner l'importance du prélèvement de l'échantillon. En effet, une étude microstructurale n'a de valeur que dans la mesure où l'échantillon représente bien l'ensemble d'où il provient, tant par sa composition chimique que par ses caractéristiques physiques. De plus, il faut considérer deux problèmes liés à ce prélèvement:

- l'emplacement, permettant de montrer au mieux la microstructure du matériau que l'on désire étudier.
- Le mode de prélèvement, évitant toute modification de la microstructure (par ex. recuit dû à une surchauffe du matériau durant la découpe de l'échantillon).

Nous avons prélevé l'échantillon manuellement en utilisant une scie à métaux cette opération est très importante, en vue de l'examen métallographique, car elle détermine la zone exacte qui doit être contrôlée.

Lors de l'étape du découpage, il est impératif de ne pas détériorer ou modifier la structure du matériau à examiner par échauffement local, la raison pour laquelle, l'utilisation d'un lubrifiant est primordiale.

3.3.2 L'enrobage :

Après le prélèvement de l'échantillon, et au vue de sa taille relativement petite, on effectue un enrobage au moyen de résine ou d'un polymère renforcé, afin de permettre une manipulation plus aisée de l'échantillon et d'assurer la planéité de la surface lors du polissage.

L'enrobage d'un échantillon métallographique dans une résine a pour but :

- ❖ Lors d'un polissage manuel : faciliter la préhension de l'échantillon,
- ❖ Lors d'un polissage automatique : réunir plusieurs échantillons dans un Porte-échantillon dans des conditions optimales de serrage.

L'enrobage permet de limiter les effets de bords pendant l'étape de polissage. Le choix d'une résine adaptée à la dureté du matériau à polir rendra possible l'examen de la périphérie de l'échantillon.

Il existe différents modèles de résines, adaptés aux deux types d'enrobage :

- ❖ L'enrobage à froid : est caractérisé par la rapidité d'exécution.
- ❖ L'enrobage à chaud

- **Enrobage à froid:**

Dans ce type d'enrobage, tel que son nom l'indique, en absence de chauffage, on place plutôt l'échantillon dans un moule qu'on remplit de résine en poudre à laquelle on ajoute du liquide afin d'obtenir une solution visqueuse qui durcit en se refroidissant.

3.3.3 Le polissage :

Il est réalisé à l'aide d'une polisseuse ; le polissage proprement dit a pour buts principaux l'obtention d'une surface plane de rugosité minimale, mais également l'élimination de la couche superficielle de l'échantillon, dont la microstructure pourrait être non représentative du matériau (couches d'oxydes ou écrouissage provenant de la découpe...). Il s'effectue généralement en deux étapes :

❖ La première étape :

Pré polissage ou dégrossissage, consiste en un polissage grossier de la surface à l'aide de papiers (à gros grains) recouverts de poudre abrasive (Si C, corindon...) de granulométrie décroissante (typiquement de 150 à 15 μ m) ; pendant cette opération on doit minimiser les dommages mécaniques causés par le tronçonnage, et qui devront être éliminés lors de la deuxième étape.

❖ La seconde étape:

Appelée polissage fin, il est effectuée à l'aide d'un drap contenant une pâte de diamant dont les particules ont un diamètre de 1 à 10 μ m.

Pour ces deux stades, l'utilisation d'un lubrifiant est indispensable afin d'éviter tout échauffement du matériau. Le rinçage de l'échantillon, est requis à chaque changement de papier ou de drap afin d'éviter que des particules de grand diamètre ne polluent le stade de polissage à plus faible granulométrie.

3.3.4 L'attaque chimique:

L'attaque a pour but de révéler les joints de cristaux, et de différencier les constituants de l'alliage. La méthode la plus répandue consiste à tremper la face de l'échantillon à attaquer dans un réactif choisi pendant un temps convenable. L'attaque aura lieu généralement à la température ambiante.

Le réactif réagit de diverses façons ; il peut dissoudre certains constituants qui perdront donc leur poli, et ne réfléchissant plus la lumière, apparaîtront en noir au microscope ; il peut agir par dissolution préférentielle des grains, selon leur orientation cristalline ; il peut colorer diversement certains constituants ; il peut produire un dépôt à la surface de certaines phases ; enfin il peut agir sur les joints entre les cristaux.

Les réactifs utilisés sont des solutions aqueuses ou alcooliques suffisamment diluées afin que l'attaque soit lente.

Les attaques chimiques utilisées dans cette partie pour révélation des différentes phases sont mentionnées au tableau suivant [18].

Tableau 3.2 : Différentes attaques chimiques utilisées pour révélation des phases en observation au microscope optique [18]

Nom	Composition	Technique d'attaque
Villela	1 g Acide picrique ($C_6H_3OH(NO_2)_3$) 5 ml HCl 100 ml Ethanol (C_6H_6OH)	Par immersion 60s et 120 s Révélé la martensite
Kalling	5g $CuCl_2$ 100ml HCl 100ml Ethanol	Par immersion Résultat après 30- 120 S Martensite sombre, l'austénite non attaquée
Marbles	4g $CuSO_4$ 20ml HCl 20ml H ₂ O	Par immersion pendant 2s
L'acide oxalique	10g acide oxalique Dilué dans eau distillait	10g acide oxalique

L'attaque de l'échantillon poli, demande à être soigneusement chronométrée ; le temps d'attaque, très variable, varie de quelques secondes à plusieurs minutes et se détermine par l'expérience.

L'attaque doit être autant plus légère que le grossissement utilisé est grand, en raison de la diminution de la profondeur du champ du microscope.

Un polissage défectueux, correspond à une attaque plus violente du réactif, donc on réalisera une durée moindre que pour un échantillon parfaitement poli.

Pour arrêter l'attaque, nous avons lavé, soigneusement dans un courant d'eau, et nous avons séché, dans un jet d'air sous pression, ou par lavage à l'alcool suivi d'un séchage à air chaud.

3.3.5 Caractérisation microscopique

Nous avons utilisé, le microscope optique pour la caractérisation de notre échantillon, sachant que, le microscope optique ou microscope photonique est un instrument d'optique muni d'un objectif et d'un oculaire qui permet de grossir l'image d'un objet de petites dimensions (ce qui caractérise son grossissement), et de séparer les détails de cette image (et son pouvoir de résolution), afin qu'il soit observable par l'œil nue. Il est utilisé en métallurgie et en métallographie pour examiner, la structure d'un métal ou d'un alliage.

Les divers constituants de la microstructure reflètent la lumière d'une façon différente, et peuvent ainsi offrir une micrographie à des grossissements de x50 à x500 à l'aide d'un microscope optique (OPTIKA M-789®), ce dernier, fournit des informations telles que, la nature des constituants et la taille des grains.

Après observation des échantillons attaqués sous le microscope optique, nous avons constaté que l'attaque chimique Kalling a donné les meilleurs résultats.

3.4 Caractérisation mécanique

Les caractéristiques mécaniques mentionnées dans la fiche technique sont représentés dans le Tableau (3.3)

Tableau 3.3 : Propriétés mécaniques spécifiques.

Limite d'élasticité MPa		Résistance à la traction MPa	Allongement %	Dureté HRC
Min	Max	Min	Min	Max
758	862	758	Formule API	32.0

La caractérisation mécanique nous donne des informations sur la résistance du matériau aux sollicitations mécaniques. [18]

Les essais mécaniques sont des expériences dont le but est de caractériser les lois de comportement des matériaux (mécanique des milieux continus). La loi de comportement établit une relation entre les contraintes (pression=force/surface) et les déformations (allongement unitaire adimensionnel). Il ne faut pas confondre une déformation avec un déplacement ou une dilatation.

Parmi les essais mécaniques souvent utilisés, nous citons la microdureté Vickers (HV).

Cet essai est destiné à vérifier la dureté superficielle d'une pièce, il consiste à indenter la surface de la pièce à tester à l'aide d'un pénétrateur pyramidal à base carrée (dureté Vickers), sur lequel on applique une charge connue. La mesure de l'aire de l'empreinte, rapportée à la charge appliquée, permet de déduire la dureté.

Pour les mesures, nous avons utilisé un microduromètre (Mitutoyo HM-100, voir figure 3.1), muni d'un micro-indenteur et équipé d'un microscope optique aux grossissements x100 et x500, on a effectué plusieurs essais pour qu'à la fin on puisse calculer la moyenne des microduretés.



Figure 3.1 :Microduromètre Mitutoyo HM-100.

En appliquant une charge normale de 1 Kgf pendant 15 secondes, le pénétrateur de type Vickers en diamant laisse une empreinte carrée dont il faut mesurer la longueur de la moyenne des deux diagonales (d_1 et d_2) de l'empreinte et appliquer la loi :

$$HV = \frac{1854.4 * F}{d^2}$$

Avec : F la charge appliquée et $d_{moy} = \frac{d_1 + d_2}{2}$ [19].

3.5 Essais électrochimiques

Pour déterminer le comportement électrochimique de notre matériau, nous avons effectué des essais de polarisations dans trois milieux corrosifs qui ressemblent au milieu pétrolier.

Dans notre étude, nous avons utilisé une cellule de polarisation constituée de 3 électrodes, une électrode de référence (calomel saturé), une contre-électrode en graphite et l'échantillon qui est considéré comme électrode de travail. L'ensemble est branché à un instrument électronique appelé potentiostat.

Les électrodes sont placées dans la solution d'électrolyte, le principe est d'appliquer un potentiel électrochimique entre différentes électrodes et déduire à partir du potentiostat le courant relatif au potentiel appliqué. Cette technique permet de déterminer un certain nombre de grandeurs, tels que le taux et le potentiel de corrosion (E_{corr} de notre acier par rapport au milieu agressif considéré. Figure 3.2).



Figure 3.2: le potentiostat utilisée dans les essais électrochimiques

3.5.1 Solutions de travail

Nous avons choisi, trois solutions de façon à approcher le maximum possible de conditions agressives du milieu pétrolier.

Les solutions choisies sont les suivantes :

- Solution H₂SO₄ (1.5N)
- Solution NaCl (3g/L)
- Solution [H₂SO₄ (1.5 N) + NaCl (3g/l)]

❖ Préparation de la solution H₂SO₄ (1.5N)

L'électrolyte est préparé à partir d'une solution mère d'acide sulfurique (H₂SO₄) de volume $V_0 = 2.5L$ dont la composition est :

Pureté	Masse molaire (g/mol)	Densité
98%	98.08	1.84

Nous avons utilisé une cellule électrochimique de 200 ml de volume de la solution (H_2SO_4 , 1.5N) agitée, aérée et préparée comme suit :

Solution mère	Solution diluée
$N_1 = ?$ $V_1 = ?$	$N_2 = 1.5N$ $V_2 = 200 \text{ mL}$

- Calcul du volume prélevé V_1 : $d = \frac{\rho_{H_2SO_4}}{\rho_{eau}} = \frac{\rho_{H_2SO_4}}{1000}$

$$\rho_{H_2SO_4} = 1000 * d = 1000 * 1.84$$

$$\rho_{H_2SO_4} = \frac{1840g}{L}$$

Donc, il y'a 1840g de H_2SO_4 dans 1L de solution

$$\%p = 98.08 \leftrightarrow \rho * \%p = 1840 * 0.9808 = 1769.9 \frac{g}{L} \text{ de } H_2SO_4$$

- Calcul de la molarité :

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{n * M}{v} = \frac{C * V * M}{v} = C * M$$

$$\text{La molarité} = C = \frac{\rho}{M} = \frac{1769.9}{98.08} \leftrightarrow C = 180.04 \text{ mol/L}$$

$$H_2SO_4 \text{ échange } 2 \text{ é} \rightarrow N = 2C = 2 * 18.04$$

$$N_1 = 36.08 \text{ N}$$

$$N_1 * V_1 = N_2 * V_2$$

$$V_1 = \frac{N_2 V_2}{N_1} = \frac{1.5 * 200}{36.08}$$

$$V_1 = 8.31 \text{ mL}$$

Donc le volume de la solution mère à diluer est de 8.31 ml

❖ Préparation de la solution NaCl (3g/L)

La solution est généralement composée d'eau distillée et de chlorure de sodium (NaCl) dilué à 3 pour 1000 (= solution à 0,3 % de poids/volume de NaCl, soit 3 g/l).

A l'aide d'une balance et une coupelle, nous avons pesé une quantité de 3g de NaCl.

Nous avons mis la quantité pesée dans un bécher de 1000ml et ajouté l'eau distillée jusqu'à 1000 ml.

❖ Préparation de la solution [(H_2SO_4 , 1.5N), (NaCl3g/l)]

La solution est constituée de 200 ml de la solution H₂SO₄ et 200ml de la solution NaCl.

3.5.2 Électrode de travail

Nous avons préparé deux types d'électrode, électrode non déformée (brut) et électrode déformé pour les essais de corrosion sous contrainte :

❖ Préparation des électrodes brutes

- Nous avons découpé les échantillons à l'aide d'une scie à métaux.
- Nous avons soudé les échantillons avec un fil électrique à l'aide d'un fer à souder et un fil de soudure en étain pour assurer la continuité électrique.
- On a effectué un enrobage sur les échantillons soudés puis un polissage
-

❖ Préparation des électrodes déformées

- Nous avons découpé les échantillons à l'aide d'une scie à métaux
- Nous avons déformé l'échantillon par application d'une contrainte constante à l'aide d'une presse (empreinte de 2mm).
- Nous avons soudé les échantillons avec un fil électrique à l'aide d'un fer à souder et un fil de soudure en étain pour assurer la continuité électrique.
- Nous avons effectué un enrobage sur les échantillons soudés puis nous l'avons déformé pour en suite lui faire un polissage.

3.5.3 Analyse électrochimique

❖ Calcul du potentiel d'abandon

Avant d'aborder les essais de polarisation, nous avons mesuré le potentiel à l'abandon « potentiel à $I=0$ » des différents échantillons, pour cela, on a immergé l'échantillon à étudier dans les trois solutions de (H₂SO₄, 1.5N) (NaCl, 3g/l) [(H₂SO₄, 1.5N)+ (NaCl, 3g/l)] pendant une durée de 3h puis enregistré le potentiel d'abandon (sans application de potentiel), afin de fixer l'intervalle de balayage du potentiel.

❖ Méthode de polarisation

Elle est basée sur la variation du potentiel d'électrode lorsque, celle-ci, est le siège d'un processus anodique ou cathodique. L'équation de Butler-Volmer établit une relation entre la densité de courant et le potentiel d'électrode. Les courbes $I = f(E)$ appelées aussi courbes de

polarisation globale ou courbes potention-dynamiques. Elles sont obtenues, en faisant varier de façon continue le potentiel appliqué à l'électrode de travail depuis le domaine cathodique (valeur négative du potentiel) jusqu'au domaine anodique et en enregistrant pour chaque valeur de potentiel, la valeur de la densité de courant correspondant.

$$i = i_0 \left[\exp\left(\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \exp\left(- (1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right]$$

❖ Les droites de TAFEL

Le tracé des droites de TAFEL, est effectué loin de l'équilibre. Si nous traçons $E = f(\log(i))$ dans un repère semi logarithmique, nous mettons en évidence des droites correspondant à n_a et n_c dont les pentes sont β_a et β_c . En rabattant le demi plan (E, i_c) sur le demi plan (E, i_a) ; nous obtenons l'intersection des droites de TAFEL donnant i_{corr} et E_{corr} figure 3.3.

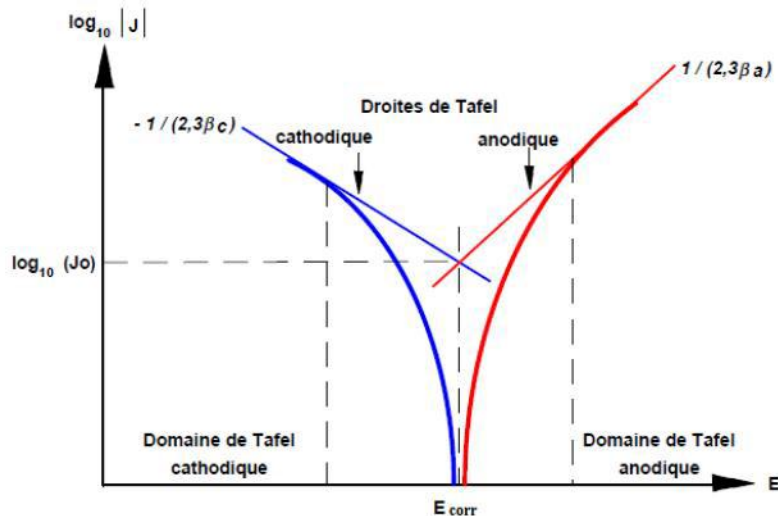


Figure 3.3 : Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel[20].

❖ Méthode de la résistance de polarisation

C'est une autre technique de détermination de la densité de courant de corrosion. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts

autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation :

$$(dE/di)_{i=0}$$

Si on connaît les valeurs des coefficients de Tafel et on mesure la résistance de polarisation on peut déterminer, la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2.3 R_p} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \right)$$

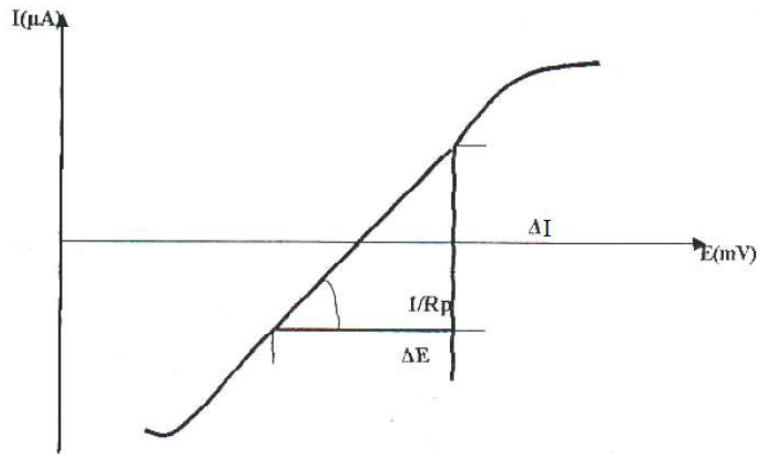


Figure 3.4 : Technique de la mesure de la résistance de polarisation.

❖ Calcul des vitesses de corrosion

La connaissance de la vitesse de corrosion permet d'accéder directement à la durée de vie de notre échantillon, elle est déterminée par la relation suivante :

$$V_{corr} = \frac{\Delta e}{\Delta t} = \frac{M_{eq} i}{n F \rho_{eq}}$$

- Calcul M_{eq} :

$$M_{eq} = \%C * M_C + \%Si * M_{Si} + \%Mn * M_{Mn} + \%P * M_P + \%S * M_S + \%Cr * M_{Cr} + \%Fe * M_{Fe} + \%Ni * M_{Ni} + \%Mo * M_{Mo} + \%Ti * M_{Ti} + \%V * M_V.$$

- Calcul de ρ_{eq} :

$$\rho_{eq} = \%C * \rho_C + \%Si * \rho_{Si} + \%Mn * \rho_{Mn} + \%P * \rho_P + \%S * \rho_S + \%Cr * \rho_{Cr} + \%Fe * \rho_{Fe} + \%Ni * \rho_{Ni} + \%Mo * \rho_{Mo} + \%Ti * \rho_{Ti} + \%V * \rho_V$$

3.6 Essai de fatigue à l'air

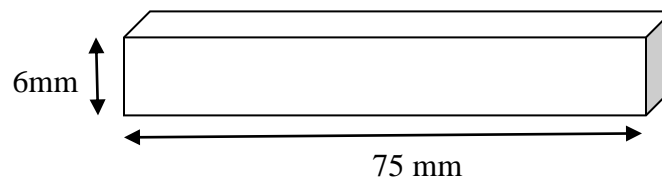
3.6.1 Préparation de l'éprouvette :

Pour l'essai de fatigue, nous avons utilisé des éprouvettes en aciers inoxydable supermartensitique de dimension :

Longueur = 75 mm

Largeur = 6 mm

Épaisseur = 3 mm



3.6.2 Déroulement de l'essai

Après avoir préparé l'éprouvette avec les dimensionnements indiqués ci-dessus, on commence par placer notre éprouvette dans la machine de fatigue, qui est une machine de flexion à 3 points (2 appuis et un poinçon de flexion) avec une flèche de 2 mm, On utilise le variateur de vitesse pour régler la vitesse de rotation du moteur ainsi, que la fréquence de flexion, et on suit l'évolution de l'état de surface jusqu'à l'apparition de la fissure à l'aide d'un microscope optique, puis on continue à observer, la propagation de la fissure à des intervalles pendant le temps pour une fréquence de 4.2Hz.

La figure 3.5 suivante montre le principe de fonctionnement du dispositif.

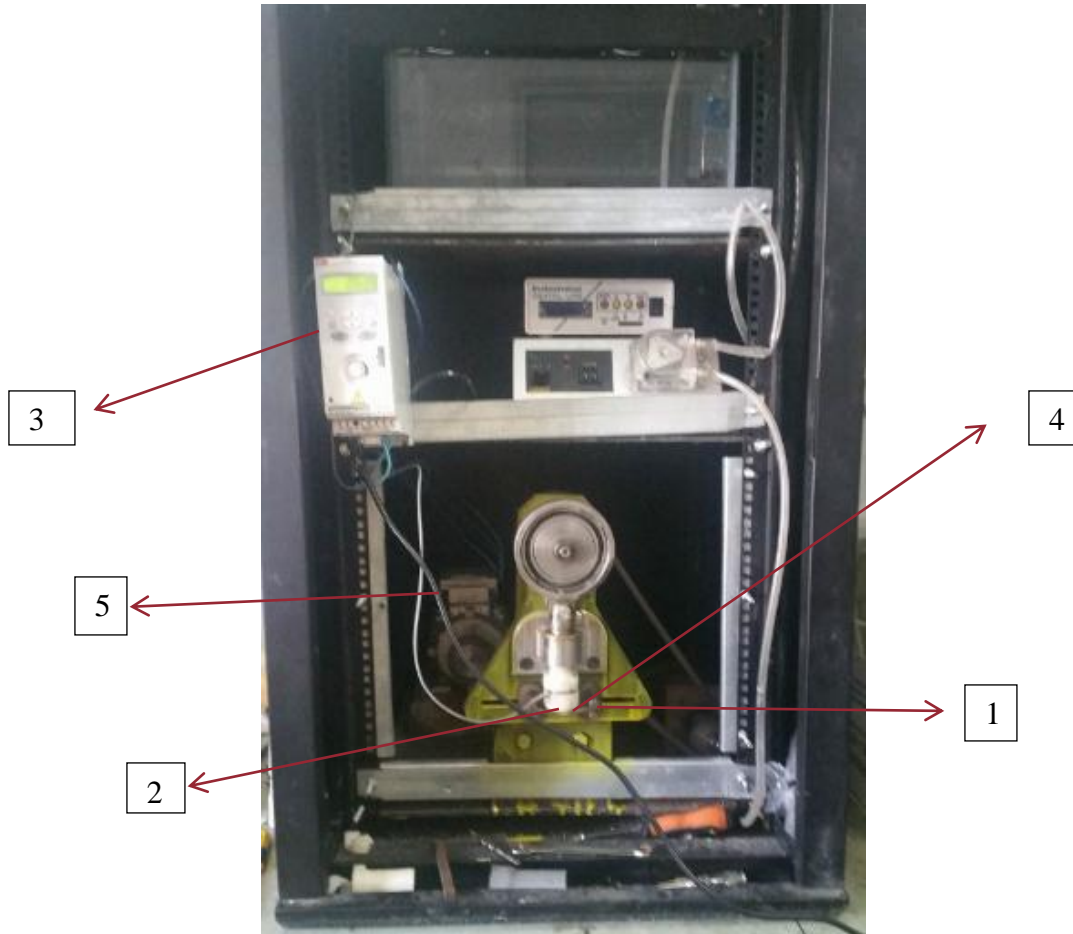


Figure 3.5 : dispositif de fatigue

- 1 : appuis
- 2 : poinçon de flexion
- 3 : boîte commande
- 4 : éprouvettes
- 5 : moteur

3.6.3 Calcul de la force appliquée lors de l'essai de fatigue :

- La contrainte maximale est donnée par la relation : $\sigma_{max} = \frac{3 FL}{2 bh^2} \dots \dots \dots (1)$

- La flèche maximale est donnée par la relation $Y = \frac{F * L^3}{6 E I} \dots \dots \dots (2)$

Avec $I = \frac{b * h^3}{12}$ tel que I est le moment d'inertie.....(3)

On remplace l'équation 3 dans l'équation 2, on obtient

$$Y = \frac{12 * F * L^3}{6 E b h^3} = \frac{2 F L^3}{E b h^3}$$

$$F = \frac{E Y b h^3}{2 L^3} \dots \dots \dots (4)$$

On remplace l'équation 4 dans l'équation 3, on obtient

$$\sigma_{max} = \frac{3 L}{2 b h^2} * \frac{E Y b h^3}{2 L^3}$$

$$\sigma_{max} = \frac{3 h E Y}{4 L^2}$$

3.7 Essais de fatigue- corrosion

Afin d'étudier la fatigue-corrosion de l'acier inoxydable supermartensitique, nous avons utilisé un essai de flexion à trois points avec la même machine utilisé dans l'essai de fatigue a l'air, pour cela on a préparé deux types d'éprouvettes d'échantillon brut de profondeur d'entaille différentes; la première entaille de profondeur 2mm et la 2ème entaille de profondeur 0.5mm, ces éprouvettes sont de dimensions de 75 x 10 mm² et d'épaisseur 1mm.

Elles sont immergées dans une solution d'acide sulfurique de normalité 1,5 N, qu'on a préparé auparavant, et elles sont maintenues sur des appuis demis cylindriques.

Les éprouvettes sont soumises, à une déformation élastique verticale et cyclique de flèche maximale = 2 mm, et de fréquence égale à 4.2 Hz.

Pour suivre l'apparition et l'évolution des fissures, nous avons effectué des observations microscopiques et des prises de photo, tous les deux heures.

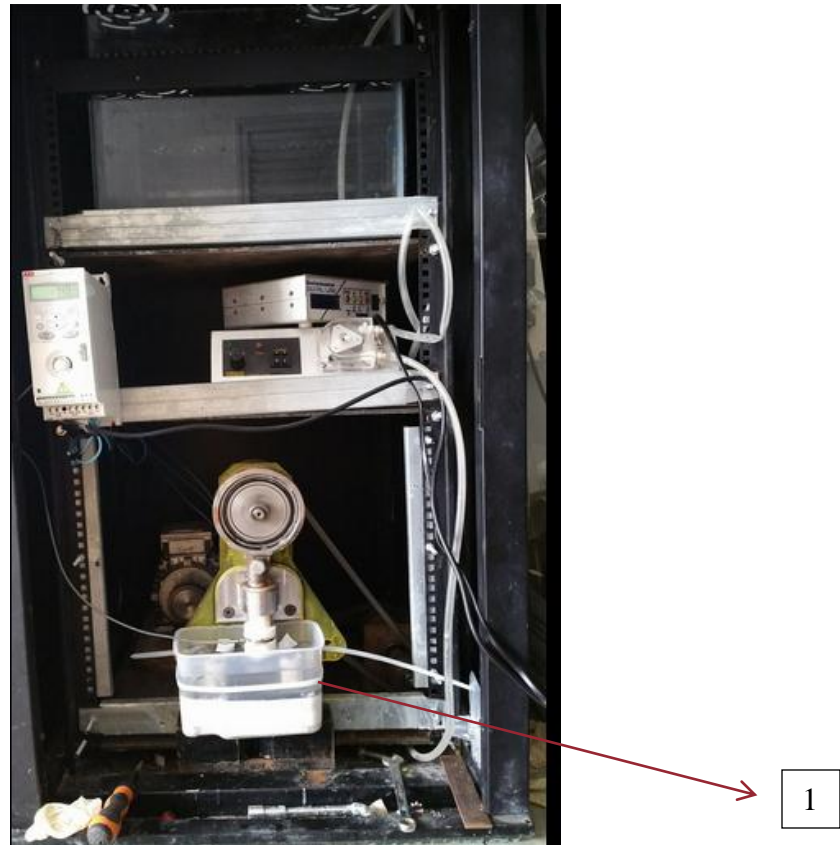


Figure 3.6 : dispositif de fatigue corrosion

1 : bac qui contient solution(H_2SO_4 , 1.5N)

Chapitre 4 : Résultats et discussions

Chapitre 4 : Résultats et discussions

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des expériences menées au cours de ce travail et leurs interprétations.

3.2 Résultats de la métallographie à l'état brut :

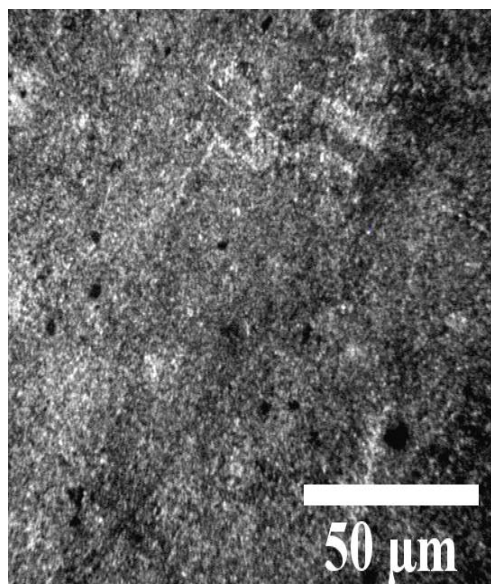
L'examen de la métallographie de l'échantillon brut, est réalisé après attaque électrolytique au réactif Kalling. L'observation au microscope optique du matériau de base a plusieurs grossissement (x100, x300, x400, x1600), a mis en évidence, des microstructures constituées d'une phase dominante nommée la martensite (zones sombre est moyennement sombre) qui est considérablement moins dure comparée, aux aciers inoxydables martensitiques à cause du pourcentage très bas en inclusions interstitielles, principalement le carbone.

La martensite des aciers inoxydables supermartensitiques se forme également par transformation et par cisaillement et sans diffusion. La phase en question prend la forme de lattes minces.

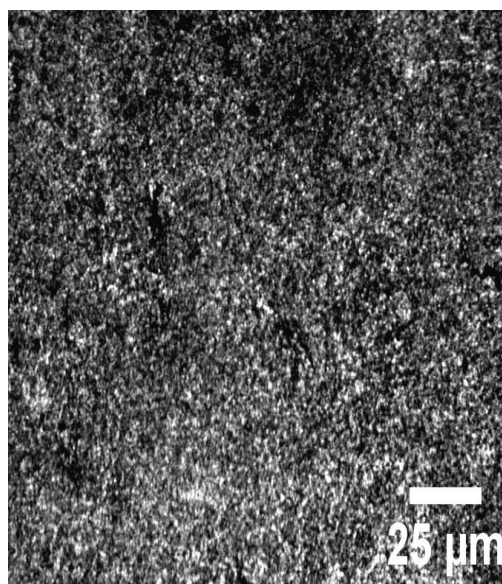
Un ensemble de lattes de martensite adjacentes et orientées dans la même direction se regroupent pour former des blocs de martensite.

Nous avons remarqué aussi, la présence de l'austénite résiduelle sous forme de taches lumineuses (zones non attaqués); l'observation d'un certain pourcentage d'austénite résiduelle dans les aciers inoxydables supermartensitiques est due à l'addition importante en éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques, ce qui diminue la température M_s et par conséquent, le refroidissement à partir de la zone austénitique peut aboutir à une transformation martensitique incomplète donnant lieu à de l'austénite résiduelle.

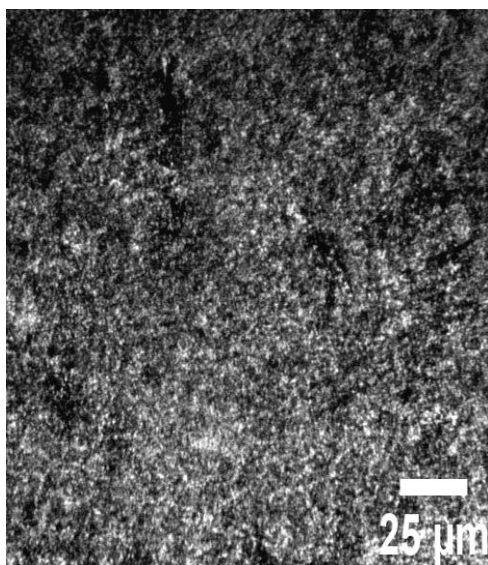
Nous avons constaté aussi la présence de quelques précipités de carbure, tel que rapporté par la littérature [21][22].



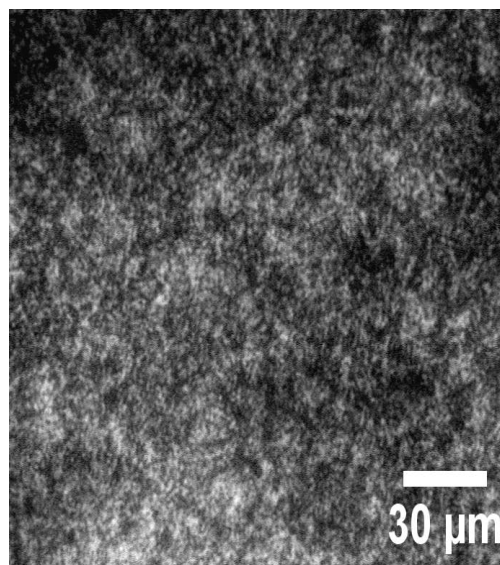
(a)



(b)



(c)



(d)

Figures 4.1 : Microstructures de l'échantillon brut après attaque chimique au réactif de Kalling (a) et (b) grossissement x100, x300; (c) et (d) grossissement x400, x1600.

3.3 Résultats de la microdureté

Pour donner des résultats précis, on a calculé la microdureté à partir de trois mesures dans des différents endroits afin de prendre la moyenne des résultats pour suivre l'évolution microdureté sur toute la surface de notre échantillon.

Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau 4.1. Nous avons constaté que la dureté moyenne calculée est équivalente à celle, apportée, à la fiche technique.

Tableau 4.1 : résultats de la microdureté de l'échantillon traité.

Microdureté (HV)	HV_1	HV_2	HV_3	HV_{moy}
	302.1	298.4	305.5	302

Notre acier inoxydable supermartensitique, présente une dureté assez élevée qui est due en général à la contrainte induite par le carbone interstitiel dans la martensite qui bloque considérablement le mouvement des dislocations dans la matrice de l'alliage, ce qui lui donne sa dureté élevée.

3.4 Résultats de l'étude électrochimique

L'étude électrochimique en terme de corrosion consiste à déterminer, le potentiel à l'abandon de l'échantillon (potentiel au repos $I=0$) puis, le tracé des courbes de polarisation ($\log(i)=f(E)$) et l'exploitation des pentes de Tafel. Le traitement des résultats électrochimiques met en évidence, des parties linéaires sur les branches cathodiques et anodiques donc l'obtention des droites cathodiques et anodiques avec leurs coefficients directeurs b_{cet} et b_a pour repérer la densité du courant de corrosion qu'on utilise pour calculer la vitesse de corrosion afin de déterminer, la durée de vie moyenne de notre échantillon.

3.4.1 Étude électrochimique de l'échantillon brut et l'échantillon :

i- Solution(H_2SO_4 , 1.5N)

- Détermination du potentiel à l'abandon et courbe de polarisation.

Nous avons enregistré un potentiel à l'abandon égale a $-460\text{mv}/_{ECS}$ dans la solution H_2SO_4 . Donc on a choisi l'intervalle $[-1000\text{mV} ; 1000\text{mV}]$ avec un incrément de 50mV pour tout l'intervalle, sauf pour l'intervalle $[-540\text{mV} ; -380\text{mV}]$, on a utilisé un incrément de 10mV pour plus de précision.

Lorsqu'il s'agit de comprendre le phénomène de corrosion en cause, on préfère de toute façon, analyser le comportement de l'acier au moyen de tracé des courbes de polarisation.

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

- ❖ A bas potentiel c'est la réaction cathodique qui domine (courant négatifs) avec un courant d'autant plus élevé en valeur absolue que la concentration en acides est élevée (ce qui correspond à une plus grande concentration en proton)
- ❖ Un domaine anodique ou on observe un pic d'activité d'autant plus intense dû à la dissolution du métal.
- ❖ Un domaine de pré passivation, là ou une couche passive commence à se former.
- ❖ Un domaine passif ou le courant est négligeable à l'échelle de la figure.

On voit, dans la Figure 4.2 les quatre domaines sites ci-dessus :

- **Métal brut**

- 1- Le domaine cathodique varie de -1000 à -500 mV/ECS
- 2- Le domaine anodique varie de -500 à -330 mV/ECS
- 3- Le domaine de pré passivation varie de -330 à -280 mV/ECS
- 4- Le domaine de passivation varie de -280 à 1000mV/ECS.

- **Métal déformé**

- 1-Le domaine cathodique varie de -1000 à -500 mV/ ECS
- 2-Le domaine anodique varie de -500 à -400 mV/ ECS
- 3- Le domaine de pré passivation varie de -400 à -280 mV/ ECS
- 4-Le domaine de passivation varie de -280 à 1000mV/ ECS

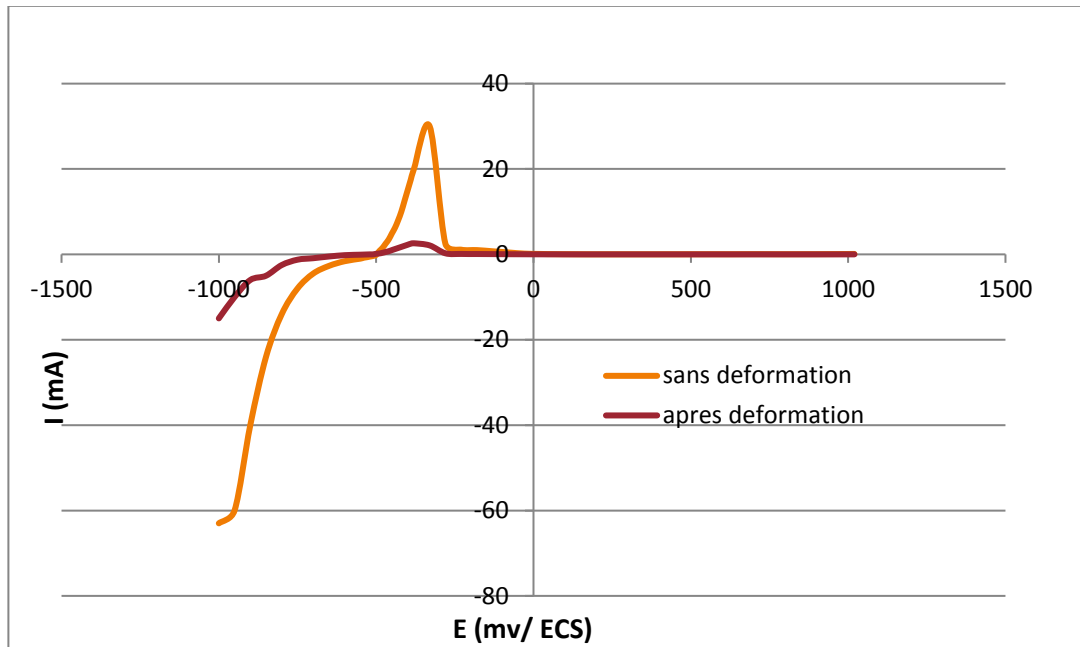


Figure 4.2. Courbe de polarisation du métal brut et métal déformé dans la solution (H_2SO_4 , 1.5N).

ii- solution (NaCl, 3g/l)

- Détermination du potentiel à l'abandon et courbe de polarisation.

Nous avons enregistré un potentiel à l'abandon égale a $-330\text{mv}/_{ECS}$ dans la solution (NaCl, 3g/l). Donc on a choisi l'intervalle $[-1000\text{mV} ; 150\text{mV}]$ avec un incrément de 50mV pour tout l'intervalle, sauf pour l'intervalle $[-410\text{mV} ; -250\text{mV}]$ nous avons utilisé un incrément de 10mV pour plus de précision.

L'allure de polarisation de l'échantillon étudié dans la solution NaCl (3g/l) est donnée par :

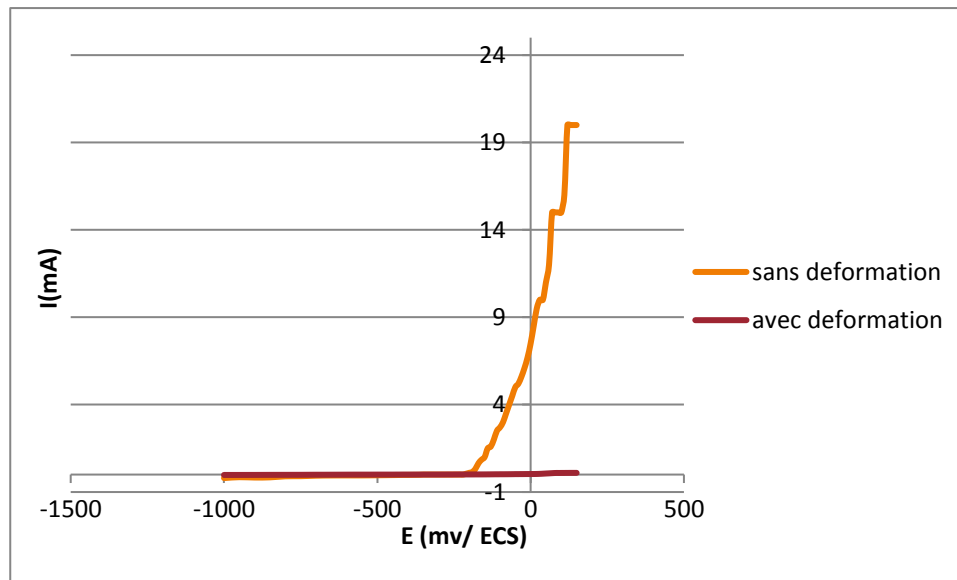


Figure 4.3 : Courbe de polarisation $I = f(E)$ solution ($\text{NaCl}, \frac{3\text{g}}{\text{l}}$)

Comme on pouvait s'y attendre, aucun pic d'activité n'est observé mais le courant augmente brutalement lorsque le potentiel dépasse le potentiel de pique. En dessous de ce potentiel, le courant passif est de l'ordre de μA , contrairement à ce qui est observé au milieu acide.

En outre, l'augmentation rapide du courant au voisinage du potentiel de pique est souvent précédé d'oscillation d'intensité beaucoup plus faibles, que le courant de passivité, que l'on associe à l'amorce de piques qui se repassivent au lieu de se développer.

Pour la courbe de polarisation avec déformation on a enregistré, des petites valeurs de courant (à l'ordre de μA), par rapport à l'état brut, pour cela on observe une légère augmentation du courant.

La présence des piques est possiblement associée à la dissolution des inclusions de sulfures, présentes dans l'acier, ils sont représentés dans la figure 4.4 :



Figure 4.4 : présence des piqures après essai de polarisation solution dans une (NaCl, 3g/l), grossissement x100

iii- solution [(H₂SO₄, 1.5N)+ (NaCl, 3g/l)]

- Détermination du potentiel à l'abandon et courbe de polarisation :

Nous avons enregistré un potentiel à l'abandon égale a $-490\text{mv}/ECS$ dans la solution[(H₂SO₄, 1.5N)+ (NaCl, 3g/l)]. Donc on a choisi l'intervalle $[-1000\text{mV} ; 1000\text{mV}]$ avec un incrément de 50mV pour tout l'intervalle, sauf pour l'intervalle $[-570\text{mV} ; -410\text{mV}]$ nous avons utilisé un incrément de 10mV pour plus de précision. La figure (4.5) représente la courbe du potentiel en fonction du temps.

La figure 4.5 montre la courbe de polarisation obtenue.

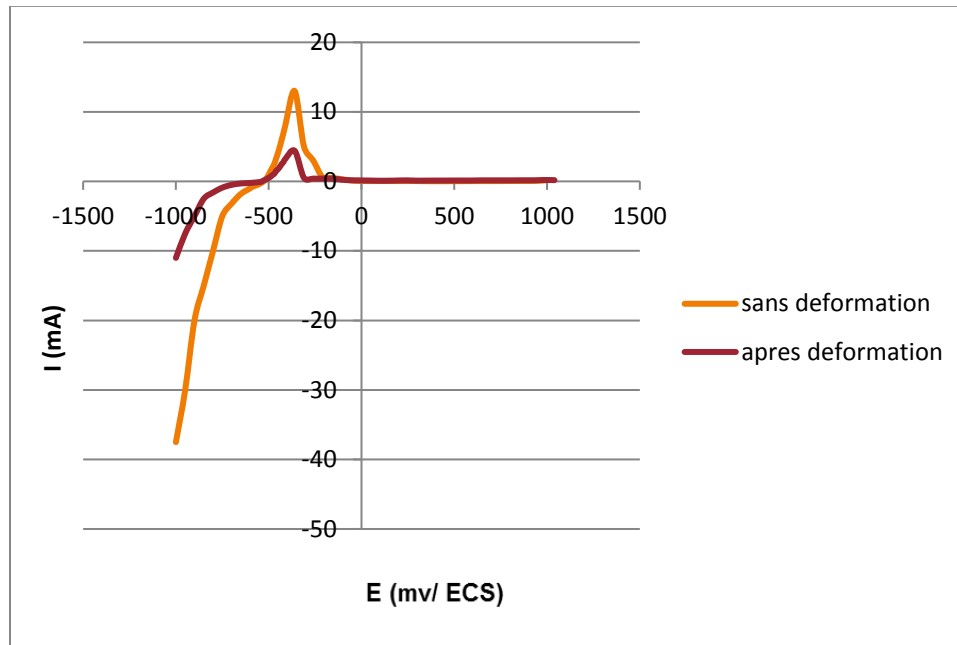


Figure 4.5 : Courbe de polarisation $I = f(E)$ solution $[(H_2SO_4, 1.5N) + (NaCl, 3g/l)]$.

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

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

On voit dans la Figure 4.5 les quatre domaines site ci-dessus :

- **Métal brut**

1- Le domaine cathodique varie de -1000 à -530 mV/ECS

2- Le domaine anodique varie de -530 à -410 mV/ECS

3- Le domaine de pré passivation varie de -410 à -310 mV/ECS

4- Le domaine de passivation varie de -310 à 1000mV/ECS.

- **Métal déformé**

1-Le domaine cathodique varie de -1000 à -500 mV/ ECS

2-Le domaine anodique varie de -500 à -360 mV/ ECS

3- Le domaine de pré passivation varie de -360 à -260 mV/ ECS

4-Le domaine de passivation varie de -260 à 1000mV/ ECS

3.4.2 Courbe de polarisation (superposition, échantillon brut et échantillon déformé)

i- **Solution(H_2SO_4 , 1.5N) :**

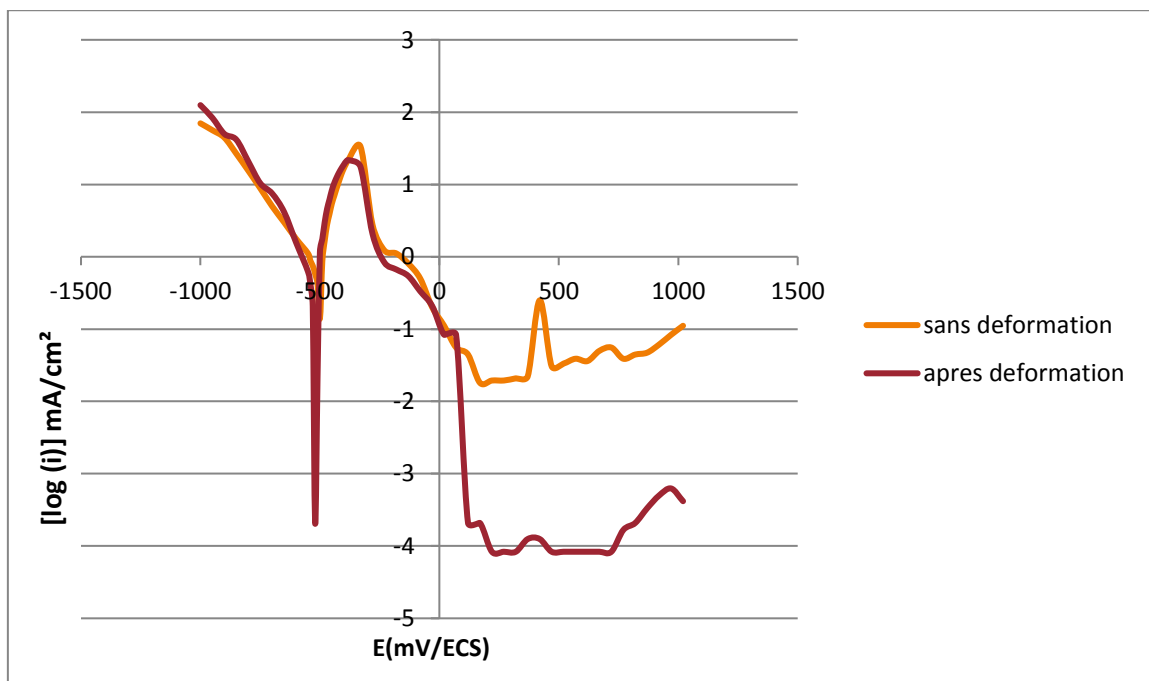


Figure 4.6 : Courbe de polarisation $I= f(E)$ solution(H_2SO_4 , 1.5)

ii- Solution NaCl (3g/l) :

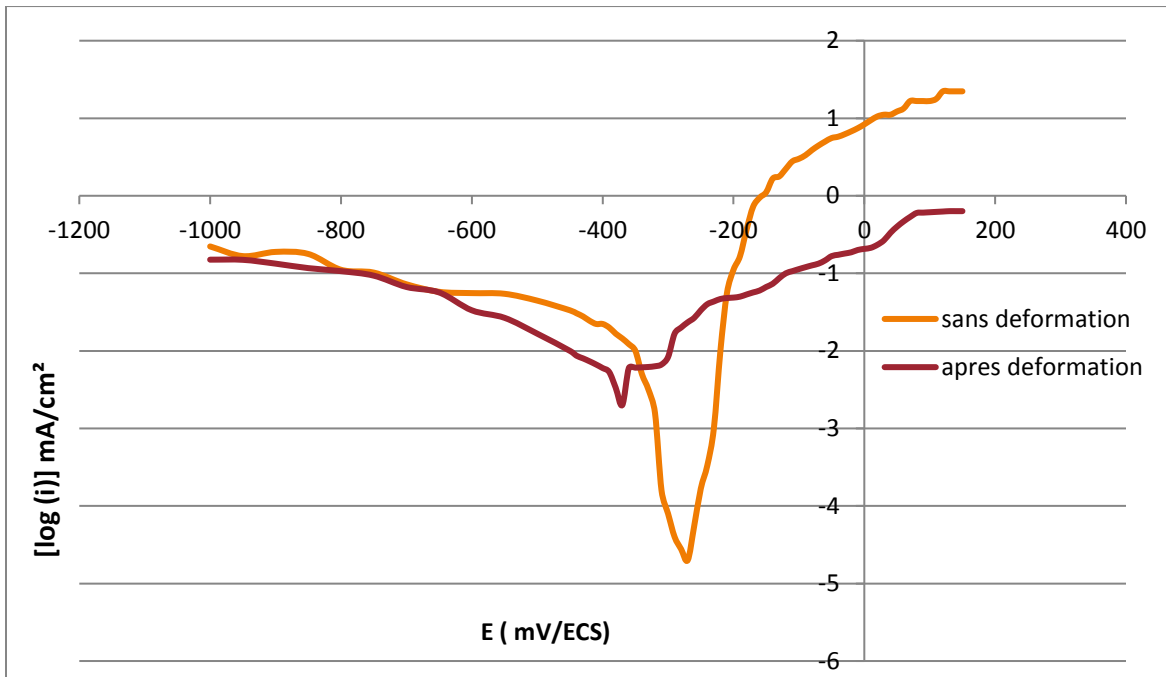


Figure 4.7 : Courbe de polarisation $I = f(E)$ solution (NaCl, 3g/l)

iii- solution $[(H_2SO_4, 1.5N) + (NaCl, 3g/l)]$:

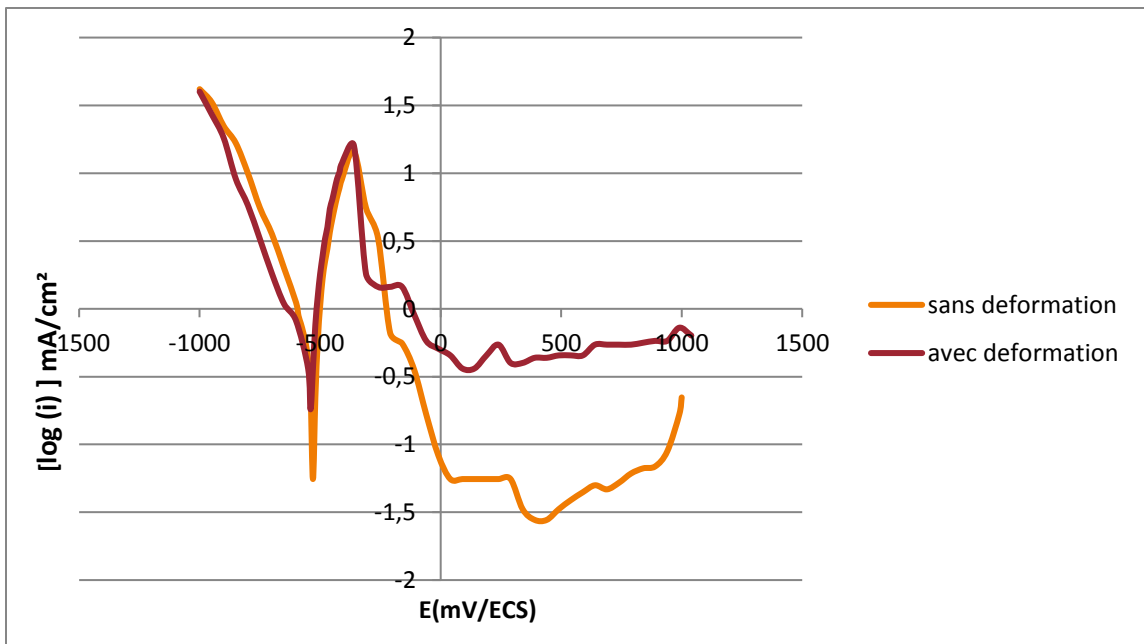


Figure 4.8 : Courbe de polarisation $I = f(E)$ solution $[(H_2SO_4, 1.5N) + (NaCl, 3g/l)]$.

3.4.3 Dépouillement des courbes de polarisation de l'échantillon brut et l'échantillon déformé.

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

i- Solution (H_2SO_4 , 1.5N).

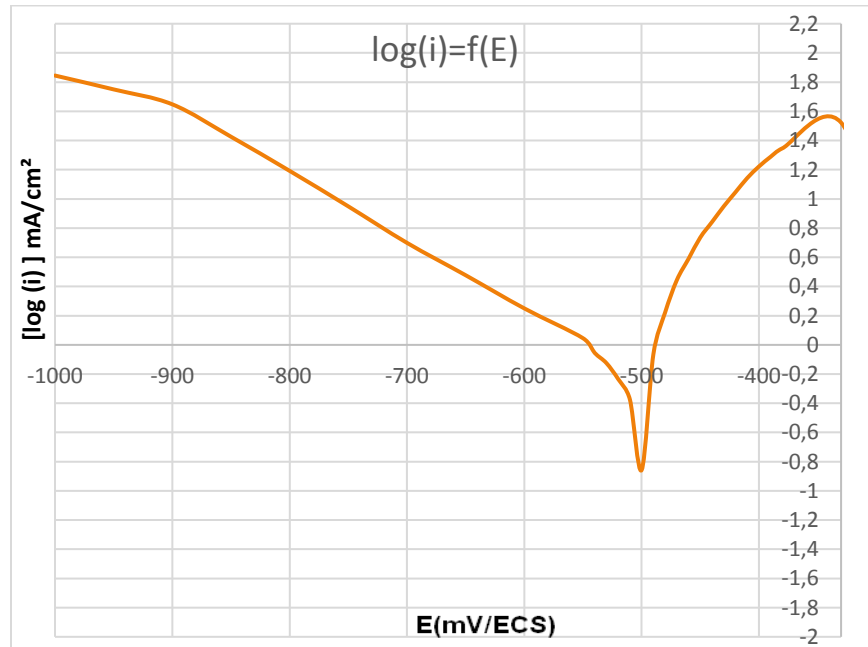


Figure 4.9 : Courbe de polarisation du métal brut en tracé semi-logarithmique.

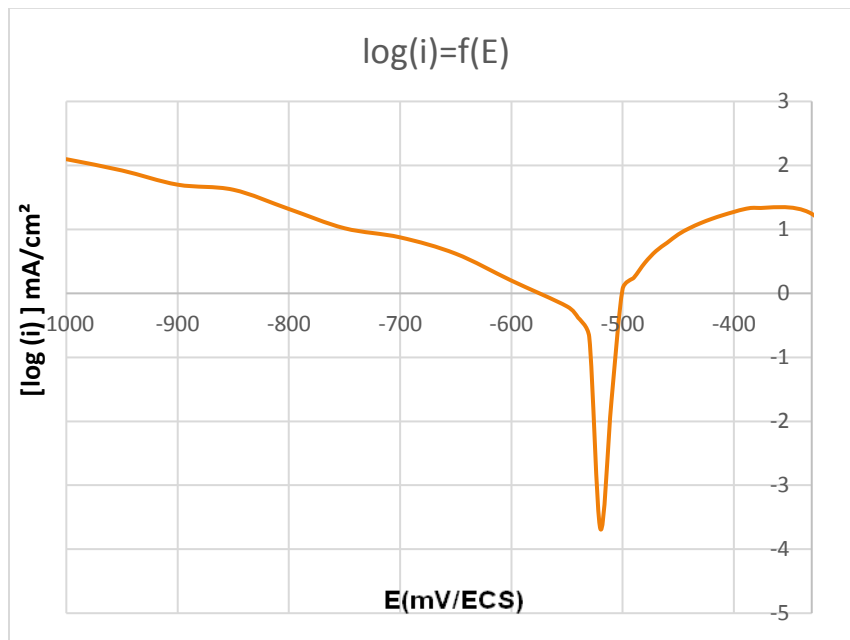


Figure 4.10 : Courbe de polarisation du métal déformé en tracé semi-logarithmique.

Le tableau 4.2 montre, les résultats électrochimiques après dépouillement, nous avons calculé le courant et la vitesse de corrosion par deux méthodes :

Méthode de droite de Tafel et méthode de résistance de polarisation pour confirmer les résultats obtenus.

Tableau 4.2 : résultats électrochimiques de l'échantillon brut et l'échantillon déformé dans la solution (H_2SO_4 , 1.5N).

	E_{corr} (mv)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} ($\frac{mm}{Ans}$)	b_a	b_c	R_p (ohm/cm ²)	i'_{corr} (mA/cm ²)	V'_{corr} ($\frac{mm}{Ans}$)
Avant déformation	-505	0.78	0.92	0.05	$6.36 \cdot 10^{-3}$	16	0.80	0.94
Après déformation	-519.23	1.06	1.25	0.02	$3.47 \cdot 10^{-3}$	1.69	1.08	1.28

ii- Solution NaCl (3g/l)

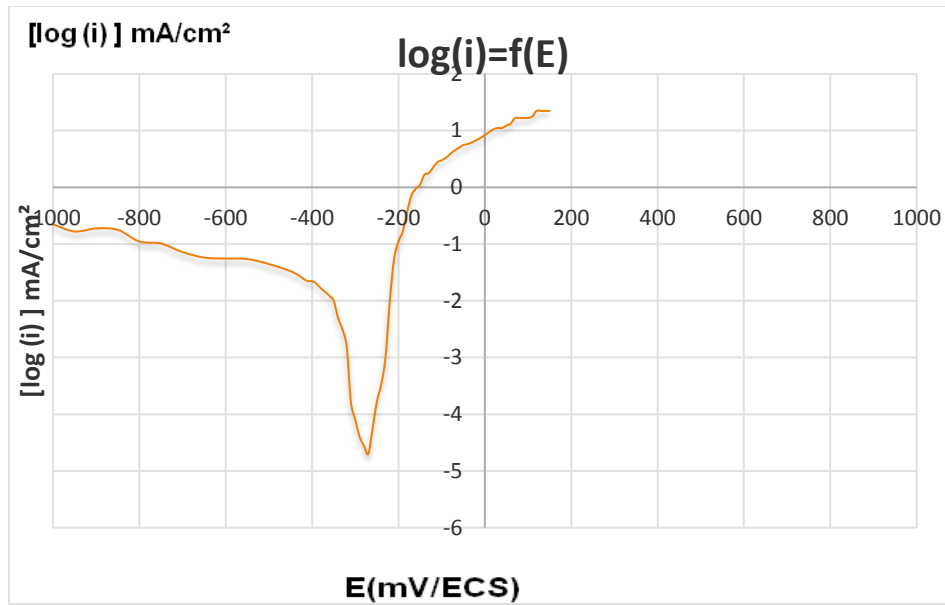


Figure 4.11 : Courbe de polarisation du métal brut en tracé semi-logarithmique.

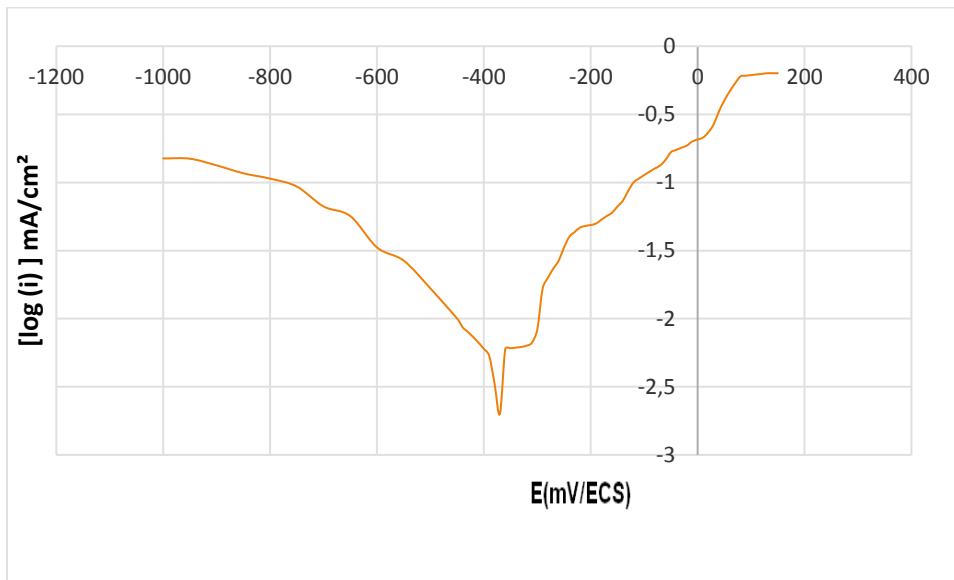


Figure 4.12 : Courbe de polarisation du métal déformé en tracé semi-logarithmique.

Les résultats électrochimiques après dépouillement sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.3 : résultats électrochimiques de l'échantillon brut et l'échantillon déformé dans la solution NaCl (3g/l)

	E_{corr} (mv)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} $\left(\frac{mm}{Ans}\right)$	b_a	b_c	R_p (ohm/cm ²)	i'_{corr} (mA/cm ²)	V'_{corr} $\left(\frac{mm}{Ans}\right)$
Avant déformation	-250	$1.33 \cdot 10^{-3}$	0.015	0.138	0.031	9022	$1.18 \cdot 10^{-3}$	0.013
Après déformation	-370	$4.17 \cdot 10^{-3}$	0.049	0.082	0.034	2601	$4.02 \cdot 10^{-3}$	0.047

iii- Solution [(H₂SO₄, 1.5N) + (NaCl, 3g/l)] avant déformation et après déformation :

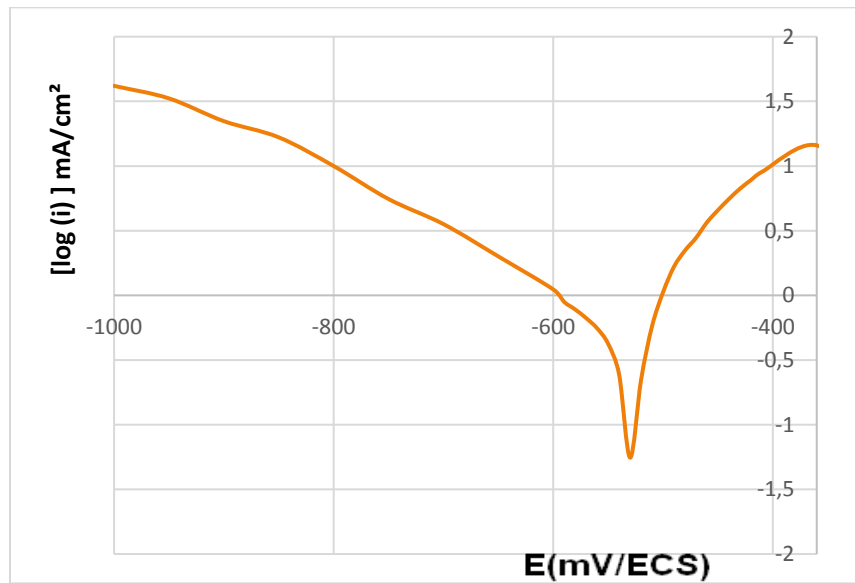


Figure 4.13 : Courbe de polarisation du métal brut en tracé semi-logarithmique.

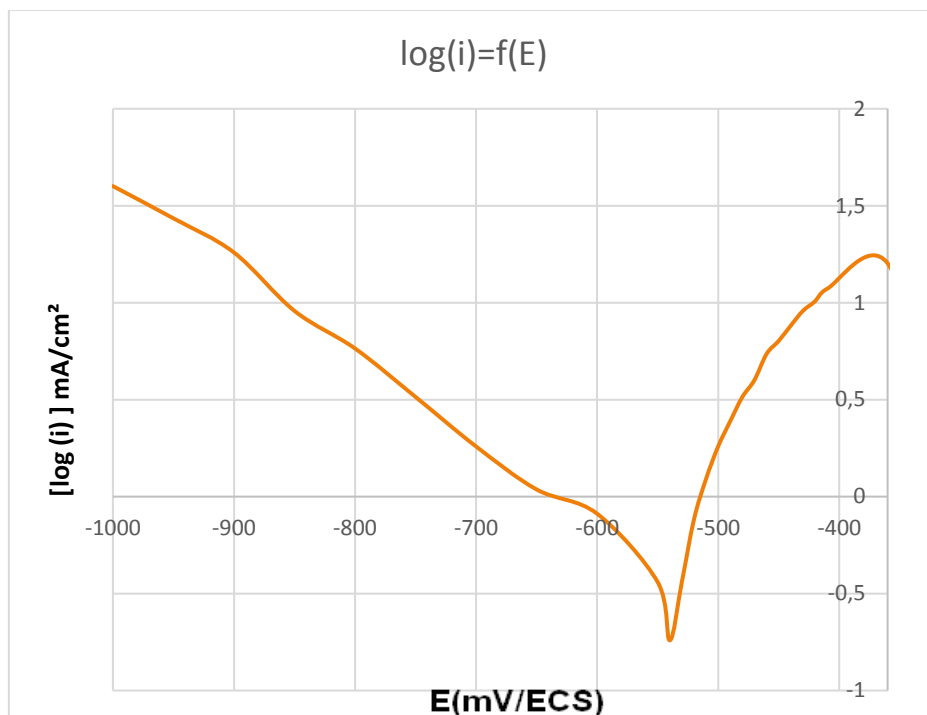


Figure 4.14 : Courbe de polarisation du métal déformé en tracé semi-logarithmique.

Les résultats électrochimiques après dépouillement sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau 4.4 : résultats électrochimiques de l'échantillon brut et l'échantillon déformé dans la solution [H_2SO_4 , 1.5N] + (NaCl, 3g /l)]

	E_{corr} (mv)	i_{corr} (mA/cm ²)	V_{corr} $\left(\frac{mm}{Ans}\right)$	b_a	b_c	R_p (ohm/cm ²)	i'_{corr} (mA/cm ²)	V'_{corr} $\left(\frac{mm}{Ans}\right)$
Avant déformation	-525	0.68	0.8	0.015	$6.36 \cdot 10^{-3}$	4.8	0.66	0.78
Après déformation	-540	0.82	0.97	0.013	$3.61 \cdot 10^{-3}$	2.5	0.84	0.99

L'analyse des courbes de polarisation de l'acier supermartensitique, à l'état brut et à l'état déformé montre, que les déformations appliquées provoquent une légère diminution du

potentiel de corrosion de l'acier vers des valeurs moins nobles, et une légère augmentation de la vitesse de corrosion. Après déformation la résistance à la corrosion sous tension est ainsi diminuée.

3.5 Résultats d'essai de fatigue et essai de fatigue corrosion

3.5.1 Introduction

Après avoir mis au point notre dispositif, nous avons procédé à des essais de fatigue à l'air libre dans un milieu agressif sur des éprouvettes entaillées en acier inoxydable supermartensitique.

Le suivi de l'évolution de la dégradation du matériau, s'est fait à travers l'observation de la naissance, croissance et la propagation de la fissure en fonction du temps.

Les essais de fatigue dans un milieu physiologique ont trois objectifs principaux :

- ❖ Etudier l'influence du nombre de cycles sur la propagation de la fissure.
- ❖ Comparer le comportement en fatigue à l'air libre de notre acier par rapport a son comportement en présence d'un milieu corrosif.
- ❖ Etudier l'influence de l'entaille sur la propagation des fissures par fatigue corrosion dans un milieu(H_2SO_4 , 1.5N).

3.5.2 Essais de fatigue de l'acier inoxydable supermartensitique à l'air libre à une fréquence $f=4.2$ hertz

Les essais sont réalisés sur une éprouvette plate d'acier inoxydable supermartensitique, l'effet seul des chargements cyclique qui conduit à l'apparition et la propagation des fissures à la surface des pièces. Les figures 4.15 et 4.16 montrent, l'évolution de l'ouverture de la fissure dans le sens longitudinal et transversal respectivement en fonction du nombre de cycle (N) lors d'un essai de fatigue à l'air.

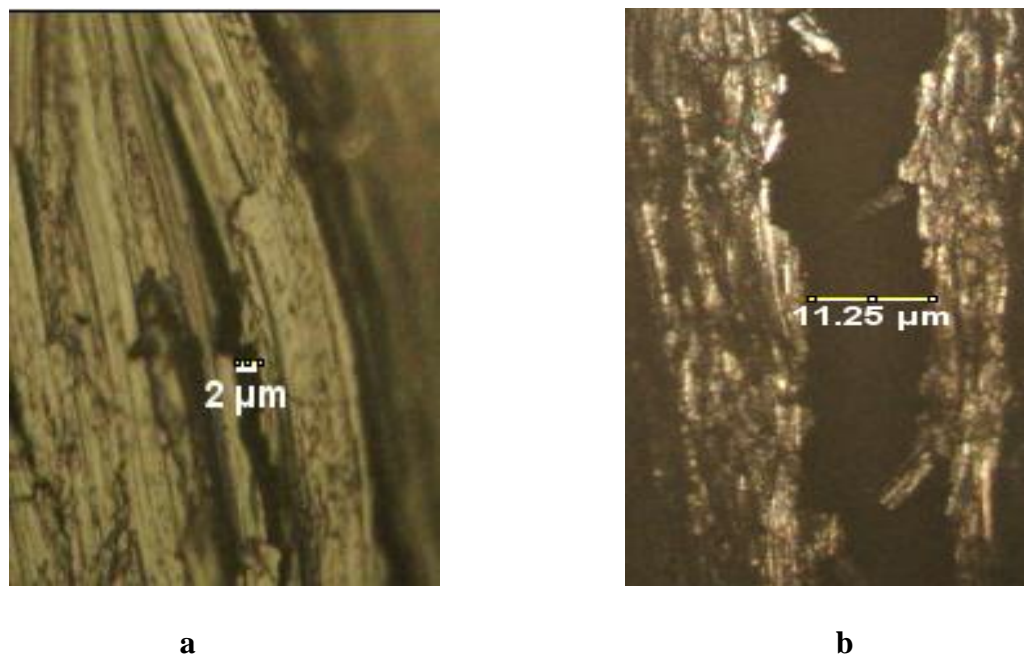


Figure 4.15 : Micrographie optique mettant en évidence l'évolution de l'ouverture de la fissure dans le sens longitudinal en fonction du nombre de cycle (N) lors d'un essai de fatigue à l'air, $f=4.3$ hertz. (a) $N= 146970$ cycles. (b) $N= 1104400$ cycles.

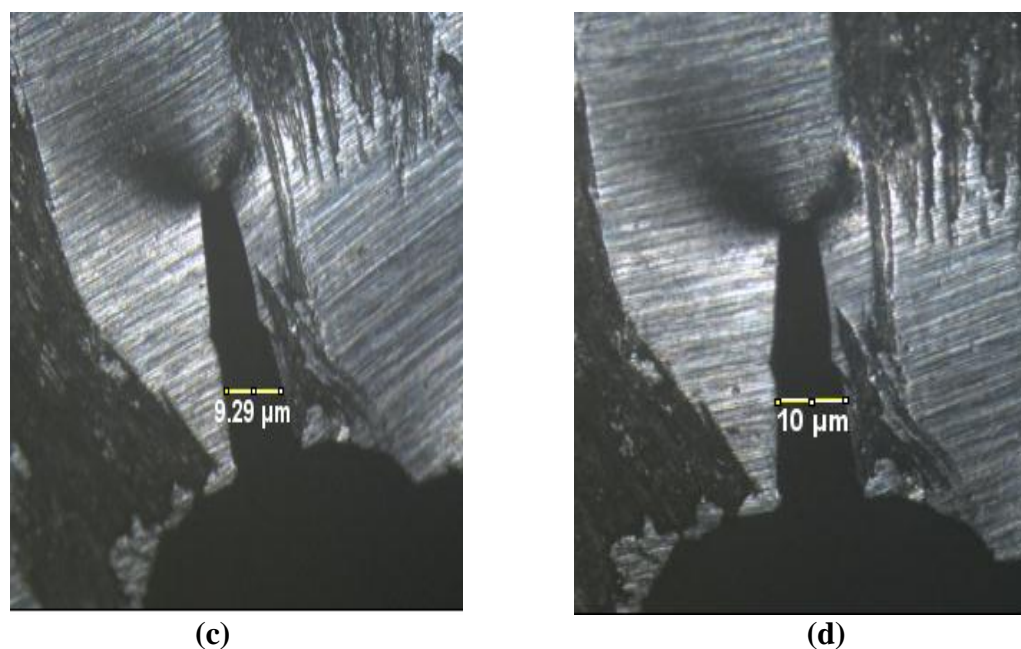


Figure 4.16 : Micrographie optique mettant en évidence l'évolution de l'ouverture de la fissure dans le sens transversal en fonction du nombre de cycle (N) lors d'un essai de fatigue à l'air, $f=4.3$ hertz. (c) $N= 158580$ cycles. (d) $N= 229014$ cycles.

3.5.3 Essai de fatigue corrosion de l'acier inoxydable supermartensitique dans une solution(H_2SO_4 , 1.5N) à une fréquence de $f = 4.2$ hertz :

Pour l'essai de fatigue corrosion nous avons utilisé deux éprouvettes de même dimension mais de profondeur d'entaille différentes, la première entaille de profondeur 2mm et la 2^{ème} entaille de profondeur 0.5mm, ces éprouvettes ont été émergées dans la solution(H_2SO_4 , 1.5N).

La première éprouvette de profondeur d'entaille 2mm a été rompue après 3h de l'immersion, ce qui représente $N = 46440$ cycles, on peut expliquer que cette rupture, est une rupture prématurée.

Pour la deuxième éprouvette de profondeur d'entaille 0.5mm nous avons atteint $N = 446416$ cycles et il n'y a pas eu une rupture de la pièce.

3.5 Comportement électrochimique du matériau sans contrainte appliqué (effet du milieu) :

L'analyse des courbes obtenue de notre aciers inoxydable supermartensitique dans différents milieu, nous a montré que la vitesse de corrosion dans le milieu(H_2SO_4 , 1.5N) est élevée par rapport au milieu[(H_2SO_4 , 1.5N) + (NaCl, 3g /l)] ceci est dû, à la différence de concentration des ions H^+ , cette vitesse diminue encore plus en fonction de la diminution des ions H^+ dans le milieu chloruré (NaCl, 3g /l), ce qui explique que le matériau est beaucoup plus sensible à la corrosion dans un milieu contenant des ions H^+ , cette sensibilité diminue avec la diminution de ces ions.

D'autre part, nous avons enregistré un $pH = 0.11$ dans la solution(H_2SO_4 , 1.5N) et un $pH = 6.8$ dans la solution(NaCl, 3g /l), et $pH = 0.70$ dans la solution [(H_2SO_4 , 1.5N) + (NaCl, 3g /l)], donc l'augmentation de la valeur du pH dans le milieu chloruré acide, entraîne une diminution de la vitesse de corrosion du matériau et donc une amélioration de la durée de vie en corrosion de notre acier, cette durée de vie s'améliore encore, pour les valeur du pH élevé $pH = 6.8$ dans le milieu chloruré; On peut aussi, expliquer que l'apparition des piqures dans le milieu acide est due à l'aération différentielle du milieu et l'augmentation du pH provoque une barrière pour la diffusion de l'oxygène, qui sera piégé par un film épais d'hydroxyde de fer [10][11].

Nous avons enregistré aussi, une conductivité égale à 5.07ms dans le milieu (NaCl, 3g /l) et une conductivité égale à 159.6ms dans le milieu [(H₂SO₄, 1.5N) + (NaCl, 3g /l)] et une conductivité supérieure à 200ms dans le milieu (H₂SO₄, 1.5N) cela permet de dire que dans un milieu acide l'aptitude à la solution à laisser les charges électrique se déplacer librement est meilleure dans le milieu d'acide sulfurique, ce qui engendre une facilité du passage du courant électrique et donc un risque de corrosion plus élevé dans le milieu acide comparé au milieu acide chlorure et au milieu chlorure et donc une durée de vie moins élevé.

En outre, nous avons remarqué que le potentiel de pique dans le milieu chloruré est beaucoup plus grand que dans le milieu acide chlorure, ce potentiel diminue encore plus dans la solution acide sulfurique, ce qui explique, que plus le potentiel de pique est élevé meilleure sera la résistance à la corrosion.

3.6 Comportement électrochimique du matériau avec contrainte appliqué :

Après déformation appliquée à l'acier supermartensitique, nous avons enregistré une légère diminution du potentiel de corrosion de l'acier vers des valeurs moins nobles et une légère augmentation de la vitesse de corrosion. Nous avons remarqué aussi, que la résistance à la corrosion sous tension est ainsi, diminuée. Ceci est probablement dû à une perturbation de la passivité qui résulte de l'action synergique sur notre matériau, des trois milieux corrosifs et de la contrainte ou de la déformation imposée au-dessous de la limite conventionnelle d'élasticité.

Pour les échantillons ayant subis des déformations localisées, nous n'avons pas constaté l'apparition de fissuration par corrosion sous contrainte malgré une exposition dans trois milieux corrosifs, ceci est probablement dû, au fait, que le seuil de la contrainte critique n'est pas atteint pour induire des microfluages, il conduit à la rupture locale des films de surface protecteur qui déclenche l'apparition des fissures.

3.7 Comportement du matériau envers la fatigue et la fatigue corrosion.

3.7.1 Effet du milieu

Pour l'éprouvette ayant subi un essai de fatigue à l'air libre, nous avons enregistré une initiation de fissuration après N=146970 cycles et il y'a eu une rupture de la pièce après N= 229014 cycles, ce qui explique la dégradation du matériau qui est dû aux chargements cycliques qui, conduit à l'apparition et la propagation des fissures à la surface des pièces grâce au glissement des plans cristallins.

La fissure se propage ensuite dans un plan perpendiculaire à la contrainte principale majeure, en avançant d'un incrément à chaque cycle, jusqu'à la rupture finale brutale.

Par contre, l'éprouvette ayant subi un essai de fatigue corrosion a été rompue après 3h d'essai ce qui représente $N= 46440$ cycles, ceci est dû à l'action combinée, entre une contrainte mécanique cyclique, et un milieu corrosif vis-à-vis du matériau, qui se caractérise par l'apparition de fissures intergranulaire dont la direction générale de propagation est perpendiculaire à la plus grande contrainte.

La solution d'acide sulfurique dans laquelle on utilise le matériau exerce donc une double influence : elle accélère l'amorçage des fissures et elle augmente la vitesse de fissuration (da/dN). Toutefois, l'importance de cette dernière influence dépend de la fréquence des cycles, car il faut que le milieu ait le temps d'agir sur les surfaces de matériau nouvellement mises à nu par la propagation des fissures. Selon les valeurs de la vitesse de propagation, de la fréquence des cycles et de la cinétique de réaction du matériau avec le milieu corrosif, l'influence de la fréquence des cycles sur la courbe de fissuration $da/dN = f(\Delta K)$ en milieu corrosif est plus ou moins marquée.

3.7.2 Effet d'entaille

Pour l'essai de fatigue corrosion, la première éprouvette de profondeur d'entaille 2mm a été rompue après 3h d'essai ce qui représente $N= 46440$ cycles, par contre la deuxième éprouvette de profondeur d'entaille 0.5mm, nous avons atteint un nombre de cycle égale a

$N= 446416$ cycles et il n'y a pas eu une rupture de la pièce, ceci est probablement dû à la différence dans la profondeur de l'entaille entre les deux éprouvettes qui présente un effet sur la vitesse de fissuration, donc on peut expliquer l'augmentation de la vitesse de fissuration de la première éprouvette par la profondeur d'entaille importante qui a engendré un gradient de contrainte qui affecte une partie importante de la section de la pièce, la fissure ne se propage ainsi que dans un champ de contraintes influencé par la présence de l'entaille.

Conclusion générale

Le présent travail nous a permis de compléter nos connaissances sur la classe des aciers inoxydables supermartensitiques. Il a permis également d'investir théoriquement et expérimentalement l'un de ces aciers inoxydables supermartensitiques, le SM13CRS. Ceci a permis de découvrir plusieurs aspects relatifs à cet acier inoxydable supermartensitique.

Le travail expérimental adopté durant notre présente investigation présente une approche permettant de mettre en évidence un large spectre de donnée d'intérêts. Cette approche a permis également de vérifier une bonne partie des qualités de l'acier inoxydable SM13CRS.

L'investigation de la microstructure de l'acier inoxydable supermartensitique et plus précisément la phase martensitique montre le potentiel d'utilisation de ces aciers dans divers applications industrielles surtout dans le domaine pétrolier. La microstructure martensitique dans l'acier étudié à très bas de carbone présente un avantage de grande importance. La dureté associée à l'addition du nickel et du molybdène, a confirmé la résistance à la corrosion établie dans la bibliographie, en particulier dans le cas de la corrosion sous contrainte. Ce dernier permet d'élargir les domaines d'usage de ces aciers.

Les études électrochimiques ont été effectués sans et avec application d'une contrainte dans trois solutions :

- ✓ solution (H_2SO_4 , 1.5N)
- ✓ solution(NaCl, 3g /l)]
- ✓ une solution [(H_2SO_4 , 1.5N) + (NaCl, 3g /l)]

L'étude du comportement de l'acier en fatigue a l'air a été effectué avec une machine de flexion à trois points.

L'étude de la tenue en fatigue-corrosion de notre acier a été effectuée en présence d'une solution acide sulfurique (H_2SO_4 , 1.5N).

Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- ❖ L'examen de la métallographie a montré que la microstructure est constituée de martensite « phase dominante » et de l'austénite résiduelle avec des morphologies distinctes.

Le comportement électrochimique de notre aciers supermartensitique à l'état brut est plus sensible dans la solution (H_2SO_4 , 1.5N) comparé à la solution (NaCl, 3g /l) et la solution[(H_2SO_4 , 1.5N) + (NaCl, 3g /l)] ceci est dû à :

- 1- L'augmentation de concentration des ions H^+ , dans le milieu acide sulfurique.
 - 2- La diminution de la valeur du pH dans le milieu acide qui entraîne une augmentation de la vitesse de corrosion du matériau et donc une diminution de la durée de vie en corrosion de notre acier, cette durée de vie s'améliore par l'augmentation de la valeur du pH= 0.7 dans le milieu acide chloruré et pH= 6.8 dans le milieu chloruré.
 - 3- L'augmentation de la valeur de la conductivité électrique dans le milieu acide sulfurique qui engendre une facilité du passage du courant électrique et donc un risque de corrosion plus élevé dans le milieu acide comparé au milieu acide chlorure et au milieu chlorure et donc une durée de vie moins élevé.
- ❖ La déformation appliquée à l'acier supermartensitique, entraîne une légère diminution du potentiel de corrosion de l'acier vers des valeurs moins nobles, une légère augmentation de la vitesse de corrosion et une diminution de la résistance à la corrosion sous tension. Ceci est probablement dû à une perturbation de la passivité qui résulte de l'action synergique sur notre matériau, des trois milieux corrosifs et de la contrainte ou de la déformation imposée au-dessous de la limite conventionnelle d'élasticité est par conséquent une diminution de la durée de vie de l'acier.
 - ❖ La présence du milieu acide dans l'essai de fatigue corrosion entraîne une dégradation plus rapide de l'acier par rapport à l'essai de fatigue à l'air libre et donc la solution d'acide sulfurique dans laquelle on utilise le matériau exerce donc une double influence : elle accélère l'amorçage des fissures et elle augmente la vitesse de fissuration (da/dN).

- ❖ Dans l'essai de fatigue corrosion, l'augmentation de la profondeur d'entaille entraîne une augmentation de la vitesse de fissuration de la pièce et donc une dégradation plus rapide du matériau.

;

Bibliographie

[1] W.CALLISTER « science des matériaux chapitre 18 – corrosion et dégradation des matériaux » CANADA , MODULO,2001.

[2] O. BELAHSEN « corrosion cours et exercices » 2014.

[3] J. CROLLET « corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages » Technique de l'ingénieur : M150-06, 1998 ; page 16.

[4] A. lakhdari “Caractérisation métallurgique et électrochimique des tubings à 13% Chrome”. Mémoire de fin d'étude. ENP (2016).

[5] D.Landolt « traité des matériaux : chapitre 12 corrosion et chimie des surfaces des matériaux » Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, page 38, 1997. France.

[6]J.J.Lamoureux, « Précis de corrosion », Groupe ABBDL, 1980.

[7] D.Landolt, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.

[8] F. Hellal, Cours de Corrosion et Protection, Alger: Ecole Nationale Polytechnique, 2017.

[9] N. BAFFIE, « influence de la microstructure de différents aciers inoxydables sur leur mécanismes d'endommagement en fatigue oligocyclique ». Thèse de doctorat. L'École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne et de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (juillet 2002).

[10] M. El May. Étude de la tenue en fatigue d'un acier inoxydable pour l'aéronautique en milieu marin corrosif. Autre. École nationale supérieure d'arts et métiers - ENSAM, 2013.4

[11] C.BENBOUZA, M.MENAS « Étude de l'influence de la microstructure de l'acier inoxydable austénitique 304 sur son comportement en fatigue-corrosion » projet de fin d'étude. École nationale polytechnique (juin 2014).

[12] P.EgilKvaale, Stein Olsen (Statoil). Experience with Supermartensitic Stainless steels in Flowline Applications. SSW99-202 Stainless steel world 99 Conference 1999.

[13] G. Rorvik (Statoil)- Rapport interne d'Usage d'Acier inoxydable

Supermartensitique 13Cr. Materialdagen 2003.

[14] M. Marshal, métallurgie pratique pour mécaniciens., Paris: Pyc édition., 1983, pp. 53-79.

[15] P. Soullignac, Bernard Bonnefois, etienne Soutif, Chaudronnerie en acier inoxydable, BM6570, Technique de l'ingénieur, 2007.

[16] A. Galerie et L. Antoni, Corrosion sèche des métaux, M4224., Technique de l'ingénieur.

[17] John C. Lippold, Damian J. Kotecki. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels; JOHN WILEY and SONS Pub 2005.

[18] N. Aourasse, étude de l'influence de l'acidification sur la corrosion des tubings a 13% chrome (Cr) et de son inhibition, ENP, 2008.

[19] S. Taguia et I.Benrabah, Étude de comportement électrochimique en milieu acide de l'acier AISI316Ti, après traitement thermique et après laminage, Mémoire de fin d'études, École Nationale Polytechnique, 2015.

[20] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion", Réf M-160., Techniques de l'ingénieur. .

[21] E. D. A. H. A. Dhooge, Weld simulation testing of different supermartensitic stainless steel grades, Brussels: KCI Publishing, 2002, p. 225–232.

[22] W. Jiang, Ye, J. Li, J. Su, K, Zhao., Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in Cr15Ni7Mo2WCu2 super martensitic stainless steel., Steel Res. Int, 2014, p. 1150–1157.

ANNEXES

Fiche technique du fournisseur

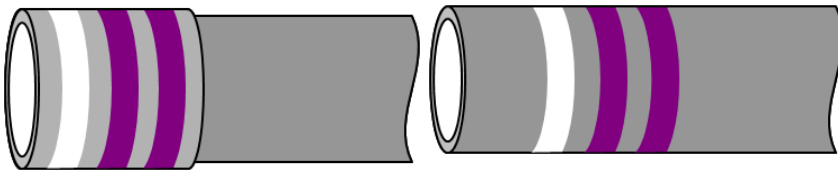
Material Data Sheet

Please select a material application among SM series and proprietary grades.

Selection Tool

Martensitic Stainless Steel	SM13CRS-110
-----------------------------	-------------

Martensitic Stainless Steel - SM13CRS-110



Coupling: White, Purple, Purple Pipe Body: White, Purple, Purple
pdf document

openallclose all

General description

SM13CRS is a Martensitic OCTG material often referred to as “Super 13 Chrome”. Martensitic stainless steels are suitable for sweet (CO₂) environments, under which standard Carbon and low alloy steels would suffer localized corrosion also called mesa or ringworm corrosion. SM13CRS bridges the gap of performances between API L80-13CR and Duplex materials while providing a larger application domain with regards to temperature, H₂S content and Chloride concentration. SM13CRS was developed in 1992 and benefits from NSSMC’s unrivaled know-how in manufacturing martensitic stainless steel since the 70’s and best-in-class quality control.

SM13CRS-110 is manufactured based on API 5CT / ISO 11960 and API 5CRA / ISO 13680

Diameters: 2-3/8” – 16”

Weights: as per API 5CT/ISO 11960

Special application: Please [contact NSSMC engineer](#), should You require specific size, weight, drift, or any other characterization.

Reference document

- Proprietary SM13CRS series.TGP-2218 (latest revision)
- API 5CT / ISO11960
- API RP 5C1 / ISO 10405
- API 5CRA / ISO 13680
- VAM Book
- NSSMC Storage and handling procedure for CRA materials

Applicable environment

CO₂ Corrosive well service, with temperatures up to 180 °C , including trace amounts of H₂S, and high Chloride content. Its primary function are Tubing and Liner applications, sections permanently exposed to production fluids.

SM13CRS is typically fit for deeper and HP-HT applications thanks to its higher temperature threshold and increased Yield Strength compared to API L80-13CR.

SM13CRS is suitable for limited concentration of H₂S, in combination with high content of Chloride with regards to SSC resistance

SM13CRS also features excellent localized corrosion resistance in high Chloride content environments while preserving excellent impact toughness values.

Final material application will depend upon CO₂, H₂S, Temperature, pH and expected Chlorides content.

In addition, compatibility with packer & completion fluids (brines and additives), matrix acidizing fluids, and scale solvers need to be ascertained.

For a more detailed assessment please contact NSSMC engineers.

Manufacturing

Process	Description
Steelmaking	Fine grained fully killed steel billets by the basic oxygen converter process or electric arc furnace process
Pipe making	Seamless
Heattreatment	Quenched and Tempered

Chemical Composition (mass %)

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

UNS Number: S41426

Specified mechanical properties

Yield strength ksi		Tensile strength ksi	Elongation %	Hardness HRC	Technical Note
Min	Max	Min	Min	Max	
110	125	110	API Formula	32.0	-

Physical and thermal properties

	Unit	25°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
Density	Kg/m ³	7720	7710	7700	7690	7680	7670
Young's modulus	GPa	202	201	198	196	193	189
Poisson's Ratio	-	0.30	0.30	0.29	0.30	0.30	0.29
Tensile strength de-rating	%	100.0	96.5	92.8	89.0	87.2	85.4
Yield strength de-rating	%	100.0	96.3	92.2	89.4	87.0	85.1
Thermal Diffusivity	x10 ⁻⁶ m ² /s	4.67	4.71	4.87	4.99	4.99	5.00
Heat Capacity	x10 ⁶ J/m ³ deg.C	3.37	3.38	3.46	3.58	3.72	3.87
Thermal Conductivity	W/m deg.C	15.7	15.9	16.8	17.8	18.5	19.3
Specific Heat	J/Kg deg.C	436	438	449	465	484	504
Thermal expansion	x10 ⁻⁶ / deg.C	-	11.0	10.7	10.7	10.8	10.9

