

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

Département de métallurgie

THESE DE MAGISTER

Présentée par : M' SMAALI MOHAMED, Ingénieur d'Etat à l'ENP



Amélioration de la résistance à la corrosion des  
aciers inoxydables de type AISI 304 par des dépôts  
métalliques de cuivre

Proposé et dirigé par : M<sup>me</sup> N. BOUTAREK, Maître de recherche (COMENA)

Soutenue le 09 / 11 / 2000 devant le Jury composé de:

|                 |                     |                               |            |
|-----------------|---------------------|-------------------------------|------------|
| M <sup>me</sup> | R. KESRI,           | Professeur à L'USTHB          | Présidente |
| M <sup>r</sup>  | E.S. SALHI,         | Maître de conférence à L'ENP  | Examineur  |
| M <sup>r</sup>  | K. ABADLI,          | Chargé de cours à L'ENP       | Examineur  |
| M <sup>r</sup>  | M.L. DJEGHLAL,      | Chargé de cours à L'ENP       | Examineur  |
| M <sup>me</sup> | N.ZAOURAR.BOUTAREK, | Maître de recherche au COMENA | Rapporteur |
| M <sup>r</sup>  | D. SAIDI,           | Maître de recherche au COMENA | Invité     |

## DEDICACE



*Je dédie ce travail :*

- *A mes chers parents*
- *A ma famille*
- *A mes amis*

## REMERCIEMENTS



La présente étude a été réalisée au laboratoire de métallurgie du centre de développement des matériaux (COMENA) sous la direction de M<sup>me</sup> N. ZAOURAR-BOUTAREK maître de recherche au COMENA.

Je tiens à la remercier pour les précieux conseils et les encouragements qu'elle m'a prodigués tout au long de ce travail.

Je tiens à remercier tous les membres du laboratoire de métallurgie du COMENA en particulier, messieurs N. SOUMI, N. NAFF ALI, S. MOULA, M. NEGACHE, M. NAHNAH, D. SAIDI et M<sup>me</sup> H. BOUSLIMANE.

Je remercie M<sup>me</sup> L. OMARI du centre de développement des techniques nucléaires, M<sup>r</sup> M. HAMISSI du centre de développement des techniques avancées, M<sup>r</sup> M. OULIADJ enseignant au département de chimie à l'université de Tizi ouzou et M<sup>r</sup> A. HANNANI de l'institut de chimie à l'USTHB pour leurs aide si appréciée.

Je remercie particulièrement monsieur M. BELKADI du département de géologie et messieurs M. LAINAOUI, et M. KARRA du département de corrosion du centre de développement de SONATRACH (CRD).

Mes remerciements vont également à M<sup>me</sup> R. KESRI pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury de ma thèse.

Mes sincères remerciements aux membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail.

Nos remerciements vont également à tous les enseignants du département de métallurgie de l'école nationale polytechnique pour la formation qu'ils nous ont prodigué.

# SOMMAIRE

## INTRODUCTION

1

## CHAPITRE I LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

|   |   |
|---|---|
| I- Les aciers inoxydables austénitiques                                       | 3 |
| I.1 - Les principaux types d'aciers inoxydables austénitiques                 | 4 |
| I.2 - Influence des principaux éléments d'alliage sur la structure            | 4 |
| I.3 - La déstabilisation de l'austénite par formation de ferrite              | 7 |
| I.4 - La déstabilisation de l'austénite par formation de martensite           | 8 |
| I.5 - La déstabilisation de l'austénite par précipitation à haute température | 9 |

## CHAPITRE II CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

|  |    |
|--|----|
| II.1 - Définition  | 11 |
| II.2 - Phénoménologie  | 11 |
| II.3 - Condition nécessaire pour qu'un métal se corrode                    | 13 |
| II.4 - Phénomène de passivité  | 13 |
| II.5 - Traduction électrochimique  | 14 |
| II.6 - Comportement des aciers inoxydables                                 | 15 |
| II.7 - Rupture de la passivité   | 17 |
| II.8 - Les types de corrosion qui affectent les aciers inoxydables         | 17 |
| II.8.1 - La corrosion sous contraintes                                     | 17 |
| II.8.2 - La corrosion par crevasses  | 18 |
| II.8.3 - La corrosion intergranulaire                                      | 18 |
| II.8.4 - La corrosion par piqûres  | 18 |
| II.8.4.1 - Potentiel de piqûres  | 18 |
| II.8.4.2 - Initiation des piqûres  | 19 |
| II.8.4.3 - Croissance des piqûres  | 19 |
| II.9 - Effets de certains éléments sur la corrosion des aciers inoxydables | 21 |
| II.10 - Amélioration de la résistance à la corrosion                       | 27 |

## CHAPITRE III TECHNIQUES EXPERIMENTALES

|   |    |
|---|----|
| III.1 Réalisation des dépôts  | 29 |
| III.1.1 - Choix d'une méthode de croissance                                   | 29 |
| III.1.2 - Principe général de la technique de dépôt par évaporation thermique | 30 |
| III.1.3 - Préparation des échantillons  | 31 |
| III.1.4 - Conduite de l'essai   | 32 |
| III.2 - Traitement thermique sous vide  | 34 |
| III.2.1 - Scellement des ampoules   | 34 |
| III.2.2 - Choix des conditions de traitement                                  | 35 |
| III.3 - Techniques de caractérisation   | 35 |
| III.3.1 - Analyse de la composition chimique                                  | 36 |
| III.3.1.1 - Dosage du carbone   | 36 |
| III.3.1.2 - Analyse de la composition par fluorescence X                      | 36 |
| III.3.1.2.1 - Analyse quantitative  | 36 |

|   |    |
|---|----|
| III.3.1.2.2 - Analyse qualitative                               | 36 |
| III.3.2 - Mesure des épaisseurs                                 | 37 |
| III.3.2.1 - Les observations microscopiques                     | 37 |
| III.3.2.2 - La profilométrie                                    | 38 |
| III.3.3 - Les observation métallographiques                     | 38 |
| III.3.3.1 - La microscopie optique                              | 39 |
| III.3.3.2 - La microscopie électronique à balayage              | 39 |
| III.3.4 - La diffraction des RX                                 | 40 |
| <br>  |    |
| III 4 - Etude électrochimique                                   | 41 |
| III.4.1 - Equipement utilisé                                    | 41 |
| III.4.2 - Electrode de travail                                  | 43 |
| III.4.3 - Le choix du milieu                                    | 44 |
| III.4.4 - Les conditions opératoires                            | 45 |
| <br>  |    |
| <b>CHAPITRE IV RESULTATS ET INTERPRETATIONS</b>                 |    |
| <br>  |    |
| IV.1 - Choix de l'acier inoxydable                              | 46 |
| IV.1.1 - Composition chimique                                   | 47 |
| IV.1.2 - Caractérisation morphologique                          | 47 |
| IV.1.3 - Structure cristalline                                  | 49 |
| IV.1.4 - Conclusion   | 51 |
| IV 2 - Caractérisation physico-chimique des couches déposées    | 52 |
| IV.2.1 - Présence du cuivre                                     | 52 |
| IV.2.2 - Caractérisation morphologique                          | 53 |
| IV.2.3 - Mesure d'épaisseur                                     | 53 |
| II.2.3.1 - Profilométrie  | 53 |
| II.3.2.2 - Observation microscopique                            | 55 |
| IV.2.4 - Structure cristalline                                  | 55 |
| IV.2.5 - Conclusion   | 56 |
| IV.3 - Caractérisation des couches traitées thermiquement       | 57 |
| IV.3.1 - Composition chimique                                   | 57 |
| IV.3.2 - Caractérisations morphologiques                        | 58 |
| IV.3.2.1 - Observation normale à la couche traitée              | 58 |
| IV.3.2.2 - Observation de la tranche                            | 60 |
| IV.3.3 - Structure cristalline                                  | 63 |
| IV.3.4 - Conclusion   | 65 |
| IV 4 - Etude électrochimique                                    | 66 |
| IV.4.1 - Etude de la résistance à la corrosion dans le milieu 1 | 66 |
| IV.4.1.1 - Effet du recuit                                      | 66 |
| IV.4.1.2 - Effet des ajouts de cuivre                           | 69 |
| IV.4.2 - Etude de la résistance à la corrosion dans le milieu 2 | 72 |
| IV.4.3 - Conclusion   | 75 |
| CONCLUSION GENERALE   | 77 |
| <br>  |    |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES                                     | 79 |
| ANNEXE  | 84 |

## INTRODUCTION



C'est à partir de l'observation faite il y a plus d'une cinquantaine d'années, selon laquelle l'addition au fer d'un certain nombre d'éléments (en particulier le chrome) améliorerait fortement l'aptitude à la passivation, qu'ont été développés les aciers inoxydables actuels. A l'époque, c'était suite à leur bonne résistance aux attaques atmosphériques que ces alliages (Fe + Cr) ont été baptisés « aciers inoxydables ». Lorsque aujourd'hui, on fait le bilan de tout ce qu'on exige de cette famille d'aciers, on réalise que l'appellation « aciers inoxydables » est vraiment restrictive, elle est également usurpée puisque les aciers inoxydables peuvent se corroder sous l'action de conditions extérieures défavorables.

La résistance à la corrosion est la propriété la plus importante des aciers inoxydables. Ils sont largement utilisés dans plusieurs domaines: industrie alimentaire, pharmaceutique, nucléaire,... etc.

Diverses nuances d'aciers inoxydables sont commercialisées (aciers martensitiques, aciers ferritiques, aciers austénitiques, aciers austénoferritiques) en fonction des exigences des utilisateurs et des conditions de plus en plus variées des milieux. Chaque nuance correspond à un type d'emploi bien précis. Le choix de la nuance doit être judicieux en fonction des réactifs en présence et des conditions d'utilisation telles que la température et la pression.

Le développement d'aciers ayant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne résistance à la corrosion s'avère indispensable dans diverse applications. L'obtention de ces deux exigences simultanément, est difficile à réaliser. En effet, l'augmentation de la teneur en Chrome, qui améliore la tenue à la corrosion, détériore la qualité des propriétés mécaniques. L'accumulation du Chrome, Nickel, Molybdène peut donner lieu à des aciers fortement résistants à la corrosion, mais ils deviennent alors très coûteux et très souvent impossibles à réaliser à l'échelle industrielle. L'utilisation des revêtements métalliques résistant à la corrosion a été une réponse à ce problème.

L'amélioration par des ajouts métalliques en surface du comportement de l'acier inoxydable vis à vis de la corrosion a fait l'objet de plusieurs études. Les ajouts ont été réalisés soit par implantation ionique [1,2,3], soit par des dépôts électrolytiques suivis de traitement de diffusion [4]. Les avantages de cette technique par rapport aux ajouts en volume s'est la non altération des propriétés mécaniques du substrat d'une part et son faible coût de revient d'autre part.

Notre travail qui s'inscrit dans cette optique, consiste à ajouter le cuivre à la surface de l'acier inoxydable austénitique 304 par la technique de dépôt par évaporation thermique. Cette élément est connu pour son rôle bénéfique dans l'amélioration de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables lorsqu'il est ajouté en volume [5].

L'objectif de cette étude est de fournir une connaissance du comportement électrochimique des aciers inoxydables non traités et revêtus d'un dépôt métallique en cuivre, étudiés dans des milieux corrosifs.

Cet objectif sera atteint à travers un ensemble d'actions qui seront concentrées essentiellement sur :

1. L'élaboration de couches métalliques de cuivre par la technique de dépôt par évaporation thermique. Cette première étape est suivie par la diffusion sous atmosphère contrôlée en surface de l'élément métallique dans l'acier austénitique.
2. La caractérisation des dépôts ainsi élaborées par différentes techniques d'analyses.
3. Etude de comportement de la résistance à la corrosion dans des milieux agressifs des aciers austénitiques ainsi traités.

Cette étude s'articule autour de quatre chapitre :

Le premier chapitre décrit les principaux types d'aciers inoxydables et principalement l'influence des éléments d'additions sur la structure cristalline.

Le second chapitre présente le phénomène de corrosion et principalement le comportement des aciers inoxydables.

Le troisième chapitre expose brièvement les différentes techniques d'élaboration et de caractérisations utilisées dans le cadre de la réalisation de ce travail.

Enfin, le quatrième chapitre est consacré à une étude systématique de la morphologie, structure cristalline, composition chimique et épaisseurs des films élaborés. Les propriétés électrochimiques de l'acier ainsi traité fait également l'objet de ce chapitre. L'influence de l'ajout du cuivre en surface sur la morphologie, la qualité cristalline ainsi que la résistance à la corrosion sera discuté.

## CHAPITRE I

### LES ACIERS INOXYDABLES

#### I - LES ACIERS INOXYDABLES AUSTÉNITIQUES :

Sans prétendre donner ici une description complète des aciers inoxydables austénitiques, dont la bibliographie est d'ailleurs assez riche, nous allons surtout nous focaliser sur quelques rappels qui nous ont parus essentiels à cette étude.

Les normes s'accordent pour dire que les aciers inoxydables sont des alliages ayant le fer comme constituant principal et contenant un minimum de 11 % de Cr et un maximum de 1.10 % de carbone. D'autres éléments d'alliage sont utilisés, soit pour améliorer la résistance à la corrosion (Mo, N, Ni, CU, Si, Ti, Nb,.....), soit pour améliorer les diverses propriétés mécaniques ; en premier lieu, la dureté, l'aptitude à l'écrouissage, la stabilité structurale et dimensionnelle, l'aptitude à la mise en forme par moulage ou forgeage, l'usinage ou encore le soudage .... (C, N, CU, AL,.....) [6].

Les aciers inoxydables sont désignés selon divers critères. Parmi ces critères, on distingue la désignation basée sur la structure (associée à la composition chimique) qui permet de définir les grandes familles d'aciers inoxydables [7], il s'agit :

- Des aciers martensitiques,
- Des aciers ferritiques ,
- Des aciers austénitiques,
- Des aciers austéno-ferritiques.

Ces quatre familles se distinguent par leurs structures d'une part et leurs propriétés physiques et mécaniques d'autre part. Les teneurs pondérales en chrome, en nickel et en carbone de ces familles sont regroupées dans le tableau I ci-dessous.

| Famille                             | % Cr    | % Ni      | % C          |
|-------------------------------------|---------|-----------|--------------|
| Acier inoxydable ferritique         | 12 à 28 | -         | = à 0.1      |
| Acier inoxydable martensitique      | 12 à 18 | -         | de 0.1 à 1.2 |
| Acier inoxydable austénitique       | 16 à 28 | 7 à 32    | = à 0.12     |
| Acier inoxydable austéno-ferritique | 21 à 26 | 3.5 à 7.5 | = à 0.03     |

Tableau I : Teneurs pondérales en chrome, nickel, carbone des aciers inoxydables [8]

Les nuances d'aciers inoxydables austénitiques se distinguent des autres nuances par la présence du nickel, élément gammagène en quantité suffisante qui permet à l'acier de conserver sa structure austénitique à la température ambiante. Ils sont amagnétiques, facilement soudables et ils sont caractérisés par une résilience élevée [9]. Par rapport aux nuances ferritiques, les nuances austénitiques se caractérisent par trois différences importantes:

- Un coefficient de dilatation élevé;
- Une conductibilité thermique faible;
- L'amagnétisme.

### I.1-LES PRINCIPAUX TYPES D'ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

L'influence des éléments d'alliage sur la stabilité de la microstructure, sur les caractéristiques mécaniques à chaud et à froid, sur l'aptitude à la conformation et au soudage et sur la résistance à l'attaque des milieux corrosifs à des températures ordinaires ou élevées est à l'origine de la variété des nuances industrielles d'aciers inoxydables austénitiques. La classification générale suivante des aciers inoxydables austénitiques est généralement proposée.

- les nuances de base du type 18-10,
- les nuances stabilisées vis à vis de la sensibilité à la corrosion intergranulaire par des additions de titane ou de niobium,
- les nuances à basse teneur en nickel pour favoriser le durcissement par écrouissage,
- les nuances à haute teneur en nickel pour accroître l'aptitude à l'emboutissage profond et pour les applications cryogéniques,
- les nuances à résistance accrue par addition d'azote,
- les nuances où le manganèse est substitué en partie au nickel,
- les nuances à résistance à la corrosion générale améliorée par addition de molybdène et parfois de cuivre,
- les nuances plus résistantes à l'oxydation à chaud grâce à une addition de silicium,
- les nuances dont la tenue au fluage est améliorée par addition de N, Mo, W, V, Ti, Nb,
- les nuances à usinabilité améliorée par addition de soufre, de sélénium, ...

### I.2-INFLUENCE DES PRINCIPAUX ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LA STRUCTURE :

#### **Le Nickel et le Chrome:**

La structure à haute température de l'alliage Fe-Cr-Ni dépend essentiellement de la proportion relative du chrome, élément alphasène qui rétrécit le domaine  $\gamma$  et stabilise la ferrite ( $\delta$  ou  $\alpha$  selon la température), et du nickel, élément gammagène qui étend le domaine  $\gamma$

L'addition croissante de nickel dans un acier inoxydable ferritique à 18% de Cr le rend austénitique (Figure I.1).

L'influence des teneurs en chrome et en nickel sur la constitution à haute température des aciers inoxydables austénitiques peut être mise en évidence à partir des sections isothermes du diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-Ni (Figure I.2). L'augmentation de la teneur en chrome (équivalent) d'un acier inoxydable austénitique représenté par le point (a) dans la coupe à 1000 °C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni fait apparaître une certaine proportion de ferrite F (point b). L'augmentation de la teneur en nickel (équivalent) restitue ensuite la structure entièrement austénitique A (point c).

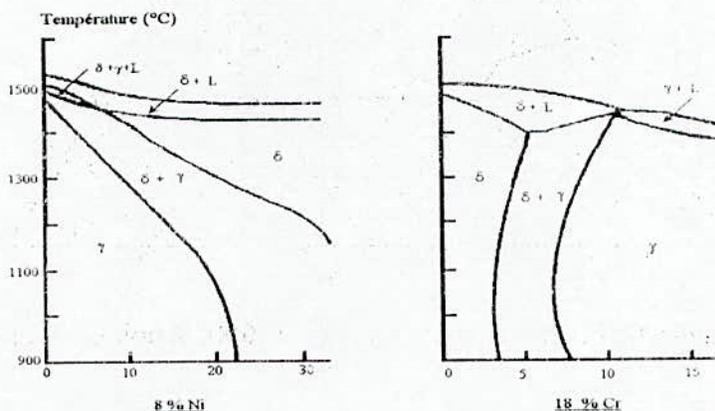


Figure I.1 Coupe à concentration définie du diagramme d'équilibre à haute température des alliages ternaires Fe-Cr-Ni [7].

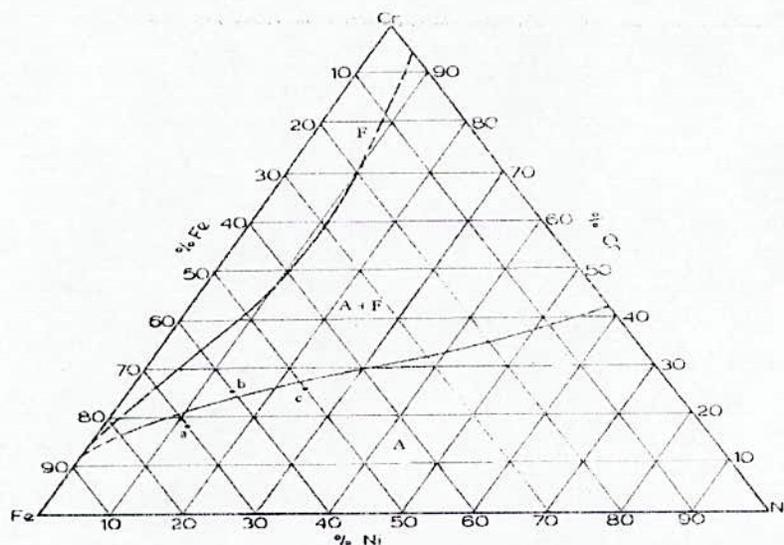


Figure I.2 : Section à 1000 °C du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni [7].

**Le Carbone:**

Les aciers austénitiques Fe-Cr-Ni dissolvent à hautes températures une certaine quantité de carbone, élément fortement gammagène (Figure I.3). La solubilité du carbone diminue lorsque la température décroît et une certaine proportion de carbone précipite lentement sous forme de carbures riches en chrome.

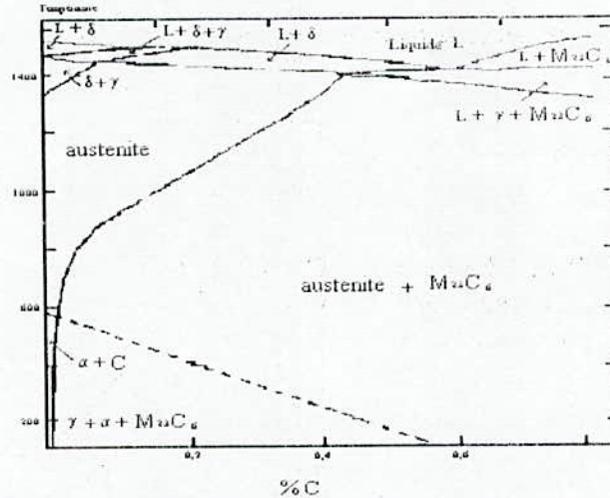


Figure I.3: Solubilité du carbone à l'état de carbure M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> (M=Cr, Fe) dans l'acier inoxydable à 18 % Cr- 8% Ni [7].

**Le Molybdène:**

Son caractère stabilisant de la ferrite est illustré par la figure I.4 qui montre que la structure à température ambiante d'un acier inoxydable à 18% Cr- 8% Ni- 2% Mo est biphasée, austénite (A) + ferrite (F). le maintien d'une structure purement austénitique nécessite de porter la teneur en nickel de l'acier inoxydable 18% Cr - 2% Mo au dessus de 10% et au delà de 12% si la teneur en molybdène atteint 3%. Le molybdène favorise en outre, la formation de phases intermétalliques, notamment la phase sigma.

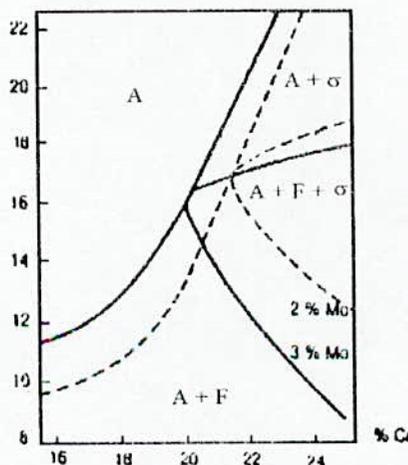


Figure I.4 : Effet du molybdène sur la structure d'équilibre des aciers inoxydables Fe-Cr-Ni refroidis à l'air depuis 1100 - 1150 °C [7].

**L'Azote:**

Qu'il soit à l'état d'impureté incontrôlée, ou à l'état d'addition volontaire, l'azote a une action gammagène puissante dont l'influence est illustrée sur la figure I.5. Il peut être maintenu en solution métastable par trempe ou précipité sous forme de nitrure de chrome CrN.

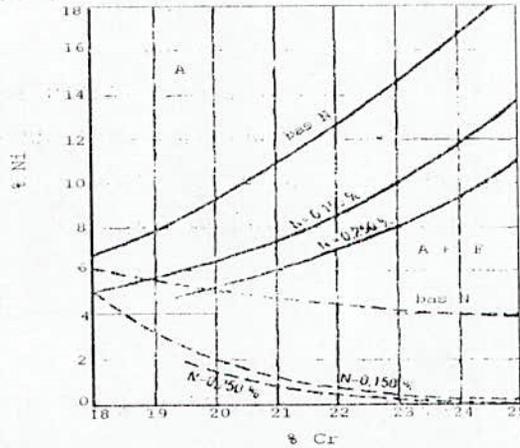


Figure I.5: influence de l'azote sur les frontières des domaines austénitiques (A) et ferritiques (F) et la structure des aciers inoxydables Fe-Cr-Ni [7].

### I.3-LA DESTABILISATION DE L'AUSTENITE PAR LA FORMATION DE LA FERRITE :

Les aciers inoxydables austénitiques, contenant des éléments alphagènes (Cr, Ni), sont susceptibles de présenter un taux de ferrite résiduel. Si la présence de ferrite  $\delta$  facilite le soudage de ces aciers par atténuation des risques de fissuration à très haute température [10], elle se révèle néfaste car elle fragilise l'acier aux températures usuelles d'utilisation et rend plus difficile la mise en forme à hautes températures.

L'influence des teneurs pondérales en éléments d'alliages sur la constitution des aciers inoxydables peut être appréciée par le diagramme de SCHAEFFLER, (figure I.6), établi dans les conditions rencontrées en soudage à l'arc et modifié par SCHNEIDER [11]. Il représente de façon schématique l'influence de la nature et de la teneur des éléments présents dans l'acier en terme de Cr et de Ni équivalents.

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0.5(\%Mn) + 0.3(\%Cu) + 25(\%N) + 30(\%C);$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + 2(\%Si) + 1.5(\%Mo) + 5(\%V) + 5.5(\%Al) + 1.75(\%Nb) + 1.5(\%Ti) + 0.75(\%W)$$

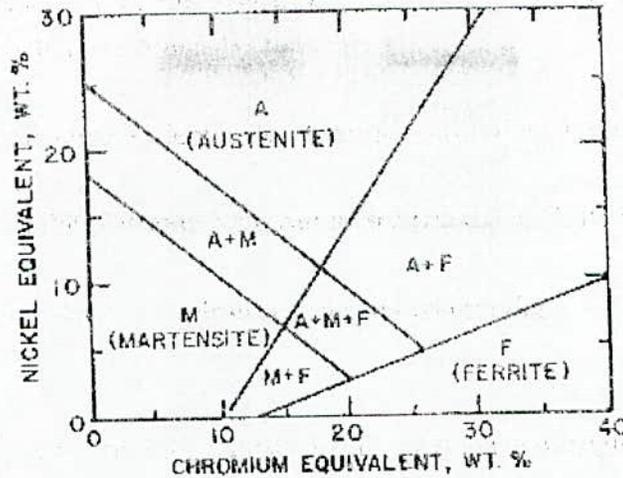


Figure I.6: Effet des équivalents Cr et Ni sur la constitution des aciers inoxydables [11].

#### I.4-LA DESTABILISATION DE L'AUSTENITE PAR LA FORMATION DE LA MARTENSITE :

Si la structure CFC des aciers inoxydables austénitiques est parfaitement stable à haute température, en revanche, à basse température l'austenite peut devenir métastable ou instable (figure I.7) et peut se transformer en deux types de martensite :  $\epsilon$  de structure hexagonale ou  $\alpha'$  de structure cubique centrée, (ou légèrement quadratique, si la teneur en carbone est assez élevée). La formation de ces martensites peut être induite :

- Soit par refroidissement depuis le domaine austénitique au dessous d'une certaine température dite  $M_s$  ;
- Soit par déformation plastique à plus au moins basse température.

On distingue alors deux températures de transformation martensitique de l'austenite instable :

- La première,  $M_s$  correspond à l'apparition de martensite d'origine thermique ;
- La seconde,  $M_d$ , caractérise la possibilité de formation de martensite sous l'effet d'une déformation plastique.

La transformation martensitique est observée fréquemment au cours de la mise en œuvre des aciers inoxydables : emboutissage, tréfilage, ...etc. La quantité de martensite formée est fonction à la fois de la composition chimique de l'acier inoxydable austénitique, du mode, du taux et de la vitesse de déformation ainsi que de la température.

Tous les éléments en solution solide dans l'austenite abaissent la température  $M_s$ . Leur effet apparaît dans les formules proposées par PICKERING [12].

$$M_s (\text{°C}) = 502 - 810 (\% \text{C}) - 1230 (\% \text{N}) - 13 (\% \text{Mn}) - 30 (\% \text{Ni}) - 12 (\% \text{Cr}) - 54 (\% \text{Cu}) - 6 (\% \text{Mo})$$

$$M_{d30} (\text{°C}) = 497 - 462 (\% \text{C} + \% \text{N}) - 9.2 (\% \text{Si}) - 8.1 (\% \text{Mn}) - 13.7 (\% \text{Cr}) - 20 (\% \text{Ni}) - 18.5 (\% \text{Mo})$$

où  $M_{d30}$  représente la température pour laquelle 50% de martensite apparaît sous une déformation vraie de 30%

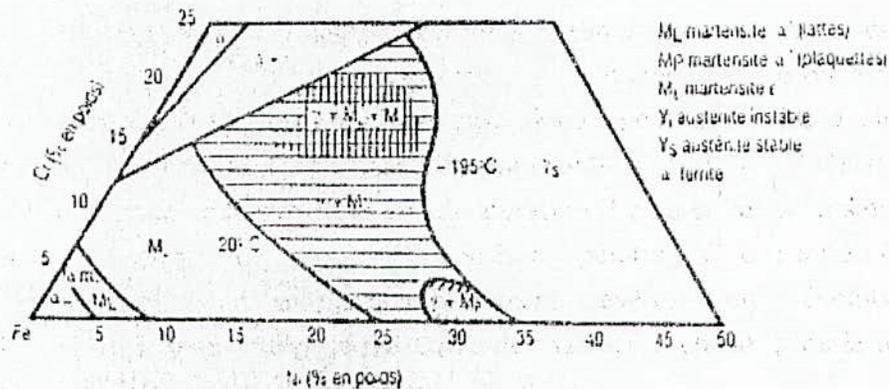


Figure I.7: Diagramme montrant la structure cristallographique des alliages Fe-Cr-Ni à l'ambiante. La zone hachurée représente la gamme de composition susceptible de se transformer en martensite entre +20°C et -196°C [7].

### 1.5-LA DESTABILISATION DE L'AUSTENITE PAR PRÉCIPITATION À HAUTE TEMPÉRATURE :

Les aciers inoxydables austénitiques ne sont pas stables lors des maintiens à haute température (500 – 800°C). Les éléments Cr, Mo, Si, Ti, Nb sont alors responsables d'une déstabilisation de l'austénite par précipitation de carbures, carbonitrides et nitrides, mais aussi de phases intermétalliques  $\sigma$ ,  $\chi$ ,  $\eta$  dont les principaux constituants, à côté du fer, sont le chrome et le molybdène [10,13,14]. La phase austénitique peut dissoudre à chaud des quantités importantes de carbone (jusqu'à 0.25% en poids à 1200°C [15]) qui après hypertrempe à la température ambiante reste en sursaturation. Le carbone en sursaturation a tendance à précipiter sous forme de carbure dès que la température s'élève ou au cours du refroidissement si la trempe n'est pas suffisamment sévère. Cette évolution dite sensibilisation, dépend de la température, de la durée de maintien à chaud et de la teneur en carbone qui joue un rôle défavorable très important.

La durée minimale de sensibilisation diminue considérablement lorsque la teneur en carbone augmente. La figure I.8 indique dans un diagramme temps-température, les domaines de sensibilisation d'un acier austénitique de type 304 en fonction de la teneur en carbone.

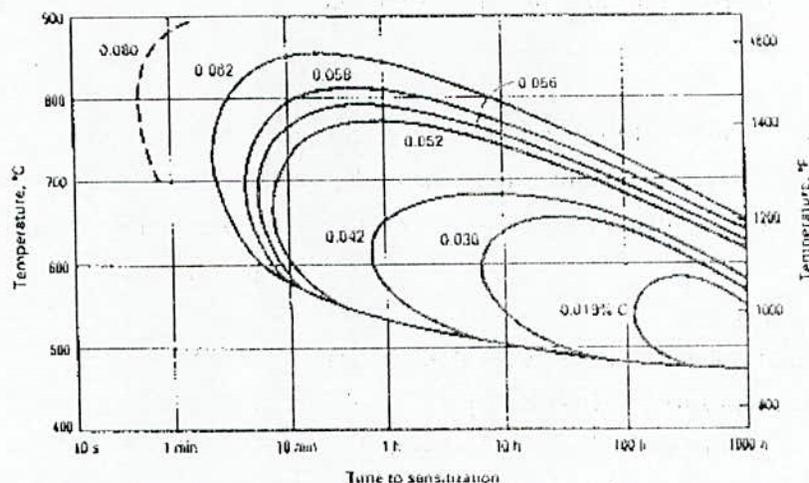


Figure I.8: Courbes temps-température-sensibilisation d'un acier inoxydable de type 304. Influence de la teneur en carbone. Réactif constitué de  $\text{CuSO}_4$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [16]

Dans les aciers austénitiques courants du type Z6CN 18-09 (AISI 304) et du type Z6CN 17-11 (AISI 316) dont la teneur en carbone est le plus souvent inférieure à 0.05 %, on trouve surtout le carbure  $\text{M}_{23}\text{C}_6$ . La cinétique de précipitation est rapide dans la gamme de température de 600 à 900°C [17], cette dernière se fait préférentiellement sur les joints de grains et sur tous les défauts du réseau cristallin ; elle est largement favorisée par le phosphore et le bore [7].

Dans les aciers inoxydables austénitiques stabilisés au titane ou au niobium, le revenu après hypertrempe provoque la précipitation intergranulaire et intracristalline de carbure de titane (ou du niobium) de type MC et dans les aciers contenant du molybdène on trouve également des carbures du type  $\text{M}_6\text{C}$ .

La précipitation du nitrure de chrome  $\text{Cr}_2\text{N}$  est très rare dans les aciers inoxydables du type Z6CN 18-09 (AISI 304) ou Z6CN 17-11 (AISI 316) en raison de la solubilité assez grande de cet élément [12]. En revanche, dans les aciers stabilisés au Ti (et à un moindre degré ceux stabilisés au Nb), la solubilité de  $\text{TiN}$  ou  $\text{NbN}$  est très basse et ces phases apparaissent sous forme d'inclusion dès la solidification du métal. Les phases intermétalliques ne sont pas présentes à l'état brut de livraison dans les aciers inoxydables austénitiques, cependant elles peuvent se former dans les conditions de service correspondant à un maintien à une température élevée pendant des temps longs.

## CHAPITRE II

# CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES

### II.1- Définition :

Le phénomène de corrosion correspond à l'attaque des matériaux par les agents chimiques qui les environnent. Il est le résultat de l'action exercée sur les métaux et alliages par leur environnement liquide ou gazeux. La corrosion entraîne une destruction plus ou moins rapide d'un matériau métallique en le transformant en un état chimiquement plus stable.

Ce phénomène se traduit par une réaction chimique ou électrochimique qui se produit à la surface du matériau. Dans tous les cas, le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

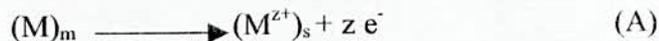
Les différents cas industriels de corrosion peuvent être classés en deux catégories, selon le type de processus intervenant dans les réactions :

- 1- Corrosion chimique : corrosion par les gaz à hautes températures représentant 3 % du total des cas.
- 2- corrosion électrochimique : (en solution) représentant 97 % des cas.

### II.2- Phénoménologie :

Lorsqu'un métal s'oxyde, sa surface est le siège d'une réaction anodique, qui correspond au passage d'ions métalliques en solution.

La réaction de dissolution anodique globale s'écrit :

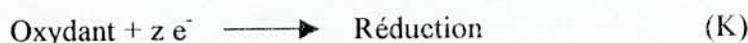


où z est la valence de l'ion le plus stable dans les conditions considérées.

$(M)_m$  : Métal solide.

$(M^{z+})_s$  : L'ion correspondant en solution.

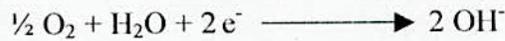
La réaction (A) ne peut avoir lieu que si elle est couplée à la réaction cathodique (K), consommatrice d'électrons:



Par exemple en milieu acide, (K) est du type :



En milieu neutre, on aura plutôt :



Les réactions (A) et (K) se traduisent par des courants électriques anodiques ( $i_a$ ) et cathodiques ( $i_k$ ), fonctions de la différence de potentiel  $E$  entre le métal et la solution aqueuse.

A l'état stationnaire, la somme  $i_G = i_a + i_k$  est nulle, ce qui détermine le potentiel de corrosion. La valeur qui correspond à  $i_a = -i_k = i_{\text{cor}}$  est appelée courant de corrosion (Figure II.1).

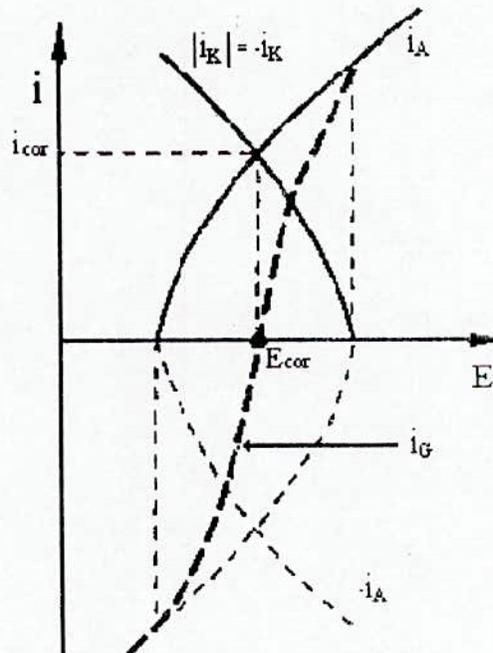


Figure II.1 : Évolution des courants anodiques et cathodiques en fonction de la différence de potentiel métal – solution.

### II.3- CONDITION NECESSAIRE POUR QU'UN METAL SE CORRODE :

Pour qu'un métal se corrode, l'existence en solution d'un constituant oxydant dont le potentiel d'équilibre de la réaction cathodique est plus élevé que celui de la réaction anodique, est nécessaire. Ce potentiel d'équilibre est celui donné par la relation de NERNST[18]. Dans le cas de la réaction anodique, on a :

$$E_{M/M^{n+}} = E^0_{M/M^{n+}} + RT/nF \text{ Log } (a_{M^{n+}})$$

$a_{M^{n+}}$  : Activité des ions  $M^{n+}$  en solution

R : Constante universelle égale à  $8,214 \text{ jk}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

F : Constante universelle égale à  $96500 \text{ C}$

T : Température en degrés kelvin

$E^0_{M/M^{n+}}$  : Tension standard

Pour que la corrosion ait lieu, la thermodynamique électrochimique exige que :

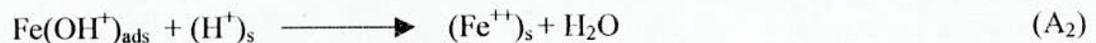
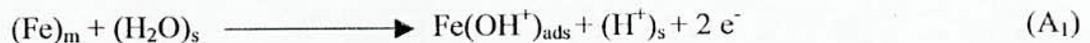
$$E_{\text{ox/red}} \gg E_{M/M^{n+}}$$

Avec :

$E_{\text{ox/red}}$  : Tension de NERNST correspondant à la réaction (K)

### II.4- PHENOMENES DE PASSIVITE :

La réaction (A) peut se décomposer en plusieurs réactions intermédiaires. Dans le cas du fer, des mécanismes simples ont été proposés faisant intervenir des espèces intermédiaires adsorbées (ads), par exemple :



Dans certains cas, l'adsorbât intermédiaire généralement impliqué dans la réaction (A), (réaction partielle  $\text{A}_1$ ) n'est pas oxydé en  $(\text{Fe}^{++})$  (réaction partielle  $\text{A}_2$ ), soluble mais conduit à la formation d'un oxyde ou d'un hydroxyde stable par exemple  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  puis  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dans le cas du fer.



Dans le cas où ces formes oxydées forment à la surface du métal un film suffisamment compact, appelé film passif (ou film passivant, ou encore couche passive), les vitesses de dissolution anodique se trouvent considérablement ralenties, conduisant au phénomène dit de passivation. Cette passivation est définie comme étant la transformation d'une surface active en cours de corrosion en une surface quasi inactive par formation d'une couche de passivation. Le phénomène de passivation a été mis en évidence par U.R.EVANS [19] et précisé par J.E.O.MAYNE et M.J.PRYOR [20].

Des travaux récents suggèrent que ce film n'est pas à l'état stable, mais à l'état stationnaire: il est en équilibre avec son environnement, mais en constante destruction et reconstruction [21].

### II.5- TRADUCTION ELECTROCHIMIQUE DES PHENOMENES DE PASSIVITE :

La courbe de polarisation d'un métal susceptible de se passiver a l'allure de celle de la (figure II.2) On distingue quatre domaines :

- Un domaine d'activité lorsque  $E < E_{crit}$  dans lequel la réaction  $(A) = (A1) + (A2)$  est prépondérante. Ce domaine correspondant à l'état actif, est caractérisé par l'augmentation de la densité de courant jusqu'à atteindre une valeur maximale dite densité de courant critique ( $i_{cr}$ )
- Un domaine prèpassif : pour  $E_{crit} < E < E_p$ , correspondant à un début de passivation la réaction  $(A2)$  étant remplacée progressivement par la réaction  $(P)$  [7].
- Un domaine de passivité pour  $E_{ip} > E > E_p$ , correspondant au palier de passivité où un film passivant stationnaire et protecteur s'établit. La corrosion à l'état passif est limitée mais les perturbations causées par certains ions comme les chlorures et les sulfures peuvent accélérer la corrosion.
- Un domaine de transpassivité, pour  $E > E_{ip}$  où la couche oxydée redevient moins protectrice.

En présence du chlore, la rupture du film passif se produit pour des valeurs de potentiel inférieures à  $E_{ip}$ , ce potentiel est appelé : potentiel de piqûration [22].

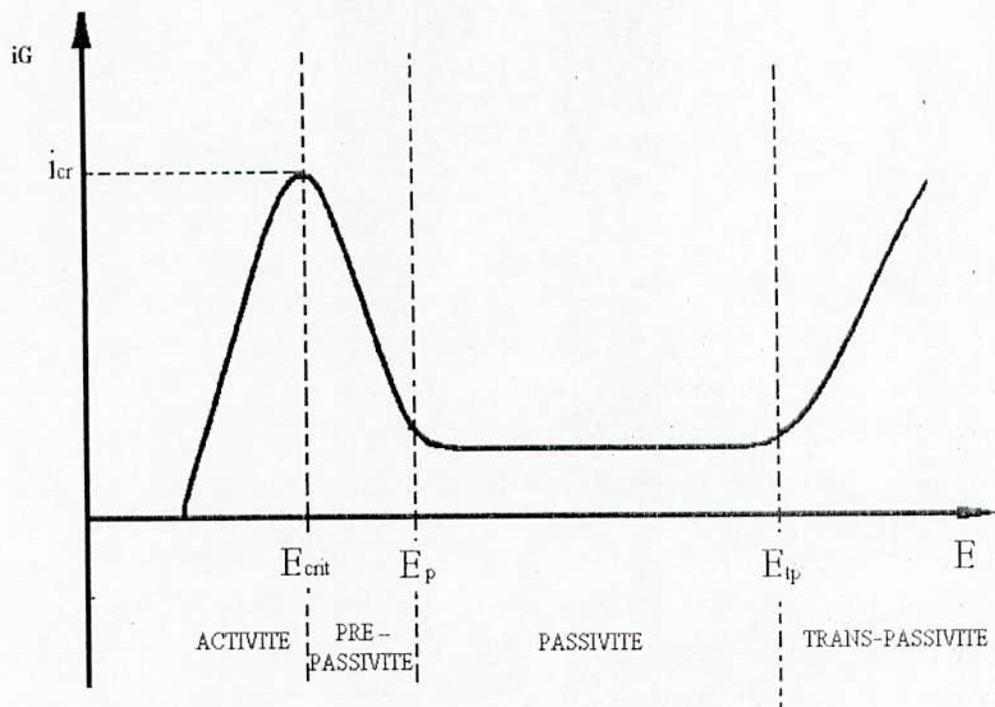


Figure II.2: Courbe de polarisation d'un métal passivable.

## II.6- COMPORTEMENT DES ACIERS INOXYDABLES

La bonne tenue à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques est due à la présence de chrome dans sa composition, avec une teneur au moins égale à 12% [23,24]. Cette teneur est suffisante pour protéger le métal de l'environnement agressif, en formant à sa surface une couche d'oxyde de chrome  $Cr_2O_3$  qui tend à se former spontanément à l'air. Les espèces ioniques étant freinées, ce film passif peut être considéré comme un semi-conducteur à conductibilité électronique largement prépondérante. Il en résulte que le transfert des cations du métal vers la solution peut être considéré comme très ralenti, et dans certains cas pratiquement négligeable [25].

Les caractéristiques physico-chimiques des couches passives des aciers inoxydables conditionnent leurs propriétés protectrices et donc la plus ou moins grande résistance à la corrosion. Ces caractéristiques sont étroitement liées à la composition chimique du film et du milieu agressif dans lequel il travaille. De nombreux travaux ont été réalisés en mettant en œuvre les méthodes physiques d'analyse de surface à savoir :ESCA, SIMS,RBS,AES..

Il en ressort de ces analyses que la composition de la couche passive dépend à la fois de la composition de l'acier et du milieu dans lequel l'acier est immergé. Ceci confirme qu'elle n'a pas un caractère définitif mais qu'elle est susceptible d'évoluer lors de toute modification du milieu [7].

La structure et la composition de la couche passive dont la propriété essentielle est la limitation de la dissolution du métal ont fait l'objet de plusieurs travaux. Sa composition est en général fortement enrichie en chrome, en molybdène, en silicium et parfois en nickel [6]. Néanmoins, ces films passifs peuvent être rompus pour plusieurs raisons dont les principales sont un excès de l'acidité ou de la teneur en chlorure dans la solution. Dans les milieux acides, la rupture de la passivité prend la forme d'une corrosion générale. En milieu neutre chloruré, cette rupture est plus insidieuse, elle prend la forme d'une corrosion localisée [7].

L'effet des divers éléments d'addition sur les caractéristiques de cette couche est schématisé sur la figure II.3.

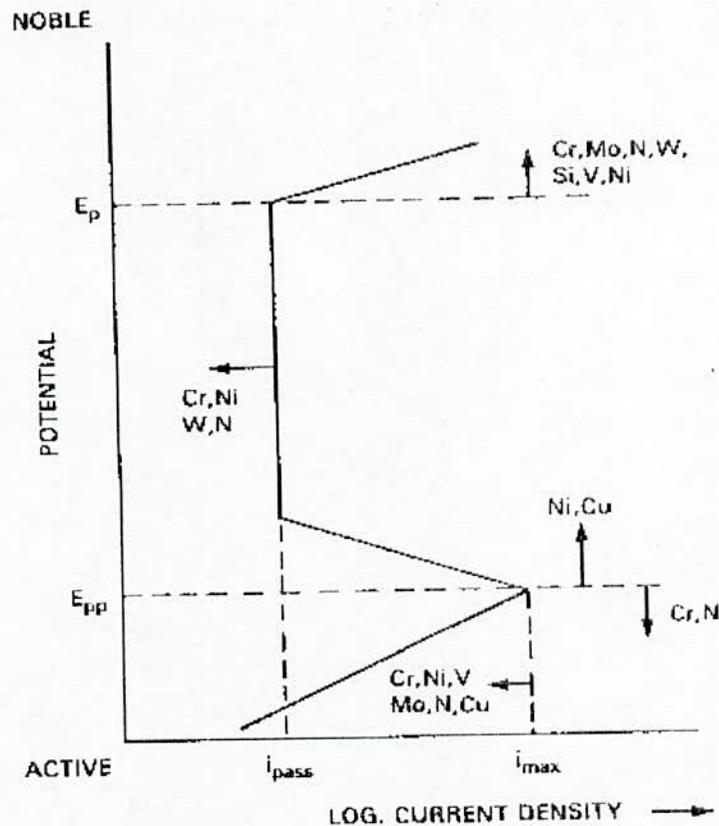


Figure II.3: Influence des divers éléments d'addition sur la position des diverses zones caractéristiques de la courbe potentiocinétique[22].

## II.7.-RUPTURE DE LA PASSIVITE :

La stabilité du film passif peut être affectée par :

- Le potentiel métal – solution : La différence de potentiel métal – solution est fixée par l'équilibre dynamique des réactions anodiques (dissolution ou passivation) et des réactions cathodiques.
- L'augmentation de la quantité de protons dans la solution qui a tendance à déstabiliser le film passif. Pour chaque milieu, il existe un pH critique appelé pH de dépassivation ( $pH_d$ ) au dessus duquel le courant critique de passivation devient de l'ordre de grandeur du courant de passivité.
- La présence d'ions halogénures et en particulier les ions Cl<sup>-</sup> les plus présents dans l'écosystème où les aciers inoxydables sont majoritairement employés a tendance à favoriser les réactions de destruction du film passif au détriment des réactions qui participent à sa construction. Il s'en suit une modification du point de fonctionnement du système thermodynamique métal / film / solution avec, comme conséquence, dans certains cas la rupture générale ou localisée du film.

## II.8.-LES TYPES DE CORROSION QUI AFFECTENT LES ACIERS INOXYDABLES :

Sans prétendre décrire tous les modes d'attaque des aciers inoxydables, nous avons surtout porté notre attention sur les phénomènes le plus souvent observés :

### II.8.1- La Corrosion sous contraintes :

C'est le phénomène de fissuration des matériaux sous l'action simultanée d'un environnement et d'un régime de contraintes statique de traction dont au moins une composante est positive. Elle produit, même sur des alliages ductiles, une fissuration d'aspect fragile et de propagation relativement lente, dans des conditions de sollicitation mécaniques souvent très éloignées des limites de rupture [7].

Les aciers inoxydables austénitiques sont les plus affectés par ce type de corrosion, particulièrement dans les milieux chlorurés chauds.

### II.8.2- La Corrosion par crevasses ou Corrosion caverneuse :

Tous les types d'aciers inoxydables sont susceptibles de subir une corrosion par crevasses. Elle est spécifique des zones confinées (recoins de structure, sous les joints, etc), en provoquant une dissolution très rapide de ces zones. Cette corrosion se produit en milieux chlorurés neutres après des temps d'incubation plus au moins longs.

### II.8.3- La Corrosion intergranulaire :

Elle présente une attaque préférentielle. Elle est localisée aux environs immédiats des joints de grains, qui constituent des sites favorables à la précipitation de composés métalliques, de carbures, ou des phases intermétalliques (la phase sigma..) et à la ségrégation de nombreux éléments solutés ou d'impuretés. Le cas le plus courant est fourni par les zones au voisinage des cordons de soudure (Zones affectées thermiquement). Ce type de corrosion affecte surtout les aciers inoxydables austénitiques et ferritiques.

### II.8.4-La Corrosion par piqûres :

Parmi les types de corrosion localisée, on trouve la corrosion par piqûres qui tient une place particulière. Elle se distingue par la formation à la surface du matériau de cavités de faible dimensions mais souvent de profondeur importante. Elle nécessite la présence d'anions agressifs, notamment les ions  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$  et d'un oxydant. Le nombre et la forme des piqûres de corrosion varient selon les conditions du milieu. La perte de poids est relativement faible, mais les caractéristiques mécaniques sont sensiblement affectées [26]. Ce type de corrosion affecte toutes les familles d'aciers inoxydables.

#### II.8.4.1- Potentiel de piqûres:

Il représente la valeur critique  $E_p$  du potentiel au-dessous duquel les piqûres n'apparaissent pas et cela pour un métal donné et pour un milieu corrosif donné (figure II.4). Le potentiel de piqûres diminue lorsque la température et la teneur en  $Cl^-$  augmente, de même, il est très sensible à la composition de l'acier.

La valeur du potentiel de piqûres ne correspond pas à un paramètre thermodynamique ou cinétique bien défini. Elle dépend aussi bien des processus d'amorçage que de la cinétique de croissance et de repassivation. Le potentiel de piqûres est une propriété du système métal - environnement [26], il dépend de plusieurs facteurs qui sont :

- La nature chimique du métal ;
- L'état de surface, notamment la présence d'inclusions ;
- La composition chimique de l'électrolyte ;
- Les conditions de convection.

Un autre paramètre  $U_p$  est associé au potentiel de piqûres, il représente le potentiel au-dessous duquel les piqûres se repassivent. Il dépend de la forme et du degré de développement des piqûres

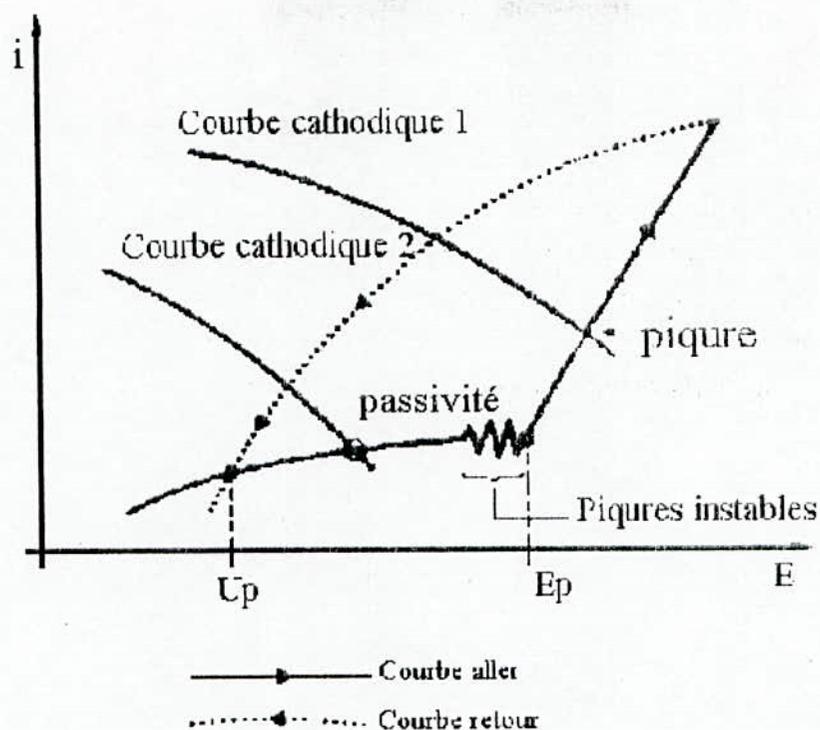


Figure II. 4: Définition des potentiels de piqûres  $E_p$  et de protection  $U_p$  [27].

#### II.8.4.2- Initiation des piqûres :

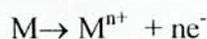
Les piqûres peuvent être amorcées dans des endroits qui sont liés soit aux défauts des couches passivantes [28], soit aux défauts physiques du métal tels qu'une dislocation et un plan de glissement [29]. La présence d'inclusions non métalliques, oxydes, sulfures,...etc.[30] constitue aussi des sites privilégiés d'amorçage des piqûres. Elles introduisent des hétérogénéités physique ou chimique qui favorisent l'apparition de zones anodiques et cathodiques. Les piqûres se forment après une période d'incubation qui dépend à la fois de l'acier et de l'agressivité de l'environnement.

#### II.8.4.3- Croissance des piqûres :

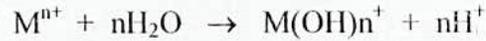
Une fois amorcées, les piqûres sont susceptibles de croître si les valeurs locales du pH et/ou la teneur en chlorures sont assez grandes pour inhiber toute repassivation [7].

La propagation des piqûres se fait suivant un processus électrochimique :

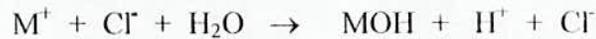
La partie du métal mis à nu est le siège d'une réaction d'oxydation



La dissolution du métal entraîne un excès local des charges positives, qui va résulter en une migration importante de l'ion agressif par attraction électrostatique. La solution dans la piqûre présente des pH très faibles (en général de 0 à 1), suite à l'hydrolyse des ions métalliques dissous :



De plus la concentration en ions nocifs est élevée dans la piqûre; dans le cas de  $Cl^-$  on aura :



La finesse des piqûres peut engendrer un phénomène de corrosion par effet EVANS puisque la concentration en oxygène dissous est plus élevée à la surface du métal qu'au fond de la piqûre. Ainsi on assiste à la coexistence d'un état actif à l'intérieur de la piqûre et d'un état passif dans les zones autour de la piqûre (figure II.4), qui sont ainsi protégées cathodiquement.

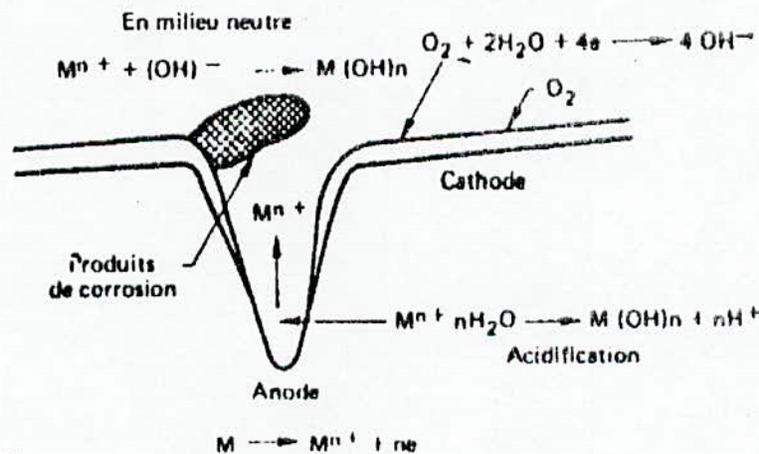


Figure II.4: Schéma montrant la corrosion par piqûre sur un alliage passivable [31].

Les produits de corrosion à l'orifice de la piqûre, les solutions denses, concentrées jouent un rôle important dans la géométrie de la piqûre. Les différents phénomènes qui interviennent dans le mécanisme de croissance des piqûres permettent de concevoir la stabilité de la piqûre ; Ils sont autocatalytiques. Les processus de corrosion à l'intérieur de la piqûre engendrent des conditions qui les stimulent et qui sont nécessaires à la continuité de l'activité de la piqûre, ceci est illustré par la figure.II.5.

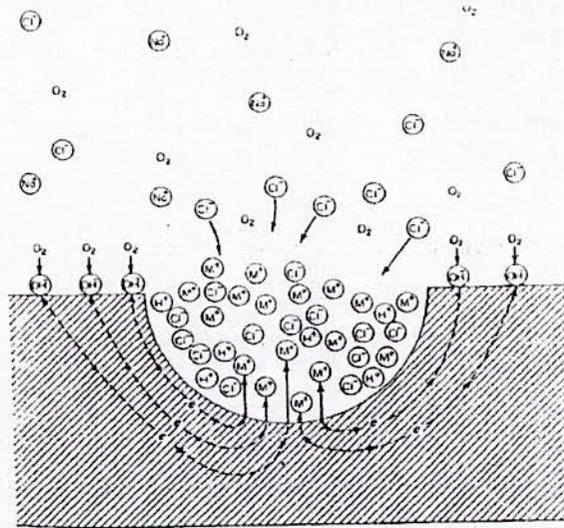


Figure II.5 : processus autocatalytique de propagation d'une piqûre[32].

## II.9- EFFETS DE CERTAINS ELEMENTS SUR LA CORROSION DES ACIERS INOXYDABLES :

La corrosion des aciers inoxydables dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels citons la composition chimique. Nous allons aborder l'effet de certains éléments, sur la corrosion humide et sèche des aciers inoxydables.

### LE CHROME :

Le chrome est un élément alphasé stabilisateur du fer alpha. Il est la cause de la passivation de l'acier et constitue au-delà de 12% l'élément d'alliage essentiel des aciers inoxydables. D'autres éléments peuvent influencer les effets du chrome sur le maintien de la stabilité du film passif.

L'augmentation de la teneur de chrome, au delà 11%, modifie la position des courbes anodiques, figure II.6. Cette évolution se traduit par un élargissement du domaine de passivité et d'une diminution du courant de passivité et de la hauteur du pic d'activité.

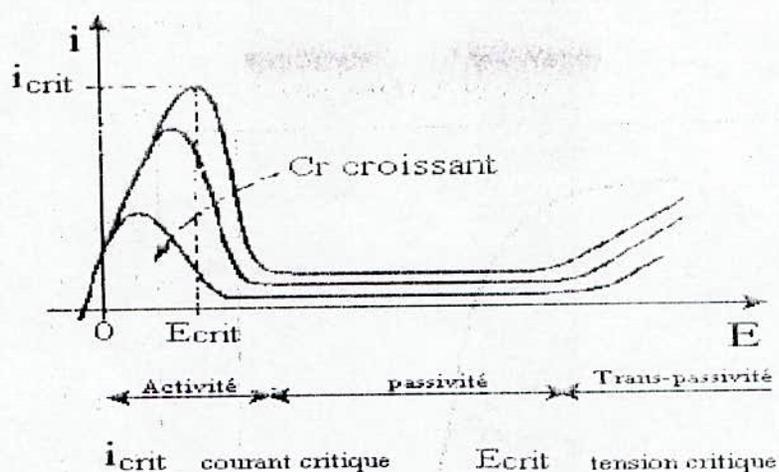


Figure.II.6 : Influence du chrome sur la forme des courbes anodiques [27].

Dans le cas de la corrosion par piqûre, HORVATH et UHIG [33], ont montré l'effet bénéfique du chrome, en effet le potentiel de piqûres des aciers inoxydables augmente avec leurs teneurs en chrome figure II.7. Si celle-ci dépasse une certaine valeur, il n'y a plus de piqûration, mais une attaque uniforme.

Dans le cas des alliages binaires Fe-Cr dans 0,1N de NaCl à 25 °C, cette valeur est située à près de 50% de chrome.

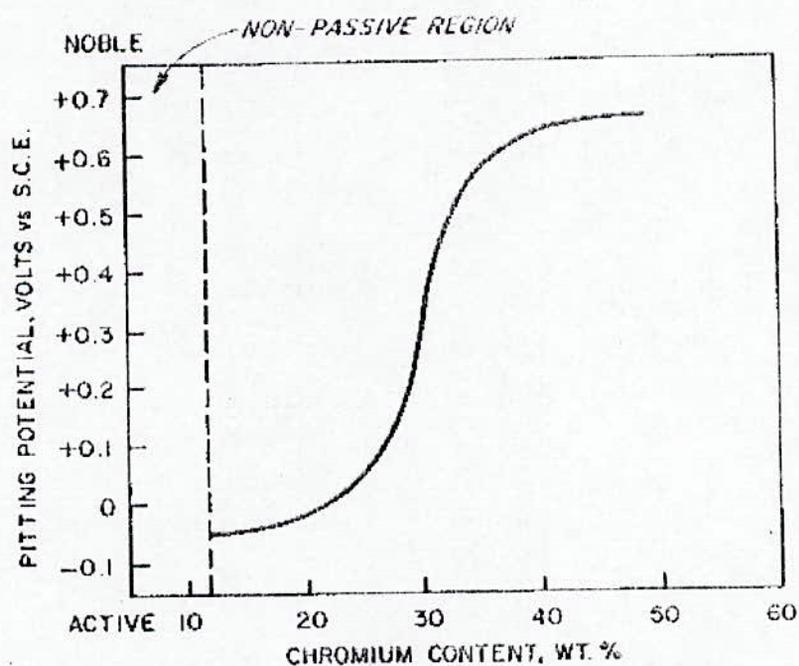


Figure.II.7: Potentiel de piqûre d'alliages binaires Fe-Cr dans 0,1N de NaCl à 25 °C en fonction de leur teneur en chrome [33].

### LE NICKEL :

C'est un élément gammagène stabilisateur du fer gamma, il élargit en effet le domaine d'existence de l'austénite en fonction de sa teneur jusqu'aux températures inférieures à 20°C [34]. Il est avec le chrome un des plus importants éléments d'alliage des aciers inoxydables austénitiques.

L'addition du nickel exerce un effet beaucoup moins spectaculaire que celui du chrome ou du molybdène. Dans le cas de la corrosion des aciers inoxydables dans les milieux sulfuriques et chlorhydriques, un effet favorable est observé. Il serait lié à une élévation du potentiel de corrosion de l'acier, le plaçant dans le domaine de passivité [7]. L'effet du nickel apparaît plus dans le cas de la corrosion sous contrainte, la résistance à celle-ci augmente avec la croissance de la teneur en nickel [35]. Pour des teneurs en nickel supérieures à 25%, la résistance à la fissuration augmente fortement [6]. La figure II.8 montre l'effet de la teneur en nickel sur le potentiel de piqûre.

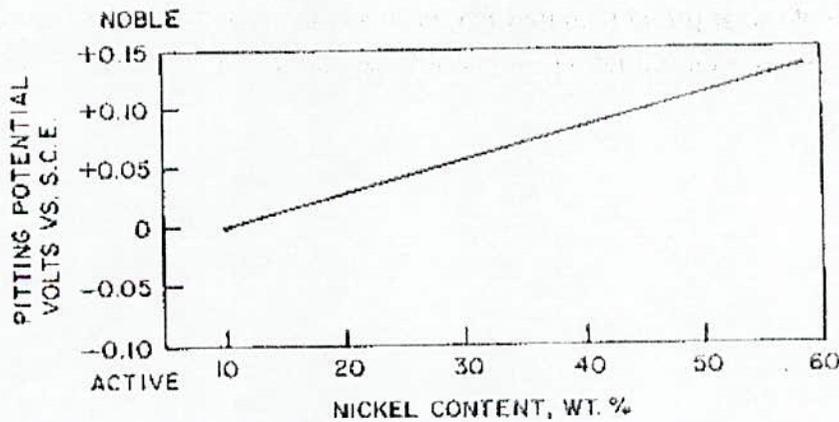


Figure II.8 : Potentiel de piqûre d'alliages Fe-15 % Cr dans une solution désaérée 0,1N de NaCl à 25 °C en fonction de leur teneur en nickel [22].

Le nickel a un effet bénéfique sur la résistance à l'oxydation. Il a une influence sur l'adhérence et les propriétés de la couche d'oxyde, réduit la vitesse de diffusion des cations dans la couche d'oxyde ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) et retarde la transformation :  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{FeCr}_2\text{O}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$

### LE MOLYBDÈNE ET LE TUNGSTÈNE :

Le molybdène est un élément formateur de fer alpha, il améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieux réducteurs. En présence d'ions halogènes, il améliore en particulier la résistance à la corrosion par piqûres [33,36] mais altère la résistance à la corrosion sous contrainte [37]. La figure II.9 montre l'effet du molybdène sur le potentiel de piqûration.

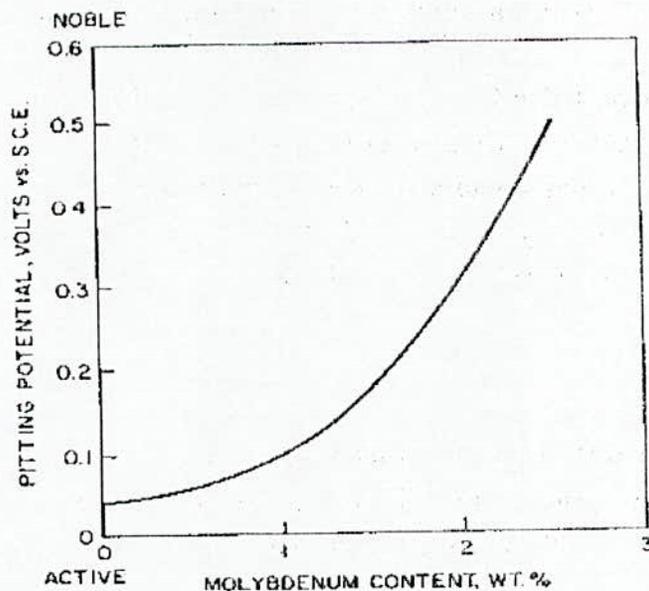


Figure II.9 : Potentiel de piqûre d'alliages Fe-15%Cr – 13% Ni dans une solution désaérée 0,1N de NaCl à 25 °c en fonction de leur teneur en molybdène [22].

Des ajouts de molybdène en surface ont été réalisés par implantation ionique [3], et par codéposition avec le cobalt par voie électrolytique [38]. Dans tous les cas, l'effet bénéfique du molybdène sur la corrosion par piqûres a été démontré et cela sur un acier inoxydable austénitique de type AISI 304, à température ambiante.

Les additions de molybdène et de tungstène dont l'intérêt principal est leurs influences sur le comportement mécanique, peuvent favoriser légèrement la résistance à l'oxydation pour des teneurs modérées. Des concentrations plus importantes sont à proscrire en raison de la formation de composés très fusibles ou volatils engendrant une oxydation catastrophique, cas des oxydes de molybdène ( $MO_3$ ), composé à bas point de fusion (795°C).

### LE CUIVRE :

L'addition du cuivre aux aciers inoxydables augmente leur résistance à la corrosion dans les acides sulfuriques ( $H_2SO_4$ ) et dans les acides phosphoriques ( $H_3PO_4$ ), mais il montre un comportement complexe dans les solutions chlorurées [39,40].

Dans les milieux acides, l'efficacité de cet élément dépend étroitement du pouvoir oxydant du milieu. L'effet le plus favorable est observé dans le domaine de potentiel  $-100$  à  $+200$  mV/ $H_2$ , correspondant à la réaction de dismutation du cuivre, qui conduit à la formation d'un film métallique de cet élément à la surface de l'acier à partir des cations  $Cu^+$  et  $Cu^{2+}$

initialement passés en solution par corrosion. Ce film métallique protège directement l'acier du milieu corrosif par effet de barrière et surtout stabilise le potentiel dans un domaine favorable correspondant à la passivité du chrome [7].

Jiangan et al [39] ont montré que l'addition de 2% de Cu diminue la dissolution active ainsi que la vitesse du processus des réactions cathodiques pour l'acier austénitique 18-10 dans un milieu acide contenant 3.5% de NaCl à 80°C, mais il montre un effet néfaste sur la passivation.

Dans le cas d'un acier inoxydable 18-8, l'addition de 2% de cuivre diminue la vitesse de corrosion de l'acier dans les milieux chlorurés. Cela est expliqué par une accumulation du cuivre à la surface de l'acier qui réagit avec les ions Cl<sup>-</sup> pour former des particules CuCl insolubles qui protègent l'oxyde [5].

Streicher [41] a montré que la combinaison du molybdène avec d'autres éléments tels que le silicium ou le cuivre élève la résistance à la piqûration des aciers inoxydables 18-8.

L'effet bénéfique du cuivre sur la résistance à la corrosion sous contrainte dans les milieux chlorurés est très faible [42].

## LE SILICIUM ET L'ALUMINIUM :

Généralement, le silicium n'est pas utilisé en tant qu'élément d'alliage dans les aciers inoxydables car il n'améliore pas de façon sensible l'efficacité des couches passives. Cependant son effet peut se révéler intéressant dans le cas particulier de certains milieux très acides et fortement oxydants, tels que l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré chaud [7].

L'ajout du silicium en volume dans les aciers inoxydables améliore leur résistance à la corrosion par piqûre [41] ainsi que la résistance à la dissolution des joints de grains [5] et joue un rôle favorable vis à vis de la résistance à la corrosion dans les milieux chlorurés.

Dans le cas de l'oxydation à haute température, les éléments aluminium et silicium agissent de la même manière que le chrome dans les alliages du système Fe-Ni-Cr. Ils sont oxydés sélectivement et de ce fait, augmentent la résistance face à l'oxydation surtout lorsque les teneurs sont suffisantes pour la formation d'une couche continue d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou de SiO<sub>2</sub>. D'une façon générale, une teneur en aluminium d'au moins 5 % en poids est nécessaire pour assurer la formation d'une couche continue d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Seulement d'une part les alliages contenant de forts pourcentages en aluminium sont difficiles à mettre en œuvre et ne sont utilisés que dans des conditions très particulières, et d'autre part la présence d'aluminium favorise la formation de la ferrite δ ainsi que la phase σ qui réduit la résistance à la corrosion

localisée. Le silicium améliore la résistance à l'oxydation des aciers inoxydables austénitiques et favorise le développement d'un oxyde riche en chrome [7].

#### **LE TITANE :**

En volume, cet élément élimine la précipitation des carbures de chrome et réduit ainsi la corrosion intergranulaire [7]. Par ailleurs, l'addition du titane permet la formation des sulfures insolubles dans les milieux aqueux. Ces composés réduisent considérablement le nombre de sites favorables à la germination des piqûres.

L'ajout de ces éléments qui exerce une influence favorable dans certaines conditions, peuvent accélérer la dissolution dans d'autres conditions comme le molybdène, le chrome qui deviennent défavorables dans les milieux acides très oxydants [6].

#### **L'AZOTE :**

Parmi les éléments, qui exercent une influence favorable importante sur la résistance à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques, l'azote occupe une place particulière, car il améliore sensiblement d'une part les propriétés mécaniques et d'autre part stabilise l'austénite et en particulier la résistance à la corrosion par piqûres et crevasses en milieu acide [40] et en milieux chlorurés. Il a été démontré que la valeur du potentiel de piquuration tend vers des valeurs plus nobles [44,45].

La présence d'azote dans les aciers inoxydables austénitiques réduit fortement leur perte de résistance à cause de la fragilisation par l'hydrogène. Cet effet provient essentiellement du rôle stabilisant de l'azote vis-à-vis de la transformation de l'austénite en martensite [46]. Par contre, dans le cas de la corrosion sous contrainte, la présence de l'azote est néfaste [47].

#### **LE MANGANESE**

On le trouve à des concentrations de 1 à 1,5% dans la grande majorité des nuances austénitiques. Dans certaines nuances, on retrouve des teneurs plus élevées, soit pour augmenter la solubilité de l'azote, soit pour remplacer une partie du nickel [32].

Le manganèse forme des sulfures MnS. Ces derniers ont un effet particulièrement nocif sur la résistance à la corrosion. Dans le cas de l'oxydation à haute température des aciers inoxydables, le manganèse est néfaste car il favorise la formation de la spinelle (oxyde)  $MnOCr_2O_3$  au détriment de la couche protectrice  $Cr_2O_3$  [7].

#### **LE VANADIUM :**

l'ajout de vanadium est favorable sur la tenue au fluage. Cependant sa concentration doit rester très faible, car la formation de l'oxyde  $V_2O_5$  liquide à 660°C provoque une oxydation catastrophique.

L'addition, à l'état métallique, ou même oxydé de très faible quantité d'éléments tels que le calcium, le zirconium, le thorium et l'yttrium ainsi que certains métaux des terres rares

(le cérium, le lanthane) peut augmenter de façon considérable la résistance en agissant sur la cinétique d'oxydation lorsque l'oxyde principal est  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , mais l'action la plus sensible est liée à l'accroissement de l'adhérence entre la couche d'oxyde et le métal [7].

## II.10- AMELIORATION DE LA RESISTANCE A LA CORROSION :

L'amélioration de la résistance à la corrosion des aciers inoxydables d'une façon générale peut se faire selon plusieurs méthodes, on distingue:

### - *Ajout des inhibiteurs:*

La corrosion uniforme peut être réduite de façon sensible par ajout dans le milieu corrosif, de substances chimiques, minérales ou organiques, qui limitent ou suppriment la corrosion, en agissant directement sur le mécanisme réactionnel et ce en intervenant dans la région interface métal/solution. Cependant l'utilisation d'inhibiteurs n'est malheureusement pas toujours transposable dans l'industrie.

### - *Protection cathodique:*

Par courant imposé, ou dans le cas des solutions très conductrices par couplage avec des métaux moins nobles, de telle sorte qu'ils maintiennent un potentiel cathodique juste suffisant pour éviter d'une part la corrosion et d'autre part la décharge de l'hydrogène. Cependant dans le cas des aciers inoxydables, il est plus intéressant, d'un point de vue financier d'utiliser la protection anodique, cette procédure permet de tirer parti de la faible densité de courant à apporter pour fixer le potentiel de l'acier dans son domaine de passivité.

### - *Au niveau de l'élaboration de l'alliage:*

Par l'application des méthodes modernes d'élaboration, qui permettent d'abaisser sensiblement la teneur en soufre et en carbone. On peut ainsi réduire les risques de corrosion intergranulaire, de corrosion par piqûres et par crevasses.

Par ajout en volume de certains éléments, tel que l'azote, molybdène, cuivre,.. etc. Dans le cas de l'ajout du molybdène en volume, par exemple : l'addition de 2% de Mo, dans l'acier inoxydable austénitique AISI 304 (qui devient AISI 316), accroît la résistance à la piqûration en milieu marin.

### - *Par des techniques de passivation:*

Elle consiste à immerger l'acier dans des bains de passivation constitués en grande partie d'acide nitrique, dans le cas d'aciers inoxydables austénitiques.

- **Par fusion superficielle :**

De nombreux travaux ont été publiés sur l'amélioration du comportement à la corrosion des aciers inoxydables par fusion laser superficielle. Dans le cas de l'acier inoxydable AISI 304, la résistance à la corrosion par piqûre en milieu chloruré est améliorée par suite de la dissolution des inclusions de sulfures lors de la fusion [48 ,49].

- **Par des dépôts métalliques**

L'amélioration de la résistance à la corrosion peut aussi se faire par des dépôts d'alumine, de zircon, de silicium [50-52] ou bien par des ajouts en surface, cas du molybdène d'azote, de lanthane [53,1,54],.. etc. En utilisant des techniques de dépôt (CVD), électrochimique, implantation ionique, dépôt par laser.. etc. Ces dépôts donnent de bons résultats dans le cas de l'acier inoxydable AISI 304, mais restent toujours limités vu le coût de revient, pour une application industrielle.

## CHAPITRE III

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### III.1-RÉALISATION DES DÉPÔTS :

##### III.1.1-Choix de la méthode de croissance :

L'objectif de la première étape de notre travail consiste en l'obtention de couches minces de cuivre de bonne qualité (composition chimique contrôlée, uniformité, adhérence...). Parmi les techniques de dépôt, on distingue :

- Les techniques physiques : évaporation sous vide, dépôt par laser, pulvérisation cathodique, implantation ionique...
- Les techniques chimiques et physico-chimiques : dépôt chimique en phase vapeur (CVD), dépôt électrolytique ...

Le choix d'une technique de dépôt dépend de la limite du procédé lui même, des caractéristiques des couches déposées, et de son prix de revient.

Dans notre travail, pour la réalisation des dépôts de cuivre nous avons opté pour la technique d'évaporation thermique sous vide. Les arguments de notre choix sont basés sur :

- La disponibilité de l'équipement,
- La rapidité dans la réalisation des dépôts,
- La pureté des dépôts.

Néanmoins, cette technique nécessite un contrôle rigoureux de plusieurs paramètres technologiques expérimentaux liés à la nature du substrat, à la source et au matériau à déposer (voir Tableau III.1).

| Paramètres propres à la source  | Paramètres propres au substrat  | Paramètres propres au métal à déposer  |
|---|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> <li>- Température au niveau du creuset,</li> <li>- Température du matériau à évaporer, qui dépend du matériau, de la nature du creuset et du temps de chauffage</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Etat de surface</li> <li>- Température du substrat, qui est fonction des paramètres suivants:               <ul style="list-style-type: none"> <li>➤ Distance source-porte substrat</li> <li>➤ Durée de chauffage</li> </ul> </li> <li>- Etat du vide dans l'enceinte</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Nature du matériau à évaporer (coupeaux, grenaille, fil,...etc.)</li> </ul> |

Tableau III.1: Paramètres technologiques de l'évaporation thermique sous vide

### III.1.2- Principe général de la technique de dépôt par évaporation thermique :

L'évaporation sous vide est une technique de dépôt de couches minces qui procède par condensation de la vapeur du matériau à déposer sur le substrat à recouvrir. Le principe de cette technique est le suivant:

Un métal est chauffé au moyen d'un courant électrique par effet joule dans une enceinte sous vide. Lorsque les conditions de température et de pression sont atteintes, le métal s'évapore et les molécules de vapeur se propagent en ligne droite vers le substrat, où elles se condensent après une période généralement très brève de germination ( voir figure III.1).

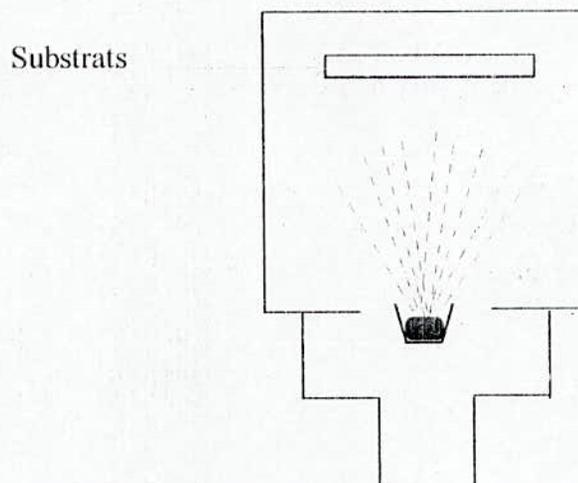


Figure III.1 : Représentation schématique du principe d'évaporation

Le processus de dépôt, peut être résumé par les trois étapes essentielles suivantes :

#### ***1-Evaporation :***

Elle constitue l'étape de création d'une espèce en phase vapeur. Elle correspond au passage de la phase condensée (Cuivre solide) à la phase gazeuse. Ce passage implique la transformation de l'énergie thermique (communiquée au matériau) en énergie mécanique permettant à la molécule de s'échapper. L'explication physique de cette transition phase condensée-phase gazeuse est celle de l'oscillateur simple [55] (figure III.1).

Dans la phase condensée, les atomes sont liés entre eux par des forces de nature électrostatique et gravitationnelle. Les atomes sont animés de mouvements oscillatoires dont l'énergie dépend de leur température. Lorsque l'énergie d'oscillation dépasse l'énergie de liaison des atomes entre eux, les atomes de surface peuvent s'échapper.

## **2- Transfert source-substrat :**

Les molécules s'échappent de la surface évaporante dans toutes les directions, cela dans le cas des sources ponctuelles. Par contre, dans le cas des sources planes (cas des creusets), les molécules s'échappent de la surface évaporante en suivant des directions préférentielles, normales au bain évaporant. La nature et la pression des gaz dans l'enceinte de dépôt, qui coexistent avec le processus d'évaporation-condensation jouent un rôle prépondérant dans la qualité des couches déposées. Pour une pression élevée les molécules évaporées ont des trajectoires en lignes brisées.

## **3- Condensation et croissance des couches :**

Les molécules évaporées n'ayant en moyenne subi aucun choc avec le gaz résiduel et arrivant sur le substrat avec leur énergie cinétique initiale correspondant à la température du creuset (1000 à 2000 °C), échangent cette dernière avec le substrat avant de se fixer. Elles rencontrent des sites de fixation particuliers que l'on appelle des sites de nucléation. Ce sont des points de la surface (défauts cristallins, impuretés) qui représentent une plus grande force d'attraction.

Les molécules évaporées se condensent sur la surface des substrats pour former des îlots de nucléation stables. Les îlots vont ensuite se développer et se rejoindre pour former une couche continue [56].

### **III.1.3- Préparation des échantillons :**

Nos échantillons ont été découpés à partir d'une tôle de 1mm d'épaisseur, sous forme de plaques carrées (15mm x 15mm). L'état de surface est un paramètre important dans la phase de dépôt, par conséquent tous les échantillons ont été polis mécaniquement, moyennant des disques abrasifs de granulométrie de plus en plus fine (400, 600 et 1000), suivi d'un polissage de finition à l'alumine.

Le dégraissage est une étape nécessaire pour débarrasser la surface des échantillons des corps gras et de toutes les matières étrangères qui les souillent. Par conséquent, nos échantillons sont ensuite nettoyés sous ultrasons dans de l'acétone, collés sur une plaque en verre (figure III.2) et fixés sur le porte échantillon de l'évaporateur.

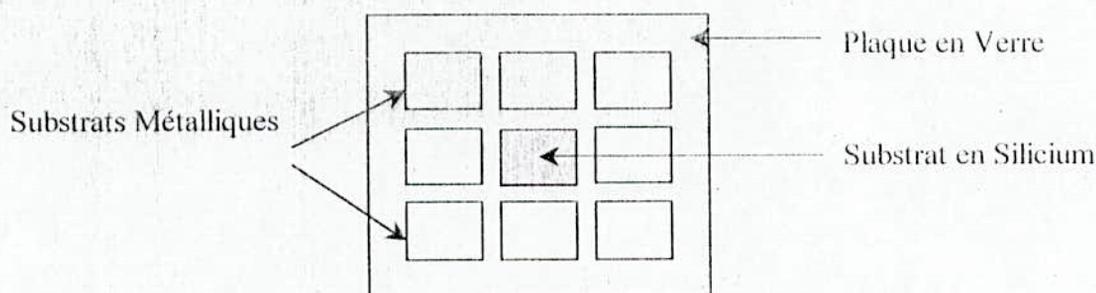
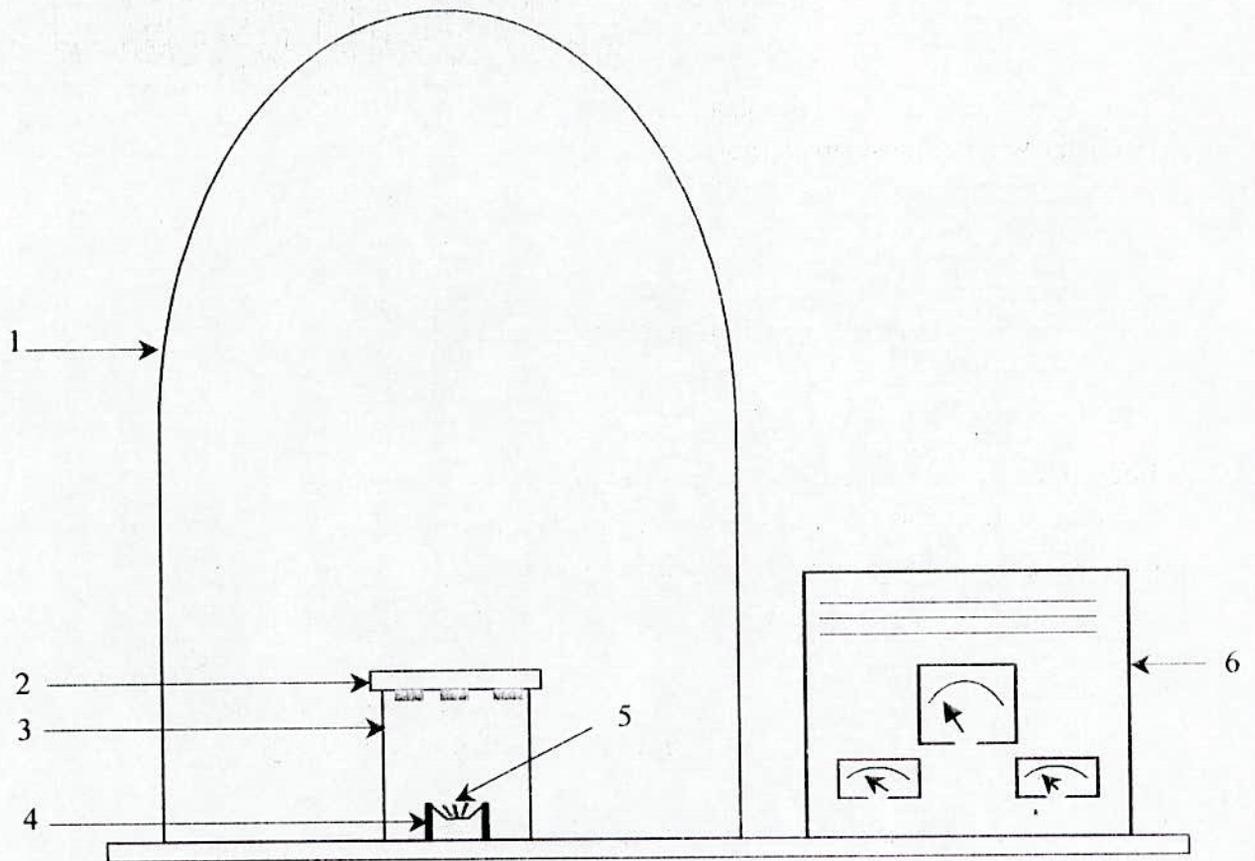


Figure III.2: Représentation schématique de la disposition des Echantillons

#### III.1.4-Conduite de l'essai :

La figure III.3 schématise le dispositif utilisé. Le dépôt s'effectue dans une enceinte (cloche en verre) sous vide connectée à un groupe de pompage capable d'atteindre une pression résiduelle inférieure à  $10^{-4}$  mbar. La procédure à respecter est la suivante:

- 1- On charge le matériau à déposer, cuivre (99.999 %) sous forme de fils, dans un creuset en tantale. Ce creuset a été réalisé par déformation d'une tôle de tantale (99%) ;
- 2- On installe les substrats à recouvrir en face de ce creuset à une certaine distance (Tableau III.2), de manière que la surface à recouvrir soit en vue directe du creuset ;
- 3- On réalise un vide primaire à l'intérieur de l'enceinte de l'évaporateur type UNIVEX400 (fig. III.3), grâce à une pompe primaire refroidie à l'huile (circuit fermé) ;
- 4- Quand le vide dans l'enceinte atteint  $10^{-2}$  mbar, on lance le vide secondaire à l'aide d'une pompe turbomoléculaire, refroidie à l'eau (circuit ouvert) ;
- 5- A  $10^{-5}$  mbar, on fait passer un courant électrique qui chauffe progressivement le creuset ;
- 6- On maintient le chauffage du creuset pour épaissir le dépôt à la valeur de l'épaisseur visée, puis on arrête le chauffage ;
- 7- On isole ensuite l'enceinte du groupe de pompage et on introduit de l'air pour ramener l'enceinte à la pression atmosphérique ;
- 8- Les échantillons sont ensuite immédiatement introduits dans un dessiccateur, afin d'éviter l'oxydation des couches déposées.



1 - Cloche en verre  
 2 - Porte substrats  
 3 - Support

4 - Electrode  
 5 - Creuset contenant le métal à déposer  
 6 - Armoire de commande .

Figure III.3: Schéma du dispositif expérimental de l'évaporateur

Les évaporateurs que nous avons utilisés sont normalement équipés d'un système électronique (microbalance) permettant des mesures in situ des épaisseurs déposées. Ce système n'étant pas fonctionnel, nous avons essayé d'élaborer différentes épaisseurs en faisant varier deux paramètres expérimentaux :

- Temps d'évaporation,
- Quantité du cuivre déposée dans le creuset.

En fonction de la disponibilité des équipements, l'élaboration des couches de cuivre a été réalisée dans deux évaporateurs :

- Evaporateur N°1 : Laboratoire des Techniques Nucléaires ( LTN/COMENA) du Centre de Développement des Techniques Nucléaires (CDTN/COMENA).
- Evaporateur N°2 : Laboratoire des Lasers (LL) du Centre de Développement des Techniques Avancées (CDTA).

Le tableau III.2 regroupe les conditions opératoires utilisées pour l'obtention des trois couches de cuivre.

| Distance source – substrat ( cm ) |    | Intensité du courant (A) | Temps d'évaporation (s) | Quantité de cuivre (g) | Vide (mbar) |           | Référence |
|-----------------------------------|----|--------------------------|-------------------------|------------------------|-------------|-----------|-----------|
| LTN                               | LL |                          |                         |                        | LTN         | LL        |           |
| -                                 | 13 | 3.2                      | 30                      | 0.2                    | -           | $10^{-5}$ | Couche 1  |
| 21                                | -  | 3.2                      | 90                      | 0.4                    | $4.10^{-1}$ | -         | Couche 2  |
| -                                 | 13 | 3.2                      | 90                      | 0.4                    | -           | $10^{-5}$ | Couche 3  |

Tableau III.2: Conditions opératoires

### III.2- TRAITEMENT THERMIQUE SOUS VIDE :

Dans le but de diffuser le cuivre de la couche déposée dans le matériau de base (l'acier inoxydable 18-8), nous avons traité thermiquement nos échantillons. L'équipement utilisé est un four à enceinte horizontale de marque ADAMEL.

Afin d'éviter la contamination des dépôts, le traitement thermique de diffusion a été réalisé dans des ampoules en quartz scellées sous vide primaire.

#### III.2.1- Scellement des ampoules :

Le traitement thermique a été réalisé dans des ampoules en quartz de 15 cm de longueur et 22 mm de diamètre.

Le scellement des ampoules est effectué en deux étapes :

(a) La première étape consiste à préparer l'ampoule : On réalise un fond rond à l'extrémité du tube en quartz moyennant un chalumeau (acétylène-oxygène). On introduit les échantillons et on réalise un étranglement du tube (figure III.4).

(b) La deuxième étape consiste à sceller les ampoules sous un vide primaire de  $10^{-2}$  mbar (contrôle du vide à l'aide d'un manomètre).

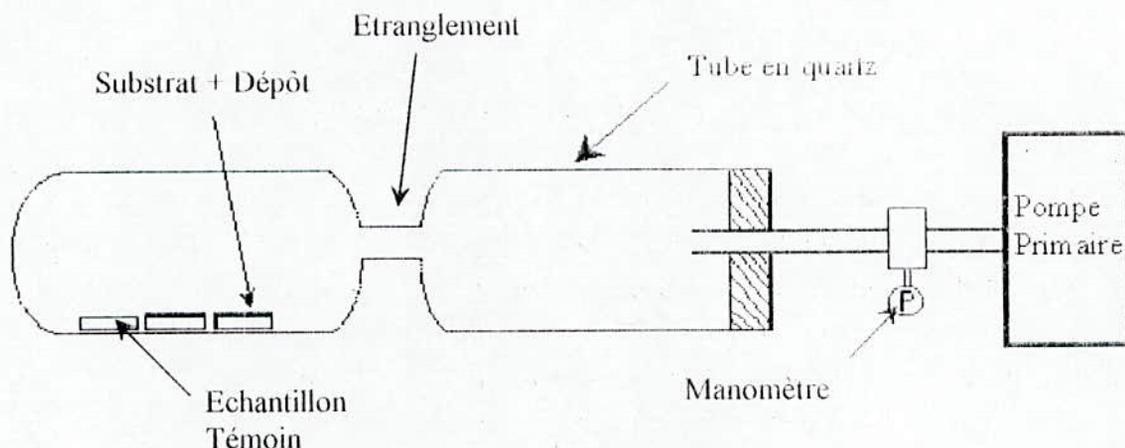


Figure III.4: Représentation schématique du principe de scellement des ampoules.

### III.2.2-Choix des conditions de traitement:

Le traitement thermique consiste en un recuit, suivi d'une trempe à l'eau. Pour activer la diffusion en phase solide du cuivre dans notre acier, nous avons opté pour une température de maintien de  $950^{\circ}\text{C}$ . Cette température est comprise entre la température de précipitation des carbures de chrome ( $500-800^{\circ}\text{C}$ ) dans notre acier et celle de la fusion du cuivre ( $1083^{\circ}\text{C}$ ) [7, 56]. Après un maintien à cette température pendant 48h, les échantillons sont trempés dans l'eau.

### III.3- TECHNIQUES DE CARACTERISATION :

Les caractéristiques morphologiques et structurales des métaux et alliages à différentes échelles ont été obtenues en employant des méthodes d'investigation telles que : la spectrométrie par fluorescence X, MEB (microscope électronique à balayage), MET (microscope électronique à transmission), diffraction des RX en volume. Ces techniques diffèrent par le type d'information qu'elles fournissent, le volume analysé, les seuils de résolution latérale et en profondeur, les limites de détection et de sensibilité.

Dans ce qui suivra, nous allons exposer succinctement les principes de mise en œuvre et les caractéristiques des méthodes qui ont été utilisées pour notre étude.

### III.3.1-Analyse de la composition chimique:

#### III.3.1.1- Dosage du carbone:

Les analyses chimiques du carbone de nos échantillons (03 aciers inoxydables ) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur du type C. S.A2003 dont le principe de fonctionnement est le suivant:

Un échantillon d'environ 0.5 g est placé dans un creuset en céramique, additionné à un support de tungstène qui permet de soumettre l'échantillon de façon optimale au champ haute fréquence.

L'échantillon chauffé brûle dans un courant d'oxygène. L'oxyde  $\text{CO}_2$  formé est entraîné à travers des pièges à poussière de vapeur d'eau et à travers un détecteur de type (I.R.BINOS) qui mesure en continue la concentration de  $\text{CO}_2$  et par conséquent le taux de carbone .

#### III.3.1.2- Analyse de la composition par fluorescences X:

L'analyse de la composition de nos échantillons a été effectuée au laboratoire de Métallurgie du CDM à l'aide d'un spectromètre par fluorescence X, (type X'unique) muni des logiciels X40 pour l'acquisition des données , Uniquant et PCXRF pour le traitement des résultats.

Cette technique est basée sur la mesure de la longueur d'onde et de l'intensité des raies du spectre d'émission secondaire des éléments chimiques contenus dans un échantillon excité par un faisceau primaire intense de rayon X polychromatique (figure III.5).

Cette technique permet l'analyse chimique des éléments dont le numéro atomique est supérieur ou égal à celui du sodium ( $Z \geq 11$ ).

##### III.3.1.2.1 - Analyse quantitative:

Nous avons vérifié l'exactitude de la composition chimique de nos substrats (aciers inoxydables) par fluorescence X.

Avant l'analyse, un polissage à été effectué pour chaque nuance d'acier, afin d'assurer une planéité de la surface et éliminer toute porosité pouvant fausser l'analyse.

Le traitement des données est effectué moyennant le logiciel Uniquant.

##### III.3.1.2.2 - Analyse qualitative:

Pour déterminer la nature des éléments présents en surface après la réalisation des dépôts, nous avons utilisé l'analyse qualitative par fluorescence X.

Cette méthode permet l'identification des éléments présents dans un échantillon. Elle fournit des spectres  $I = f(\lambda)$  (intensité en fonction de la longueur d'onde) particulièrement simples. La présence d'une raie caractéristique d'un élément dans le spectre total émis par l'échantillon est la base de l'analyse qualitative. Dans notre cas, nous avons effectué un balayage angulaire de la raie  $K\alpha$  et de la raie  $K\beta$  du cuivre.

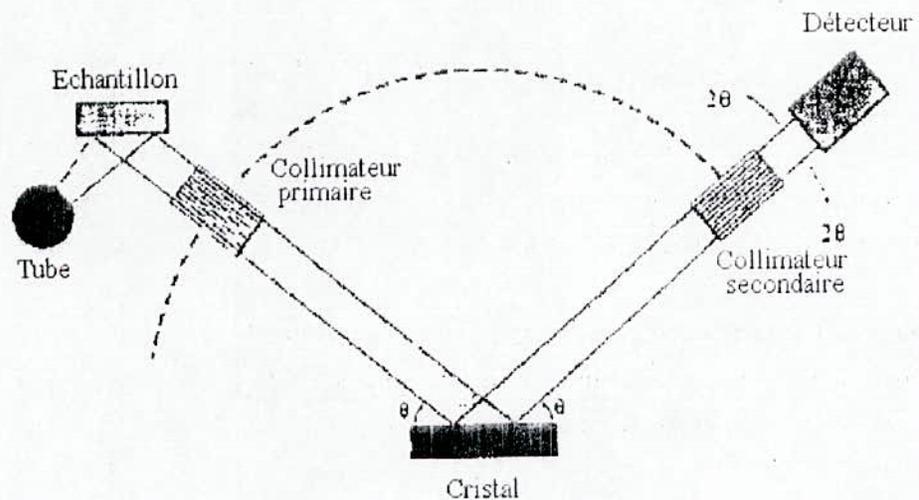


Figure III.5: Représentation schématique du principe de fonctionnement de la spectrométrie de fluorescence X .

### III.3.2-Mesure des épaisseurs :

La mesure des épaisseurs a été réalisée en utilisant deux méthodes : les observations microscopiques et la profilométrie.

#### III.3.2.1- Les observations microscopiques:

L'observation au microscope de la tranche des échantillons permet l'estimation moyenne des couches déposées. En effet, le contraste important dû à la différence de composition entre le substrat (acier inoxydable de type AISI 304) et le dépôt (cuivre) permet une estimation aisée des épaisseurs déposées.

La difficulté dans ce cas réside dans la préparation des échantillons. La réalisation d'une coupe ou d'un méplat par polissage détériorent souvent la couche. Pour résoudre ce problème, chaque élaboration est réalisée sur substrats d'aciers inoxydables et sur substrats en silicium.

Les échantillons destinés aux mesures des épaisseurs sont ceux déposés sur le silicium. L'avantage du silicium réside dans sa facilité de clivage. Les couches dans ce cas restent intactes et permettent ainsi des observations efficaces de la tranche.

### III.3.2.2- La profilométrie:

La Profilométrie constitue une méthode non destructive de mesure des rugosités des surfaces et permet également la mesure des épaisseurs des dépôts.

La mesure des épaisseurs des couches est effectuée au laboratoire des PLASMAS du CDTA à l'aide d'un profilomètre type Alpha-Step 200 Tencor avec une précision de 100 Å. L'épaisseur est estimée à partir de la mesure d'une marche (figure II.6) obtenue entre une zone revêtue et une zone du substrat non traité (masquée durant le dépôt). La zone masquée dans ce cas est revêtue avant le dépôt d'un film très fin en plastique.

Pour la mesure des épaisseurs des dépôts, nous avons utilisé essentiellement des substrats en silicium. Avant le dépôt, ces substrats sont préalablement traités dans du trichloroéthylène chauffé jusqu'à la température d'ébullition pendant 15 minutes, mis dans de l'acétone chaude et enfin rincés dans de l'eau désionisée et séchés à l'azote sec.

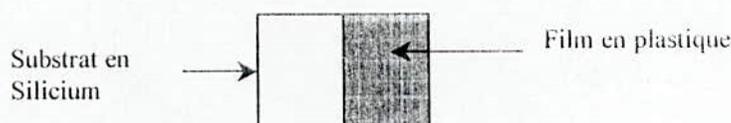


Figure III.6: Représentation schématique du substrat en silicium .

L'épaisseur moyenne relative à chaque couche est obtenue par le calcul de la moyenne des cinq mesures effectuées sur différentes zones de la surface du dépôt.

### III.3.3-Les observations métallographiques:

L'observation de la morphologie des phases a été réalisée à l'aide d'un microscope optique et d'un microscope électronique à balayage couplé à un microanalyseur à sélection d'énergie (EDAX).

Les différences dans les échantillons à l'état poli étant très difficilement observables, nous avons dû attaquer les échantillons afin de révéler la structure et contraster les différentes phases. En effet, nos échantillons ne sont pas observables sans attaque chimique. Cette dernière permet de mettre en évidence:

- Les différences de relief entre les différents constituants.
- Les différences de relief entre les cristaux différemment orientés.

Pour la révélation de la structure de nos échantillons, nous avons utilisé deux types de réactifs (tableau III.3) en fonction du type d'équipement utilisé (pour les observations au microscope optique nous avons utilisé le réactif 1, alors que pour les observations au microscope électronique, nous avons utilisé le réactif 2, pour révéler d'éventuelles phases riches en cuivre).

| Réactif 1 [18]                    | Réactif 2 [57]                    |
|-----------------------------------|-----------------------------------|
| - 1 volume d'acide nitrique       | - 3 volumes d'acide nitrique      |
| - 3 volumes d'acide chlorhydrique | - 4 volumes d'acide chlorhydrique |
| - 3 volumes de glycérine          | - 4 volumes d'eau distillée       |

Tableau III.3 : Composition chimique des réactifs utilisés.

### III.3.3.1-La microscopie optique:

Tous nos échantillons ont fait l'objet d'examen métallographiques systématiques au microscope optique. Ces observations donnent des informations préalables sur la morphologie des couches déposées et le nombre de phases en présence. Ces observations ont été réalisées au Laboratoire de Métallurgie Physique du CDM à l'aide d'un microscope type Leits Metallux 3.

### III.3.3.2-La microscopie électronique à balayage:

Les observations et les analyses chimiques de la surface de nos échantillons, après les traitements de diffusion, ont été effectuées au Laboratoire de Métallurgie Physique du CDM à l'aide d'un microscope électronique à transmission et à balayage (STEM) PHILLIPS type EM420, doté d'un analyseur de rayons X par dispersion d'énergie. Les observations ont été effectuées en mode balayage.

Ce type d'appareillage donne une image agrandie d'un objet en utilisant l'émission d'électrons secondaires ou rétrodiffusés produits sous l'impact d'un faisceau d'électrons. Toutes les modifications géométriques et structurales des surfaces métalliques sont commodément étudiées par le microscope électronique. En mode balayage, les images des microstructures sont obtenues :

- soit par les électrons rétrodiffusés : ce sont les électrons qui sont issus des collisions élastiques entre les électrons incidents et les noyaux atomiques de la cible. Ils donnent une information sur le contraste chimique, c'est à dire sur la répartition des éléments lourds et légers.

- soit par les électrons secondaires : ce sont les électrons qui sont issus de l'ionisation des atomes de l'échantillon suite au bombardement de ceux-ci par les électrons incidents. Ils renseignent sur le relief ou la topographie de la surface de l'échantillon.

Pour nos observations au microscope électronique à balayage, nous avons utilisé les électrons secondaires.

L'analyseur des rayons X permet d'identifier les phases se trouvant à la surface des échantillons observés et de déterminer la nature et la concentration d'une manière qualitative et semi-quantitative des éléments chimiques présents (dont le numéro atomique  $Z \geq 11$ ) dans nos échantillons.

Le traitement des spectres obtenus est réalisé moyennant des corrections des erreurs dues à :

- L'absorption des rayonnements par l'échantillon,
- La rétrodiffusion des électrons par la cible,
- La fluorescence des raies caractéristiques et fonds continus.

Les observations ont été réalisées sur des échantillons sous forme de lame mince

### III.3.4-La Diffraction des RX :

Le spectre de diffraction des rayons X est une empreinte incontournable de l'état de cristallinité et d'équilibre des phases présentes dans nos échantillons.

L'indexation des spectres obtenus par cette technique conduit à l'identification des phases en présence et au calcul des paramètres de maille. L'évolution des intensités des pics peut conduire au pourcentage volumique des phases en présence. En revanche, la longueur à mi-hauteur des pics conduit à la mesure de la taille des grains.

La caractérisation de nos échantillons a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre de type PW1710 BASED (Centre de recherche et de développement, C.R.D Boumerdès), muni d'une anticathode en cuivre de longueur d'onde :

$$\lambda_{\alpha 1} = 1.54060 .$$

$$\lambda_{\alpha 2} = 1.54439 .$$

Les résultats seront directement donnés sous forme de spectre  $I = f(2\theta)$ .

Pour notre cas, si la technique était disponible, l'utilisation de la diffraction particulière sous incidence faible ( de un à quelques degrés ), ou rasante ( inférieur à 0.5 degrés ) qui permet l'analyse des couches minces pouvant atteindre quelques nanomètres d'épaisseur aurait été plus appropriée .

### III.4-ETUDE ELECTROCHIMIQUE :

Pour étudier le comportement électrochimique de nos échantillons, nous avons utilisé la méthode potentiocinétique classique à trois électrodes. Cette méthode consiste à imposer à une électrode d'acier inoxydable ( $E_T$ ), un potentiel variable pour rendre cet acier successivement cathodique et anodique par rapport à une électrode de référence ( $E_R$ ). On mesure simultanément le courant traversant la cellule électrolytique en fonction du potentiel imposé.

#### III.4.1 Equipement utilisé :

Pour le tracé des courbes de polarisation potentiel-intensité, nous avons utilisé deux montages électrochimiques (pour des raisons liées à la disponibilité de chaque montage) :

A) - Le premier montage est une chaîne électrochimique composée de (figure III.7) :

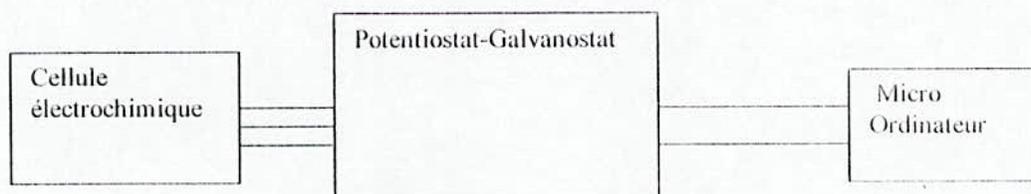


Figure III.7:Représentation schématique de la chaîne électrochimique.

- a) Un potentiostat-galvanostat type EGG modèle 273;
- b) Une unité de traitement informatique composée d'un micro-ordinateur, muni d'un logiciel M352. Ce dernier permet le calcul des paramètres électrochimiques et l'évaluation de la vitesse de corrosion;
- c) Une cellule électrochimique sphérique d'un volume de 700 ml, dotée de cinq entrées comportant (figure III.8) :
  - 1- Une électrode de travail,
  - 2- Deux électrodes en graphite,
  - 3- Une électrode de référence au calomel saturé (ECS),
  - 4- Deux systèmes d'alimentation, l'un pour injecter le gaz (l'azote dans notre cas) et l'autre pour l'évacuer.

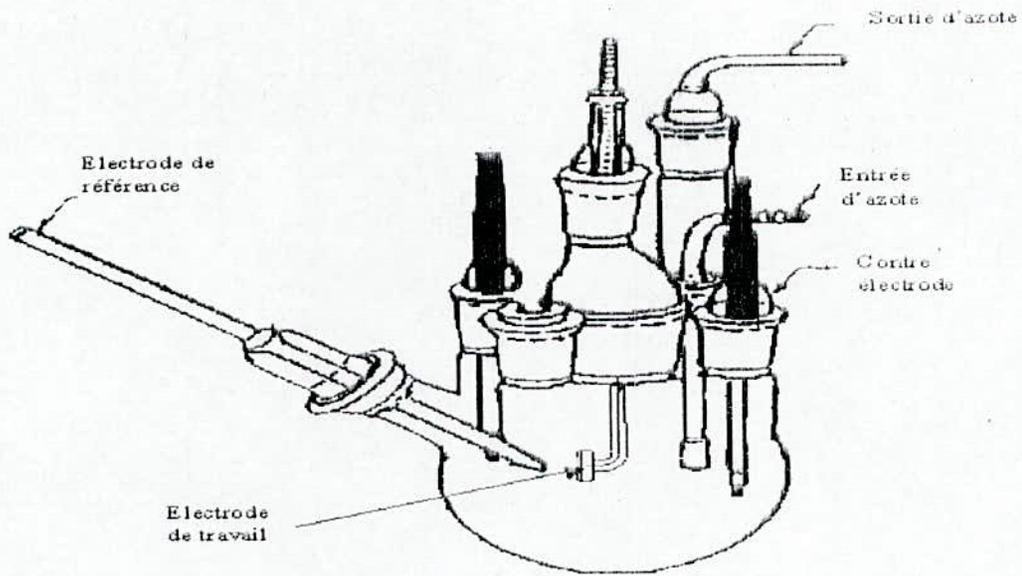
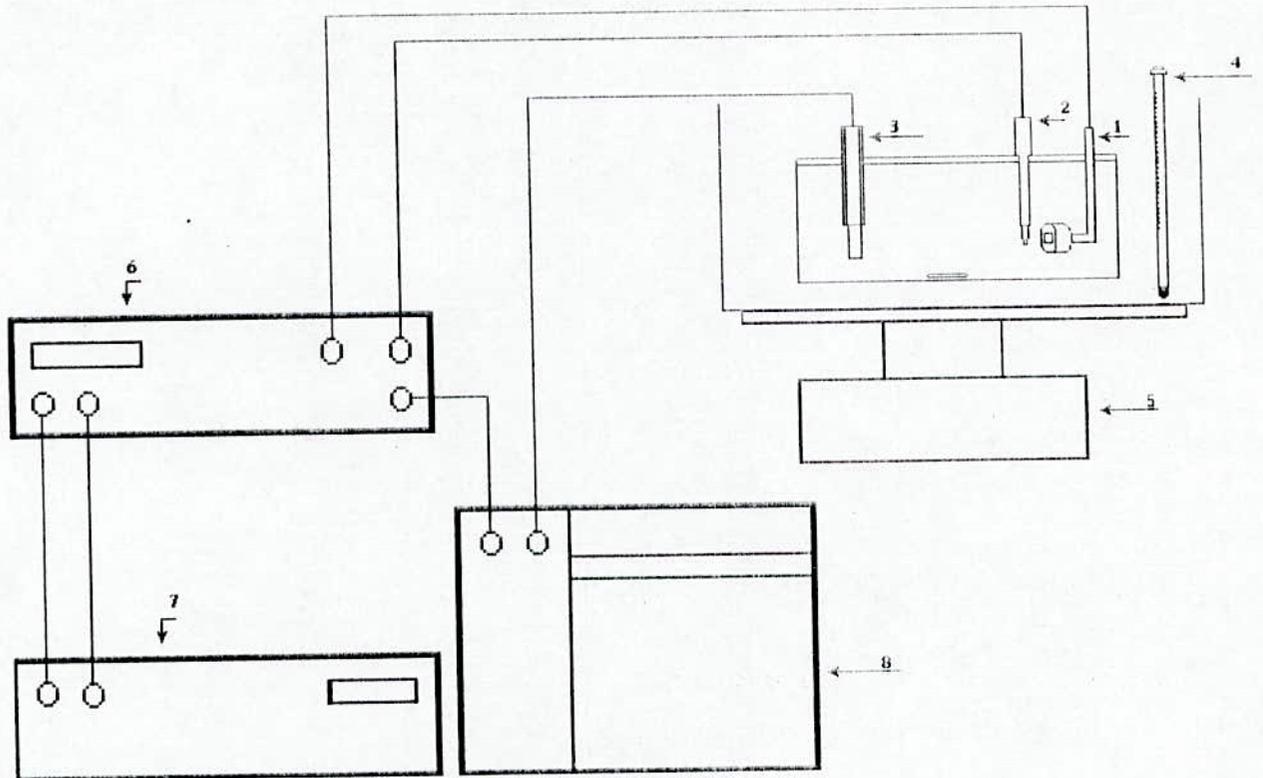


Figure III.8: Représentation schématique de la cellule électrochimique.

**B)-** Le deuxième montage que nous avons utilisé pour les essais de corrosion est représenté par la figure III.9.

La polarisation cathodique et anodique de l'électrode de travail s'effectue à l'aide d'un potentiostat Tacussel P.R.T piloté par l'appareil Survovit Taccussel. La densité globale de courant en fonction du potentiel est enregistrée sur un enregistreur E.P.L. Taccussel muni d'un tiroir branché sur le circuit de la contre électrode. Les potentiels mesurés sont rapportés à une électrode au calomel saturé (E.C.S).



1. Electrode de travail (Métal à étudier) - 2. Electrode de référence - 3. Electrode auxiliaire - 4. Thermomètre à contact Mercure - 5. Plaque chauffante - 6. Millivoltmètre - 7. Pilote électronique - 8. Enregistreur

Figure III.9 : Schéma du montage potentiocinétique

#### III.4.2- Electrode de travail:

Nos électrodes de travail se présentent sous forme cylindrique (figure III.10). Chaque échantillon est soudé avec de l'étain à des fils électriques en cuivre, qui à leur tour sont introduits dans une canne en verre.

L'ensemble (échantillon soudé + la partie basse de la canne) est ensuite enrobé. Pendant l'enrobage, la surface de l'échantillon soumise au test est recouverte d'un ruban adhésif très fin, afin d'éviter toute imprégnation par la résine. L'assemblage est enrobé à froid.

Après enrobage, la surface de l'électrode est dégraissée à l'acétone sous ultrasons durant 15min, rincée à l'eau distillée et introduite immédiatement dans la cellule électrochimique.

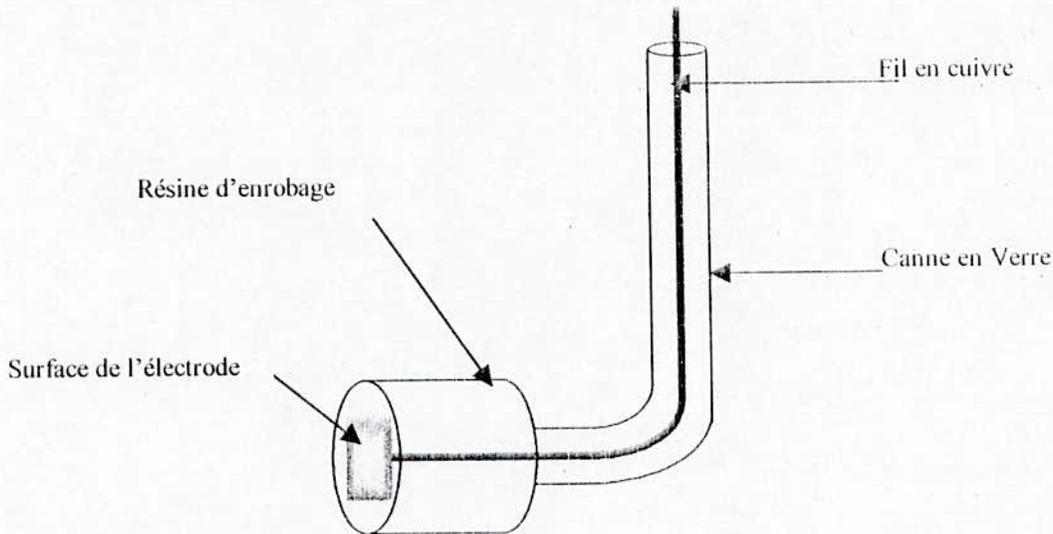


Figure III.10: Représentation schématique de l'électrode de travail.

### III.4.3-Le Choix du milieu :

Nos échantillons ont été étudiés dans deux milieux différents :

- Une solution à 30 g/l de NaCl , milieu très agressif dans lequel les aciers, inoxydables présentent une grande sensibilité à la corrosion par piqûre, phénomène qui nous intéresse dans notre étude. Dans ce cas, l'essai est réalisé à température ambiante (milieu 1), en utilisant le montage (a).
- Solution à 0.05 M de NaCl , dont le pH est ajusté à une valeur égale à 2, avec de l'acide perchlorique. L'essai est effectué à une température  $T=30^{\circ}\text{C}$ , (milieu 2) moyennant le montage (b). Ce milieu est choisi pour effectuer une étude comparative du comportement électrochimique de notre acier après avoir effectué des ajouts de cuivre en surface, avec ceux relatifs à l'ajout du cuivre en volume [5].

Pour les deux milieux, un barbotage d'azote est effectué 30 minutes avant l'introduction de l'électrode de travail et durant tout l'essai, car il est recommandé d'opérer en milieu désaéré. Dans ce cas le danger de corrosion cavernueuse est minimisé et les résultats sont plus précis (absence de courants locaux) [58]. Dans les deux cas, une agitation magnétique de la solution est assurée.

#### III.4.4- Les Conditions opératoires :

La qualité et la stabilité de l'essai de corrosion ne peuvent être obtenues que par un ajustage minutieux et précis d'un certain nombre de paramètres:

- L'électrode de travail est immergée pendant une heure au potentiel libre pour établir l'équilibre entre l'électrode et la solution.
- Le balayage du potentiel est effectué à une vitesse de 0.6 V/h [59] pour le cas du milieu 1 et avec une vitesse de 50 mV/mn dans le cas du milieu 2 [5].
- Un domaine de balayage du potentiel de  $-0.6$  V jusqu'à  $1$  V pour le cas du milieu 1 et de  $-0.7$  V jusqu'à  $0.5$ V pour le cas du milieu 2.

## **Chapitre IV**

### **Résultats et interprétations**

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats relatifs à la caractérisation des matériaux étudiés, d'une part, l'acier qui constitue le substrat et d'autre part, des échantillons traités. Enfin, nous présenterons les résultats relatifs à l'étude de leur comportement électrochimique.

#### **IV.1 - CHOIX DE L'ACIER INOXYDABLE**

La première étape de notre travail a porté sur le choix du matériau à étudier. Il doit être, d'une part, conforme à notre choix (acier inoxydable austénitique type 304) et d'autre part, en quantité suffisante pour nos travaux. Le choix du type d'acier inoxydable a été guidé par:

- Le grand champ d'application de cet acier,
- Sa relative facilité de fabrication et de mise en œuvre,
- Son aptitude à la déformation,
- Sa résistance à la corrosion,
- Sa grande stabilité structurale dans un large domaine de température.

Nos échantillons ont été prélevés à partir de tôles importées. Ils ont été caractérisés par différentes techniques:

- la composition chimique par spectrométrie par fluorescence X,
- la morphologie par observation microscopique,
- l'identification des phases en présence par diffraction des RX.

On s'est procuré trois types d'aciers inoxydables 304 que nous baptiserons:

- Echantillon 1 ou acier inoxydable 1 (Acier sous forme d'un barreau, appartenant au laboratoire de métallurgie (COMENA) ).
- Echantillon 2 ou acier inoxydable 2 (Acier sous forme d'une tôle, appartenant à l'institut de chimie de l'USTHB).
- Echantillon 3 ou acier inoxydable 3 (acier sous forme d'une tôle, il nous a été livré par la BCR de Bordj Menaiel).

Pour les trois types d'aciers inoxydables, aucune indication sur le type de traitement thermique et/ou thermomécanique préalablement subi par chacun d'eux, ne nous a été transmise.

### IV.1.1 - Composition chimique

Les résultats de l'analyse globale par spectrométrie par fluorescence X complétés par l'analyse du carbone sont représentés dans le tableau IV.1.

| Eléments                   | C     | Cr   | Ni  | Mn   | Si   | Mo   |
|----------------------------|-------|------|-----|------|------|------|
| Echantillon 1<br>(Poids %) | 0.06  | 18.4 | 8.6 | 1.69 | 0.38 | 1.20 |
| Echantillon 2<br>(Poids %) | 0.056 | 18.6 | 8.9 | 1.38 | 0.47 | 0.23 |
| Echantillon 3<br>(Poids %) | 0.056 | 18,2 | 9.2 | 1,54 | 0,54 | 0,53 |

Tableau IV.1 : Composition chimique des aciers inoxydables.

La composition chimique des trois aciers est conforme et rentre dans la fourchette de la composition des aciers inoxydables 304 répertoriés dans la littérature, selon la norme AISI (American Iron and Steel Institute). Cette composition correspond également à celle de l'acier Z6CN18-09 répertoriée dans la norme AFNOR.

### IV.1.2 - Caractérisation morphologique

La caractérisation morphologique des trois échantillons a été réalisée en utilisant le microscope optique. Dans ce cas, nous avons employé le réactif 1 (chapitre III, tableau III.3) :

#### Acier inoxydable 1 :

L'observation métallographique de l'acier inoxydable 1 (figure IV.1) révèle une structure homogène à grains présentant des angles vifs. Cette structure classique s'identifie facilement à la structure austénitique d'un acier [60], qui se reconnaît par la présence de macles et par la forme polyédrique des grains.

#### Acier inoxydable 2:

La figure IV.2, montre la structure obtenue pour l'acier inoxydable 2. Elle montre une structure homogène avec la présence d'une seule phase (austénite). Les grains sont distribués d'une façon non uniforme.

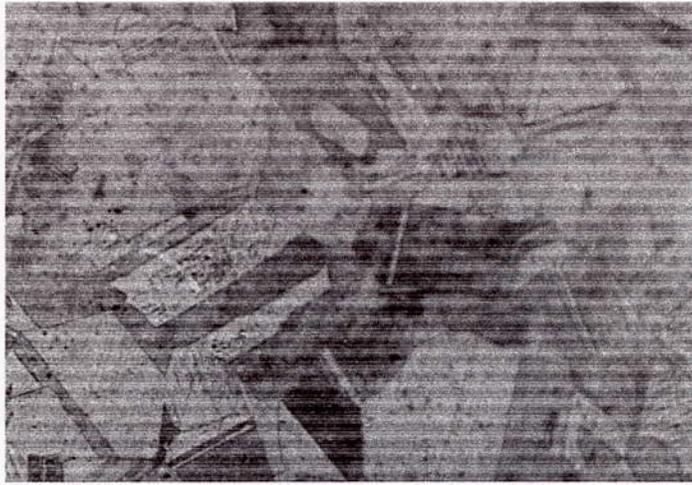


Figure IV.1 : Micrographie de l'acier inoxydable 1 (X1000)

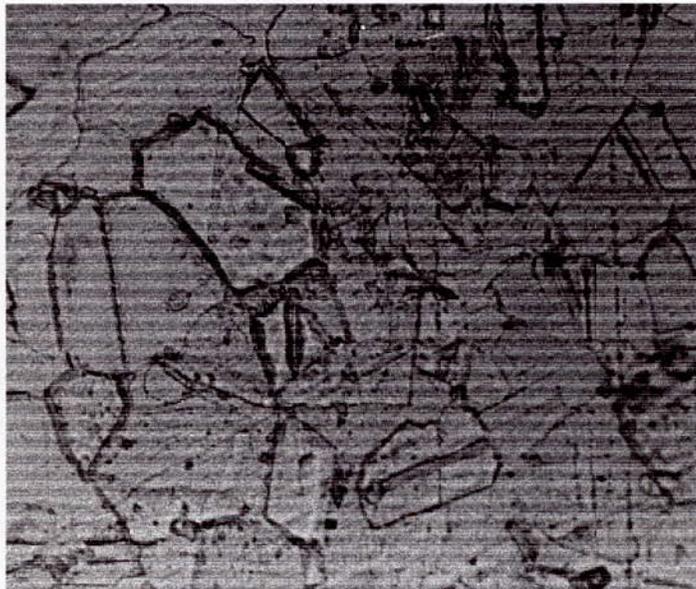


Figure IV.2 : Micrographie de l'acier inoxydable 2 (X1000)

### **Acier inoxydable 3:**

La structure métallurgique de l'acier inoxydable 3 est représentée par la figure IV.3. Elle montre une structure austénitique à grains présentant des angles vifs, avec présence de macles.



Figure IV.3 : Micrographie de l'acier inoxydable 3 (X1000)

#### IV.1.3 - Structure cristalline:

##### Acier inoxydable 1 :

L'indexation du spectre de diffraction (figure IV.4) de l'acier 1 révèle la présence de la phase austénitique. Par ailleurs, sur ce spectre les trois raies les plus intenses (110), (200) et (211) de la structure ferritique sont indexées. On remarque que le rapport d'intensité de la phase ferritique et austénitique n'est pas conforme à celui de la fiche ASTM.

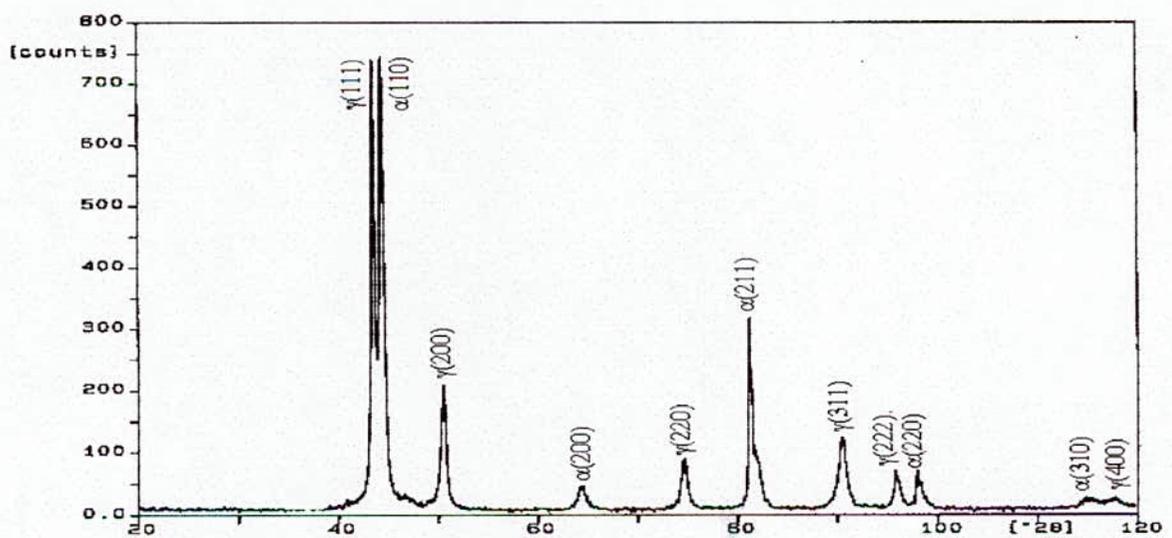


Figure IV. 4 : Spectre de diffraction de l'acier inoxydable 1

**Acier inoxydable 2:**

Comme pour le cas précédent, l'Indexation du spectre relatif à l'acier 2 (Figure IV.5) révèle en plus de la structure austénitique, la présence d'une phase ferritique, le rapport d'intensité n'est pas respecté.

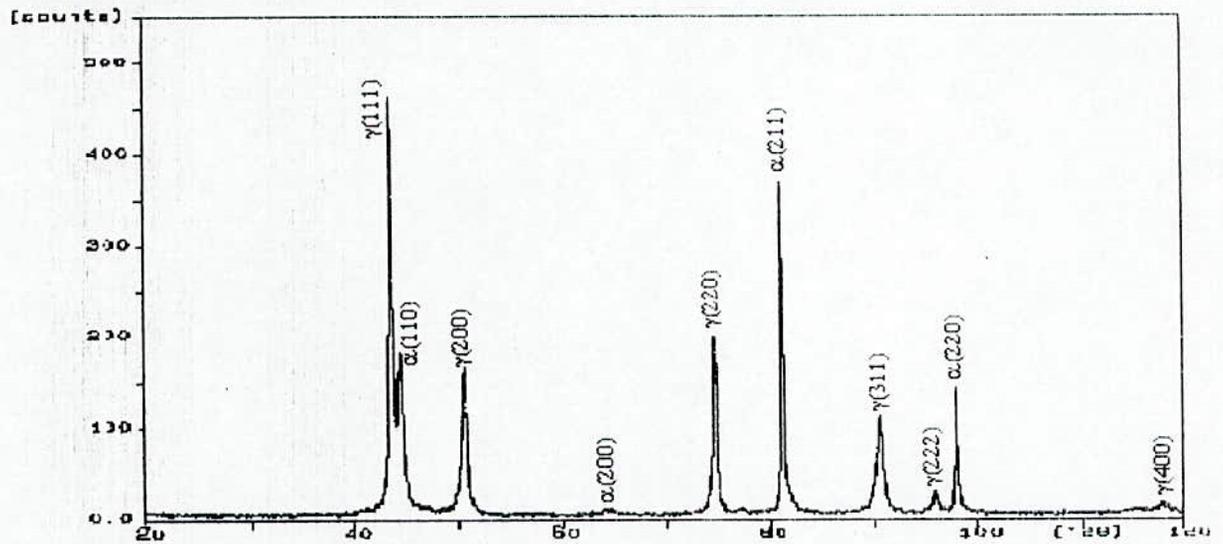


Figure IV. 5 : Spectre de diffraction de l'acier inoxydable 2

**Acier inoxydable 3:**

L'indexation du spectre relatif à l'acier 3 (Figure IV.6) révèle des pics relatifs à la ferrite en plus de ceux qui correspondent à l'austénite. Le rapport d'intensité dans ce cas également n'est pas respecté.

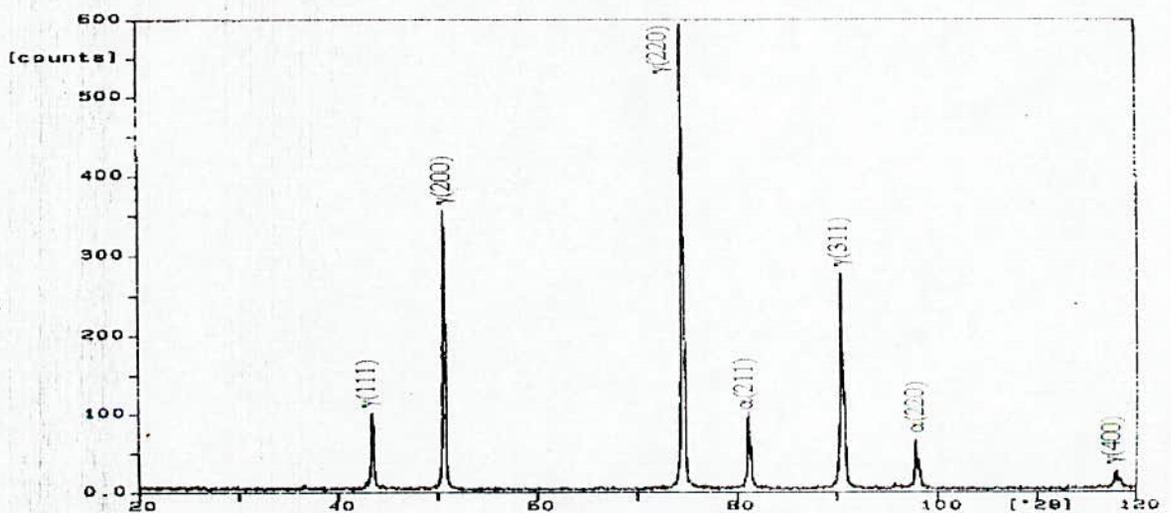


Figure IV. 6 : Spectre de diffraction de l'acier inoxydable 3

#### IV.1.4 -Conclusion:

La structure des trois aciers dont nous disposons n'est pas uniquement austénitique comme son nom l'indique. Elle est biphasée. Pour les trois aciers la ferrite n'a pas été révélée par les réactifs d'attaque que nous avons employés (Figures IV.1 , IV.2 , IV.3 ), mais seulement en employant la diffraction des rayons X.

La présence de la phase ferritique mise en évidence par la diffraction des rayons X, peut avoir deux origines [61] :

1- Elle peut soit provenir de la ferrite  $\delta$  , dite ferrite d'équilibre qui se forme lors des maintiens à haute température, maintenue à l'état métastable par refroidissement de l'hypertrempe.

2- Ou provenir des ségrégations résultant de la première solidification (ferrite hors d'équilibre). Ces ségrégations peuvent conduire localement à entrer dans le domaine biphasé  $\alpha + \gamma$  et donc à la formation de ferrite maintenue à l'état métastable par refroidissement de l'hypertrempe

L'intensité des pics relatifs à l'austénite et à la ferrite, n'est pas identique dans les trois aciers d'une part et n'est pas conforme à celle répertoriée dans les fiches ASTM d'autre part. Cette texture ou orientation des grains est certainement liée au traitement de mise en forme (thermomécanique (structure partielle de l'écroutissage probablement)) subi par les trois aciers.

L'acier que nous avons choisi pour réaliser notre étude est l'**acier inoxydable 3**

## IV.2 - CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES COUCHES DEPOSEES :

Nous avons élaboré trois couches minces de cuivre par évaporation thermique sous vide (voir chapitre III, paragraphe III.1.4)

### IV.2.1 - présence du cuivre en surface

Après l'étape concernant le dépôt, notre souci était de vérifier la présence du Cu en surface. la figure IV.7 représente le spectre relatif à l'analyse qualitative réalisée par spectrométrie par fluorescence X sur les trois couches élaborées (voir chapitre III, paragraphe III.1.4) sur les substrats métalliques (acier inoxydable de type AISI 304). La présence de pic du cuivre a été détectée (côté dépôt) sur les trois échantillons et son intensité n'est pas la même pour les trois couches, par conséquent, on peut déjà conclure que l'épaisseur des dépôts élaborés est différente dans les trois couches. L'intensité du pic relatif au cuivre dépend de la quantité de cuivre, donc de l'épaisseur du dépôt. Elle croit dans le sens : couche 1, couche 2, couche 3.

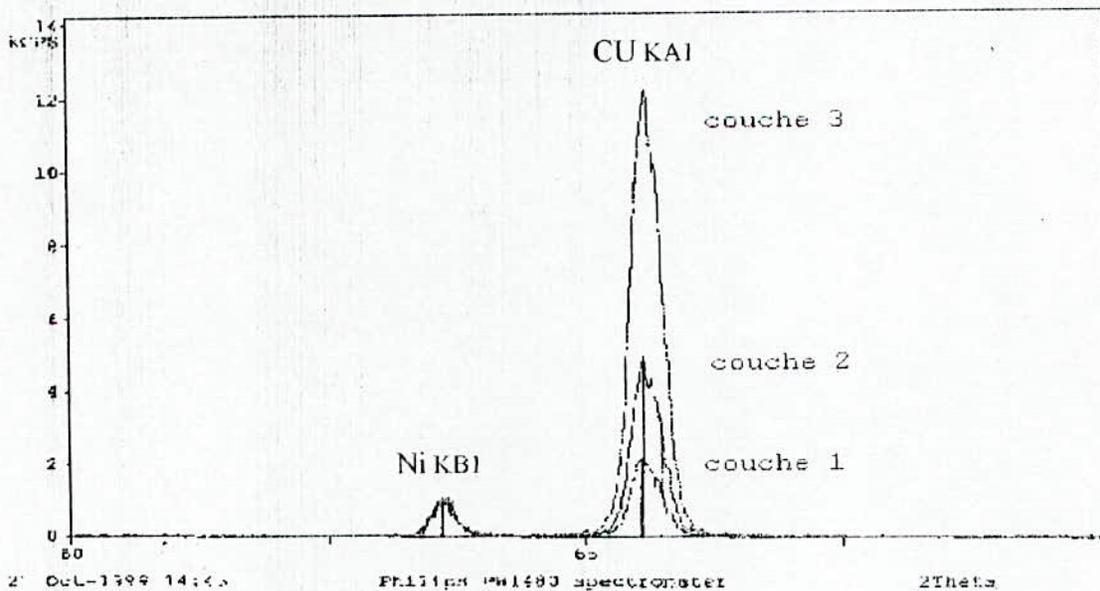


Figure IV.7 .Analyse qualitative des dépôts réalisés sur les substrats métalliques

## II.2.2 - Caractérisation morphologique

L'observation de la surface du dépôt réalisé sur un substrat métallique (acier inoxydable 18-8), montre un dépôt continu. On remarque dans la figure IV.8 la présence de zones blanches qu'on n'a pas pu dosées ; elles représentent probablement des impuretés qui se sont déposées, au cours de l'opération de dépôt.

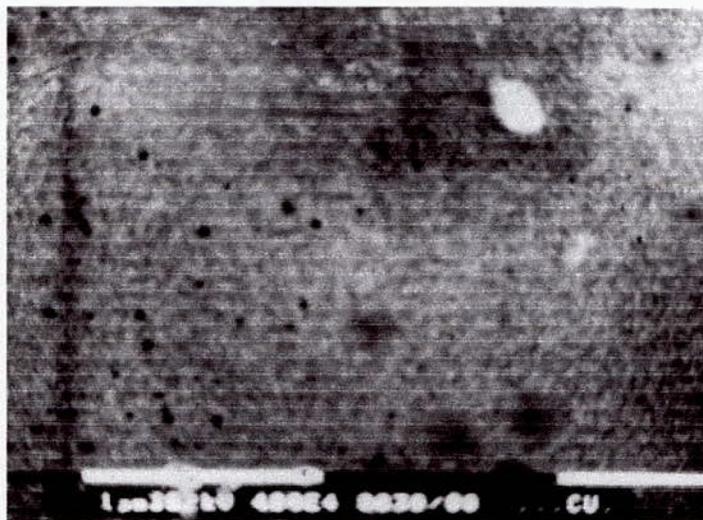


Figure IV.8 : Morphologie de la couche 1.

## IV.2.3 - Mesure d'épaisseur

L'épaisseur des couches déposées a été mesurée moyennant deux techniques (voir paragraphe III.3.2, chapitre. III) :

### IV.2.3.1 - Profilométrie :

Les résultats relatifs à la mesure des épaisseurs des couches par profilométrie, sont regroupées dans le tableau IV.2. Pour chaque dépôt nous avons effectué cinq mesures réalisées sur différentes zones. La figure IV.9 montre les profils correspondants à une des cinq mesures relatives à chaque couche. De ces observations ressort les conclusions suivantes :

- L'obtention d'un état de surface de bonne qualité (faible rugosité),
- La présence d'un front plan (dépôt-substrat). En effet la marche du profil est verticale, ce qui a facilité la mesure des épaisseurs.

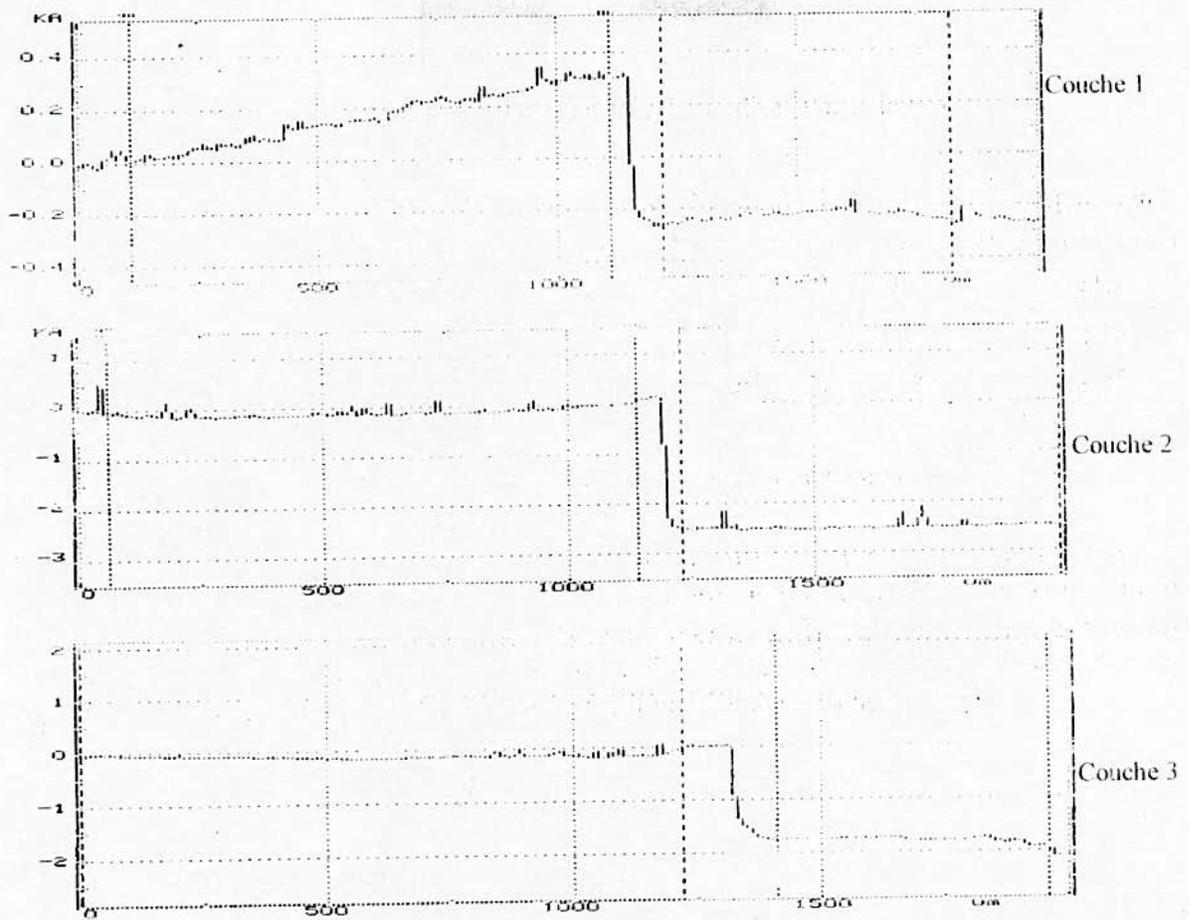


Figure IV.9: Profils de surface des dépôts réalisés sur silicium

| Couche | Mesure 1<br>(Å) | Mesure 2<br>(Å) | Mesure 3<br>(Å) | Mesure 4<br>(Å) | Mesure 5<br>(Å) | Epaisseur<br>Moyenne(Å) |
|--------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| 1      | 380             | 394             | 399             | 499             | 400             | 414                     |
| 2      | 1450            | 1680            | 2050            | 1595            | 1515            | 1615                    |
| 3      | 2409            | 2600            | 2798            | 2635            | 2686            | 2625                    |

Tableau VI.2 : Epaisseurs des couches déposées.

Une dispersion dans les résultats des cinq mesures est mise en évidence dans le tableau IV.2. L'existence sur le dépôt de zones qui présentent des écarts dans la mesure des épaisseurs (un écart de 400 Å est enregistré pour la couche 2), peut être liée à la nature du vide dans l'enceinte de l'évaporateur (tableau III.2). Notons que les couches élaborées dans l'évaporateur n°2, présentent une variation moins importante (couches 1 et 3).

### IV.2.3.2 - Observation microscopique

La figure IV.10 représente la micrographie réalisée sur la tranche (dépôt de cuivre correspondant à la couche 3), obtenue par le microscope électronique à balayage. Elle révèle une couche à épaisseur régulière, présentant un front plan. La valeur moyenne de l'épaisseur, mesurée par le MEB, de la couche déposée a été estimée à 2650 Å .

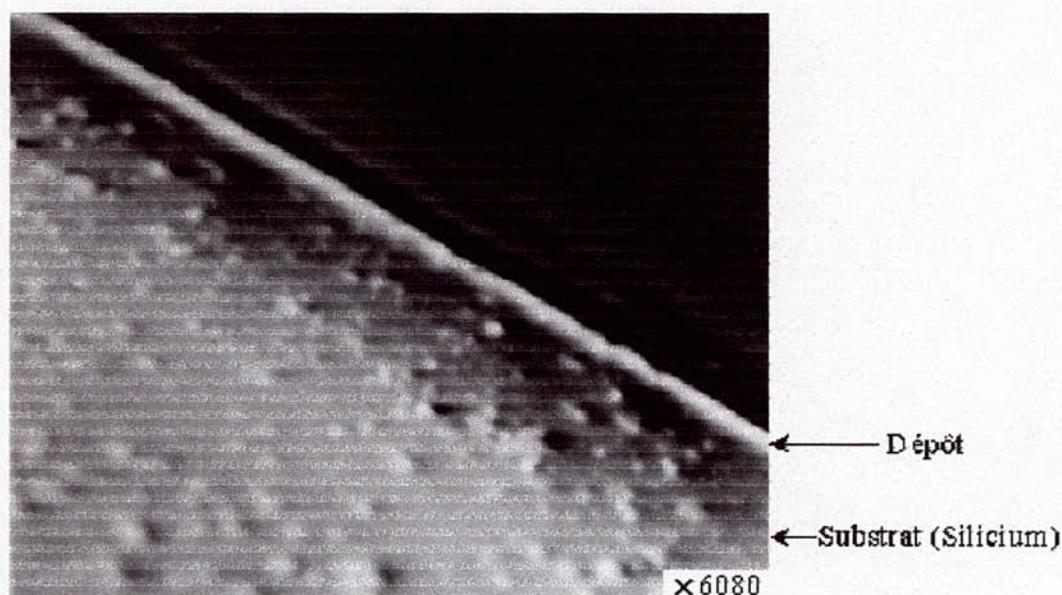


Figure IV.10. Caractérisation microscopique (MEB) de la couche 3 (Vue sur la tranche)

### IV.2.4-Structure cristalline :

La figure IV.11 représente le spectre de diffraction obtenu pour le cas de la couche 1 (400 Å), réalisée sur l'acier inoxydable de type AISI 304.

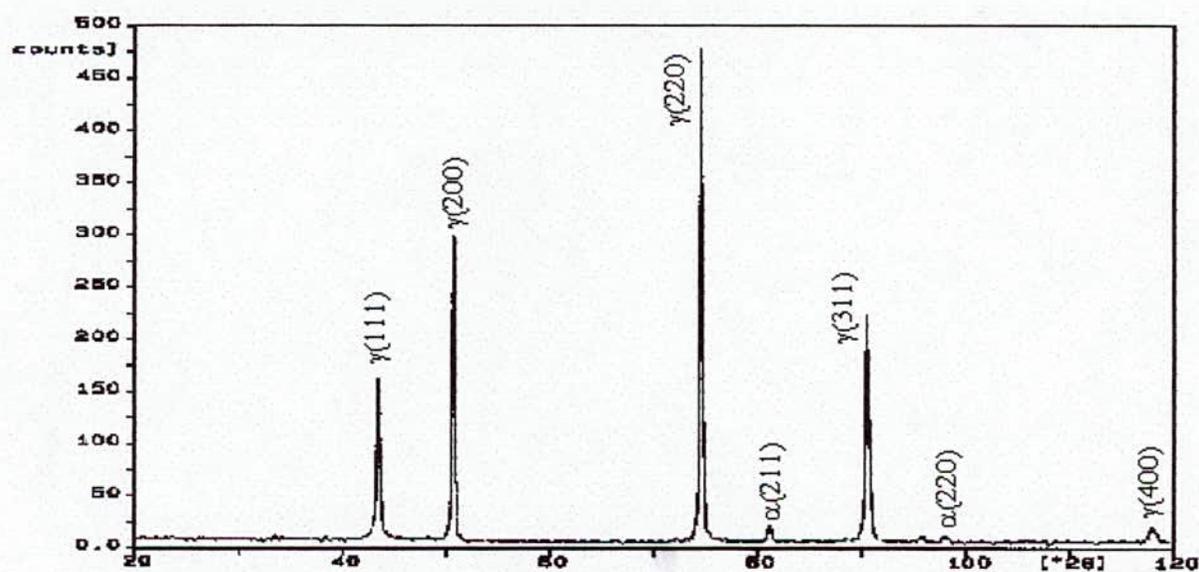


Figure IV.11. Spectre de diffraction de l'acier + dépôt de cuivre (400 Å)

Les pics relatifs à l'austénite et à la ferrite sont indexés. En revanche, la présence des pics relatifs au cuivre n'a pas été mise en évidence. L'absence de pics relatif à la présence du cuivre en surface (présence confirmée par les résultats obtenus par spectrométrie par fluorescence X et par profilométrie), peut être expliqué par :

- D'une part, la faible épaisseur des couches (400 Å), leur détection par diffraction des rayons X normale n'est pas la technique adéquate. L'analyse par DRX rasante est plus conforme. En fait par diffraction des rayons X conventionnelle, c'est l'analyse du substrat qui prime.
- D'autre part, il se trouve que l'austénite et le cuivre cristallisent dans la même structure cristalline type et par conséquent leurs pics possèdent les même distances inter-réticulaires et leur raies seront superposées. En effet, la fiche ASTM du cuivre est identique à celle de l'austénite (figure IV.12).

| 33-397   |  |  |  |  |      |  |  |  |  | 33-394         |  |  |  |  |      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|--|--|--|--|--|------|--|--|--|--|----------------|--|--|--|--|------|--|--|--|--|---------------|--|--|--|--|----------------------|--|--|--|--|---------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|----------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| d  |  |  |  |  | 2.08 |  |  |  |  | 1.80           |  |  |  |  | 1.08 |  |  |  |  | 2.08          |  |  |  |  | <b>Cr-Fe-Ni</b>      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1/λ <sub>1</sub>   |  |  |  |  | 100  |  |  |  |  | 45             |  |  |  |  | 30   |  |  |  |  | 100           |  |  |  |  | Chromium Iron Nickel |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Rad CuKα 1 1.541840 Filter Mono. Dia. Cut off 1/λ <sub>1</sub> Diffractometer 1/λ cor. Ref. Pfoertsch and Rado, JCPDS Grant-in-Aid Report (1982)   |  |  |  |  |      |  |  |  |  | 2.075 100 111  |  |  |  |  |      |  |  |  |  | 1.7961 45 200 |  |  |  |  |                      |  |  |  |  | 1.2697 26 220 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1.0828 30 311  |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1.0368 12 222 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 0.8979 3 400 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Sys. Cubic   |  |  |  |  |      |  |  |  |  | S.G.           |  |  |  |  |      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| a <sub>0</sub> 3.5911(1)Å  |  |  |  |  |      |  |  |  |  | c <sub>0</sub> |  |  |  |  |      |  |  |  |  | A             |  |  |  |  |                      |  |  |  |  | C             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| α  |  |  |  |  |      |  |  |  |  | β              |  |  |  |  |      |  |  |  |  | γ             |  |  |  |  |                      |  |  |  |  | Z             |  |  |  |  |  |  |  |  |  | D <sub>2</sub> |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ref. Ibid.   |  |  |  |  |      |  |  |  |  |                |  |  |  |  |      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| α  |  |  |  |  |      |  |  |  |  | α=β            |  |  |  |  |      |  |  |  |  | γ             |  |  |  |  |                      |  |  |  |  | Sign          |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2V   |  |  |  |  |      |  |  |  |  | D              |  |  |  |  |      |  |  |  |  | mp            |  |  |  |  |                      |  |  |  |  | Color Black   |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ref. Ibid.   |  |  |  |  |      |  |  |  |  |                |  |  |  |  |      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Quantitative analysis by Atomic Absorption Spectroscopy: Chromium 17.5%, Nickel 11.4%, Molybdenum <0.01%, Silicon 0.88%, Austenitic Steel. Also called: 304-Stainless Steel. Si (SRM-440) used as internal standard (a <sub>0</sub> = 3.4508Å), F <sub>1</sub> =24.3(0.0177,14). |  |  |  |  |      |  |  |  |  |                |  |  |  |  |      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |                      |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |                |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

| 4-0836 MAJOR CORRECTION   |  |  |  |  |      |  |  |  |  |                            |  |  |  |  |      |  |  |  |  |              |  |  |  |  |                 |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
|---|--|--|--|--|------|--|--|--|--|----------------------------|--|--|--|--|------|--|--|--|--|--------------|--|--|--|--|-----------------|--|--|--|--|--------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|---------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|--------------|--|--|--|--|--|--|--|--|--|
| d   |  |  |  |  | 2.09 |  |  |  |  | 1.81                       |  |  |  |  | 1.28 |  |  |  |  | 2.08         |  |  |  |  | <b>CU</b>       |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 1/λ <sub>1</sub>  |  |  |  |  | 100  |  |  |  |  | 45                         |  |  |  |  | 20   |  |  |  |  | 100          |  |  |  |  | COPPER (COPPER) |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Rad CuKα <sub>1</sub> 1.5405 Filter Ni Dia. Cut off 1/λ <sub>1</sub> G. C. DIFFRACTOMETER & CORR. FACT. Ref. SHANDON AND TATGE, J.C. FEL. REPORTS, NBS (1949) |  |  |  |  |      |  |  |  |  | 2.088 100 111              |  |  |  |  |      |  |  |  |  | 1.808 46 200 |  |  |  |  |                 |  |  |  |  | 1.278 20 220 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1.0900 17 311 |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 1.0436 5 222 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Sys. Cubic  |  |  |  |  |      |  |  |  |  | B.G. U <sub>2</sub> - Face |  |  |  |  |      |  |  |  |  |              |  |  |  |  |                 |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| a <sub>0</sub> 3.6150 Å   |  |  |  |  |      |  |  |  |  | c <sub>0</sub>             |  |  |  |  |      |  |  |  |  | A            |  |  |  |  |                 |  |  |  |  | C            |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| α   |  |  |  |  |      |  |  |  |  | β                          |  |  |  |  |      |  |  |  |  | γ            |  |  |  |  |                 |  |  |  |  | Z            |  |  |  |  |  |  |  |  |  | 4             |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ref. Ibid.  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |                            |  |  |  |  |      |  |  |  |  |              |  |  |  |  |                 |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| 2V  |  |  |  |  |      |  |  |  |  | D                          |  |  |  |  |      |  |  |  |  | mp           |  |  |  |  |                 |  |  |  |  | Color        |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Ref. Ibid.  |  |  |  |  |      |  |  |  |  |                            |  |  |  |  |      |  |  |  |  |              |  |  |  |  |                 |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| JOHNSON AND MATTIET-SPEC. SAMPLE, ANNEALED AT 700°C IN VACUUM. AT 26°C TO REPLACE 1-1241, 1-1242, 2-1225, 3-1076, 3-1015 3-1018                               |  |  |  |  |      |  |  |  |  |                            |  |  |  |  |      |  |  |  |  |              |  |  |  |  |                 |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |               |  |  |  |  |  |  |  |  |  |              |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

Figure IV.12 :Fiches ASTM relatives au cuivre et à l'austénite

IV.2.5-Conclusion :

- La présence du cuivre en surface après dépôt a été confirmé par fluorescence X.
- Les dépôts que nous avons réalisés sont homogènes et continus.
- Les résultats obtenus dans le cas de la mesure des épaisseurs des couches déposées par profilométrie, concordent parfaitement avec ceux mesurer par MEB sur la tranche.
- La présence et la cristallinité du Cu en surface n'ont pas pu être confirmées par la diffraction des RX. La phase cuivre présente la même structure cristalline que la phase majoritaire austénitique.

### IV.3-CARACTERISATION DES COUCHES TRAITEES THERMIQUEMENT:

L'étape de l'élaboration des couches métallique de cuivre avec la technique de dépôt par évaporation thermique sous vide est suivie par des traitements thermique sous atmosphère contrôlée. Le traitement thermique qui consiste en un recuit à 950°C suivi d'une trempe à été réalisé dans des ampoules scellées sous vide (voir paragraphe II.2, chapitre III). Afin de simplifier et faciliter la présentation de nos résultats, nous adopterons pour la représentation de nos échantillons, dans ce qui va suivre la dénomination représentée dans le tableau suivant :

| Echantillon | Traitement                              |                  |
|-------------|---|------------------|
| Acier brut  | Sans dépôt à l'état de livraison        |                  |
| C0          | } Traité 48h à 950°C suivi d'une trempe |                  |
| C400        |   | Acier sans dépôt |
| C1600       |   | acier + couche 1 |
| C2600       |   | acier + couche 2 |
|             | acier + couche 3                        |                  |

Tableau IV.2 : Dénomination des échantillons traités

#### IV.3.1-Composition chimique :

L'objectif du traitement thermique que nous avons réalisé est de faire diffuser le cuivre dans la matrice austénitique. La première information recherchée après traitement thermique est la vérification de la composition chimique de nos échantillons, en particulier la présence du cuivre à la surface.

La figure IV.13. représente les spectres relatifs à l'analyse qualitative réalisée par fluorescence X, pour les deux échantillons (C0 et C2600).

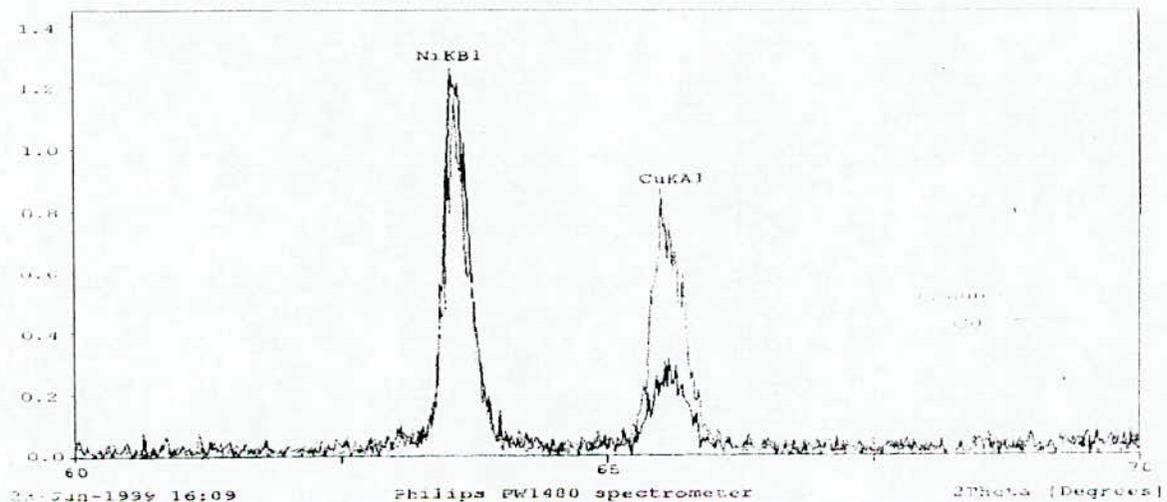


Figure IV.13 : Analyse qualitative par fluorescence X des échantillons (C0, C2600)

La comparaison des deux spectres révèle facilement que le pic correspondant au cuivre, relatif à l'échantillon C2600, est nettement plus intense que celui relatif au substrat (C0).

On peut déjà conclure que le cuivre est toujours présent en surface après traitement thermique. L'intensité du pic relatif au nickel est identique pour les deux échantillons.

### IV.3.2-Caractérisations morphologiques :

Les caractérisations morphologiques couplées à l'analyse de phase (EDAX) ont été réalisées par microscopie électronique à balayage. Deux types de caractérisations métallographiques en fonction du côté observé ont été réalisées (figure IV.14). Des lames minces sont préparées à partir d'une découpe normale et transversale réalisée sur chacun des trois échantillons (C400, C1600 et C2600).

Nous avons utilisé le réactif n°2 (tableau II.2, Chapitre III) pour révéler d'éventuelles phases riches en cuivre et nous avons effectué des analyses ponctuelles par EDAX, du côté des surfaces traitées et du côté du substrat.

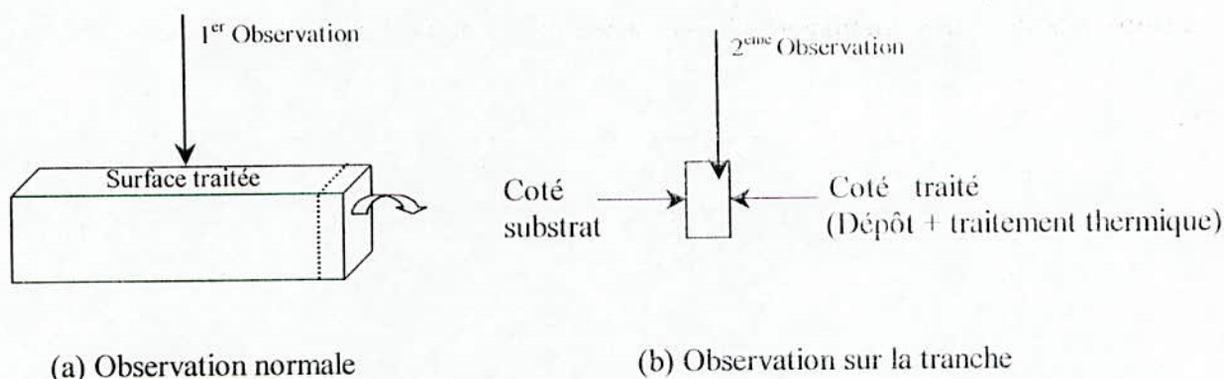


Figure IV.14 : Représentation schématique des côtés caractérisés par observation au MEB couplé à l'analyseur EDAX

#### IV.3.2.1 - Observation normale à la couche traitée :

Les micrographies obtenues dans le cas de l'observation normale effectuée sur chacun des trois échantillons sont représentées par la figure IV.15. Les structures obtenues sont homogènes, les grains présentent une forme plus arrondie et sans angles vifs (figure IV.15, b et c). En revanche les analyses superficielles réalisées par EDAX, ne sont pas concluantes. Le volume analysé propre au substrat est certainement plus important que celui des couches superficielles (contenant du cuivre).

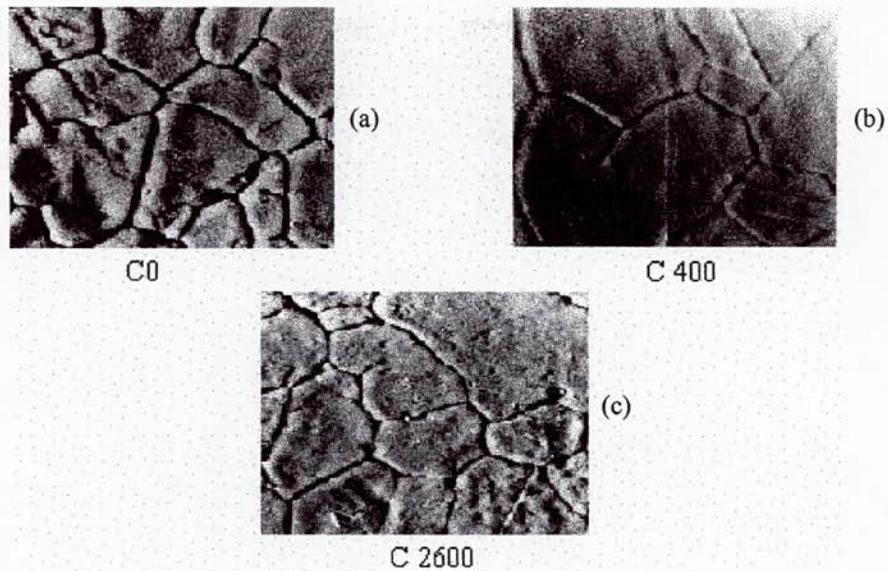


Figure IV.15 : Caractérisation (MEB) de l'état de surface des échantillons après traitement de diffusion (X 1600)

(a) : Echantillon C0 (sans dépôt)

(c) : Echantillon C2600

(b) : Echantillon C400

En ce qui concerne les micrographies (figures IV.15,a,b et c) relatives aux échantillons (C0,C400 et C2600), les joints de grains apparaissent facilement. Ce phénomène est associé à l'attaque thermique. En effet, si on chauffe un échantillon sous vide, on observe très souvent que les joints de grains sont marqués par de fins sillons. OBERHOFFER, en 1909 [62], était le premier qui a utilisé le vide pour l'attaque thermique. La formation de sillon intergranulaire au cours du recuit d'une surface dans le vide ou dans une atmosphère contrôlée, est due à la migration de matière correspondante pour donner à l'ensemble surface-joint de grains la forme d'équilibre imposée par les valeurs relatives des énergies superficielles et intergranulaires (figure IV.16). Cette migration peut s'effectuer par diffusion en volume ou par diffusion superficielle [63].

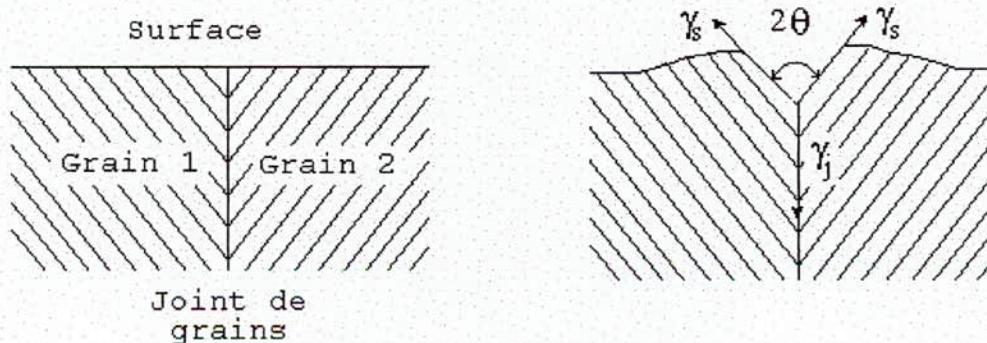


Figure IV.16 : Représentation schématique de la formation de sillon intergranulaire

IV.3.2.2-Observation de la tranche :

Les spectres relatifs aux analyses par EDAX, réalisés sur chacun des trois échantillons (C400, C1600, C2600 ) ainsi que les micrographies obtenues par MEB réalisées sur la tranche, après attaque chimique moyennant le réactif 2 (tableau II.3, chapitre III), sont représentées sur les figures IV.17, IV.18 et IV.19 respectivement.

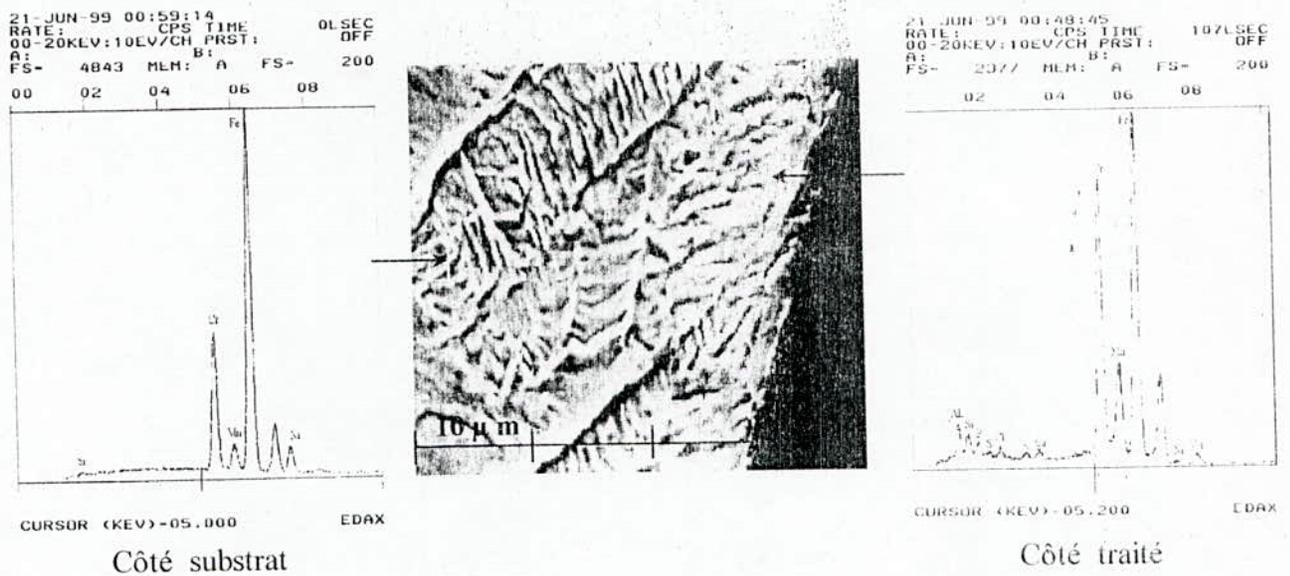


Figure IV.17 : Observation au MEB couplée à l'analyse EDAX de la tranche de l'échantillon C400

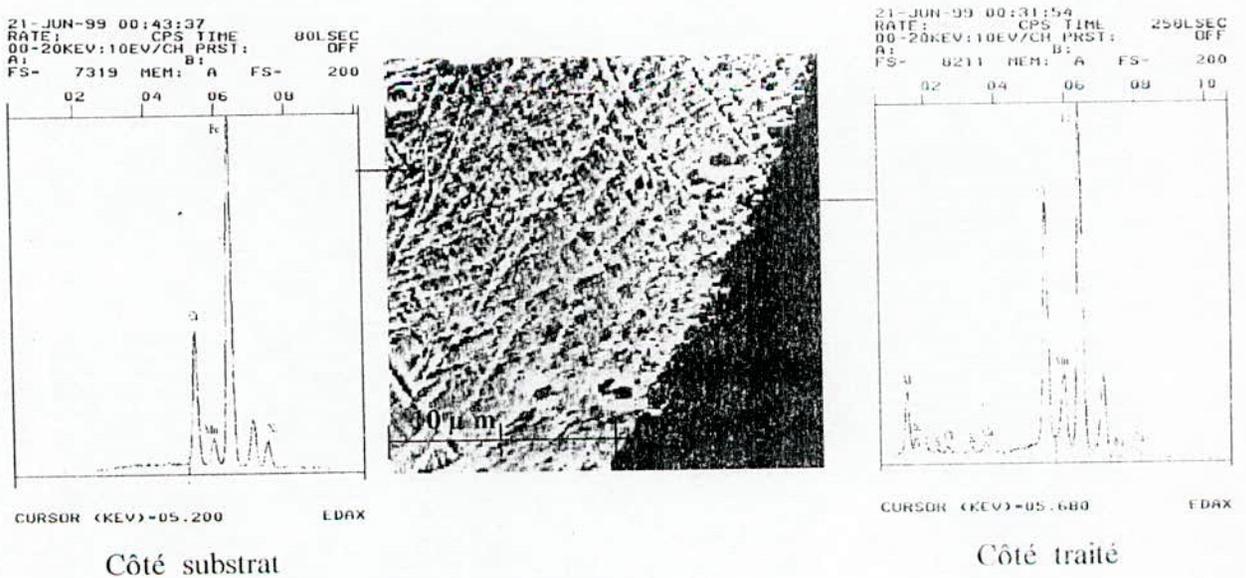


Figure IV.18 : Observation au MEB couplée à l'analyse EDAX de la tranche de l'échantillon C1600

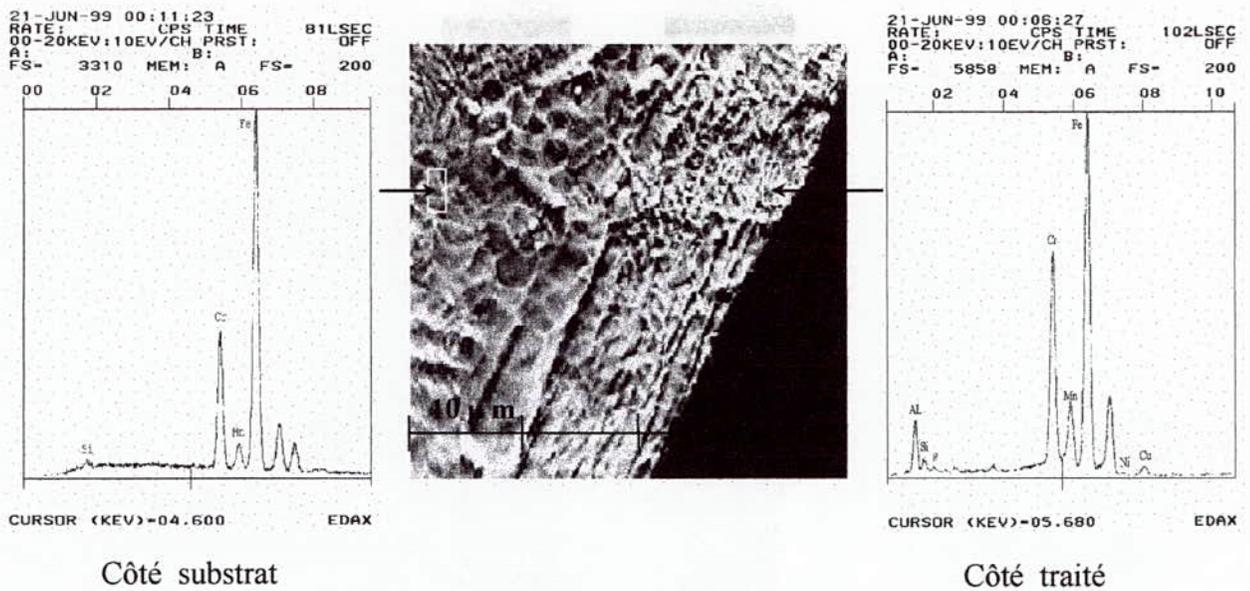


Figure IV.19 : Observation au MEB couplée à l'analyse EDAX de la tranche de l'échantillon C2600

Les observations (figures IV.17, IV.18 et IV.19), révèlent une continuité de la morphologie du matériau en se déplaçant de la surface vers le substrat. Le front net entre le substrat et le dépôt qui existait avant le traitement thermique a disparu. Par ailleurs la présence de certains éléments en surface (ségrégation) a été mise en évidence il s'agit de :

- **Présence du cuivre:**

Les proportions du cuivre, analysées par EDAX sur chaque échantillon (C400, C1600, C2600) après correction (ZAF), sont regroupées dans le tableau IV.3.

| Echantillon  | C400          |            | C1600         |            | C2600         |            |
|--------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|
|              | Côté substrat | Côté dépôt | Côté substrat | Côté dépôt | Côté substrat | Côté dépôt |
| Cu (poids %) | 0             | 3,26       | 0             | 3,26       | 0             | 3,03       |

Tableau IV.3 : Proportions en cuivre des zones analysées.

Une teneur approximative de 3% est obtenue sur les zones situées près de la surface (allant jusqu'à 6 μm). Cette limite est probablement liée à la solubilité du cuivre dans la phase austénitique ; cette dernière n'est pas indiquée de façon précise dans la littérature, mais elle serait de quelques pour-cent [64].

Toutefois, si on se réfère au diagramme de phase Fe-Cu [65], sachant que la solubilité du cuivre dans le Fer- $\gamma$  est fonction de la température, elle peut aller jusqu'à 9,5 % en poids teneur maximale pour une température de 1096°C. A la température de notre traitement thermique (950°C), cette teneur est d'environ 3-4% en poids.

• **Présence d'aluminium :**

L'analyse par EDAX a détecté la présence d'aluminium dans nos couches (Tableau IV.4).

| Echantillon  | C400          |            | C1600         |            | C2600         |            |
|--------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|
|              | Côté substrat | Côté dépôt | Côté substrat | Côté dépôt | Côté substrat | Côté dépôt |
| Al (poids %) | 0             | 6,58       | 0             | 12,56      | 0             | 11.81      |

Tableau IV.4 : Proportion en aluminium des zones analysées.

Le matériau que nous avons utilisé pour cette étude (acier inoxydable 304), ne contient pas d'aluminium (analyse par fluorescence X, tableau IV.1). Par conséquent, l'origine de la présence de cet élément ne peut provenir que du cuivre déposé, suite à ce résultat nous avons analysé le cuivre. La pureté du cuivre notifiée par le fournisseur est de 99,999% alors que l'analyse qualitative par fluorescence X du cuivre utilisé pour l'évaporation montre la présence d'aluminium (Figure IV.20).

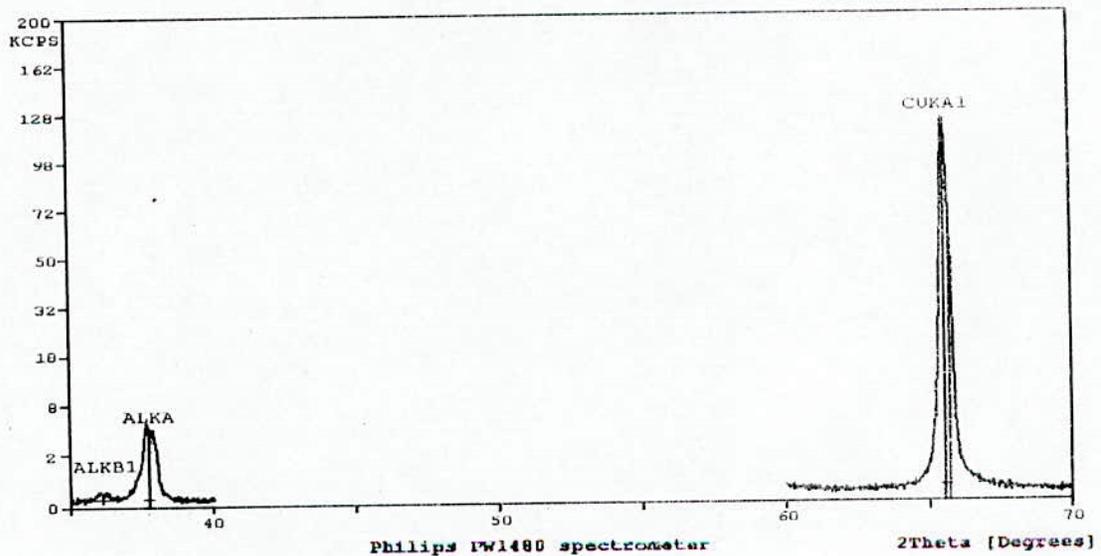


Figure IV.20 : Analyse qualitative par fluorescence X du cuivre utilisé pour le dépôt

- **Présence du Fe, Cr, Ni :**

Le tableau IV.5 regroupe les proportions relatives aux éléments (Fe,Ni,Cr), et ce pour chacun des trois échantillons (côté substrat et côté dépôt).

| Echantillon     | C400          |            | C1600         |            | C2600         |            |
|-----------------|---------------|------------|---------------|------------|---------------|------------|
|                 | Côté substrat | Côté dépôt | Côté substrat | Côté dépôt | Côté substrat | Côté dépôt |
| Fe (% en poids) | 72,87         | 52,56      | 74,58         | 51,91      | 72,95         | 56,38      |
| Cr (% en poids) | 17,80         | 25,79      | 15,58         | 23,01      | 16,65         | 21,27      |
| Ni (% en poids) | 7,10          | 0,5        | 7,55          | 0,56       | 7,76          | 0,54       |

Tableau IV.5 : proportions en éléments (fer, chrome, nickel ) des zones analysées.

De l'analyse de ce tableau ressort les points suivants:

1 - Globalement les résultats des analyses effectuées sur les trois échantillons donnent les mêmes résultats. La composition des éléments Fe, Ni, Cr analysés côté dépôt d'une part et côté substrat d'autre part est pratiquement identique pour les trois couches élaborées (C400, C1600, C2600).

2 – Coté dépôt, on note l'augmentation des proportions du chrome (le chrome est un élément alphasène), accompagnée d'une diminution des teneurs relatives en fer.

3 - Des teneurs très faibles en nickel sont obtenues du côté traité (le nickel est un élément gammagène).

4 – Ces résultats associés aux observations morphologiques (absences de précipités), laissent prédire une dissolution des éléments (Cu, Fe, Ni) dans le Fer. La faible teneur en Nickel (élément gammagène) d'une part et la forte teneur en Chrome (élément alphasène) d'autre part associées à la morphologie des grains observés à la surface (forme arrondie) privilégient certainement la cristallisation préférentielle de la phase ferritique à la surface.

#### IV.3.3- Structure cristalline:

Le spectre obtenu par diffraction des RX, réalisé sur l'échantillon (C400) est représenté par la figure IV.21. Les pics relatifs à l'austénite et à la ferrite sont indexés. On note une augmentation de l'intensité des pics relatifs à la ferrite (211) et (220), par rapport à ceux de l'acier brut (Figure IV.6).

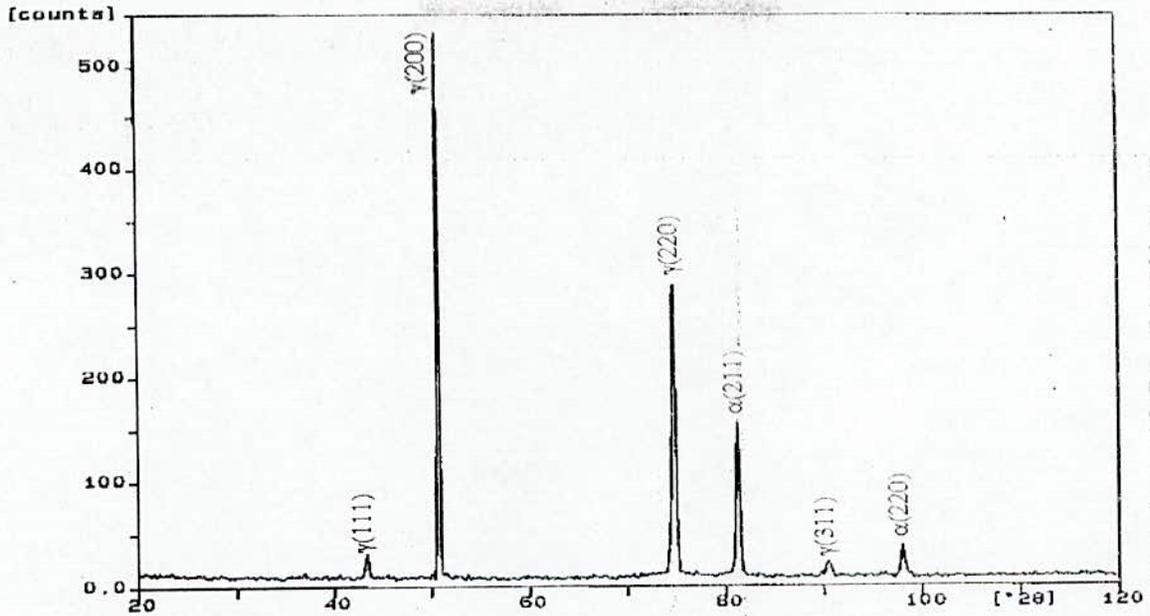


Figure IV. 21 : Spectre de diffraction de l'échantillon C400 (Côté traité).

La figure IV.22 représente le spectre obtenu pour le cas de l'échantillon C2600. L'indexation des pics relatifs à ce spectre met en évidence la présence des deux phases (austénite et ferrite). Le pic le plus intense sur ce spectre (211) correspond à la ferrite, contrairement au cas des spectres relatifs à l'acier brut et à l'échantillon C400 (figure. IV.6 et IV.21 respectivement).

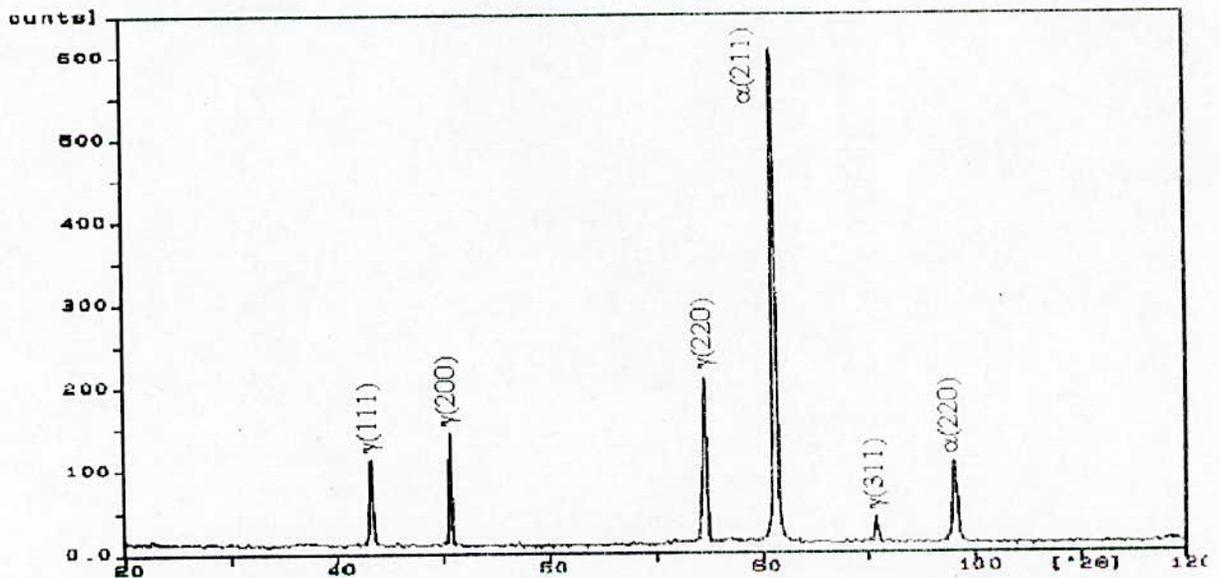


Figure IV. 22 : Spectre de diffraction de l'échantillon C2600 (Côté traité).

#### IV.3.4 -Conclusion :

Sur la base des résultats obtenus, on peut tirer les conclusions suivantes :

1. La présence du cuivre après traitement thermique à la surface des trois échantillons a été mise en évidence par la spectrométrie par fluorescence X et par MEB couplé à l'EDAX. Les teneurs en cuivre avoisinent les 3% en poids. Cette valeur identique pour les trois échantillons élaborés correspond certainement à la limite de solubilité du cuivre dans le fer.
2. Les observations morphologiques par MEB réalisées sur la surface traitée révèlent une structure homogène à grains arrondie.
3. Les observations morphologiques par MEB réalisées sur la tranche ne révèlent pas de différence de contraste entre le substrat et la couche traitée. Une continuité morphologique a été mise en évidence en se déplaçant de la surface traitée vers le substrat.
4. L'ajout en surface de cuivre ne provoque pas la formation de précipités. La morphologie observée est homogène, elle est formée de grains arrondis.
5. L'ajout en surface du cuivre par la technique que nous avons employée (dépôt suivi de traitement thermique de diffusion sous atmosphère contrôlée) a conduit à la formation en surface d'une phase riche en cuivre, chrome (élément alphagène) et pauvre en nickel (élément gammagène). La morphologie des grains obtenus ainsi que la présence d'élément alphagène (Cr) et absence d'élément gammagène (Ni) en surface laissent prédire la cristallisation à la surface de la phase ferritique et expliquent la forme nettement arrondie des grains présents sur la surface traitée.

## IV.4- Etude électrochimique :

La présentation des résultats de l'étude électrochimique que nous avons obtenus, est scindée en deux parties. Dans la première partie, nous présenterons les résultats relatifs au milieu n°1, (paragraphe IV.4.4, chap. III) en prenant comme témoin l'échantillon C0. Dans la seconde partie nous présenterons les résultats obtenus pour le cas de l'échantillon (C2600) étudié dans le milieu 2. Ces résultats seront confrontés à ceux d'une étude réalisée dans les mêmes conditions pour un acier contenant 2.18 % en poids de cuivre en volume [5].

### IV.4.1-Etude de la résistance à la corrosion dans le milieu 1:

#### IV.4.1.1 - Effet du recuit:

Les courbes de polarisation potentiocinétiques des deux échantillons Acier brut et C0 (voir tableau IV.2 concernant leur historique thermique) sont représentées sur la figure IV.23.

On remarque que l'allure des deux courbes est sensiblement identiques avec absence du domaine passif (absence du pic d'activité). Les deux domaines actif et transpassif sont présents sur la courbe anodique. Le passage du domaine actif au domaine transpassif se manifeste par une variation brusque de l'allure au point  $E_p$  (Potentiel de piqûre).

Aucun changement notable pour les valeurs du potentiel de corrosion des deux échantillons n'a été mis en évidence. Les densités de courant de corrosion sont très faibles ils présentent une bonne résistance à la corrosion uniforme. En effet, le milieu est choisi de manière à nous permettre de suivre la sensibilité de notre acier à la corrosion localisée et spécialement à la corrosion par piqûre.

L'échantillon C0, présente un potentiel de piqûration plus noble que celui de l'échantillon correspondant à l'acier brut (tableau IV.6). Cela a été confirmé par des observations au microscope optique de la surface des échantillons après l'essai de corrosion.

L'amélioration de la résistance à la corrosion par piqûres, peut avoir une relation avec l'homogénéité de la structure de l'acier obtenue après traitement thermique (moins de sites favorables à la germination des piqûres).

L'observation de la surface de l'acier brut après test de corrosion (figure IV.24) montre la présence de piqûres de forme irrégulière et de taille importante, allant de 0.06 à 0.16 mm de diamètre (voir Annexe). Cette irrégularité peut avoir une relation avec la mise en forme (laminage) de l'acier que nous avons utilisé.

| Echantillons | $E_{\text{corr}}$ (mV/ECS) | $i_{\text{corr}}$ (nA/cm <sup>2</sup> ) | $E_p$ (mV/ECS) |
|--------------|----------------------------|---|----------------|
| Brut         | -421.2                     | 4.96                                    | 131            |
| C0           | -426.6                     | 10.78                                   | 181            |
| C400         | -407.8                     | 21.53                                   | 295            |
| C1600        | -441.2                     | 759.1                                   | 167            |
| C2600        | -436.2                     | 557.9                                   | 289            |

Tableau IV.6 : Paramètres électrochimiques (Solution chlorurée à 30g/l désaérée)

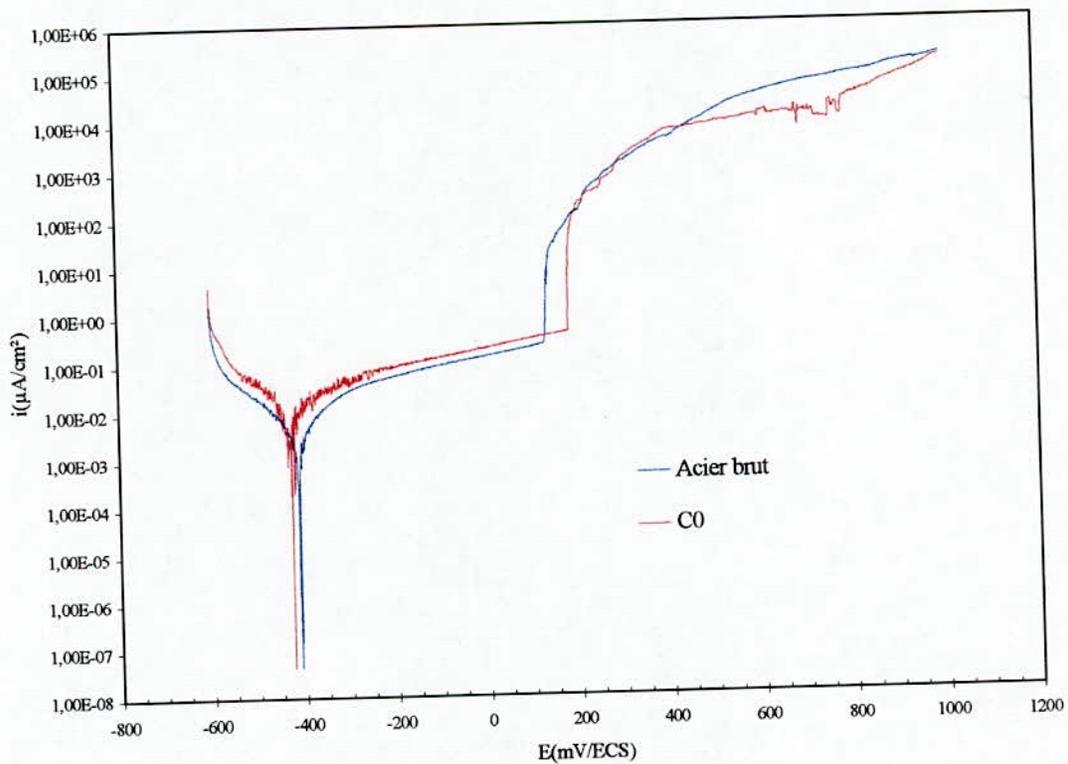
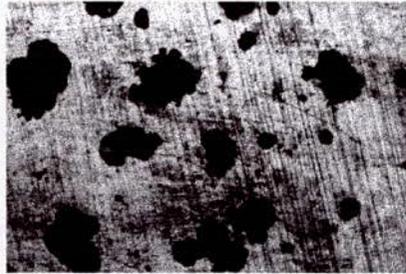


Figure IV.23 : Courbe de polarisation potentiocinétique des deux échantillons (brut et C0) étudiés dans un milieu chloruré (30g/l de NaCl) et désaéré.

L'observation de la surface de l'échantillon C0 au microscope électronique (MEB) (figure IV.25) montre la présence de micro-piqûres qui se localisent autour des phases claires, qui peuvent être des oxydes de chrome. Le spectre relatif à l'analyse globale d'une zone de la surface de l'échantillon montre un abaissement du pic relatif au nickel. En revanche une élévation du pic relatif au chrome est obtenue, ceci par comparaison au spectre de l'échantillon avant le test. Ce résultat est probablement lié au développement d'une couche d'oxyde de chrome au cours de l'essai de corrosion



X100

Figure IV.24 : Observation de la surface de l'échantillon brut après le test de corrosion

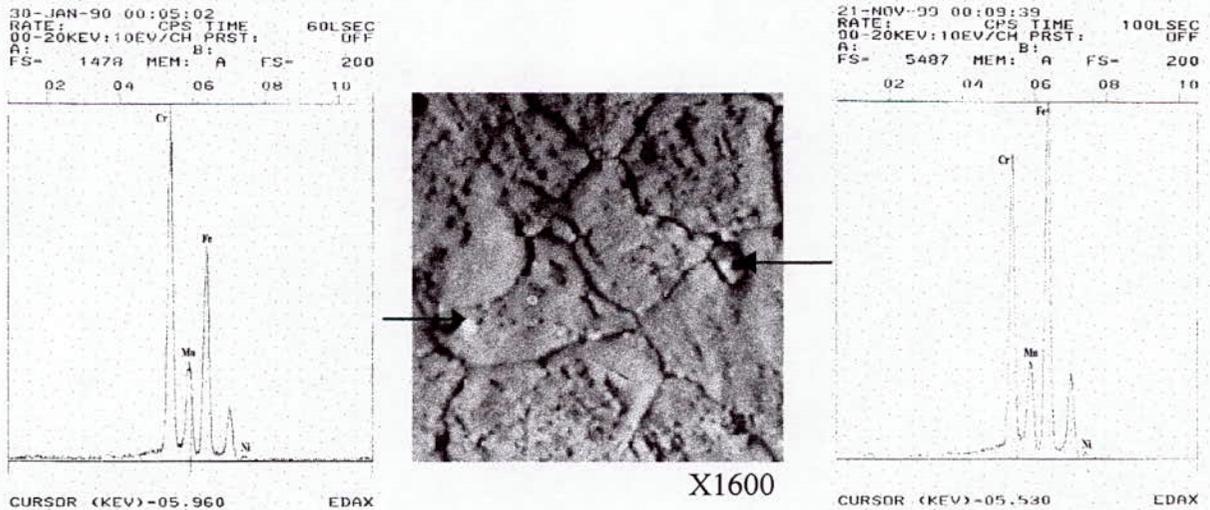


Figure IV.25 : Observation au MEB couplée à l'EDAX de la surface de l'échantillon C0 après le test de corrosion.

Après le traitement thermique, une légère amélioration de la résistance à la corrosion de l'acier étudié (Acier inoxydable de type AISI 304) est obtenue.

#### IV.4.1.2 Effet des ajouts de cuivre :

Les courbes de polarisation potentiocinétiques des quatre échantillons (C0, C400, C1600, C2600) sont regroupées sur la figure IV.26. On remarque pour les trois échantillons (C0, C400 et C1600) l'absence du domaine de passivation. Par contre l'échantillon C2600 présente un pic d'activité pour  $E = -369\text{mV}$  et une densité de courant critique  $i_{\text{crit}} = 3.21\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Le palier de passivation dans ce cas s'étend de  $[-278\text{mV} \text{ à } 298\text{mV}]$  avec une densité de courant de passivation  $i_p = 0.23\mu\text{A}/\text{cm}^2$ .

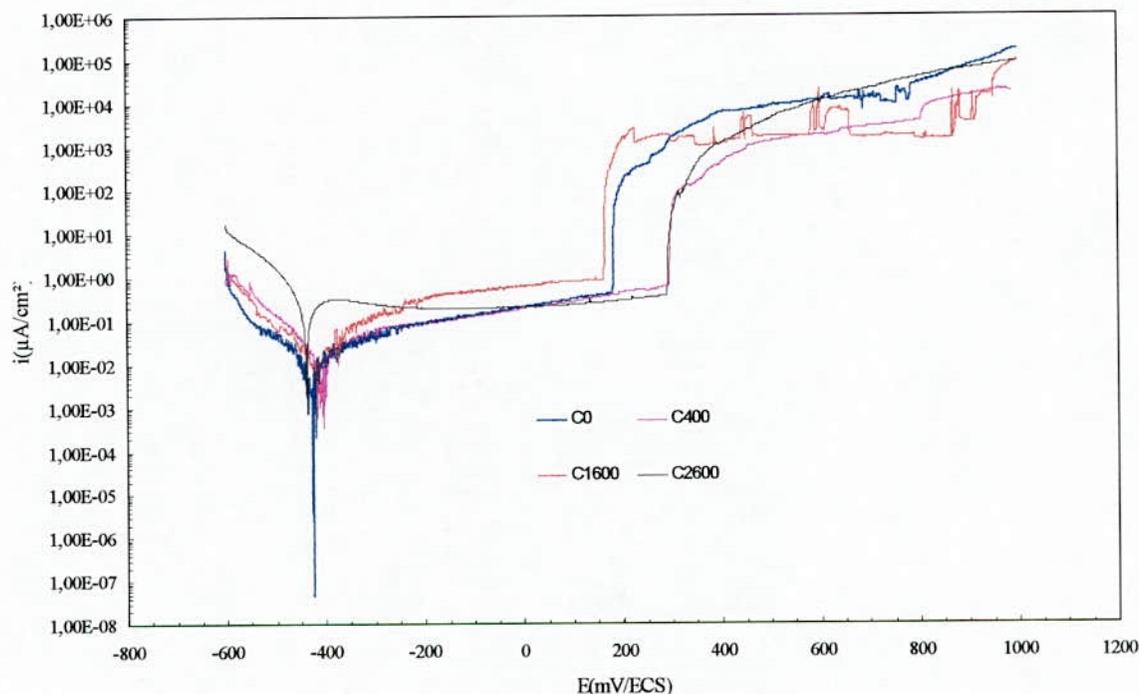
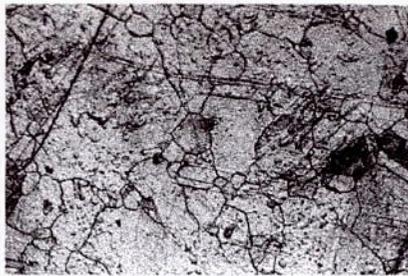


Figure IV.26 : Courbes de polarisation potentiocinétiques des échantillons (C0,C400,C1600 et C2600) dans un milieu chloruré (30g/l de NaCl) et désaéré

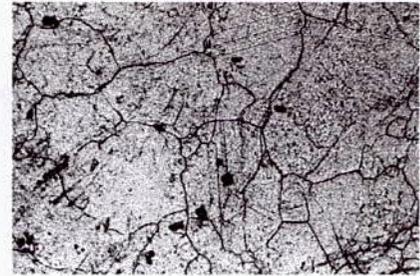
Selon le tableau IV.6 qui regroupe les paramètres électrochimiques relatifs aux différents échantillons, on remarque que le potentiel de corrosion des échantillons (C400, C0, C2600 et C1600) évoluent dans le sens le moins noble avec des densités de courant de corrosion qui augmentent avec l'épaisseur de la couche de cuivre déposée avant le traitement de diffusion.

Les observations de l'état de surface au microscope optique des échantillons C400, C1600 et C2600 représentés par les figures IV.27, IV.28, IV.29 respectivement, montrent l'absence de piqûres pour les différents échantillons. Les joints de grains restent apparent après l'essai de corrosion.



Avant

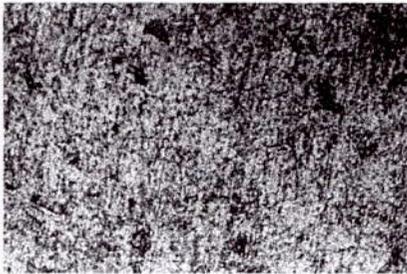
X200



Après

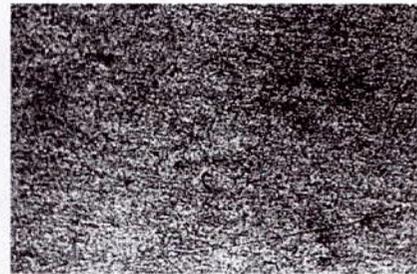
X200

Figure IV.27 : Observation de l'état de surface de l'échantillon C400 avant et après l'essai de corrosion.



Avant

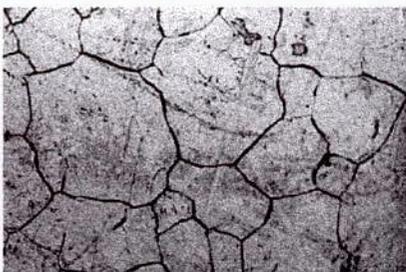
X200



Après

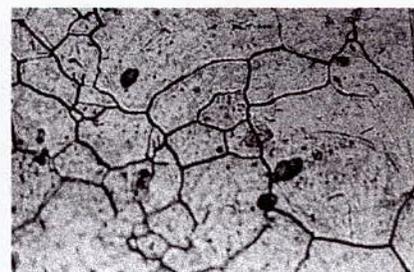
X200

Figure IV.28 : Observation de l'état de surface de l'échantillon C1600 avant et après l'essai de corrosion.



Avant

X200



Après

X200

Figure IV.29 : Observation de l'état de surface de l'échantillon C2600 avant et après l'essai de corrosion.

Les résultats des analyses semi-quantitatives avec correction (ZAF) après test de corrosion (analyses globales de face) réalisées par EDAX sur les échantillons C400, C1600 et C2600 sont rassemblés dans le tableau IV.7.

On remarque dans ce tableau que l'aluminium n'a pas été détecté bien qu'il l'ait été avant le test de corrosion. Celui-ci serait peut-être passé dans la solution corrosive au cours de l'essai de corrosion. Par contre, on remarque la présence de Cu, élément qu'on n'a pas détecté avec les mêmes analyses avant le test de corrosion.

L'observation de l'aspect de la surface de l'échantillon C400 au (MEB) après l'essai de corrosion, (Figure IV.30) révèle la présence préférentielle des amas de cuivre et de soufre.

| Elements<br>(% en poids) | AL | Si   | S    | Cr    | Mn   | Fe    | Ni   | Cu   |
|--------------------------|----|------|------|-------|------|-------|------|------|
| C400                     | 0  | 0.83 | 0.31 | 19.54 | 1.37 | 70.27 | 7.26 | 0.41 |
| C1600                    | 0  | 0.66 | 0    | 18.12 | 1.52 | 71.53 | 7.49 | 0.68 |
| C2600                    | 0  | 0.76 | 0.11 | 17.38 | 1.17 | 72.12 | 7.58 | 0.89 |

Tableau IV.7. Analyses de la composition chimique par EDAX .  
(analyses de face pour les échantillons après le test de corrosion )

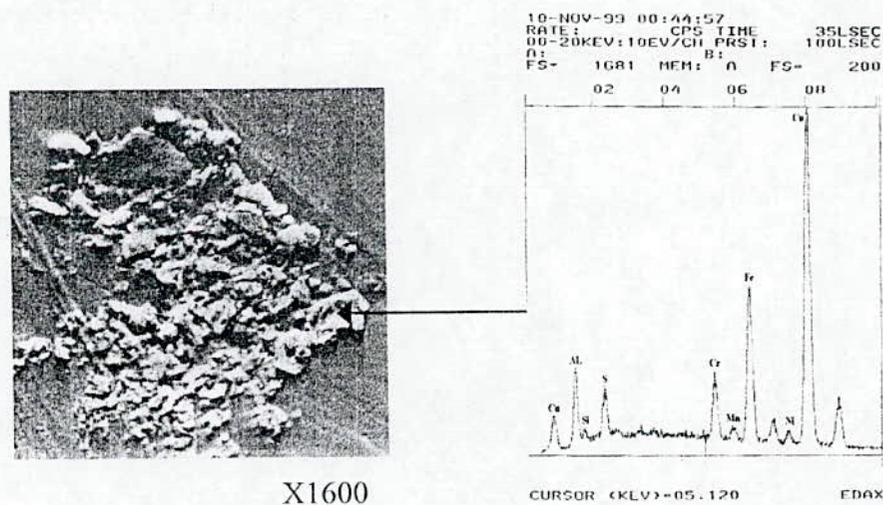


Figure.IV.30 : Observation de certaines zones de la surface de l'échantillon C400 après le test de corrosion

La figure IV.31 montre pour le même échantillon C400, des piqûres qui se sont formées autour de certaines inclusions. l'analyse ponctuelle de ces zones révèle des inclusions à base de silicium.

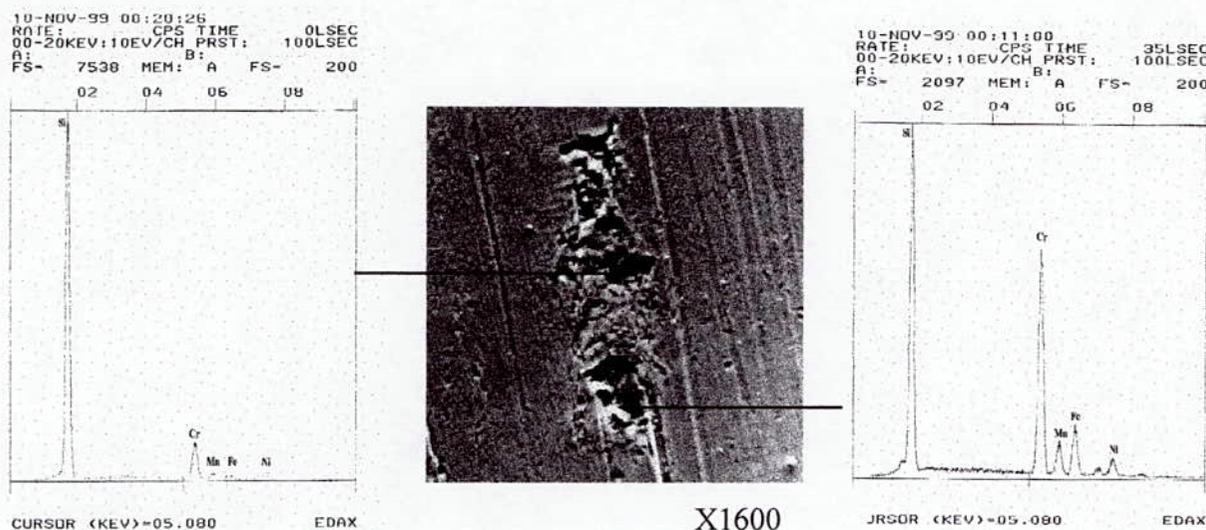


Figure.IV.31 : Observation de certaines zones de la surface de l'échantillon C400 après le test de corrosion.

#### IV.4.2-Etude de la résistance à la corrosion dans le milieu 2 :

La courbe de polarisation potentiocinétique relative à l'échantillon C2600 étudié dans le milieu 2 (solution acide chlorurée à 0.05M de Na Cl) est représentée sur la figure IV.32. Cette courbe révèle l'existence d'un pic d'activité et d'un palier de passivation.

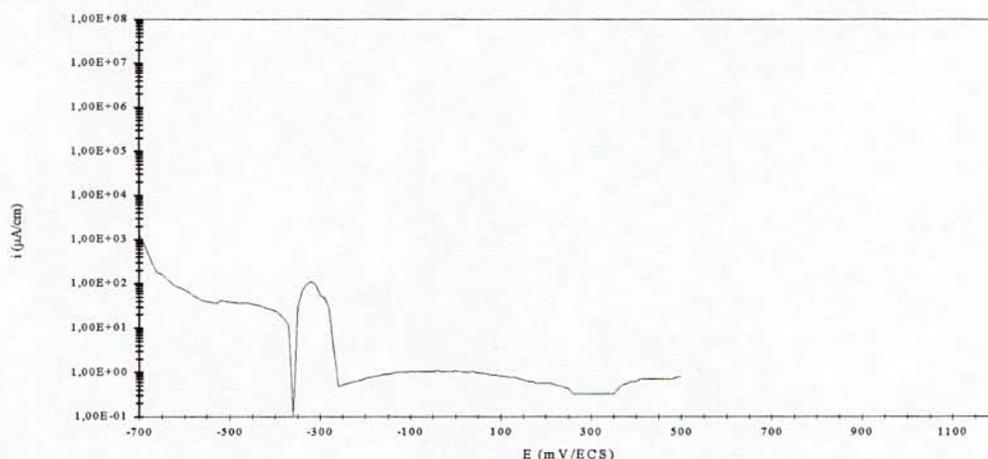


Figure IV.32 : Courbe de polarisation potentiocinétique de l'échantillon C2600 dans un milieu acide ( $p^H=2$ ) chloruré (0.5 M de NaCl)

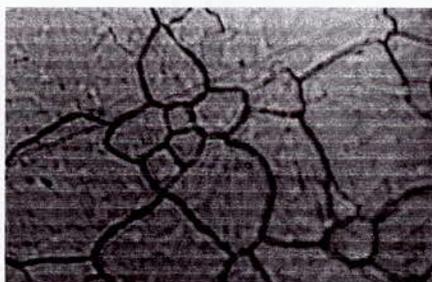
Le tableau IV.7 regroupe les paramètres électrochimiques liés à notre échantillon et à ceux se trouvant dans la bibliographie d'un acier inoxydable de type 18-8 qui contient 2.18% de cuivre (échantillon Lc) [5], étudié dans le même milieu.

| Echantillons | $E_{corr}$<br>(mV/ECS) | $i_{corr}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $E_{pic}$<br>(mV/ECS) | $i_{crit}$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) | $i_p$<br>( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) |
|--------------|------------------------|--|-----------------------|---|--|
| C2600        | -350                   | 7  | -310                  | 95.2  | 0.8                                    |
| LC           | -348                   | 5.8                                      | -325                  | 12  | 7.4                                    |

Tableau IV.7 : Paramètres électrochimiques (solution chlorurée à 0.05M de NaCl, pH=2)

Le tableau IV.7 montre pas de différence dans la valeur du potentiel de corrosion entre notre échantillon et l'échantillon Lc. Notre échantillon présente un pic d'activité nettement plus important que celui de l'échantillon Lc. Par contre, nous obtenons pour notre échantillon une densité de courant de passivation plus faible que celle de l'échantillon Lc.

L'observation de l'aspect de la surface de l'échantillon C2600 par le microscope optique après le test de corrosion (Figure IV.33) ne montre pas de changements par rapport aux observations réalisées avant le test de corrosion (Figure IV.29).



X200

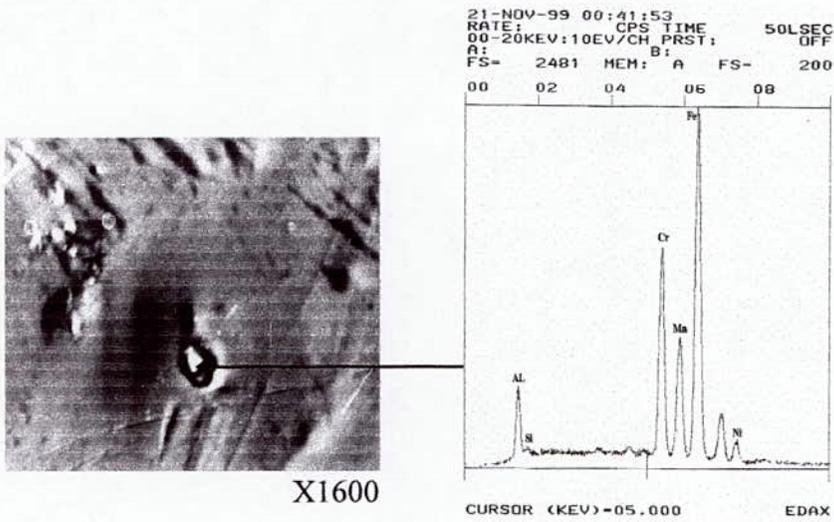
Figure IV.35 : Observation de l'aspect de la surface de l'échantillon C2600 après le test de corrosion dans le milieu n°2.

L'observation au MEB révèle la présence de certaines piqûres qui sont localisées dans certaines plages (Figure IV.34), initiées sur des inclusions de silicium (Figure IV.35) dont la forme varie d'une zone à une autre. L'analyse ponctuelle du fond d'une piqûre montre la présence d'aluminium et de manganèse.

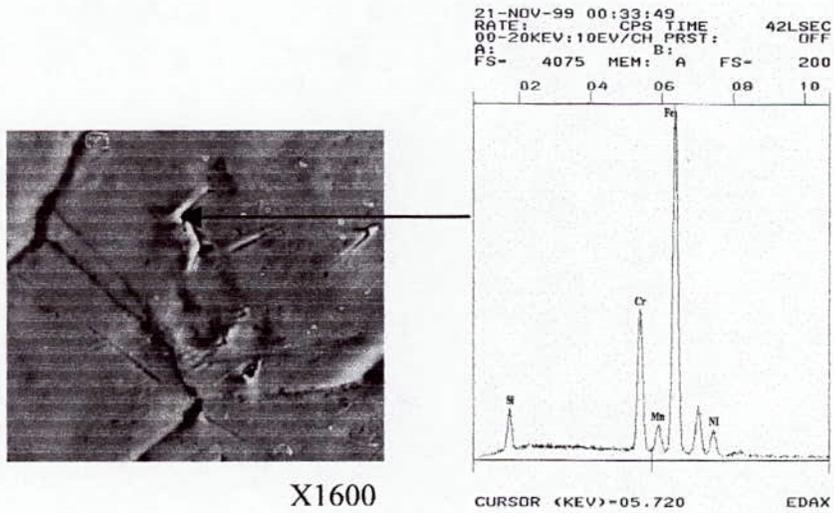


X1600

Figure IV.34 : Observation de l'aspect de la surface de l'échantillon C2600 (MEB) après le test de corrosion dans le milieu n°2.



X1600



X1600

Figure IV.35 : Observation de l'aspect de la surface de l'échantillon C2600 (MEB) après le test de corrosion

Les travaux de A.A.HERMAS et al , ont montré la présence de particules blanches (CuCl) après le test de corrosion pour un acier inoxydable austénitique contenant 1,99 % de cuivre ce qui n'est pas le cas de notre étude (Figure IV.36).



Figure IV.36 : Observation de l'échantillon C2600 après le test de corrosion

Le tableau IV.8 regroupe les résultats des analyses semi-quantitatives obtenues pour le cas de l'échantillon C2600 après l'essai de corrosion dans le milieu acide, elles mettent en évidence la présence du cuivre (élément non détecté avant le test de corrosion) et l'absence de l'aluminium qui est certainement passé dans la solution corrosive, par contre le chrome et le nickel restent en proportions avoisinant la composition du substrat.

| Elements (% poids) | AL | Si   | S | Cr    | Mn   | Fe    | Ni   | CU   |
|--------------------|----|------|---|-------|------|-------|------|------|
| C2600              | 0  | 0.66 | 0 | 18.12 | 1.52 | 71.53 | 7.49 | 0.68 |

Le tableau IV.8 : analyses semi-quantitatives de l'échantillon C2600 après l'essai de corrosion dans le milieu acide

**IV.4.3-Conclusion:**

L'échantillon C400 en particulier présente une amélioration sensible de sa résistance à la corrosion par piqûres relativement aux échantillons (brut, C0, C1600, C2600 ). Elle se traduit par l'évolution du potentiel de piqûre vers une valeur plus noble ( $E_p = 295$ ) mV.

La résistance à la corrosion par piqûres, dans les milieux étudiés, de l'acier inoxydable traité (revêtement en cuivre suivi d'un traitement thermique de diffusion) est améliorée par rapport à celle de l'acier non traité.

Au cours de l'essai de corrosion, le cuivre a tendance à diffuser à la surface. On le détecte après le test de corrosion, contrairement à l'aluminium qui passe en solution dans les deux milieux de test.

La résistance à la corrosion de l'échantillon C2600, étudié dans le milieu 2, est comparable à celle de l'échantillon Lc. Ce résultat nous amène à dire que l'ajout de Cu en surface (cas de notre étude) a les mêmes effets sur la résistance à la corrosion que l'ajout de ce même élément en volume (échantillon Lc).

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude est de fournir une connaissance du comportement électrochimique des aciers inoxydables non traités et revêtus d'un dépôt métallique de cuivre. Le but visé est d'améliorer la résistance à la corrosion par piqûres de l'acier inoxydable 304 .

Le travail que nous avons réalisé se divise en trois parties:

1. L'élaboration de couches métalliques de cuivre par la technique de dépôt par évaporation thermique sous vide,
2. La diffusion en surface sous atmosphère contrôlée de l'élément métallique dans l'acier austénitique,  
Les caractérisations des couches déposée et traitées ont été réalisées par:
  - Spectrométrie par fluorescence X (composition chimique ),
  - Microscopie optique et microscopie électronique à balayage (caractérisations morphologiques),
  - Diffraction des RX ( structures cristallines),
  - Profilométrie ( mesure des épaisseurs).
3. Etude de comportement de la résistance à la corrosion dans des milieux agressifs des aciers austénitiques ainsi traités .

les conclusions qui s'en dégagent peuvent se résumer de la façon suivante:

- L'utilisation de l'évaporation thermique sous vide comme technique de dépôt nous a permis d'obtenir des couches minces de cuivre de bonne qualité (couche 1 et couche 3). Cette qualité étant en relation directe avec les conditions opératoire (qualité du vide dans l'enceinte de l'évaporateur n° 2 ).
- Les couches obtenues après dépôt sont parfaitement homogènes et continues. Les épaisseurs des couches élaborées mesurées par profilométrie et microscopie électronique à balayage sur la tranche concordent parfaitement.
- Le traitement thermique que nous avons réalisé à permis la diffusion du cuivre dans la matrice austénitique avec élimination des risques de précipitation des carbures de chrome dans notre acier.
  - La présence du cuivre après traitement thermique à la surface des trois échantillons a été mise en évidence par spectrométrie par fluorescence X et par microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse ponctuelle EDAX . Les teneurs mesurées sont de l'ordre de 3% en poids . Cette valeur identique pour les trois échantillons étudiés , est certainement liée à la limite de solubilité du cuivre dans le fer.

- Les observations par microscopie électronique à balayage, réalisée sur tranche, des échantillons mettent en évidence une continuité morphologique de la surface traitée vers le substrat . En effet, après traitement thermique , les observations métallographiques ne révèlent aucune différence de contraste entre le substrat et la couche traitée .
  - L'ajout en surface du cuivre a conduit à une ségrégation des éléments. La composition en surface étant riche en cuivre et chrome (élément alphagène), et pauvre en nickel (élément gamagène).
  - Ce dernier résultat associé en particulier à la structure homogène qui se présente sous la forme de grains arrondis, laissent prédire la cristallisation à la surface de la phase ferritique préférentiellement.
- La résistance à la corrosion par piqûres, dans les milieux étudiés, des aciers traités (dépôt de cuivre suivi de traitement thermique de diffusion) est améliorée par rapport à celle de l'acier non traité.
- L'étude du comportement électrochimique de nos échantillons nous a permis d'évaluer et d'apprécier la résistance à la corrosion des aciers traités.
- L'échantillon C400 présente la meilleur résistance à la corrosion par piqûres relativement à celle des échantillons C0, C1600 et C2600. Le potentiel de piqûre évolue vers une valeur plus noble.
  - L'ajout de Cu en surface (échantillon C2600) ou en volume (échantillon Lc) a le même effet sur la résistance à la corrosion dans le milieu 2

Sur de nombreux points, le travail présenté constitue un premier apport à la compréhension des divers phénomènes rencontrés. De nombreuses voies méritent d'être approfondies :

- Sur le plan structural, des caractérisations complémentaires seraient certainement très fructueuses. Il s'agit de :
  - Spectroscopie Auger : étude de la topographie en surface, distribution des éléments en surface, analyse chimique en surface et profils de concentration,
  - Microscopie électronique à transmission associée à la diffraction électronique pour l'identification ponctuelle des phases,
  - Diffraction des RX rasants pour l'identification des phases présentes en surface.
- La compréhension des réactions qui se produisent en surface lors des dépôts,
- Réalisations des traitements de diffusion par laser. La rapidité du traitement laser, sa facilité d'utilisation, ainsi que la possibilité de focalisation du faisceau rend possible un traitement de surface rapide et ponctuel à l'air.

Enfin cette étude ne constitue qu'une première approche du travail envisagé qui devra reposer à l'avenir essentiellement sur la compréhension et la maîtrise des conditions d'élaboration des couches tant pour le contrôle de la qualité que des épaisseurs.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : A. DESESTRET, A.KAHLOUL, M.ROMAND, R.SABOT.  
Matériaux et techniques, Juillet - août (1989). P8
- [2] : C.TREMPPLIER, JCDESOYER, HGAREM, J.P.RIVIERE  
Acta metallurgica. (1989), P37, 933.
- [3] : D.COLIN, M.DA.CUNHABELO  
Ann.chim.(1994), P131.
- [4] : L.BEAUNIER, F.PILIER  
6<sup>th</sup> European conference on application of surface and interface analysis  
SWITZERLAND, October (1995)
- [5] : A.A.HERMAS, K.OGURA, S.TAKAGI, T.ADACHI  
Corrosion.sci.51 (1995), P9
- [6] : A. DESESTRET  
Deuxième école Maghrébine de corrosion  
Alger (1993), pp.08,10,21,25,32.
- [7] : P. LACOMBE, B. BAROUX, G. BERANGER  
Les aciers inoxydables  
Edition de physique (1990), pp.09,62,165,166,265,320,321.
- [8] : A. KOZLOWSKI  
Techniques de l'ingénieur M323.(1997)
- [9] : J. M.DORLOT, J. P. BAILLON, J. MASOUNANI  
Des matériaux  
Edition Ecole Polytechnique de Montréal (1986).
- [10] : L. COLOMBIER, J. HOCHMANN  
Stainless and heat resisting steels  
Edition Arnold LTD (1967).
- [11] : A .CONSTANT, G .HENRY,J. C. CHARBONNIE  
Principes de bases des traitements thermiques, thermomécaniques et  
thermochimiques des aciers.
- [12] : F. B. PECKERING  
Physical metallurgy and the design of steels..  
Applied science publishers LTD, London (1978).
- [13] : B .WEISS,R. STICKLER.  
Met.Trans.3 (1972) p 851.

- [14] : H. TUMA, V. L. ANDA, K. LOBL  
 Revue de Métallurgie : Mémoires  
 et Etude Scientifiques 78 N°5 (1981) p 255
- [15] : P. MARSHALL  
 Austenitic stainless steels  
 Ed Elsevier, London (1984) pp 66-72.
- [16] : R. M. DAVISON, T. DEBOLS, M. J. JOHNSON  
 Metals Hand Book  
 Corrosion of stainless steels  
 9<sup>e</sup> Edition Vol 13 p551.(1989)
- [17] : D. PECNER, I. M. BERNSTEIN  
 Handbook of stainless steels Ed Mc Graw Hill, New York (1978).
- [18] : J. BARRALIS, G. MAEDER  
 Précis de métallurgie  
 5<sup>iem</sup> édition AFNOR (1990)
- [19] : U. R. EVANS  
 The passivity of metals, j 1 .chem.soc  
 (1927), pp 1020-1040
- [20] : J. E. O. MAYNE, M. J. PRYOR  
 The mechanism of inhibition of iron  
 J 1 Chem.soc (1950)
- [21] : J. B. TALBO, R. A. ORIANI, J. M. DICARLO  
 j. electrochem. Soc 132,7 (1985), p1245.
- [22] : A. J. SEDRICKS  
 Corrosion of stainless steel  
 Edition John Wiley & Son 1996, pp.71,56,96.
- [23] : L. COLOMBIER, J. HOCHMANN  
 Aciers réfractaires, aciers inoxydables  
 Dunod, Paris (1960)
- [24] : B. DAGALIER, M. MARCY  
 Manuel technique des aciers inoxydables  
 P Y C Edition SEMAS, Paris (1970)
- [25] : G. BERANGER, C. LE MAITRE  
 Revue de Métallurgie, Décembre (1988 P) p.675.

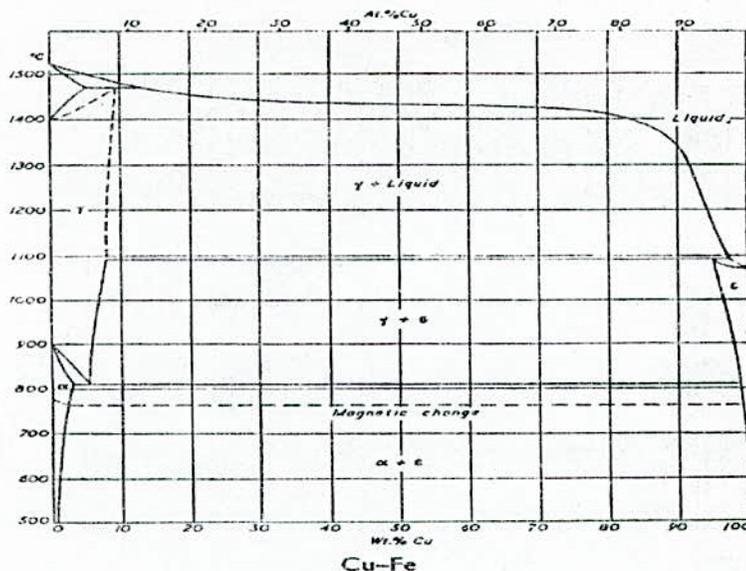
- [26] : W.KURZ, J. MERCIER, G. ZAMBILI  
Corrosion et chimie de surface des métaux  
Presses polytechniques et universitaires ROMANDE VOL 12 (1993),P67.
- [27] : Techniques de l'ingénieur M320  
Résistance à la corrosion des aciers inoxydables (1991)
- [28] : S. ZAKLARSKA ,S. MIALOVSKA  
The pitting of iron and chromium – nickel alloys (1971).
- [29] : R. SELIGMAN,P. WILLIAMS  
j.l.inst of metals (1920).
- [30] : G .WRANGLAN  
Localized corrosion, N.A.C.E HOUSTON (1974).
- [31] : J. BENARD, A. MICHEL, J. PHILIBERT, J. TALBOT  
Métallurgie générale  
Paris MASSON, (1984), P. 393.  
Edition PYC (1992) p358.
- [32] : M. G. FONTANA  
Corrosion engineering  
Mc CRAW, Hill international edition, (1987) P. 67.
- [33] : J. HORVATH, H. H.UHLIG  
J.electrochem.soc, 115, (1968), p.791.
- [34] : E. VERENIGUNG, V. D .EISENHUTTENLENTES  
Les aciers inoxydables  
Édition Lavoisier (1990) pp.17-19.
- [35] : H. E. HANNINEN  
Inter. Met. Rev. 24 (1979), P.85.
- [36] : T. KODAMA, J. R. AMBROSSE  
Corrosion 33 (1977), p.155.
- [37] : A. DEVASENAPATHI, V. S .RAJA  
Corrosion 52 (1996), p.249.
- [38] : Projet de fin d'étude, USTHB-CDM,  
influence d'un revêtement en Mo sur la résistance à la corrosion  
de l'acier inoxydable 18-8 (1996).
- [39] : Y. JIANGNAN, W. UCHANG, S. WENHAO  
Corrosion. Sci.33 (1992), p.851.
- [40] : P. PELED, D. ITZHAK  
Corrosion.sci.32 (1991), p.83.

- [41] : M .A. STREICHER  
J.electrochem.soc 103 (1956), p.375.
- [42] : R .W .STAEHLE, J .J .ROYELA, T. L.RAREDON, E.SERRATE, C.R.NARIN,  
R.V.FARRAS  
Corrosion vol 26 (1970), p.451.
- [43] : M. O. SPEIDEL  
proc.int.conf.stainless steels CHIBA,japan (1991) p25.
- [44] : A. J .SEDRIS  
Corrosion, 42 (1986),p376.
- [45] : A. G .HARLINE  
Metall.Trans,5 (1974)p2271.
- [46] : S. P .HANNULA,H .HANIEN,S.T.AHTINIEN  
Met.Tans,15A (1984),p2211.
- [47] : P .MARSCHALL  
Austenitic stainless steels,Microstructure and mecanical properties  
Applied science publishers,LONDON and NEW YORK (1984).
- [48]: A. B .VANNES  
Laser de puissance et traitement des matériaux (1991)
- [49]: J.M.PELLETTIER,A.B.VANNES  
Techniques de l'ingénieur M1642.  
Amélioration de la résistance à la corrosion  
Par faisceau de haute énergie (1990)
- [50]: L .ARIES, J .ROY,J. SOTOUL,V. PONTET  
Journal of applied electrochemistry 26 (1996) p617.
- [51]: H. HASUYAMA,Y.SHIMA,K .BABA,G .K. WOLF,H. MARTIN,F. STIPPICH.  
Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B127 (1997)p827.
- [52]: M. JYUMONJI,K. SUGIOKA,H. TAKAI,H .T ASHIRO,K .TOYODA  
Applied Phys.A (1995) p41
- [53]: A. DEVASEPANATHI,V. S. RAJA.  
Corrosion Vol 52 n4 (1996) p 243.
- [54]: F. J. AGER,M. A .RESPALDIZA,J. BOTELLA,J .C .SOARES,M. F .DASILVA  
J. J. BENITEZ,J .A .ODRIOZOLA.  
Acta Mater Vol 44 n2 (1996) p675.

- [55] : J. J. BESSOT.  
Technique de l'ingénieur M1655  
Dépôts par évaporation sous vide (1990)
- [56] : A. RICHARDT, A. M. DURAND  
Le vide, les couches minces – les couches dures  
Edition IN FINE, Paris (1994)
- [57] : Metals Handbook Vol 08  
Metallographie structures and phase diagrams  
8<sup>th</sup> edition ASTM hand book committee sept 1973
- [58] : J.M. DEFRANOUX  
Corrosion – traitements – protection – finition. Vol 18 – N° 6. Octobre 1970.
- [59] : ANNUAL BOOK OF STANDARDS G5-87  
Metals test methods and analytical procedures volume 03.02 (1993)
- [60] : METALS HANDBOOK  
9<sup>ième</sup> Edition , Vol 9  
Metallography and microstructures p.287 (1989)
- [61] : M. COLOMBIE  
Techniques de l'ingénieur M1155 p13,14.  
Traitements thermiques des aciers inoxydables
- [62] : G.F. VONDER VOORT  
Metallography principles and practice (1994) p185,186
- [63] : J. PHILIBER  
Traitement thermique 53-70 p38,39.
- [64] : R. A. GRANGE , V. E. LAMBERT, J. J. HARRINGTON  
Trans. Amer. Soc. Metals 51 (1959) p.378.
- [65] : J.L. MURAY , L.H. BENNETT , H. BAKER  
Binary alloy phase diagrams Vol 1  
Editor in chief (1989), p 916

## ANNEXE

### 1 - DIAGRAMME DEQUILIBRE Cu-Fe [65]:



### II - DISTRIBUTION EN TAILLE DES PIQURES :

La distribution en taille des piqûres est déterminé moyennant un logiciel de traitement d'image, pour le cas de l'acier brut après l'essai de corrosion (figure 1) en tenant compte des trois paramètres suivant :

- Diamètre équivalent à une surface circulaire,
- Grande longueur (GL),
- Grande largeur (GW).

La fraction de surface représente le rapport de la somme totale des surfaces des piqûres sur la surface observée. Elle est égale à 19.97 %.



X100

Figure 1 : Observation de la surface de l'échantillon brut après le test de corrosion

| Diamètre Equivalent (mm) | Nombre |
|--------------------------|--------|
| 0,006153846              | 1      |
| 0,012307692              | 3      |
| 0,018461538              | 2      |
| 0,021538462              | 1      |
| 0,024615385              | 1      |
| 0,030769231              | 1      |
| 0,04                     | 1      |
| 0,043076923              | 1      |
| 0,052307692              | 2      |
| 0,055384615              | 1      |
| 0,064615385              | 1      |
| 0,067692308              | 1      |
| 0,070769231              | 2      |
| 0,113846154              | 1      |
| 0,126153846              | 1      |
| 0,135384615              | 1      |
| 0,141538462              | 1      |
| 0,150769231              | 2      |
| 0,166153846              | 1      |

- Diamètre moyen = 0,066338461 mm
- Ecart type = 0,00615384615

Tableau 1 : Distribution en taille des piqûres (diamètre équivalent).

| Grande Longueur (mm) | Nombre |
|----------------------|--------|
| 0,02461538           | 1      |
| 0,04307692           | 3      |
| 0,06153846           | 2      |
| 0,07384615           | 1      |
| 0,08                 | 2      |
| 0,11076923           | 2      |
| 0,12307692           | 1      |
| 0,12923077           | 1      |
| 0,15384615           | 1      |
| 0,17230769           | 1      |
| 0,24                 | 2      |
| 0,32615385           | 1      |
| 0,33230769           | 1      |
| 0,35076923           | 1      |
| 0,42461538           | 1      |
| 0,46153846           | 1      |
| 0,46769231           | 1      |
| 0,49230769           | 1      |
| 0,49846154           | 1      |

- Longueur moyenne = 0,20578461 mm
- Ecart type = 0,16342565

Tableau 2 : Distribution en taille des piqûres (Grande longueur).

| Grande Largeur<br>(mm) | Nombre |
|------------------------|--------|
| 0,00695652             | 1      |
| 0,01043478             | 3      |
| 0,01391304             | 2      |
| 0,02086957             | 2      |
| 0,02782609             | 1      |
| 0,03826087             | 2      |
| 0,04521739             | 4      |
| 0,04869565             | 1      |
| 0,05217391             | 1      |
| 0,05565217             | 1      |
| 0,09391304             | 2      |
| 0,10434783             | 2      |
| 0,11130435             | 2      |
| 0,12869565             | 1      |

- Largeur moyenne = 0,051895652 mm
- Ecart type = 0,038259815

Tableau 2 : Distribution en taille des piqûres (Grande largeur).

| Grande Largeur<br>(mm) | Nombre |
|------------------------|--------|
| 0,00695652             | 1      |
| 0,01043478             | 3      |
| 0,01391304             | 2      |
| 0,02086957             | 2      |
| 0,02782609             | 1      |
| 0,03826087             | 2      |
| 0,04521739             | 4      |
| 0,04869565             | 1      |
| 0,05217391             | 1      |
| 0,05565217             | 1      |
| 0,09391304             | 2      |
| 0,10434783             | 2      |
| 0,11130435             | 2      |
| 0,12869565             | 1      |

Tableau 2 : Distribution en taille des piqûres (Grande largeur).

## Résumé

L'objectif de ce travail porte sur l'amélioration de la résistance à la corrosion des acier inoxydables austénitiques par des ajouts de cuivre en surface.

Des couches minces de cuivre ont été élaborées par la technique d'évaporation thermique sous vide sur des substrats en aciers inoxydables austénitiques de type AISI 304.

Un traitement thermique de diffusion du cuivre dans la matrice austénitique est réalisé sous une atmosphère contrôlée.

Pour la caractérisation de la composition chimique, de la morphologie et de la structure de nos échantillons, nous avons employé:

La spectrométrie par fluorescence X, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage, la profilométrie et la diffraction des rayons X.

L'étude du comportement électrochimique de nos échantillons a été réalisée dans un milieu très agressif (30g/l de NaCl), moyennant le tracé des courbes de polarisation.

Une amélioration sensible de la résistance à la corrosion par piqûres des échantillons ainsi traités a été mise en évidence en relation avec la structure cristalline.

**Mots clés :** Acier inoxydable, corrosion par piqûres, évaporation thermique, courbes de polarisations

## Abstract :

The object of this study consist on improvement of corrosives resistance of austenitic stainless steel by externally added cooper.

Kind kneepoint cooper was deposited by thermal evaporation techniques under vacuum on austenitic stainless steels substrats of type AISI 304.

Thermal treatment of cooper diffusion in austenitic matrix is realized with controller atmosphere.

The characterization of the chemical composition, for morphological, and for the structure of the sample we have employed : spectrometry with fluorescence X, optic microscopy , electronic microscopy, profilometry and radius X diffraction.

The study of electrochemical behavior of our sample was realized in corrosive mater (30g/l of NaCl), polarization curves.

A sensitive improvement of corrosive's resistance by pits of the samples and formed, was taken in evidence with the relation of crystalline structure.

## ملخص

يكمين الهدف من هذه الدراسة في تحسين المقاومة ضد تكلل الفولاذ غير القابل للصدأ الأستيني من النوع AISI 304 على المساحة الفولاذية.

وضعت طبقات رقيقة من النحاس بتقنية التبخر الحراري تحت الفراغ على الفولاذ غير القابل للصدأ الأستيني من النوع AISI 304.

أجريت معالجة حرارية لتفوذ النحاس في المصفوفة الأستينية تحت محيط هوائي مراقب.

من أجل تمييز التركيبة الكيميائية والتشكيلية وبنية عيناتنا استخدمنا XRF للمجهر الضوئي، المجهر الإلكتروني.

أجريت دراسة الملوك الإليكتروكيميائي لعيناتنا في محيط نحوي (30 NaCl غل) برسم منحني الاستقطاب.

تحسن محسوس ضد التكلل بالثقرات لعينات معالجة وضعت ببداية بعلاقة مع التشكيلية البلورية.