

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Centre de Recherche en Technologies Industrielles

Département Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

Effet de la déformation plastique sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L.

Fakhreddine MEZOUAR

Sous la direction de

M. Pr.Hamid YOUSFI

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2017

Composition du Jury :

Président	M. M.E DJEGHLAL	Professeur	ENP
Promoteur	M. H. YOUSFI	Professeur	ENP
Co-Promoteur	M. A.HADDAD	Directeur de recherche	CRTI
Examineur	M. M. LARIBI	Professeur	ENP
Examineur	M. K. ABADLI	Docteur	ENP

ENP 2017

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Centre de Recherche en Technologies Industrielles

Département Métallurgie

Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

Effet de la déformation plastique sur la corrosion des aciers inoxydables austénitiques 304L et 316L.

Fakhreddine MEZOUAR

Sous la direction de

M. Pr.Hamid YOUSFI

Présenté et soutenu publiquement le 20/06/2017

Composition du Jury :

Président	M. M.E DJEGHLAL	Professeur	ENP
Promoteur	M. H. YOUSFI	Professeur	ENP
Co-Promoteur	M. A.HADDAD	Directeur de recherche	CRTI
Examineur	M. M. LARIBI	Professeur	ENP
Examineur	M. K. ABADLI	Docteur	ENP

ENP 2017

Je dédie ce travail

A mes Chers Parents,

A mes sœurs,

A ma grande famille,

A tous mes amies,

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans la division Corrosion et durabilité des matériaux au sein du Centre de Recherche en Technologie industrielle (**CRTI**) à Chéraga, Alger.

Je remercie **ALLAH** qui m'aide et me guide dans mes études et dans ma vie entière.

Je tiens d'abord à remercier le Directeur du centre **Pr.YAHI Musatapha**, ainsi que le sous-directeur **Dr.BADJI Ryad** de m'avoir accueilli dans le Centre.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance a **Dr.HADDAD Ahmed**, qui a voulu proposé ce sujet et qui m'a suivi et orienté tout le long de ce projet. De plus je remercie Mme **ZIOUCHE Aicha** pour son aide et support.

J'adresse mes remerciements a toute l'équipe de division de corrosion plus spécialement Mohamed, Abderrazak, Ahmed, Malek ainsi que Nabila, Sara, Amira.

Je voudrais également remercier tous les personnes qui m'ont aidé au niveau de ce centre, je nomme : M.Rachid, Walid, Amine.

J'adresse mes plus profonds remerciements au **Pr.YOUSFI Hamid**, qui a assuré l'encadrement de cette étude jusqu'au bout. Sans lui, ce travail n'aurait pas été ce qu'il est aujourd'hui.

Je remercie vivement Monsieur **Pr. Mohamed Elamine DJEGHLAL**, Professeur à l'école nationale polytechnique, d'avoir accepté de présider de mon jury de PFE.

J'exprime ma reconnaissance à Messieurs **Pr.Merzak LARIBI, Dr.Kamel ABADLI**, Professeurs à l'Ecole Nationale Polytechnique, qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce travail.

J'aimerais aussi remercier tous mes collègues de l'école qui m'ont accompagné pendant toute cette période d'étude.

ملخص:

أشكال التآكل مختلفة في حالة الصلب الأوستنيتي عن ما تكون عليه في حالة الصلب الكربوني. التآكل عملية خطيرة جداً، لأن شكل التآكل هنا هو التآكل بين الحبيبات و التآليل . الصلب المقاوم للصدأ الأوستنيتي يظهر ارتفاع مستوى المقاومة للتآكل. ونحن نعلم أن التشوه البلاستيكي و المعالجة الحرارية تخفض من المقاومة. شكل التآكل في حالة هذا الصلب هو خاص جداً و اختبارات التآكل صعبة. اختبرنا الصلب المحدد حول سلوكها للتآكل بعد التشويه البلاستيكي. أردنا أن نجد علاقة بين انخفاض مقاومة التآكل ومعدل التشوه البلاستيكي. كما أردنا أن نظهر هذا السلوك من ناحية التغييرات المجهرية و الميكانيكية. أيضاً سوف يتم استخدام تقنيات حديثة لدراسة التغييرات الكهروكيميائية.

الكلمات المفتاحية: التشوه، الأوستنيتي، مقاوم للصدأ، الحديد، التآليل.

Abstract:

The corrosion forms are different in case of the austenitic steel than in case of carbon steels. Corrosion is very dangerous process, because that corrosion form is the intergranular and pitting corrosion. The austenitic stainless steel shows high corrosion resistance level. We know that plastic deformation and the heat treating decrease it's resistance. The corrosion form in case of this steel is very special and the corrosion tests are difficult. We tested the selected steel about its corrosion behaviour after plastic deformation. We wanted to find a relationship between the corrosion resistance decreasing and the rate of the plastic deformation. We wanted to show this behaviour from microstructural and mechanical changing. Also we will be using recent techniques to study the electrochemical changes.

Keywords: plastic, deformation, austenitic, stainless, steel, pitting.

Résumé:

Les formes de corrosion sont différentes dans le cas de l'acier austénitique que dans le cas des aciers au carbone. La corrosion est un processus très dangereux, car cette forme de corrosion est la corrosion intergranulaire et par piqures. L'acier inoxydable austénitique présente un haut niveau de résistance à la corrosion. Nous savons que la déformation plastique et le traitement thermique diminuent sa résistance. La forme de corrosion dans le cas de cet acier est très spéciale et les essais de corrosion sont difficiles. Nous avons testé l'acier sélectionné au sujet de son comportement de corrosion après déformation plastique. Nous voulions trouver une relation entre la diminution de la résistance à la corrosion et le taux de déformation plastique. Nous voulions montrer ce comportement à partir d'un changement microstructurale et mécanique. Nous utiliserons également des techniques récentes pour étudier les changements électrochimiques.

Mots clés: déformation, plastique, austénitique, acier, inoxydables, corrosion sèche.

Table des matières

Table des figures

Liste des tableaux

Introduction générale 11

I Synthèses bibliographique

1 GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIERS INOXYDABLES	14
1.1 Aciers inoxydables	15
1.1.1 Généralités	15
1.1.2 Phases de référence	15
1.1.3 Diagrammes d'équilibre des phases	16
1.1.4 L'influence des éléments d'addition	22
1.1.5 Nuances des Aciers inoxydables	24
1.2 Aciers inoxydables austénitiques	25
1.2.1 Constituants de la microstructure	25
1.2.2 Nuances des aciers inoxydables austénitiques	28
1.2.3 Nuance de l'acier inoxydable 304L	29
1.2.4 Nuance de l'acier inoxydable 316L	29
1.2.5 Caractéristiques physiques et propriétés mécaniques	29
1.2.6 Transformations martensitiques	31
1.2.7 Transformation martensitique par refroidissement	32
1.2.8 Transformation martensitique par déformation plastique	33
2 CORROSION	35
2.1 Différentes formes de la corrosion	36
2.1.1 Corrosion uniforme	36
2.1.2 Corrosion galvanique	36
2.1.3 Corrosion par pique	36
2.1.4 Corrosion caverneuse	38
2.1.5 Corrosion intergranulaire	39
2.1.6 Corrosion sous contrainte	40
2.2 Corrosion des aciers inoxydables	41
2.3 Passivité	42
2.4 Interprétation électrochimique	43

II partie experimentale

1	MATERIELS ET MÉTHODES EXPERIMENTALES	48
3.1	Préparation des échantillons	49
3.1.1	Choix de matériaux	49
3.1.2	essais de pliage	49
3.1.3	découpage et polissage	50
3.2	Caractérisation chimique et microstructurale	51
3.2.1	Analyse chimique	51
3.2.2	L'enrobage	53
3.2.3	L'Attaque électrolytique	53
3.2.4	Observation Microstructurale	54
3.3	Microdureté	54
3.4	Essais Electrochimique	56
3.4.1	Montage électrochimique de mesure	56
3.4.2	Spectroscopie d'impédance électrochimique	58
3.4.3	Phénomène de l'interface :	60
3.4.4	Le prélèvement de l'échantillon	62
3.4.5	Station de balayage électrochimique VERSASCAN	62
3.4.6	Microscopie à sonde Kelvin	63
3.4.7	Imagerie électrochimique par sonde vibrante	64
3.4.8	Spectroscopie d'impédance électrochimique locale	66
4	Resultats et Discusion	68
4.1	Essais de pliage	69
4.2	Etude microstructurale	72
4.2.1	microstructure des échantillon déformé	74
4.3	les mesures de microdureté	75
4.3.1	la microdureté 304L	75
4.3.2	Microdureté 316L	77
4.4	Analyse des données électrochimiques	79
4.4.1	Essais électrochimique dans la solution HCl 1M	79
4.5	Courbes d'impédance conventionnelle	81
4.5.1	la courbe de nyquist de 316L	81
4.5.2	la courbe de nyquist de 304L	82
4.6	Microscope à sonde kélvin (SKP)	84
4.6.1	La planéité	86
4.6.2	Mesure de potentiel	88
4.7	Imagerie électrochimique par sonde vibrante	90
4.8	Impédance électrochimique localisé	94
4.8.1	Impédance globale	95
4.8.2	Impédance localisé	96
	Conclusion	99
	Références	100

Table des figures

1.1	Diagrammes Fe-C pour les aciers et les fontes. En pointillés : diagramme stable Fe-C. En traits pleins : diagramme métastable Fe - Fe_3C	16
1.2	Partie pratique et utile du diagramme Fe-C.	17
1.3	Diagrammes Fer-chrome[1].	18
1.4	Diagramme Fe-Ni[1].	19
1.5	Coupes de diagramme de phases ternaire Fe-Cr-Ni[1].	19
1.6	Coupe isotherme d'un diagramme d'équilibre ternaire fer chrome nickel d'un acier inoxydable 1000°C, influence des teneurs en chrome et nickel [2].	20
1.7	Vue tri-dimensionnelle du diagramme ternaire fer - chrome - nickel[3]. . .	20
1.8	Constitution d'un acier inoxydable austénitique l'équilibre [4].	21
1.9	Structure d'un acier 304L [5].	21
1.10	Microstructures d'un acier 304L (a) brut de laminage il y a 0,99% de ferrite δ (b) après hypertrempe, il ne reste que 0,23% de ferrite δ [5].	22
1.11	Création d'un plan de macle (x y) dans un réseau atomique [6].	26
1.12	Diagramme Température-Temps-Précipitation d'un acier AISI 316L.	27
1.13	Diagramme de Schaeffler pour la constitution des aciers inoxydables[7]. . .	30
1.14	Formation de la martensite α' . partir de structure cubique face centrée (a) présentation schématique du mécanisme [8] et (b) carte EBSD représentant la nucléation de la martensite α' dans la phase mère γ [9].	31
1.15	(a) Formation de martensite α' à l'intersection des plaques ξ et (b) intersection de deux lattes de martensite ε formant une ile de martensite α' . Une des lattes de martensite ε contient de l'austénite [10].	31
1.16	Evolution de la température de transformation Ms en fonction de la teneur en nickel [10].	32
1.17	Evolution de la formation de la martensite sous chargement cyclique en fonction de l'amplitude de déformation et le nombre de cycle appliqué : (a) pour l'acier 301 [11].	33
1.18	Effet de la teneur en carbone sur le taux de formation de la martensite α' dans un acier 304L [11].	34
1.19	Principaux aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel (molybdène) dérivés de la nuance X5CrNi18-10 (304) [12].	34
2.1	Réactions partielles dans une piquûre de corrosion[13].	37
2.2	Effet des éléments sur la résistance à la corrosion par piquûre; des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées [14].	37
2.3	Corrosion par crevasse.	38
2.4	Effet des éléments sur la résistance à la corrosion cavernueuse des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées.	39

TABLE DES FIGURES

2.5	Déchromisation intergranulaire d'un acier inoxydable austénitique par précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ [15].	39
2.6	Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable.	40
2.7	Corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable [14].	40
2.8	Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables.	42
2.9	Modèle bicouche du film passif.	43
2.10	Courbes individuelles $i_A = f(E)$ et $i_K = g(E)$ et globale $i = h(E)$ de polarisation en fonction de la différence de potentiel métal-solution E [16].	44
2.11	Courbes de polarisation individuelles de la réaction anodique $i_A = f(E)$ et de la réaction cathodique $i_K = g(E)$ [16].	45
2.12	Points de fonctionnement d'un métal ou d'un alliage métallique [16].	46
2.13	Points de fonctionnement d'un acier inoxydable en milieu acide chloruré et non chloruré [16].	46
3.1	Epprouvettes de l'inox 304L.	49
3.2	Principe de cintrage.	50
3.3	Machines-a-scier les métaux.	50
3.4	Echantillon découpé	51
3.5	Spectrophotométrie.	52
3.6	Composition chimique du métal de base AISI 304L.	52
3.7	Composition chimique du métal de base AISI 316L.	52
3.8	Microscope optique « ZEISS ».	54
3.9	Microdureté.	55
3.10	Microduromètre.	55
3.11	Montage et appareil de mesures électrochimiques.	56
3.12	a) Cellule en verre pour EDT, b) Cellule plate.	57
3.13	La méthode des droites de Tafel.	58
3.14	Courbe de nyquist.	59
3.15	Courbes d'impédance sur le logiciel versastudio.	59
3.16	Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique.	60
3.17	Doubles couches électrochimiques [17].	61
3.18	Station de balayage électrochimique Versascan	63
3.19	Schéma d'illustration du principe de la sonde Kelvin : a) la sonde et le substrat en circuit ouvert. b) la sonde et le substrat sont reliés électriquement. existence d'une différence de potentiel V_c . c) la tension V_B appliquée entre la sonde et le substrat [18].	63
3.20	Schéma de la technique SVET.	65
3.21	Cheminement actuel et les champs de tension résultants créés à partir des réactions électrochimiques locales à la surface d'un échantillon. ΔE représente la valeur mesurée de l'expérience SVET.	65
3.22	Images SVET résolues dans le temps de la même zone d'un échantillon corrodant activement pris à différents moments d'exposition dans l'électrolyte.	66
3.23	Zone de l'expérience LEIS. 200-um fil d'or avec un courant appliqué pour simuler le courant local, un tel trou : a) phase dimensionnelle, b) graphe dimensionnelle (3D), c) magnitude dimensionnelle. [19].	67
4.1	Essai de pliage a) avant b) après.	69
4.2	Epprouvettes a) avant pliage b) après pliage.	70
4.3	Échantillon 304L : 1) découpage. 2) échantillon 3) échantillon déformé.	70
4.4	Échantillon 316L : 1) découpage. 2) échantillon. 3) échantillon déformé.	71

TABLE DES FIGURES

4.5	Deux échantillons : 304L,316L.	71
4.6	Différentes attaques chimiques.	72
4.7	Microstructure de l'échantillon de base 304L.	72
4.8	Microstructure de l'échantillon de base 316L.	73
4.9	Changement microstructurale par déformation.	73
4.10	Microstructure des échantillons 304L,316L respectivement dans la zone de traction.	74
4.11	Microstructure des échantillons 304L,316L respectivement dans la zone de milieu.	74
4.12	Microstructure des échantillons 304L,316L respectivement dans la zone de compression.	74
4.13	Échantillon déformé 304L.	76
4.14	Microdureté de l'échantillon déformé 304L.	76
4.15	Échantillon déformé 316L.	77
4.16	Microdureté de l'échantillon déformé 316L.	78
4.17	Courbe de Tafel pour l'échantillon 316L : avant(noir),après(rouge) déformation.	79
4.18	Courbe de Tafel pour l'échantillon 304L : avant(vert),après(rouge) déformation.	79
4.19	Courbe de nyquist de 316L.	81
4.20	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion.	82
4.21	Courbe de nyquist de 304L.	82
4.22	Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges avec adsorption.	83
4.23	Rupture du film passif par émergence d'une dislocation[20].	83
4.24	Amorçage d'une fissure sur une marche [20].	83
4.25	Échantillon 316L destiné au différents tests Versascan.	84
4.26	Surface a étudié de l'échantillon 316L.	84
4.27	Installation de la technique SKP.	85
4.28	Topographie de l'échantillon 316L en (Vue de face).	86
4.29	Topographie de l'échantillon 316L (Vue en perspective).	87
4.30	Mesure de l'énergie de gap de l'échantillon 316l déformé.	89
4.31	Installation de la technique SVET.	91
4.32	Cartographie de l'imagerie électrochimique de l'échantillon 316l déformé (Vue de face).	92
4.33	Cartographie de l'imagerie électrochimique de l'échantillon 316l déformé (Vue en perspective).	93
4.34	Installation de la technique LEIS	94
4.35	Impédance globale de l'échantillon par LEIS	95
4.36	Cartographie de l'impédance électrochimique localisé de l'échantillon 316l déformé : en fonction dephasage (schéma a droite) et en fonction de l'impédance locale (schéma a gauche)	96
4.37	Cartographie de l'impédance électrochimique localisé de l'échantillon 316l déformé	97

Liste des tableaux

1.1	Variétés allotropiques du fer pur.	15
4.1	Taille moyennes de grains pour chaque échantillon.	75
4.2	Pourcentage de la martensite dans chaque phase.	75
4.3	Variations de la microdureté dans chaque zone pour les échantillons 316l , 314l.	78
4.4	Variation des différents paramètres électrochimique de l'échantillon 316L : avant et après déformation.	80
4.5	Variation des différents paramètres électrochimique de l'échantillon 304L : avant et après déformation.	80
4.6	Table d'e nyquist de 316L.	81
4.7	Table d'impédance de 304L.	82
4.8	Tableau qui illustre des profondeurs représentative de chaque zone.	87
4.9	Valeurs représentatives de chaque zone.	90
4.10	Valeurs représentatives de chaque zone.	95
4.11	Variations de l'impédance en fonction de de degré de la phase (angle).	96
4.12	Variations de l'impédance en fonction de l'impédance (Ω).	97

Introduction générale

La grande importance des aciers et spécialement des aciers inoxydables pour l'industrie n'est plus à démontrer. L'utilisation de ces aciers inoxydables touche beaucoup de réalisations de l'ingénieur des plus grandes ou plus petites, du fait de leurs très grandes résistances à la corrosion uniforme. Celle-ci est due à la formation d'une couche protectrice, appelée film passif, de quelques nano-mètres d'épaisseur à la surface de l'alliage.

Ces matériaux ont une microstructure austénitique, mais métastable. Deux paramètres associés peuvent la déstabiliser : la température et la déformation plastique. La déstabilisation conduit à transformer de l'austénite en martensite. Une transformation non contrôlée induit dans le matériau des contraintes internes et des hétérogénéités qui peuvent servir d'amorce de fissuration. Il est donc nécessaire de suivre in situ la transformation, de façon à prévenir tout accident grave comme la rupture imprévue du matériau en service.

Ces aciers, aussi, peuvent être sensibles à la corrosion localisée en particulier par piqûres, avec pour conséquence un endommagement et des dégradations parfois importants sur site industriel. La détection de ce type de corrosion joue donc un rôle important dans la prévention des risques industriels, tant sur les plans économique, qu'environnemental et sécuritaire.

Cette problématique est une étude de cas réelle proposée par une industrie qui travaille dans le secteur pétrolier. Au niveau des installations de transport et de production on se trouve que les tubes en inoxydables 304L et 316L se corrodent en premier lieu au niveau des coudes. Une déformation plastique des tubes est indispensable pour former ces coudes.

Ce travail vise à faire un diagnostic de l'état physico-chimique des aciers inoxydables austénitiques 304L, 316L avant et après une déformation plastique mécanique induite par la transformation martensitique. Pour cela nous allons suivre le phénomène dès le début. Au niveau du centre de recherche et technologie industriel à Cheraga nous réalisons des éprouvettes en aciers inoxydables austénitiques 304L, 316L. Ensuite, on effectue les essais de pliage afin de former des allures semblables à celles des coudes. Notre intérêt est de mettre en évidence l'effet de cette déformation plastique sur le comportement électrochimique du matériau. Pour cela nous faisons plusieurs types d'essais électrochimiques sur l'échantillon avant et après déformation.

Quant au comportement électrochimique de ces aciers. Pendant la déformation plastique par pliage, on ne peut pas connaître avec précision le sens de déformation et la distribution de différents effets induites par cette déformation. Grâce à un équipement récemment installé au niveau de la division de corrosion dans le nom est **VERSASCAN**. Cette unique équipement dans le Maghreb est une station de balayage électrochimique de haute technologie qui analyse la surface de l'échantillon point par point afin de donner des informations plus précises sur un échantillon. Nous introduisons cette équipement en détail dans le troisième chapitre .

Nous allons aussi voir la transformation de la microstructure induite par la déformation plastique. Ainsi, ce changement va influencer sur certaines propriétés mécaniques comme la microdureté. Tous ces diagnostics seront traités en détails dans ce travail.

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres et séparé en deux parties ; une partie bibliographique et autre expérimentale :

Pour la partie bibliographique, nous commençons le premier chapitre par une étude bibliographique sur les aciers inoxydables en général et leurs diagrammes des phases correspondant ainsi que les différents types de nuances. Ensuite nous introduisons les aciers inoxydables austénitiques essentiellement l'acier 304L et 316L et leur phénomène de déstabilisation. Nous expliquons par la suite le changement de la microstructure par transformation martensitique généralement sous l'effet de la déformation plastique plus précisément .

Le deuxième chapitre présente les principaux phénomènes de corrosion qui se manifestent dans les métaux. Nous terminerons le chapitre par une interprétation électrochimique de la corrosion des aciers inoxydables austénitiques .

Quant à la deuxième partie, un chapitre consacré à la présentation des différents essais et techniques utilisés. Nous montrons aussi les différents dispositifs et équipements utilisés pour faire les essais. Une grande partie de cette présentation est dédiée au nouvel équipement **VERSASCAN**.

Le dernier chapitre présente les résultats obtenus sur l'acier 304L et 316L. Dans un premier temps, ce chapitre est consacré à dévoiler le changement de microstructure ainsi que le comportement de mécanique par transformation martensitique lors de la déformation plastique. Puis on présente les différents résultats obtenus par l'électrochimie usuelle. Nous discuterons par la suite les résultats obtenus par les techniques de spectroscopie électrochimique de l'équipement **VERSASCAN**. Enfin, la conclusion résume le travail réalisé et met en évidence l'effet de la déformation sur la corrosion des aciers inoxydables par les différentes méthodes de caractérisation.

Première partie

Synthèses bibliographique

Chapitre 1

GÉNÉRALITÉS SUR LES ACIERS INOXYDABLES

1.1 Aciers inoxydables

1.1.1 Généralités

L'inoxidabilité de certains aciers est due à la formation d'une couche d'oxyde de chrome protectrice à la surface de l'alliage métallique (fer-carbone), appelée couche de passivation. La formation de cette couche de passivation nécessite une teneur en chrome de l'alliage au moins égale à 12% [2]. D'autres éléments peuvent être ajoutés comme, le nickel, le molybdène, le silicium, etc. Selon le pourcentage de ces éléments, la structure d'acier en condition d'emploi sera martensitique, austénitique ou ferritique [21]. La principale propriété des aciers inoxydables est leur excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques intéressantes comme la résistance mécanique, la ductilité et la ténacité[22].

1.1.2 Phases de référence

Les aciers inoxydables présentent une grande variété de structures et de propriétés. L'une des raisons principales est liée au fait que le fer, l'élément majoritaire, possède trois variétés allotropiques entre le zéro absolu et sa température de fusion (Tableau 1.1) [22].

Intervalle de température	Symbole	Structure cristalline
jusqu'à 910°C	Fe(α)	Cubique Centré
910 - 1400°C	Fe (γ)	Cubique à Faces Centrées
1400 - 1538°C	Fe (δ)	Cubique Centré

Tableau 1.1: Variétés allotropiques du fer pur.

Une troisième forme cristalline apparaît lorsque la pression extérieure est suffisamment élevée, c'est le fer de type ϵ , de structure hexagonale compacte (Tableau 1.1). Une nouvelle transformation intervient au-delà de 1400° pour fournir le fer de type δ dont la structure est cubique centrée [21].

1. 1. 3 Diagrammes d'équilibre des phases

— *Diagramme Fer-Carbone*

Le carbone est l'élément non métallique indispensable à tous les aciers. Le diagramme Fe-C est bien connu (figure 1.1) et présente, à l'état solide le polymorphisme du fer. Il s'agit d'un élément gammagène puissant qui favorise très fortement le domaine de la solution solide d'insertion du carbone dans la structure austénitique du fer.

Pour des raisons de résistance à la corrosion, la teneur en carbone des aciers inoxydables est dans la plupart des cas maintenue très basse. Le carbone est majoritairement en solution. La solubilité maximale du carbone dans l'austénite est de l'ordre de 2% à la température du palier eutectique alors qu'elle est moindre à 0,1% dans la ferrite α (palier eutectoïde) et dans la ferrite δ (palier péritectique).

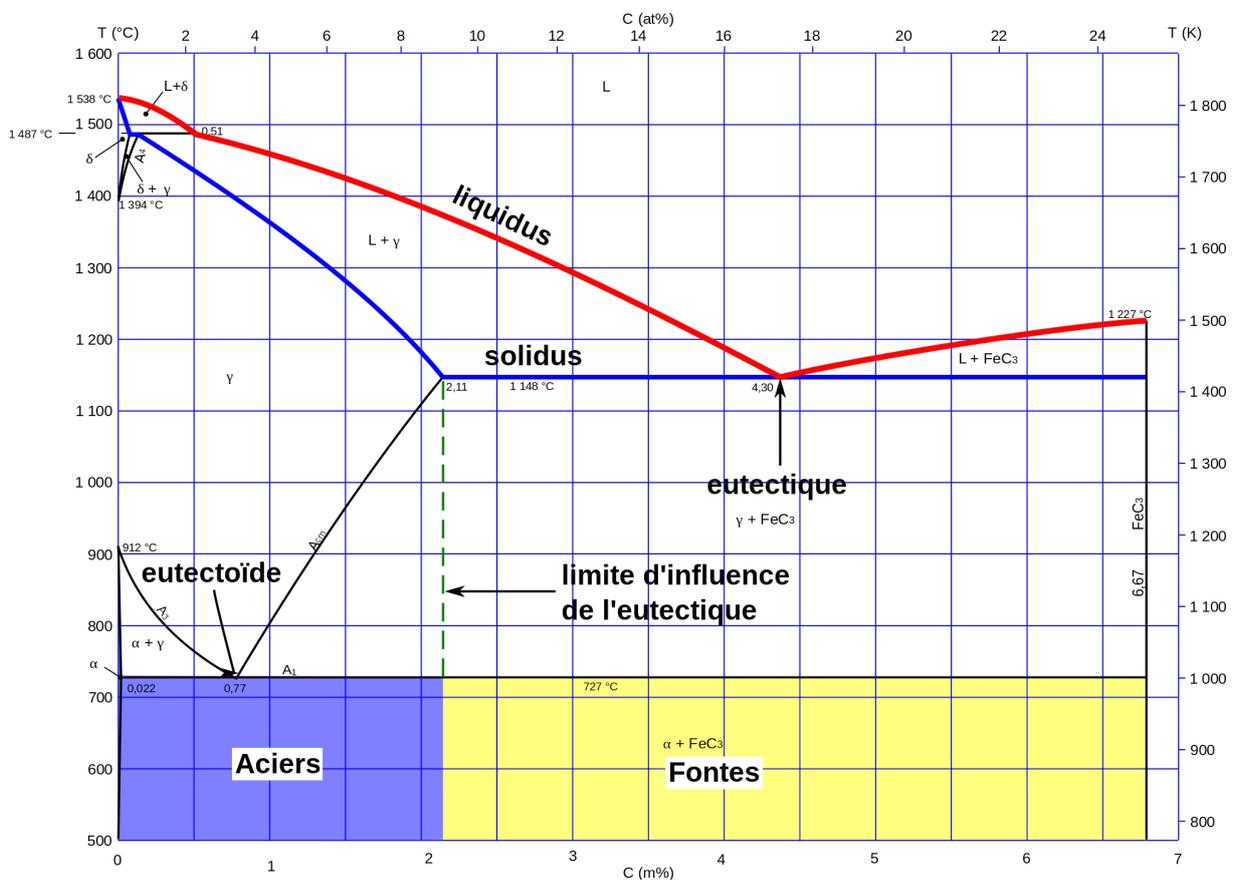
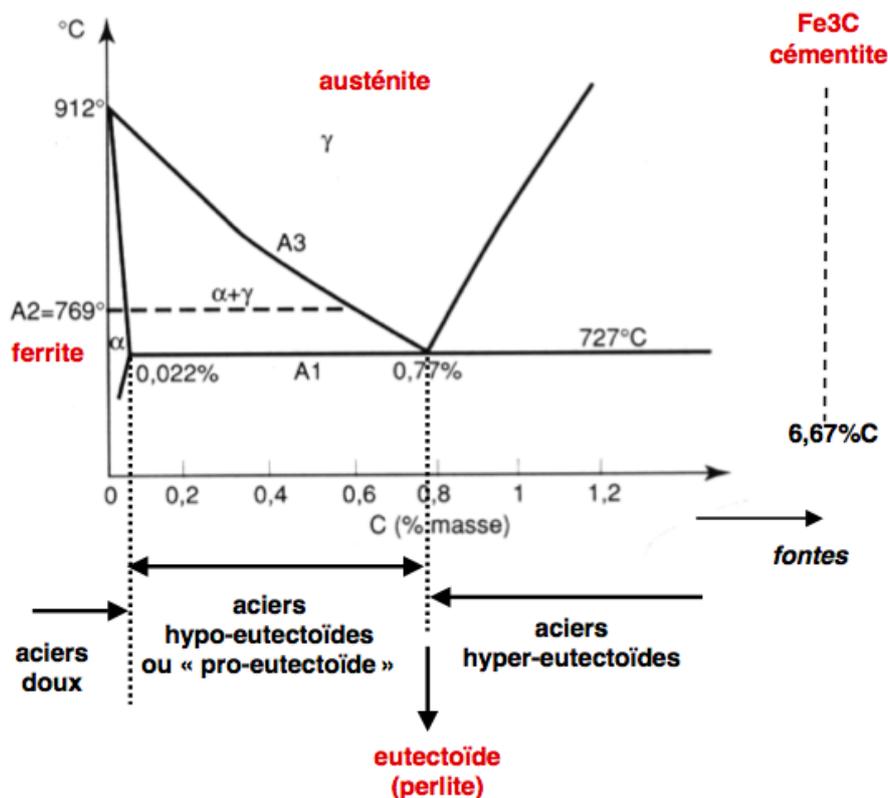


FIGURE 1.1: Diagrammes Fe-C pour les aciers et les fontes. En pointillés : diagramme stable Fe-C. En traits pleins : diagramme métastable Fe -Fe₃C.



5

FIGURE 1.2: Partie pratique et utile du diagramme Fe-C.

— *Diagramme Fer-Chrome*

Les éléments d'alliage, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme d'équilibre Fer-carbone. Certains éléments comme le chrome tendent à favoriser la cristallisation en phase α est très étendu. Le domaine γ est donc réduit à une zone fermée appelée *boucle γ* . On peut délimiter deux régions de teneur en chrome :

- % Cr < 13 : ces alliages ont la possibilité d'être austénitisés totalement ou partiellement et peuvent donc subir la transformation $\gamma \Rightarrow \alpha$ par refroidissement lent ou rapide.
- % Cr > 13 : ces alliages toujours ferritiques, ne peuvent pas subir de durcissement par trempe martensitique.

Pour des températures en dessous de 820°C , et pour des teneurs suffisantes en Cr, il y a possibilité d'apparition d'une phase intermédiaire dite phase σ fragilisante [1]. Une dernière transformation peut se produire entre 400 et 550°C (figure 1.3). Il s'agit d'une démixtion vers 475°C de la phase α (une solution solide de substitution) en deux phases ferritiques dont l'une à teneur plus élevée en chrome est connue sous le terme de phase α' qui se présente sous la forme de très fins précipités dans la matrice α . Ce mécanisme est analogue à un phénomène de durcissement structural mais il peut entraîner une fragilisation de l'alliage [1].

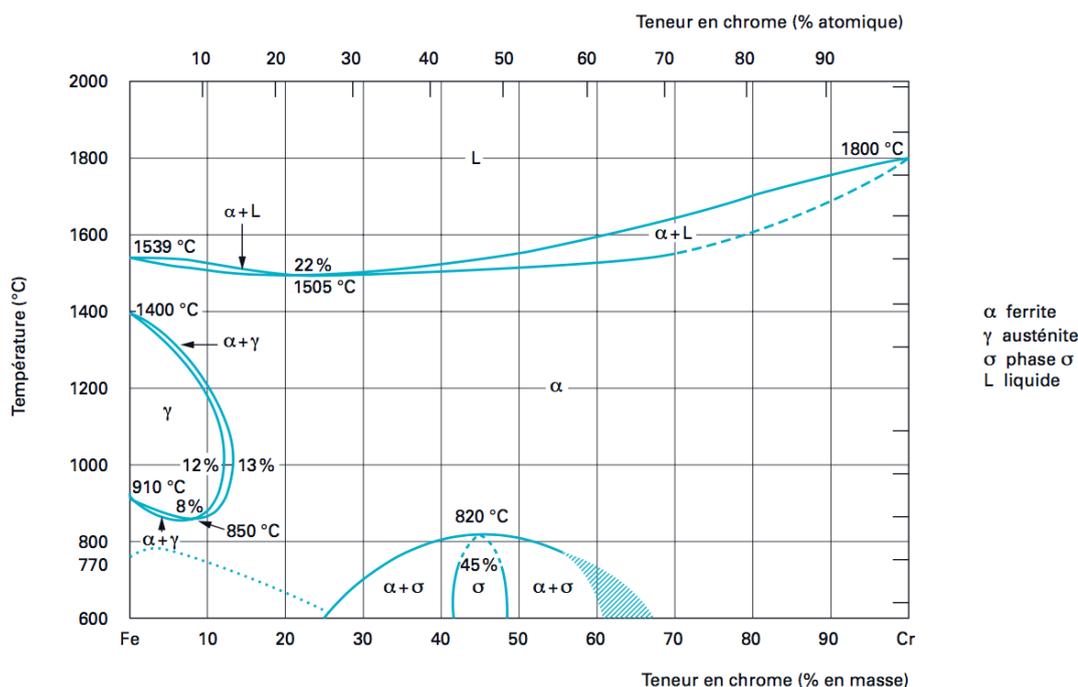


FIGURE 1.3: Diagrammes Fer-chrome[1].

— *System Fer-Chrome-Nickel*

- *Diagramme Fe-Ni*

Le diagramme Fe-Ni (figure 1.4) montre que le domaine d'existence de la phase γ augmente avec la teneur en nickel. Le nickel est donc un élément gammagène de structure cubique à faces centrées, il favorise la phase austénitique pour des raisons d'isomorphisme.

- *Diagramme Fer-Chrome-Nickel*

Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique. La figure (1.5) qui est une coupe du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni montre le déplacement de la boucle γ vers les teneurs élevées en chrome lorsqu'on augmente la teneur en nickel. L'effet gammagène du nickel est cependant beaucoup plus faible que celui du carbone [1]. Si, par convention, l'effet gammagène du nickel est affecté d'un coefficient égal à l'unité, celui du carbone est généralement affecté d'un coefficient égal à 30 [5].

Pour un alliage contenant 18 % de chrome (le plus représentatif des nuances austénitiques), on montre (figure 1.6), que si la teneur en nickel reste inférieure à environ 2 %, la structure demeure ferritique dans tout l'intervalle de température. Au-delà d'une teneur en nickel de 2%, on observe l'apparition d'une structure biphasée $\alpha + \gamma$ dite austénoferritique. Au-delà d'environ 4 % de nickel, le domaine d'existence de l'austénite γ s'élargit depuis la température de fusion jusqu'à environ 500 °C pour des teneurs en nickel de l'ordre de 8 à 10%.

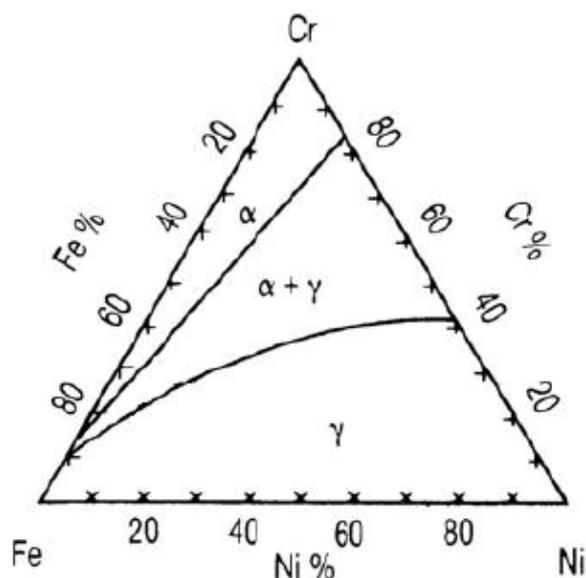


FIGURE 1.6: Coupe isotherme d'un diagramme d'équilibre ternaire fer chrome nickel d'un acier inoxydable 1000°C, influence des teneurs en chrome et nickel [2].

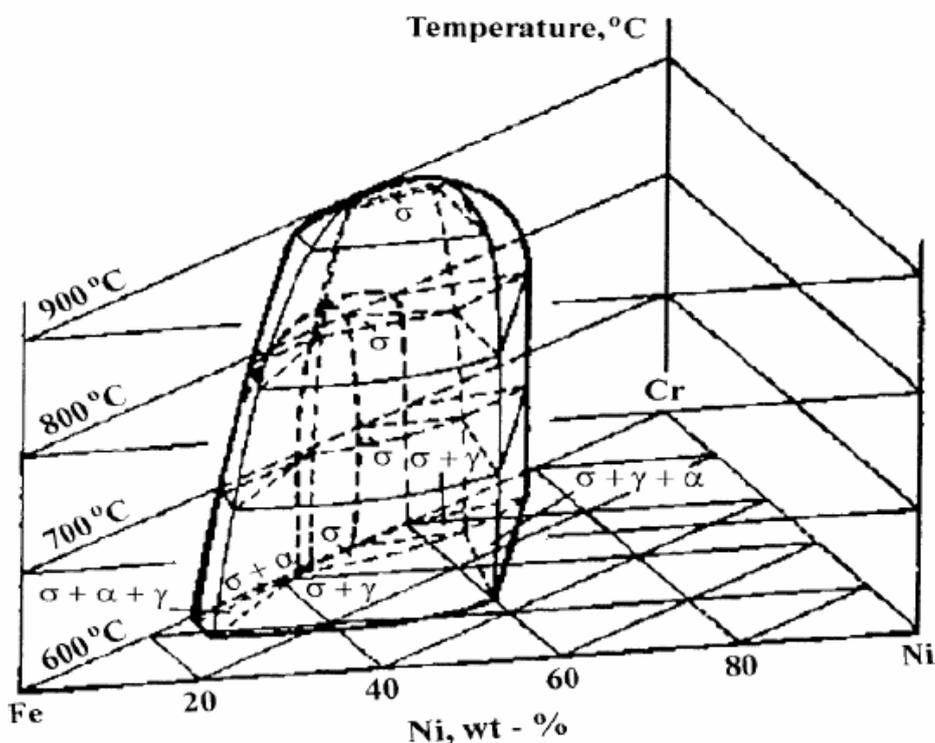


FIGURE 1.7: Vue tri-dimensionnelle du diagramme ternaire fer – chrome – nickel[3].

La figure (1.8) est une représentation simplifiée de la constitution des aciers inoxydables austénitiques 18% de chrome et 9% de Nickel. A la température ambiante l'état d'équilibre n'est pas de l'austénite, mais une structure triphasée composée d'austénite γ , de ferrite α , et de carbure de chrome $Cr_{23}C_6$. Un refroidissement rapide à l'eau, à partir d'une température située entre 1000 °C et 1200 °C, permet

de maintenir à l'ambiante une structure austénitique métastable (figure 1.8).

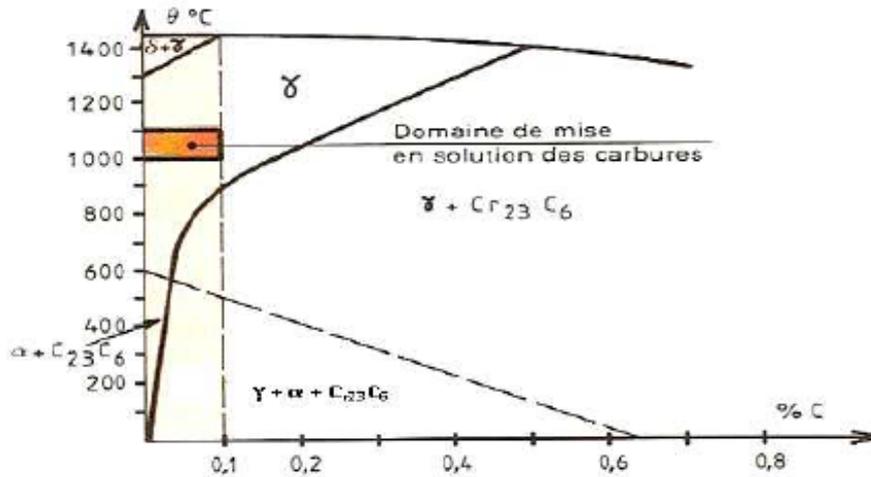


FIGURE 1.8: Constitution d'un acier inoxydable austénitique à l'équilibre [4].

D'après ([5]), lorsque la solidification de l'acier 304L se fait hors équilibre, la ferrite résiduelle δ persiste dans l'austénite métastable, et apparaît sous forme de bandes de "bambou" parallèles à la direction de laminage de l'acier 304L (figure 1.5). La teneur réelle en ferrite dans un acier inoxydable austénitique dépend de sa composition chimique, de sa vitesse de solidification ou de refroidissement à l'état solide, et des traitements thermiques appliqués. Un traitement d'hypertrempe consistant à maintenir l'acier 304L à $1050\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 1h suivi d'un refroidissement rapide à l'eau permet de réduire considérablement la teneur en ferrite résiduelle. Ce traitement permet de réduire la teneur en ferrite de 0,99% à 0,23% dans un acier 304L laminé (figures 1.10 a et b).

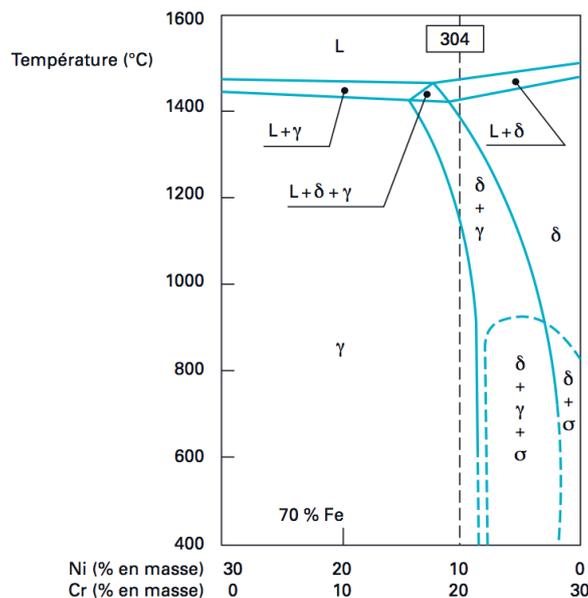


FIGURE 1.9: Structure d'un acier 304L [5].

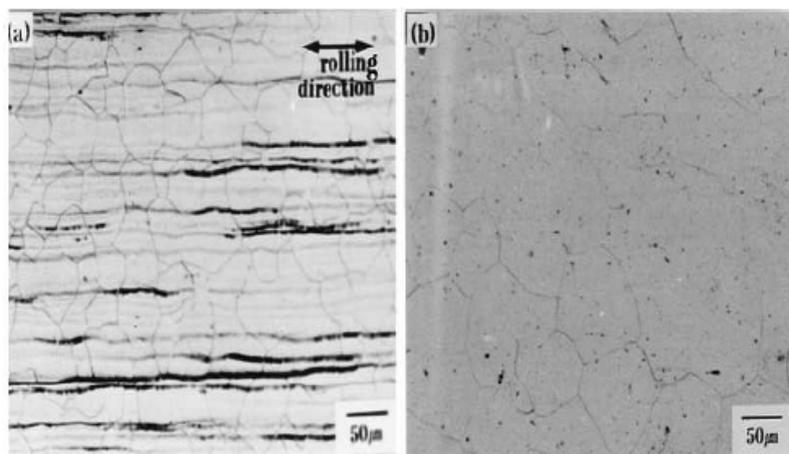


FIGURE 1.10: Microstructures d'un acier 304L (a) brut de laminage il y a 0,99% de ferrite δ (b) après hypertrempe, il ne reste que 0,23% de ferrite δ [5].

1. 1. 4 L'influence des éléments d'addition

Les éléments d'alliage, et leurs proportions, peuvent modifier le diagramme d'équilibre Fer-Carbone. Ils peuvent être regroupés en deux familles :

- La première est la famille des éléments alphagènes. Ils favorisent la prépondérance à température ambiante d'une structure cristallographique cubique centrée. Ce sont notamment : le chrome, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium, le tungstène, l'aluminium et le tantale.
 - La seconde est la famille des éléments gammagènes. Ils favorisent la prépondérance à température ambiante d'une structure cristallographique cubique à faces centrées. Ce sont notamment : le nickel, le carbone, l'azote, le cobalt et le manganèse.
- **Molybdène** C'est un élément formateur du fer alpha il améliore la résistance à la corrosion des aciers inoxydables en milieu réducteurs. En présence d'ion halogène, il améliore en particulier la résistance à la corrosion par piqûres. De plus il augmente la résistance mécanique à chaud .
 - **Silicium** C'est un élément également formateur de fer alpha, il a amélioré la résistance à l'oxydation à chaud. A teneurs élevées et dans certains conditions il augmente la résistance à la corrosion par exemple en milieux concentrés d'acide nitrique.
 - **Vanadium** Formateur de fer alpha (ferrite), intervient qu'en faible quantité dans les aciers martensitiques au chrome par formation du carbure pour rendre les aciers martensitique au chrome par formation des carbures pour rendre les aciers insensibles à la surchauffe. De plus il élève la résistance mécanique à chaud.

- **Titane** C'est un formateur de ferrite. Il se combine dans les aciers ferritiques et austénitiques, avec le carbone pour former un carbure de titane et avec l'azote pour former un nitrure de titane dont l'existence rend l'acier insensible à la corrosion intercrystalline.
- **Niobium** Il s'agit d'un formateur de ferrite, il se combine également avec le carbone dans les aciers au Cr et au CrNi et s'oppose à la corrosion inter granulaire.
- **Manganèse** Il stabilise le fer gamma et n'a pas d'influence reconnue sur la résistance à la corrosion. Il rend plus difficile la transformation de l'austénite en martensite alpha dans les aciers CrNi et lors de sollicitation mécanique aux basses températures.
- **Azote** Stabilisateur d'austénite. Il agit comme le carbone. La stabilité de l'azote augment dans les aciers au Cr et au CrNi avec l'accroissement de la teneur en caractéristique mécanique sans compromettre de la ténacité.
- **Cuivre** il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particulier pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid.
- **Soufre** il améliore l'usinabilité par enlèvement des copeaux. L'augmentation de la teneur en S conduit cependant à mettre en cause la résistance à la corrosion ce qui est à considérer lors du choix des aciers dans certains conditions de sollicitation [22].
- **le nickel** au-delà de 6% à 8% sa présence se traduit par un effet gammagène et l'acier devient austénitiques à toutes températures. Il élargit ainsi le domaine d'existence de l'austénite. Il favorise la mise en oeuvre par déformation plastique, améliore la résistance à la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion sous tension, il affine le grain et améliore la ductilité. Le nickel a une influence favorable sur la trempabilité, la résistance au choc et la ténacité des calamines.
- **le carbone** Il stabilise la structure austénitique introduit pour accroître les propriétés mécaniques de l'acier (dureté, charge à la rupture, fluage...) particulièrement sous l'effet des traitements thermiques, le carbone joue cependant un rôle néfaste vis-à-vis de la résistance à la corrosion (précipitation de carbures de chrome lorsque la teneur en carbone dépasse 0,03% conduisant à la corrosion intergranulaire). Ceci a encouragé le développement de nuances d'aciers inoxydables à très faible teneur en carbone (inférieur à 0,03%)[23].

1. 1. 5 Nuances des Aciers inoxydables

- **Aciers martensitiques** Ils sont utilisés lorsque les caractéristiques de résistance mécanique sont importantes. Les plus courants titrent 13 % de chrome avec au moins 0,08 % de carbone. D'autres nuances sont plus chargées en additions, avec éventuellement un faible pourcentage de nickel. Exemples : X20Cr13, X46Cr13, X29CrS13[24].
- **Aciers inoxydables ferritiques** Les aciers inoxydables ferritiques sont le plus souvent livrés à l'état adouci, c'est-à-dire après traitement thermique final de recuit entre 800 et 950 C suivi ou pas d'un skin-pass pour les produits plats. Compte tenu de leur équilibre analytique, les aciers inoxydables ferritiques sont caractérisés par l'absence, ou par une forte réduction, de la transformation ferrite austénite[12].
- **Aciers inoxydables austénitiques** Les aciers inoxydables austénitiques sont des alliages de fer et de carbone qui contiennent, en général, de 0,02% à 0,1% de carbone, 17 à 20% de chrome, 7 à 25% de nickel, 2 à 5% de molybdène et d'autres éléments d'addition comme le cuivre, le silicium, le titane, le niobium[12].
- **Les aciers austénito-ferritiques**
Les aciers austénito-ferritiques ont été développés en Suède dans les années 1930 pour améliorer la tenue à la corrosion des équipements utilisés dans les procédés de fabrication du papier sulfurisé. Ces nuances d'aciers ont été initialement créés pour lutter contre des problèmes de corrosion causés par la présence de chlore dans les eaux de refroidissement ainsi que d'autres constituants chimiques agressifs présents et véhiculés dans les fluides inhérents aux procédés de fabrication de ce papier[25].
- **Aciers inoxydables à durcissement par précipitation** Les caractéristiques mécaniques de cette famille d'aciers inoxydables sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire suivi d'un traitement thermique de trempe ou d'hypertrempe[21].

1.2 Aciers inoxydables austénitiques

L'Austénite C'est une solution solide de carbone dans le fer γ elle peut dissoudre jusqu'à 1.7% de C. C'est le constituant intermédiaire de durcissement par trempe, après chauffage (austénitisation) et avant refroidissement (trempe). Elle est assez douce et assez facile à usiner. Elle possède un coefficient de dilatation élevé et une bonne résistance à l'usure. Les aciers inoxydables austénitiques ont entre 0,03 et 0,05% de carbone, les éléments d'alliage principaux sont le chrome (17-24 %), le nickel (8-25%) et le molybdène (2-4%), le titane et le niobium pour la formation de carbures, non traitables thermiquement. Caractéristiques : ductilité élevée, résistance élevée à la corrosion, résistants aux acides oxydants, l'alcalin, très bonnes propriétés de formage à froid, facilement fabriqués/usinés. Applications : vis, boulons et implants, ustensiles de cuisine, applications à basse température, dans l'industrie chimique, pharmaceutique et agroalimentaire[25].

1. 2. 1 Constituants de la microstructure

Les joints de grains

Lorsque deux cristaux adjacents sont faiblement désorientés l'un par rapport à l'autre, le joint de grains correspondant, appelé alors sous-joint, peut être décrit en termes de dislocations. Si la désorientation est grande, le joint de grains est souvent considéré comme un film de matière amorphe, d'épaisseur de l'ordre de quelques distances interatomiques. Les joints de faible désorientation peuvent être créés à partir d'une polygonisation après une déformation plastique ou un recuit approprié.

Lorsque la désorientation devient importante, on parle de recristallisation. Si l'on chauffe à haute température un échantillon métallique polycristallin, la taille des grains tend à subir une croissance dans le temps, accompagnée d'une réduction du nombre de grains. La force motrice de ce grossissement de grains est l'énergie interfaciale des joints, qui tend à diminuer. La vitesse de croissance de grains est d'ailleurs très facilement perturbée par la présence d'impuretés et de précipités. Les joints de grains possèdent des propriétés remarquables ; ils agissent sur la déformation plastique et facilitent l'insertion des atomes d'impuretés ou des précipités. De plus, l'autodiffusion est plus rapide le long des joints de grains.

Les macles

Pour répondre à la sollicitation mécanique, le maclage apparaît comme un mode de déformation complémentaire du glissement. Au point de vue de la micrographie optique, le maclage se différencie du glissement par le fait qu'il peut être observé après polissage et attaque chimique [8]. A l'échelle atomique, quand deux cristaux sont scellés de sorte que l'un soit le miroir de l'autre, l'ensemble est dit former une *macle* (figure 1.11)

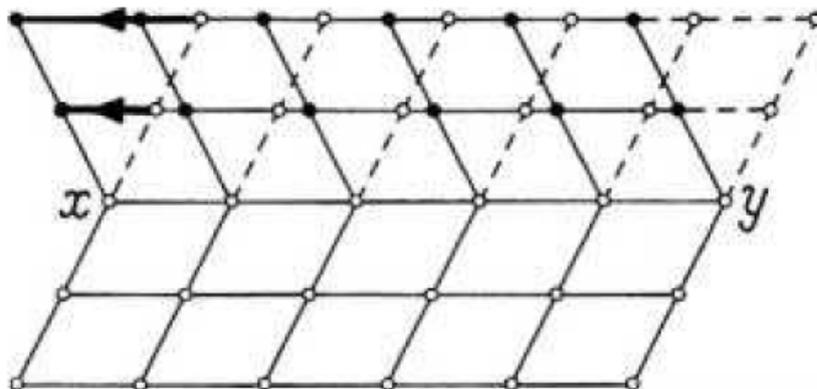


FIGURE 1.11: Création d'un plan de macle (x y) dans un réseau atomique [6].

Le plan miroir (xy) est appelé plan de macle. Le maclage se traduit par la séquence d'empilement **ABCABCACBACBA...**, **A** est le plan miroir ; les parties inférieure et supérieure du cristal étant symétriques et formant une macle dite « spinelle », avec pour plan d'accolement un plan compact. Dans la création de défauts d'empilements, la régularité du système est peu perturbée ; le nombre d'atomes premiers voisins et seconds voisins n'est pas modifié. Dans un réseau cubique à faces centrées, les macles sont présentes dans le plan 111 et à la direction $\langle 111 \rangle$ [9]. Les macles sont produites fréquemment dans les métaux à basse énergie d'empilement par déformation plastique à basse température, tels que les aciers inoxydables austénitiques qui maclent à la température ambiante. Leur énergie de création de défauts d'empilements est estimée entre 10 et 20 mJ/m² [6].

les carbures

Comme la solubilité du carbone dans l'austénite diminue pendant le refroidissement et en présence d'une forte teneur en chrome, la précipitation inévitable de carbures provient dans la plupart des aciers inoxydables austénitiques, suivie par les phases intermétalliques. La fraction volumique totale de ces précipités ne dépasse en général pas 10%. L'addition d'éléments stabilisateurs (titane, niobium ou vanadium) ainsi qu'en molybdène provoque toujours un appauvrissement en carbone de la matrice.

Carbures type $M_{23}C_6$

De formule chimique $Cr_{23}C_6$, ces carbures ont un réseau cristallin cubique faces centrées où le fer, le molybdène ou le nickel peuvent se substituer au chrome. Dans les aciers AISI 316, la formule la plus probable est $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ ($a = 1.063$). La cinétique de précipitation est régit par la vitesse de diffusion du chrome qui est plus rapide aux joints de grains. De ce fait, les carbures $M_{23}C_6$ précipitent préférentiellement dans les joints de grain, puis dans les joints doubles incohérents, les joints doubles cohérents et en fin dans les dislocations intragranulaires. Les carbures $M_{23}C_6$ sont toujours les premiers carbures à

précipiter dans les aciers inoxydables austénitiques comme l'indique le diagramme T.T.P de la figure (1.12).

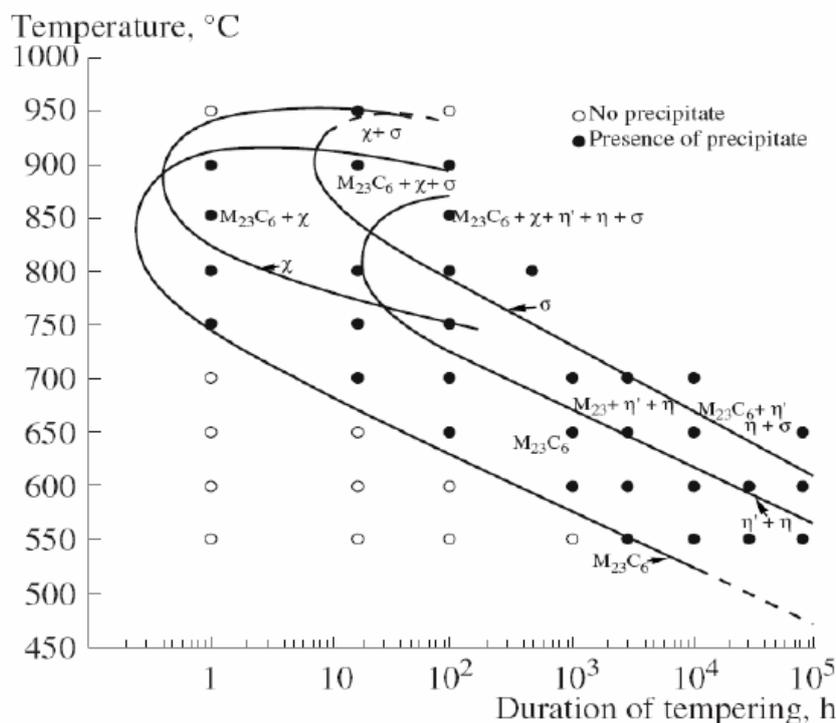


FIGURE 1.12: Diagramme Température-Temps-Précipitation d'un acier AISI 316L.

Les recuits entre 600°C et 900°C activent la germination de ces carbures et favorise les sites de précipitation à l'intérieur des grains. Il est important de noter que l'addition d'éléments stabilisateurs n'élimine pas les carbures $M_{23}C_6$ précipités ; ces derniers se forment alors plus difficilement pendant le chauffage ; la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ est retardée par la réduction de la teneur en carbone dans la solution solide quand les conditions cinétiques et thermodynamiques de la formation des carbures TiC sont favorables en présence de titane ($\text{at}\% \text{Ti} = 1,2 \text{ at}\% \text{C}$). D'autre part, une addition d'azote donne lieu à la précipitation des nitrures de titane (TiN) qui constituent des sites de germination intragranulaire des carbures de chrome [26].

Carbures type MC [3]

Les carbures MC ($M=\text{Ti, Zr, Hf, Nb}$ et Ta) sont très stables et tendent à précipiter au lieu des carbures $M_{23}C_6$. Ces carbures ont un réseau cristallin cubique à faces centrées et se répartissent selon deux distributions :

- La distribution grossière dont la taille est de 1 à 10 μm provenant des précipités primaires lors de la solidification.
- La distribution fine, de taille 5 à 500 nm provenant des précipités secondaires.

Dans les aciers stabilisés, une partie des carbures primaires peut être dissoute durant le traitement de mise en solution (ou de dissolution) à des températures présent entre

1050°C et 1150°C puis ils reprécipitent en des précipités secondaires plus fins pendant le traitement de stabilisation. La précipitation des carbures MC est essentiellement intragranulaire au niveau des dislocations. On a pu constater que la transformation des carbures $M_{23}C_6$ en MC peut avoir lieu après un long recuit.

Carbures type M_6C [3]

Les carbures de types M_6C (M=Fe, Cr, Mo, W, Nb et V), appelés carbures h sont souvent présents dans les aciers inoxydables austénitiques et contiennent au moins trois types d'atomes. Leur réseau cristallin est cubique faces centrées type diamant ($a = 1.082$). Une addition d'azote tend à favoriser la précipitation des carbures M_6C en détriment des $M_{23}C_6$, car le premier type est capable de dissoudre plus d'azote que le second.

Carbures type M_7C_3 [3]

Les carbures M_7C_3 (M=Cr, Fe) ont une structure cristalline pseudo hexagonale et précipitent uniquement dans les aciers inoxydables austénitiques dont le rapport des teneurs (C/Cr) est élevé, par exemple pendant une carburation. Entre 750 à 1000°C, les carbures M_7C_3 se transforment progressivement en $M_{23}C_6$ qui sont plus stables dans cet intervalle de température.

1. 2. 2 Nuances des aciers inoxydables austénitiques

On peut proposer la classification suivante des aciers austénitiques :

- Les nuances de base du type 18-10 contenant de 0,02 à 0,5% de carbone, plus au moins sujettes à la sensibilisation à la corrosion intergranulaire selon leur teneur en carbone.
- Les nuances dites stabilisées vis à vis de la corrosion intergranulaire par des additions de titane ou 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 et pour les applications cryogéniques.
- Les nuances à résistance mécanique accrue par ajout 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 à usinage amélioré par addition de soufre, de sélénium, de cuivre....
- Les nuances pour électrodes de soudage.

1. 2. 3 Nuance de l'acier inoxydable 304L

La nuance 304L de l'acier inoxydable austénitique présente une phase ferritique δ résiduelle dans l'austénite métastable lors d'une solidification hors équilibre. Un traitement antiferrite peut être effectué afin de limiter la teneur en ferrite due aux surconcentrations locales en éléments alphagènes. Cette phase est préjudiciable à la tenue en fatigue du matériau [5]. Un traitement d'homogénéisation permettant de réduire la teneur en ferrite résiduelle consiste à maintenir le matériau à une température allant de 1150°C à 1200°C pendant 24 à 36 h suivi d'un refroidissement lent au four jusqu'à la température d'hypertrempe (1000 ou 1050°C) puis un refroidissement rapide jusqu'à la température ambiante [11].

1. 2. 4 Nuance de l'acier inoxydable 316L

Les normes relatives à la classification des aciers inoxydables sont variables d'un pays à l'autre. Les nuances d'aciers inoxydables sont désignées en Europe par une série de chiffres de type 1.4000 (norme EN 10088) et aux états-Unis par trois chiffres (norme AISI : American Iron and Steel Institute). Par exemple, 1.4301 (ou AISI 304) correspond à un inox austénitique qui comprend 18 % de chrome et 10 % de nickel. En outre, la lettre L dans l'appellation américaine indique un très faible taux de carbone qui garantit une meilleure résistance à la corrosion, à l'instar de la nuance 316L (ou 1.4404). L'Euronorme indique aussi de manière plus détaillée la composition : par exemple X5CrNi18-10 (acier très allié désigné par la lettre X, la teneur en C multipliée par 10, les principaux éléments suivis de leur teneur en

1. 2. 5 Caractéristiques physiques et propriétés mécaniques

Les aciers austénitiques possèdent une bonne résistance à la corrosion en général. Ils ne présentent pas de durcissement après traitement thermique ; leurs caractéristiques mécaniques peuvent être augmentées par addition d'azote ou par déformation à froid. Ces aciers sont en général livrés à l'état hypere trempé : ils ont subi un réchauffage à environ (mise en solution des de chrome) puis un refroidissement rapide à l'air ou à l'eau (pour empêcher la précipitation des carbures de chrome).

Si les aciers sont refroidis lentement après traitement thermique ou soudage (par exemple pour les fortes épaisseurs), des carbures de chrome précipitent aux joints de grains dans un intervalle critique de température compris approximativement entre 600°C et 800 °C. ceci peut conduire à la corrosion intergranulaire au contact d'acides et d'autres milieux corrosifs.

Les aciers ont une bonne soudabilité associée à une bonne résilience à basse température, et une bonne sécurité vis-à-vis du risque de rupture fragile, ce qui justifie leur emploi dans le domaine des équipements sous pression.

Selon la teneur en carbone et les éléments d'addition, les aciers austénitiques se classent de la façon suivante :

- **Aciers austénitiques sans molybdéneces** nuances sont très utilisées car elles assurent un bon compromis coût- résistance à la corrosion,
- **Aciers austénitiques au molybdène** le molybdène améliore la résistance à la corrosion par piqûres (en présence de chlorures),
- **Aciers austénitiques à très bas carbone** une teneur en carbone inférieure à 0.03% permet d'éviter la corrosion intergranulaire car le carbone reste en solution solide et ne se combine pas avec le chrome pour former des carbures de chrome,
- **Aciers austénitiques stabilisés** l'addition de titane et/ou niobium empêche la précipitation des carbures de chrome consécutive à une opération de traitement thermique et/ou à des procédés de soudage. Ces aciers présentent en outre de bonnes caractéristiques mécaniques jusqu'à 600 °C.
- **Aciers super austénitiques** des teneurs enrichies en nickel et azote procurent une structure entièrement austénitique à ces aciers initialement enrichis en chrome et molybdène, ce qui leur confère une excellente résistance à la corrosion dans un environnement agressif.

En résumé, voici les principales propriétés des aciers inoxydables austénitiques :

- Ductilité et résilience importantes, y compris à basse température,
- Acier facilement écrouissable sans fragilité,
- Pas de limite élastique,
- Léger fluage à température ambiante,
- Bonne résistance mécanique à chaud,
- Bonne soudabilité,
- Faible conductivité thermique
- Coefficient de dilatation élevé[27].

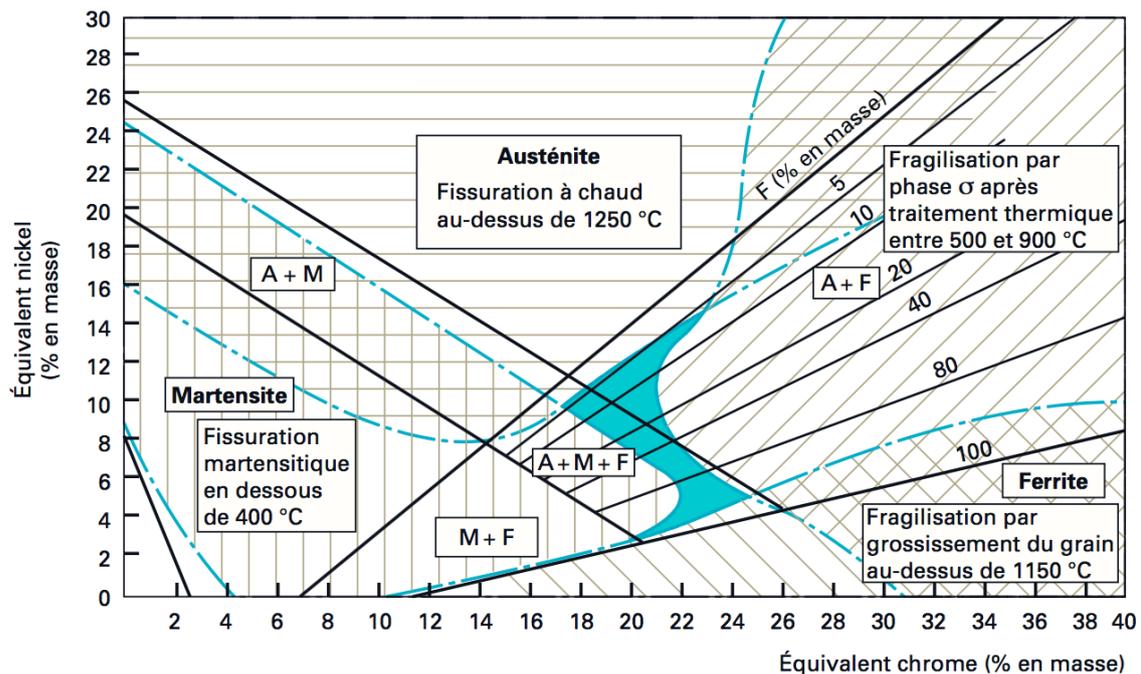


FIGURE 1.13: Diagramme de Schaeffler pour la constitution des aciers inoxydables[7].

1. 2. 6 Transformations martensitiques

A température ambiante, les aciers inoxydables austénitiques ont une structure d'austénite γ métastable. Elle peut se transformer partiellement en une structure cubique centrée (cc) ou légèrement quadratique ferromagnétique appelée martensite α' ou bien en une structure hexagonale compacte (HC) paramagnétique appelée martensite ε . La martensite α' peut se produire directement de la phase mère ($\gamma \Rightarrow \alpha'$) par un mécanisme de cisaillement local. Les atomes de fer se déplacent sur quelques distances interatomiques parallèlement à un plan cristallographique appelé plan d'accolement vers des positions voisines plus stables à basse température (figure 1.14).

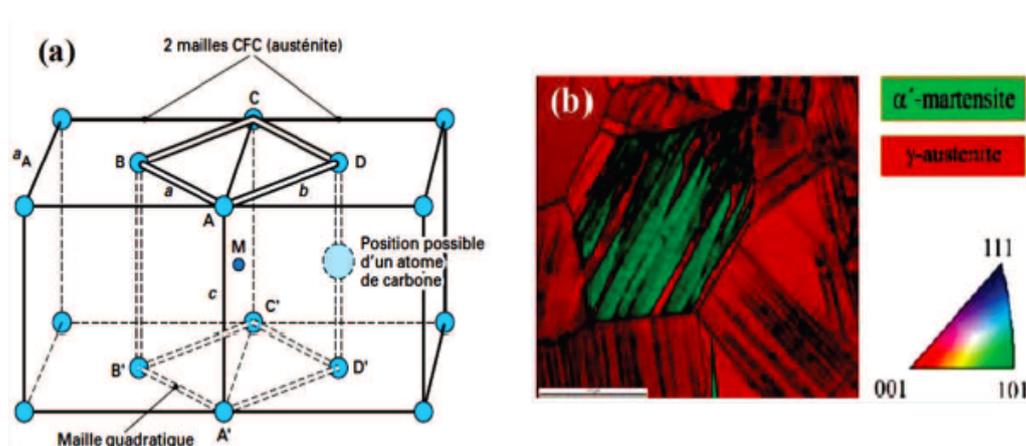


FIGURE 1.14: Formation de la martensite α' partir de structure cubique face centrée (a) présentation schématique du mécanisme [8] et (b) carte EBSD représentant la nucléation de la martensite α' dans la phase mère γ [9].

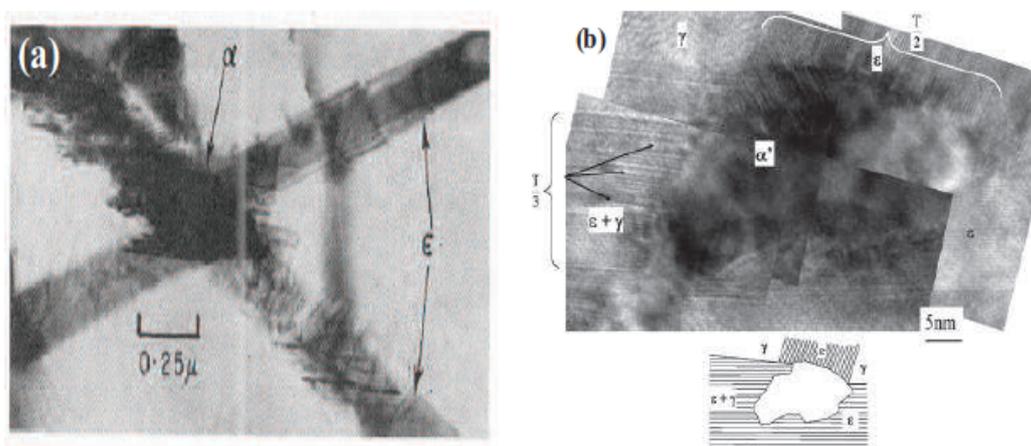


FIGURE 1.15: (a) Formation de martensite α' à l'intersection des plaques ξ et ε et (b) intersection de deux lattes de martensite ε formant une île de martensite α' . Une des lattes de martensite ε contient de l'austénite [10].

Cette transformation peut être aussi indirecte en passant par une structure intermédiaire, la martensite ($\gamma \Rightarrow \varepsilon \Rightarrow \alpha'$). Le mécanisme de la formation de la martensite ε est différent de celui de la martensite α' . La formation de la martensite ε est liée directement à l'apparition des fautes d'empilements et des maclages répétés dès l'entrée en

déformation. Elle adopte la forme de bandes parallèles lattes. Ensuite, en augmentant la déformation, la transformation $\varepsilon \implies \alpha$ s'effectue et des îlots de phase α' apparaissent le plus souvent . l'intersection des plaquettes de la phase ε . Dans les aciers inoxydables à faible EFE, la séquence de transformation principale est $(\gamma \implies \varepsilon \implies \alpha')$ La morphologie de la martensite α' est différente si elle se forme selon la première séquence ou si elle se forme selon la deuxième. Dans le premier cas, elle apparaît sous forme de blocs aplatis aux interfaces irrégulières appelée martensite lenticulaire (figure 1.14b). Elle se développe suivant des directions parallèles au plan d'accrolement . La transformation martensitique est accompagnée dans ce cas d'une augmentation de volume générant des contraintes de compression locales très élevées. Dans le deuxième cas, elle apparait sous forme de lattes ou d'aiguilles situées . l'intersection de plaquettes de martensite ε . La transformation est, dans ce cas, accompagnée d'une réduction de volume. La transformation martensitique de l'austénite implique un changement de forme irréversible de la zone transformée et l'accumulation de fortes contraintes. Elle peut se faire par refroidissement à basse température mais principalement par déformation plastique.

1. 2. 7 Transformation martensitique par refroidissement

La structure austénitique dans les aciers inoxydables est parfaitement stable à haute température. Lors d'un refroidissement, on définit une température Ms (Martensite start) en dessous de laquelle l'austénite peut se transformer en martensite ε ou α' qui peuvent aussi se former simultanément. La température Ms d'un acier peut être calculée par la formule de Pickering[12]. qui dépend de la composition chimique de l'acier. Ms est évaluée en °C :

$$MS = 502 - 810(\%C) - 1230(\%N) - 13(\%Mn) - 30(\%Ni) - 12(\%Cr) - 54(\%Cu) - 46(\%Mo) \quad (1.1)$$

La figure donne l'évolution de la température Ms en fonction de la teneur en nickel pour un acier inoxydable austénitique contenant 18% de chrome. Les nuances étudiées durant ce travail contiennent 10% de nickel, leur température Ms est donc de l'ordre de -200°C .

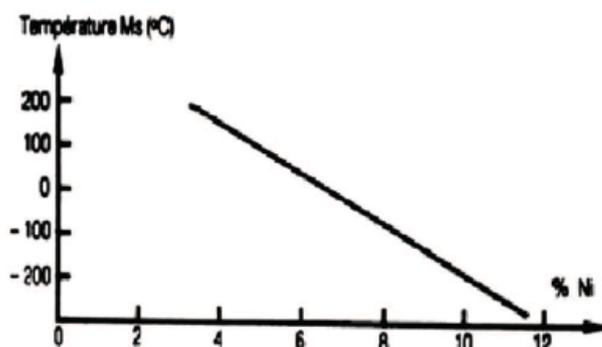


FIGURE 1.16: Evolution de la température de transformation Ms en fonction de la teneur en nickel [10].

1. 2. 8 Transformation martensitique par déformation plastique

Sous l'effet de la déformation plastique, l'austénite peut se transformer par les mécanismes décrits plus haut en une structure martensitique. Ce type de transformation martensitique de l'austénite est souvent caractérisé par un critère de température M_d30 . Cette température est définie comme la température à laquelle une déformation plastique en traction de 30% provoque la formation de 50% de martensite en volume. Au dessus de cette température on ne peut plus induire de transformation. Pour calculer la température M_d30 , la formule proposée par Angel est souvent utilisée [12], elle est alors exprimée en °C :

$$M_d30 = 413 - 462(\%C + \%N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - 9,5(\%Ni) - 18,5(\%Mo) \quad (1.2)$$

Pour un acier inoxydable contenant 18% de chrome et 10% de nickel, la température M_d30 est de l'ordre de 50°C. Les nuances étudiées sont donc sensibles à la transformation martensitique par déformation plastique sous chargement à température ambiante. Le volume de martensite formée dépend de l'amplitude de la déformation plastique appliquée lors du chargement mais aussi de la composition chimique du matériau, de la température et de la taille des grains.

Sous chargement cyclique, il a été démontré que la formation de la martensite α' dans l'acier inoxydable 301 augmente considérablement avec le nombre de cycles si une valeur seuil de 0,33% de la déformation totale est dépassée. Pour l'acier inoxydable 304L, une amplitude de déformation plastique seuil de 0,3% est nécessaire pour l'apparition de la phase martensitique d'après.

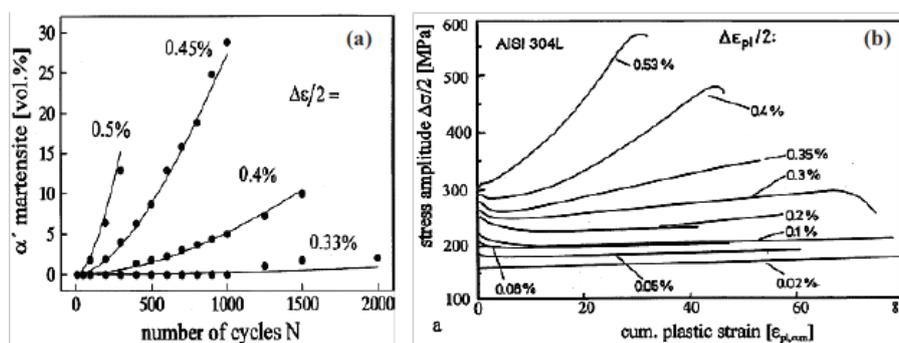


FIGURE 1.17: Evolution de la formation de la martensite sous chargement cyclique en fonction de l'amplitude de déformation et le nombre de cycle appliqué : (a) pour l'acier 301 [11].

En ce qui concerne l'effet de la composition chimique du matériau, nous pouvons citer l'effet de la teneur en carbone dans l'acier 304L. Dans le cas d'une nuance décarburée du 304L (une teneur de carbone de 0,01%), un volume de martensite α' plus élevé (environ 14% en volume) a été formé par rapport à l'acier 304L initial (environ 2% en volume) sous chargement cyclique d'amplitude de déformation de 0,4% (Figure 1.19). L'addition d'éléments alphasé ou gammagés semble aussi avoir un effet sur le taux de marten-

site formé pour le 304L. Une nuance du 304L avec un pourcentage massique de nickel plus faible, a donné lieu à un taux de martensite supérieur par rapport à une nuance avec un pourcentage de nickel ordinaire sous une déformation plastique constante. En effet, d'après cet auteur, le nickel favorise la stabilisation de l'austénite, contrairement. l'addition du chrome ou du silicium qui déstabilise l'austénite et favorise la transformation martensitique [11].

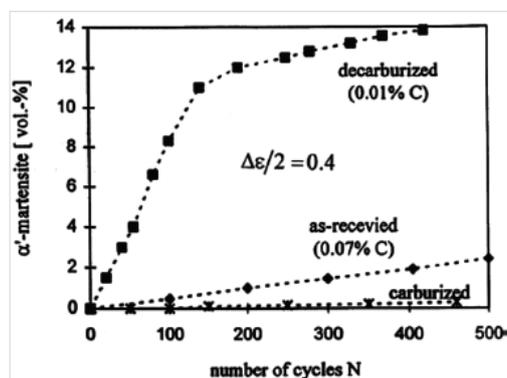


FIGURE 1.18: Effet de la teneur en carbone sur le taux de formation de la martensite α' dans un acier 304L [11].

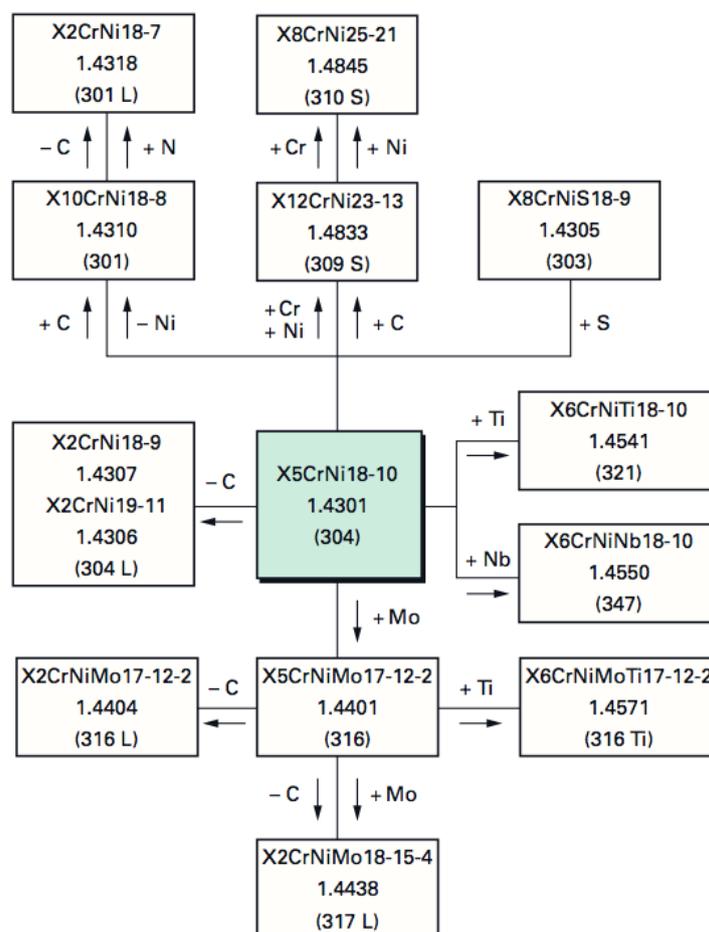


FIGURE 1.19: Principaux aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel (molybdène) dérivés de la nuance X5CrNi18-10 (304) [12].

Chapitre 2

CORROSION

2.1 Différentes formes de la corrosion

La corrosion est un phénomène qui ne peut être négligé, la sélection des matériaux pour une application particulière dans un milieu corrosif est faite en tenant compte de la résistance à la corrosion mais en plus de paramètres comme les propriétés mécaniques, les propriétés de mise en forme, le coût et la disponibilité.

Les principales sources de renseignement permettent d'estimer la durée de vie d'un matériau dans un environnement donné, néanmoins il arrive que les données acquises à partir d'expérimentations et du vécu permettent une meilleure sélection. Des milliers d'essais de corrosion sont réalisés chaque année pour essayer de comprendre et de réduire les dommages causés par la corrosion. Plusieurs méthodes ont été pour suivre l'évolution dans le temps de la dégradation des aciers dans différents milieux agressifs. Généralement plus d'une méthode sont utilisées en même temps pour expertiser un seul phénomène lié à la corrosion.

Les types de corrosion varient en fonction des matériaux et des milieux et chaque type ne peut être évalué correctement que si la méthode de caractérisation utilisée est appropriée. Pour ces raisons l'identification du type de corrosion est important. La littérature décrit plusieurs types de corrosion[25].

2. 1. 1 Corrosion uniforme

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée que nous examinerons dans les paragraphes suivants. La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque l'alliage métallique est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc [24].

2. 1. 2 Corrosion galvanique

Appelée aussi corrosion bimétallique, elle est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux qui diffèrent par leur potentiel de corrosion. Le métal ayant le potentiel de corrosion le plus négatif subit une corrosion accélérée par l'autre métal [25].

2. 1. 3 Corrosion par piqure

La corrosion par piqure se caractérise par l'apparition d'attaques ponctuelles et rapides après une phase d'amorçage plus au moins longue. La piqure s'amorce sur des surfaces présentant des défauts physiques (inclusions, hétérogénéités de composition), principalement les sulfures de manganèse (MnS) [28] mais aussi sur des surfaces polies. Sa propagation s'explique par une dissolution du métal (figure 2.1) au fond de la piqure d'acidité élevée. La dissolution anodique du métal est équilibrée par la réduction cathodique de l'oxygène

sur la surface adjacente. Ce phénomène se produit principalement en milieux aqueux chlorurés neutres, contenant de l'oxygène qui est un agent oxydant, suite à des interactions entre la surface du métal et les espèces du milieu. La concentration ascendante des ions Cl^- dans la piqûre résulte de leur migration sous l'action d'un flux de transport afin de maintenir la neutralité électrique [14].

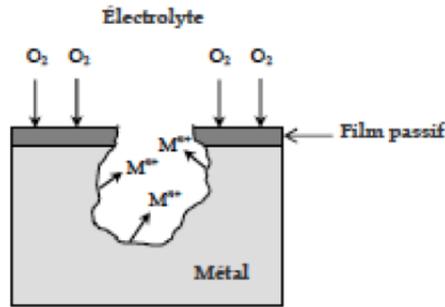


FIGURE 2.1: Réactions partielles dans une piqûre de corrosion[13].

Dans les solutions chlorurées aérées, de pH acide, la possibilité d'attaque par piqûre de corrosion est valable. Le potentiel de corrosion est souvent plus noble que le potentiel qui définit la transition de l'état passif à l'état actif. Comme le potentiel de corrosion dans les solutions chlorurées et aérées ne change pas significativement d'un acier inoxydable à un autre, l'évaluation de la résistance aux piqûres de corrosion est basée sur la valeur du potentiel de piqûre (E_p)[13]. La composition chimique de l'acier inoxydable joue un rôle primordial dans sa résistance à la corrosion par piqûre comme l'illustre la figure (2.2). Une relation entre la résistance aux piqûres de corrosion et la teneur en molybdène a été établi [29] ; une haute température critique de piqûre est associée à une grande teneur en molybdène.

										III A	IV A	V A			
										Se	Te	S	B	C	N
										X	X	X	▽	▽	■
										Al	Si	P			
										-	■	□			
IV B	V B	VIB	VIB	VII			IB	IB							
Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As				
X	■	■	X	BASE	□	■	▽	-	-	-	-				
Zr	Cb	Mo	Te	Ru	Rh	Pb	Ag	Cd	In	Sn	Sb				
□	X	■	-	-	-	-	■	-	-	□	-				
Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi				
-	□	□	■	-	-	-	-	-	-	□	-				
SEGMENT DU TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS										RE		RE			
■ = bénéfique, X = nuisible										Gd	Ce				
□ = sans effet, ▽ = variable, - = non examiné										X	X				

FIGURE 2.2: Effet des éléments sur la résistance à la corrosion par piqûre ; des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées [14].

2. 1. 4 Corrosion caverneuse

La corrosion caverneuse ou par crevasse est un phénomène d'attaque rapide dans des zones confinées. Pour pouvoir fonctionner comme site de corrosion, une crevasse doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des corrodant, mais aussi suffisamment enfermée pour assurer que les corrodants restent dedans [14]. La présence d'un dépôt à l'interface métal/solution peut constituer une zone d'aération différentielle qui entraîne des attaques corrosives localisées sous le dépôt (figure 2.3). Le processus d'altération est du à une acidification progressive du milieu dans la crevasse. La dissolution du métal entraîne une augmentation de la concentration en ions ferreux à cause du transport difficile vers l'extérieur. Lorsque la limite de solubilité est atteinte dans la crevasse, les ions Fe^{2+} s'hydrolysent et précipitent selon la réaction :

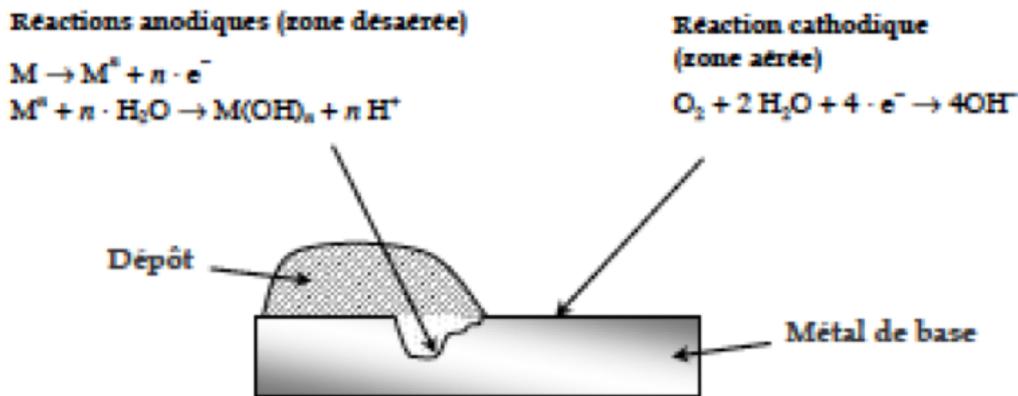
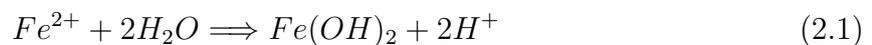


FIGURE 2.3: Corrosion par crevasse.

La conséquence directe de la réaction est la formation d'ions H^+ qui, en présence de chlorures qui génèrent de l'acide chlorhydrique et diminuent le pH. Ainsi, le pH dans la crevasse est très faible (souvent inférieur à 1) ce qui favorise la rupture du film passif. La tenue à la corrosion du métal sera donc directement liée au pH minimum, appelé pH de dépassivation auquel il résistera.

L'effet des éléments d'alliage sur la résistance à la corrosion caverneuse est résumé sur la figure (2.4) ; on note le rôle déterminant de la présence simultanée du nickel, du chrome et du molybdène en solution solide dans l'acier austénitique [30, 14].

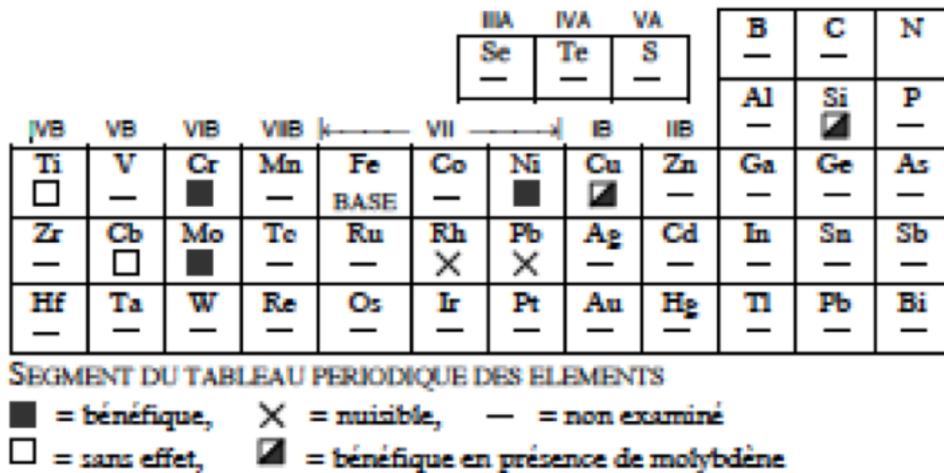


FIGURE 2.4: Effet des éléments sur la résistance à la corrosion caverneuse des aciers inoxydables dans les solutions chlorurées.

2. 1. 5 Corrosion intergranulaire

Les phénomènes de corrosion intergranulaire (CIG) sont dus à l'apparition, dans certains milieux d'une zone anodique suite à une ségrégation intergranulaire, à une variation de la matrice aux environs du joint de grains ou à l'existence de phases intergranulaires. La formation de pile de corrosion entre les zones intergranulaires et les grains ou entre les précipités et le reste de la matrice accroît la cinétique de la corrosion des zones anodiques [31, 14].

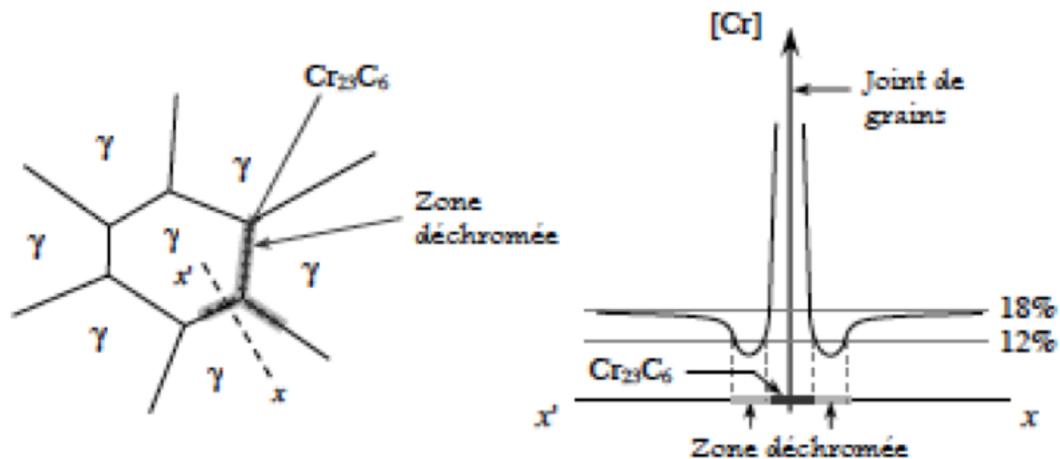


FIGURE 2.5: Déchromisation intergranulaire d'un acier inoxydable austénitique par précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ [15].

La précipitation du carbure de chrome est favorisée par un refroidissement lent entre 500 et 900°C au cours de la fabrication de la pièce. Ce phénomène se rencontre particulièrement dans les zones proches des soudures. Si le risque de corrosion existe, il est recommandé de :

- Employer des aciers inoxydables à faible teneur en carbone (304L, 316L, ...).
- Employer un métal d'apport très pauvre en carbone ($< 0,03\%$) pour les soudures.
- Procéder à un traitement thermique des zones affectées par les soudures pour dissoudre les carbures de chrome.

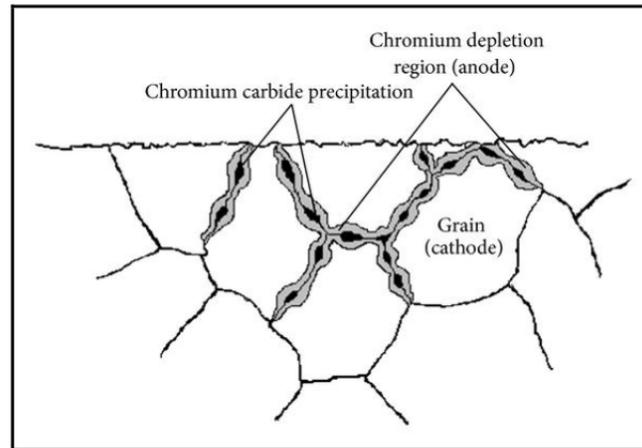


FIGURE 2.6: Corrosion intergranulaire d'un acier inoxydable.

2. 1. 6 Corrosion sous contrainte

Ce type de corrosion est causé par l'action conjuguée d'une contrainte mécanique et d'un milieu corrosif. Dans ce cas, la corrosion est localisée et apparaît sous forme de fissures [28, 30]. La figure (2.7) représente la section d'une vis en acier inoxydable ayant subi la corrosion sous contrainte.

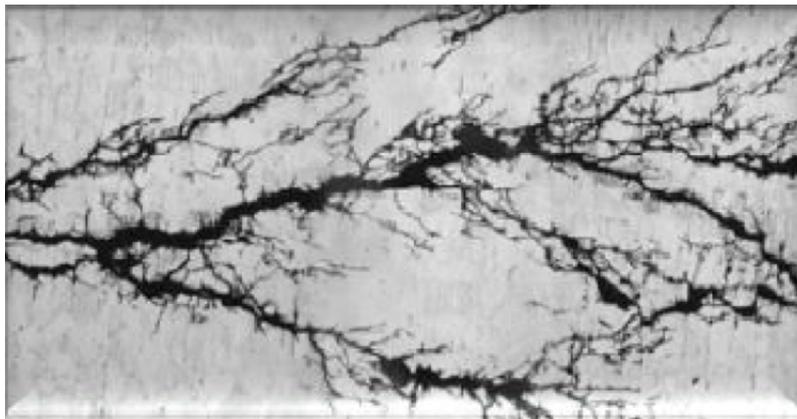


FIGURE 2.7: Corrosion sous contrainte d'un acier inoxydable [14].

2.2 Corrosion des aciers inoxydables

La corrosion des métaux consiste en l'attaque destructive d'un métal par réaction chimique avec son environnement, entraînant des modifications des propriétés du métal souvent accompagnées d'une dégradation fonctionnelle de ce dernier (altération de ses propriétés mécaniques, électriques, etc.). Ces environnements corrosifs peuvent être gazeux (O_2, S_2, \dots) Ou aqueux (H_2O).

La corrosion concerne tous les métaux qui ont tendance, sous certaines conditions, à retourner à leur état d'énergie le plus bas, c'est à dire sous forme oxydée.

Definition :

La corrosion (du latin *corrodere*, qui signifie (ronger) traduit la réactivité du matériau au cours de son emploi avec le milieu environnant. Cette interaction est souvent de nature électrochimique dite corrosion humide qui implique un transport d'espèces chimiques accompagnée d'un transfert d'électrons à travers le système de corrosion régit par la différence de potentiel entre le métal et le solvant polaire.

Les aciers inoxydables sont des matériaux utilisés dans de nombreux domaines industriels du fait de leur très grande résistance à la corrosion généralisée. Celle-ci est due à la formation d'une couche protectrice, appelée film passif, de quelques nanomètres d'épaisseur à la surface de l'alliage. Ces aciers, en contrepartie, peuvent être sensibles à la corrosion localisée, en particulier la corrosion par piqûres (CPP) et la corrosion caverneuse (CC), avec pour conséquence un endommagement et des dégradations parfois importantes. La détection de ces types de corrosion joue donc un rôle important dans la prévention des risques tant sur le plan économique, qu'environnemental et sécuritaire [25].

Les aciers inoxydables font partie des métaux et alliages passivables; au contact des solutions aqueuses, des films protecteurs très minces (quelques dizaines d'Angstroms) se forment, à base d'oxy-hydroxydes hydratés. La structure de ces films est encore mal connue, mais leur propriété essentielle est d'avoir une faible perméabilité ionique et donc de limiter fortement (en pratique de supprimer) la dissolution du métal. Ces films sont dus à la présence de chrome dans la composition de l'acier; en effet, cet élément est très oxydable, ce qui rend les films formés "auto-réparateurs" dans un grand nombre de cas. Néanmoins, les films passifs ne doivent pas être considérés comme inertes. Ils sont le siège permanent de différents phénomènes dont l'équilibre dynamique engendre leur caractère protecteur. Cet équilibre peut être rompu pour plusieurs raisons dont les principales sont l'excès d'acidité ou la teneur en chlorure dans la solution. La rupture de passivité dans un milieu acide prend la forme d'une corrosion générale, contre laquelle il est facile de lutter en choisissant le matériau adapté. En milieu neutre chloruré, cette rupture est plus insidieuse et peut prendre rapidement une allure catastrophique si les conditions de son apparition ne sont pas cernées avec soin[32].

2.3 Passivité

Passivité Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant.

Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 11 %. Autrement dit, il existe un effet de seuil au-delà duquel le phénomène de passivité peut exister et au-dessous duquel il est impossible. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'autopassivation de l'alliage métallique dans ce milieu Les aciers inoxydables sont autopassivables et le schéma le plus utilisé pour décrire le mécanisme de formation de leur couche passive. Sa représentation schématique est donnée à la figure (2.8).

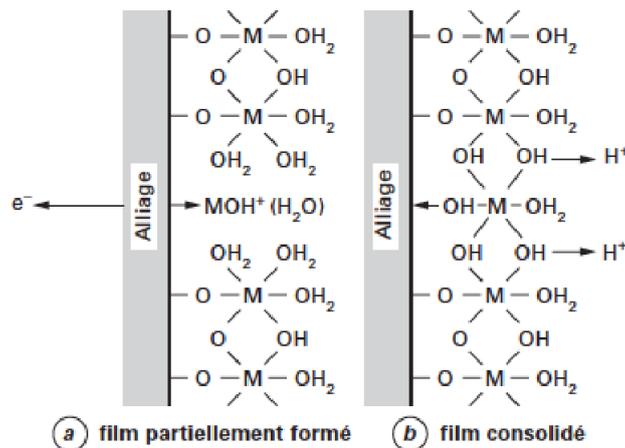


FIGURE 2.8: Représentation schématique du film passif des aciers inoxydables.

Les principaux éléments constituant le film passif sont d'une part des cations M^{z+} de valence z provenant du substrat et ayant une grande affinité pour l'oxygène Il s'agit, pour l'essentiel, de Cr^{3+} et de Fe^{3+} , bien que le fer puisse se trouver sous la forme de Fe^{2+} . D'autre part, aux éléments en provenance du substrat, vont être associées des molécules d'eau provenant de la solution. Certaines molécules d'eau ayant perdu des protons H^+ , de manière équilibrer la présence des cations métalliques donnent naissance à des ions $OH^- et O_2^-$, constitutifs de l'hydroxyde ou de l'oxyde . Le film passif des aciers inoxydables est de type « bicouche ». La couche interne, en contact direct avec le substrat métallique, est formée d'oxydes de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et la couche externe est essentiellement constituée par des hydroxydes de type $Cr(OH)_3nH_2O$. La représentation schématique de ce modèle bicouche est donnée à la figure (2.9).

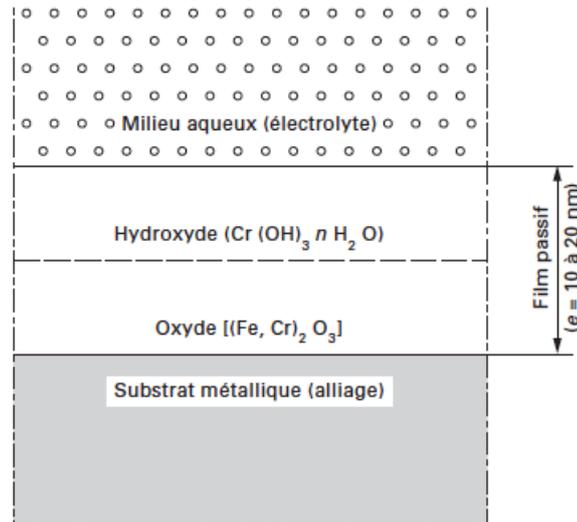


FIGURE 2.9: Modèle bicouche du film passif.

2.4 Interprétation électrochimique

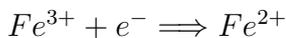
En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution. La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées :

- **La réaction anodique d'oxydation** qui correspond à la dissolution du métal dans la solution ou électrolyte avec libération d'électrons :



- **La réaction cathodique de réduction d'un oxydant** dissous dans la solution s'écrit de manière générale :

$Ox^{n+} + ne^{-} \implies Red$ dans le cas du fer, il s'agit de la réduction de l'ion métallique Fe^{3+} en un ion métallique Fe^{2+} de valence inférieure



La corrosion d'un métal tel que le fer nécessite la présence d'un oxydant dans la solution car la réaction de réduction utilise les électrons produits lors de la réaction de dissolution du métal.

Comme dans toute réaction électrochimique, les réactions anodique d'oxydation et cathodique de réduction ont un potentiel d'équilibre noté :

- E_K pour la réaction cathodique ;
- E_A pour la réaction anodique d'oxydation.

Le potentiel d'équilibre E_K correspond au potentiel que prend un métal inattaquable dans une solution qui contient un système oxydoréducteur Ox^{n+}/Red . En l'absence de tout courant imposé, il se produit un échange entre le métal et la solution et à l'équilibre, la vitesse de réduction de l'oxydant Ox^{n+} est égale à la vitesse d'oxydation au réducteur Red . La réaction correspondante s'écrit : $Ox^{n+} + ne^{-} \rightleftharpoons Red$ Si à l'aide d'une source

extérieure, on impose un potentiel E différent du potentiel d'équilibre E_K , on provoque soit une réaction anodique si E est inférieur à E_K ($E < E_K$), soit une réaction cathodique si E est supérieur à E_K ($E > E_K$). Les réactions anodique (A) et cathodique (K) se traduisent par des densités de courant électrique anodique (i_A) et cathodique (i_K) évoluant en fonction de la différence de potentiel entre le métal ou alliage et la solution aqueuse. La courbe résultante ou courbe globale $i = h(E)$, obtenue en faisant varier de manière continue le potentiel (E), est la somme algébrique des courbes individuelles de polarisation relatives à l'oxydation et à la réduction (figure 2.10). La valeur absolue de la densité de courant d'échange varie avec le métal ou l'alliage, son état de surface, la concentration des espèces Ox^{n+} et Red, et également avec la température.

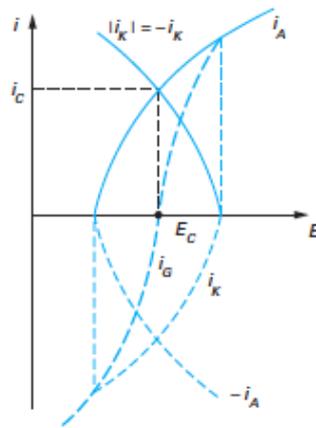


FIGURE 2.10: Courbes individuelles $i_A = f(E)$ et $i_K = g(E)$ et globale $i = h(E)$ de polarisation en fonction de la différence de potentiel métal-solution E [16].

Le potentiel d'équilibre E_A de la réaction de dissolution anodique représente le potentiel pris par le métal ou l'alliage par rapport à la solution. Pour qu'un métal ou alliage puisse se corroder, il faut qu'il existe dans la solution un oxydant tel que le potentiel d'équilibre E_K de sa réaction cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique de dissolution, c'est-à-dire que $E_K > E_A$. Dans le cas contraire ($E_K < E_A$), un processus de corrosion ne peut s'établir (figure 2.11). Le raisonnement basé sur les deux potentiels d'équilibre E_A et E_K reste théorique, car la complexité des alliages métalliques et des solutions ne permet pas un accès direct à ces potentiels ou aux courbes de polarisation individuelles. Par contre, la courbe globale, qui est la résultante des courbes individuelles, peut être déterminée expérimentalement (figure 2.10). Le point E_C pour lequel la densité de courant totale est nulle ($i_A = -i_K$) est dit potentiel de corrosion dans le milieu considéré. La densité du courant de corrosion au point E_C est :

$$i_c = i_a = |i_K|.$$

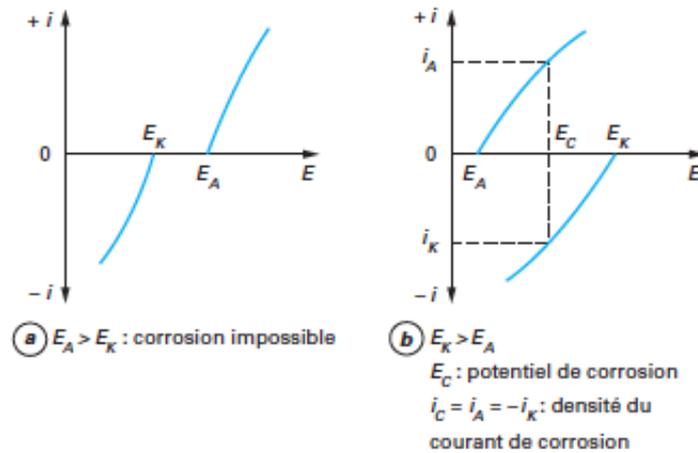


FIGURE 2.11: Courbes de polarisation individuelles de la réaction anodique $i_A = f(E)$ et de la réaction cathodique $i_K = g(E)$ [16].

- Le **potentiel de corrosion** E_C (figure 2.12 a), est défini par l'intersection de la courbe anodique et de la courbe cathodique de polarisation. Si le métal est plongé dans la solution, la densité du courant de corrosion est i_C . Dans ce cas, le film passif préalablement formé va être détruit car un état passif stable ne peut être maintenu.
- Au **potentiel critique de passivation** E_P , la densité du courant cathodique est supérieure à la densité du courant critique de passivation i_P (figure 2.12 b). Le métal ou l'alliage métallique se passive spontanément (autopassivation) dans le milieu considéré. On est en présence d'un état passif stable. C'est le cas des aciers inoxydables dans un grand nombre de solutions.
- Le **pouvoir oxydant de la solution** joue également un rôle important. Dans le cas d'un alliage métallique passivable, tel qu'un acier inoxydable (figure 2.13), l'accroissement de la teneur en oxydant augmente d'abord la densité du courant de corrosion à l'état actif (courbe cathodique K_1), puis la rend négligeable à l'état passif (courbe cathodique K_2). Par contre, si la concentration de l'oxydant augmente encore (courbe cathodique K_3), le point de fonctionnement se trouve dans le domaine transpassif et on observe alors une rupture localisée de la couche passive [16].

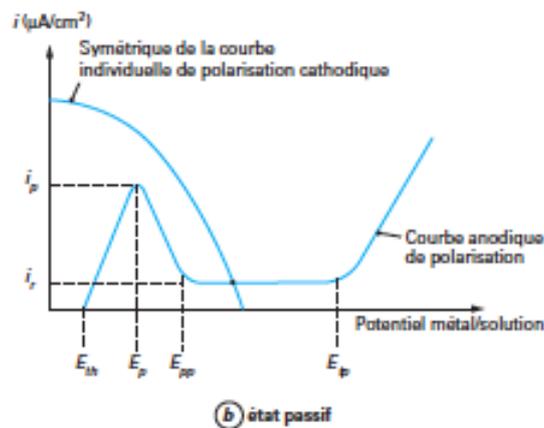
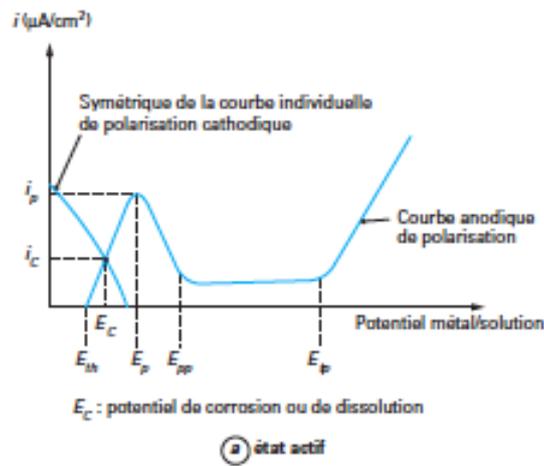


FIGURE 2.12: Points de fonctionnement d'un métal ou d'un alliage métallique [16].

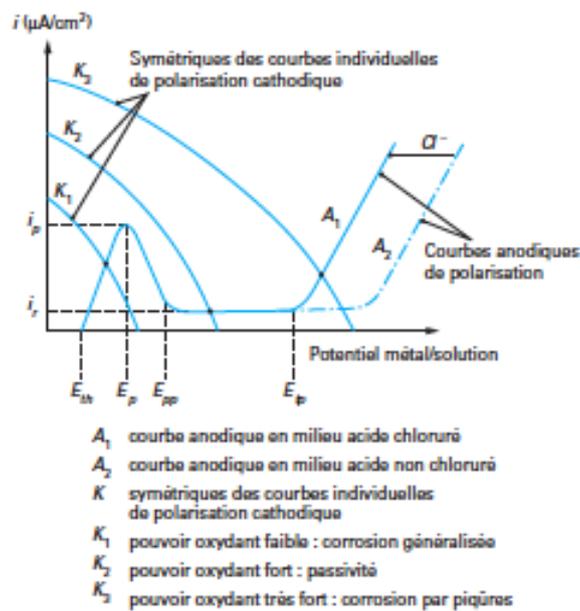


FIGURE 2.13: Points de fonctionnement d'un acier inoxydable en milieu acide chloruré et non chloruré [16].

Deuxième partie
partie expérimentale

Chapitre 1

MATERIELS ET MÉTHODES EXPERIMENTALES

3.1 Préparation des échantillons

3.1.1 Choix de matériaux

Les matériaux utilisés dans notre étude sont des aciers inoxydables austénitiques de grade API-5L prélevés sur des échangeurs utilisés pour le transport du produits chimiques. Les significations de ces dernières désignations sont comme suit :

- API : American Institute of Petrole.
- 5 L : Spécification pour le pipeline [33].

3.1.2 essais de pliage

les éprouvettes ont été prise d'une tôle mince d'inox 304L de 200 mm d'épaisseur, ainsi que l'échantillon de 316L de 100 mm.. Les eprouvettes ont été decoupé avec les dimensions décrit dans se figure (3.1).

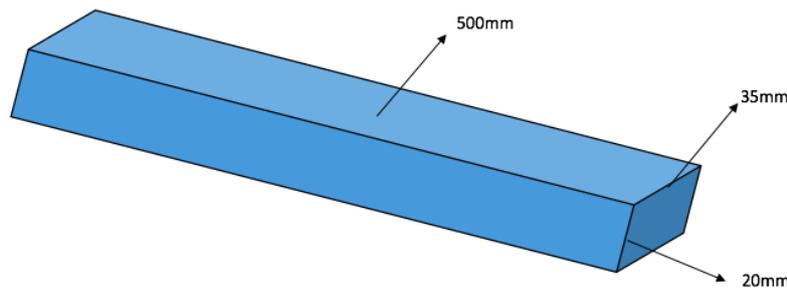


FIGURE 3.1: Eprouvettes de l'inox 304L.

L'essai de pliage (4.1) consiste à soumettre une éprouvette rectiligne de section pleine à une déformation plastique a l'aide d'une presse hydrostatique. L'éprouvette est pliée jusqu'à l'obtention d'une déformation plastique adéquate. L'essai de pliage est régit par la norme API 5L. Les outils utilisé pour le pliage sont celle du cintrage.

Une **cintreuse** est constituée par un socle. Sur la base du bâti, sont fixés deux coussinets à gorge(dits coussinets latéraux) G et G' situés à égale distance du milieu K de cette base. Ces coussinets latéraux forment les deux points d'appui du tube. La tête de l'appareil presseur, vis ou piston, coïncidera avec le sommet O du bâti. La vis ou le piston poussera, suivant l'axe O K, et à égale distance entre les deux coussinets latéraux, une forme à gorge F (dite sabot) qui exercera sur le tube sa pression en K et l'obligera à épouser sa forme. Le principe ressemble à la flexion. Un effort généré sur une pièce en deux appuis. Le tube, une fois cintré, s'enlève facilement du sabot F. Après l'essai les surfaces en compression et celles en extension sont examinées.

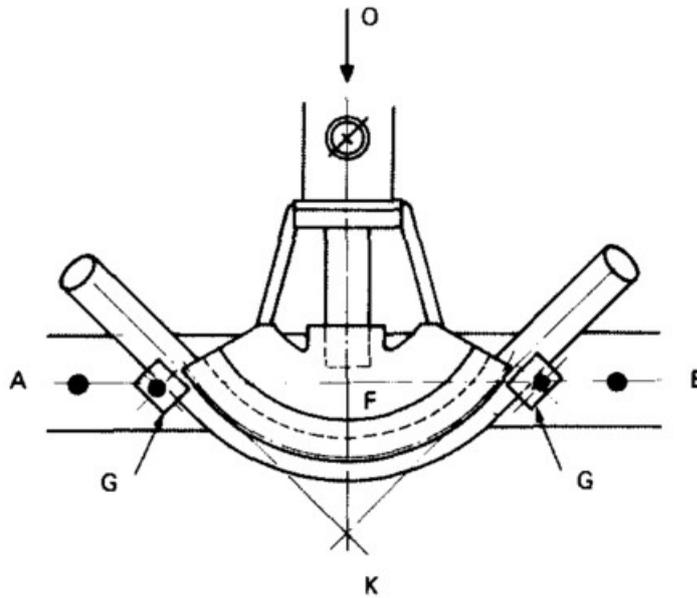


FIGURE 3.2: Principe de cintrage.

3. 1. 3 découpage et polissage

Les échantillons sont découpés à l'aide d'une scie à métaux pour obtenir des échantillon sous forme de plaques rectangulaires de 35 mm de longueur et 15mm de largeur et 20 mm d'épaisseur.



FIGURE 3.3: Machines-a-scier les metaux.

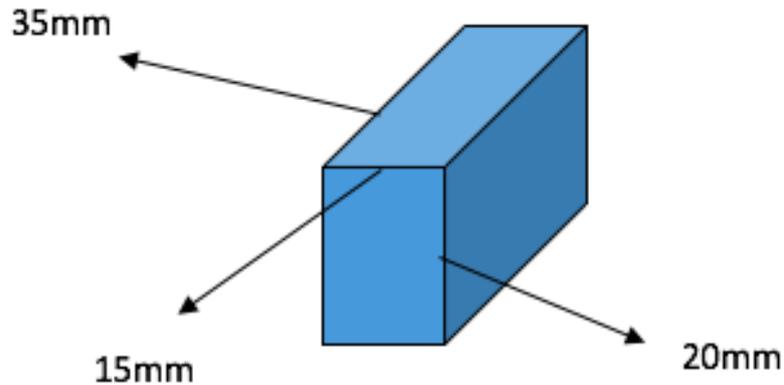


FIGURE 3.4: Echantillon decoupé

Les échantillons ont subi un cycle de polissage réalisé sur une polisseuse de type AYA tournant à 150 et 600 tours/min sur lequel est collé un papier abrasif. Le polissage est réalisé sous lubrification continue (jet d'eau) pour éviter tout échauffement local suite au frottement, en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries : 800, 1000, 1200, 2400 et 4000. Les papiers ont été utilisés successivement dans l'ordre décroissant de la granulométrie en prenant soin de tourner l'échantillon de 90° afin d'éliminer les rayures laissées par le polissage précédent. Sur chaque papier, on maintient en contact l'échantillon pendant 2 à 3 minutes. Pour la finition, nous avons utilisé une suspension d'alumine Al_2O_3 dispersée sur un feutre collé à un disque tournant.

3.2 Caractérisation chimique et microstructurale

3.2.1 Analyse chimique

Les matériaux de base ont été analysés par analyse spectrophotométrie sur machine Type « **FOUNDRY Master Pro** » disponible au niveau de laboratoire de caractérisation des matériaux du **CRTI** Cheraga. Les matériaux de base sont respectivement l'acier inoxydable 304L et 316L.

Spectrophotométrie est un système d'analyse couramment utilisé qui permet de connaître la composition chimique d'un métal. Une étincelle se fait entre l'échantillon et l'électrode de tungstène, ce qui chauffe à une température élevée les atomes qui le composent. Les atomes excités émettent ainsi de la lumière à une longueur d'onde caractéristique. Cette lumière est ensuite analysée[34].



FIGURE 3.5: Spectrophotométrie.

Les tableaux (3.6) et (3.7) présentent la composition de ces matériaux. Notons que le 304L et 316L sont des aciers inoxydables austénitiques avec un module d'élasticité de l'ordre de 200 GPa et de masse volumique similaire (7.9 kg / m^3 pour 304L, 8 Kg / m^3 pour 316L). Le fait que leurs structure cristallographique soit de type cubique à faces centrées.

Métal	Teneur des éléments en % massique								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	P	S	Cu
Inox 304L	0,0358	18,5	8,36	1,87	0,312	0,279	0,0391	0,30	0,479

FIGURE 3.6: Composition chimique du métal de base AISI 304L.

Métal	Teneur des éléments en % massique								
	C	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	P	S	Cu
Inox 316L	0,0212	16,6	10,3	1,94	0,255	2,15	0,0283	0,015	0,322

FIGURE 3.7: Composition chimique du métal de base AISI 316L.

En comparant la composition du métal de base à celle du métal d'apport, on remarque que la teneur en Carbone dans le métal 316L (0.021%) est inférieure à celle du métal 304L (0.035%), ce qui minimise le risque de précipitation des carbures de Chrome.

3. 2. 2 L'enrobage

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

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

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

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

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

- L'enrobage à froid, est caractérisé par la rapidité d'exécution ;
- L'enrobage à chaud.

* Enrobage à froid :

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

3. 2. 3 L'Attaque électrolytique

Pour révéler la microstructure des différents échantillons, nous avons procédé à l'attaque de la surface polie. Cette attaque peut être soit chimique ou électrolytique, selon le type d'alliage à attaquer. Dans notre étude, nous avons utilisé une seule attaque chimique pour les trois nuances d'aciers utilisés vu qu'ils sont de même type.

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

L'attaque de l'échantillon poli demande à être soigneusement chronométrée ; le temps d'attaque, très variable, varie de quelques secondes à plusieurs minutes et se détermine par l'expérience. L'attaque doit être d'autant plus légère que le grossissement utilisé est grand, en raison de la diminution de la profondeur du champ du microscope. A un polissage défectueux, correspond une attaque plus violente du réactif, donc on réalisera une durée moindre que pour un échantillon parfaitement poli. Pour arrêter l'attaque, on lave soigneusement dans un courant d'eau, et on sèche dans un jet d'air sous pression, ou par lavage à l'alcool suivi d'un séchage à l'air chaud.

3. 2. 4 Observation Microstructurale

Le microscope optique utilisé est équipé d'une caméra ZEISS et relié à un système informatique pour l'acquisition des photographies. Une structure polyphasée et maclée peut être constatée. Cette appareil optique, muni de lentilles, permet le grossissement de l'image et donc d'observer de petits détails ; il est utilisé pour déterminer la microstructure d'un métal ou d'un alliage et d'autres matériaux.

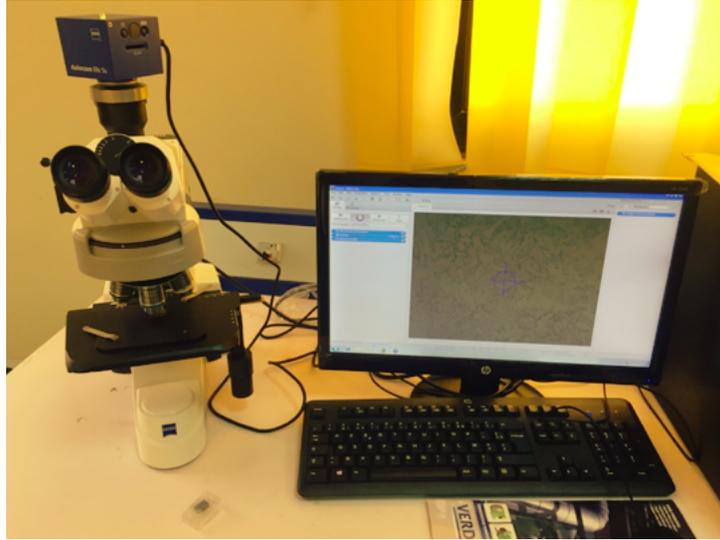


FIGURE 3.8: Microscope optique « ZEISS ».

3.3 Microdureté

La dureté est un paramètre qui permet de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de déterminer la dureté d'un matériau dont certaines font l'objet de norme précise : dureté Brinell, Vickers, Rockwell. La mesure de dureté Vickers est réalisée avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° . Les essais mécaniques de microdureté A l'inverse des essais de dureté usuels, les essais de microdureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants. L'essai décrit sur la figure (3.9), utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant. Le diamant laisse une empreinte carrée et on mesure les deux diagonales d_1 et d_2 de ce carré à l'aide d'un appareil optique. On obtient la valeur d en effectuant la moyenne de d_1 et d_2 [4, 35]. La microdureté Vickers HV est liée à la diagonale moyenne (d) de l'empreinte mesurée en μm et à la charge pondérale appliquée (F) en grammes ; elle se calcule par la relation suivante :

$$H_v = \text{Constante} \times \frac{\text{charge de l'essai}}{\text{Aire de l'empreinte}} = 0,102 \frac{2F \times \sin(\frac{136^\circ}{2})}{d^2} = 0,189 \times \frac{F}{d^2} \quad (3.1)$$

- HV : dureté vickers.
- d_1 et d_2 : mesure de l'empreinte réalisée à (2 diagonales du carré de l'empreinte) (mm).

- F : charge d'essai (N)
- g : accélération de la pesanteur

$$\text{Avec : Constante} = \frac{1}{g} = \frac{1}{9,8066} = 0,102 \text{ et } d = \frac{d_1 + d_2}{2}.$$

Le degré de dureté, noté **HV**, est ensuite lu sur un abaque; il y a un abaque par force d'appui.

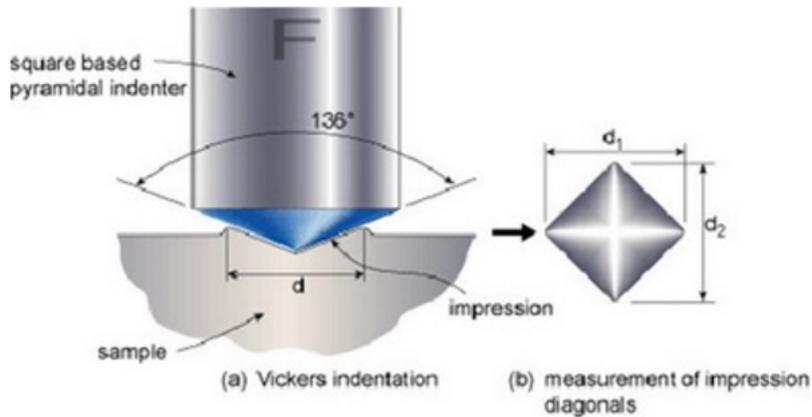


FIGURE 3.9: Microdureté.

L'appareil utilisé est un microduromètre SIMADZU HMV-M muni d'un microenduteur de type Vickers et équipé d'un microscope aux grossissements 100 et 400. On utilise une charge pondérale de 250gr sur l'acier 304L et une charge de 200g sur l'échantillon 316L ; la durée de l'exécution de la charge est de 15 secondes. Les valeurs de dureté obtenues sont la résultante de la moyenne de sept essais réalisés par échantillon.



FIGURE 3.10: Microduromètre.

3.4 Essais Electrochimique

Les essais ont été réalisés au laboratoire de corrosion et durabilité des matériaux de centre de recherche en technologie industriel a l'aide d'une chaine électrochimique constituée de :

3. 4. 1 Montage électrochimique de mesure

L'appareillage utilisé dans les mesures électrochimique est constitué de figure (3.11).

- Un appareil de marque Metrohm Autolab, constitué d'un potentiostat/ Glavano-stat avec le logiciel Nova 2.0.
- Une cellule électrochimique plate de 100 ml de volume, munie de 05 orifices permettant le placement d'une électrode de travail, une électrode de référence au Ag/Agcl.

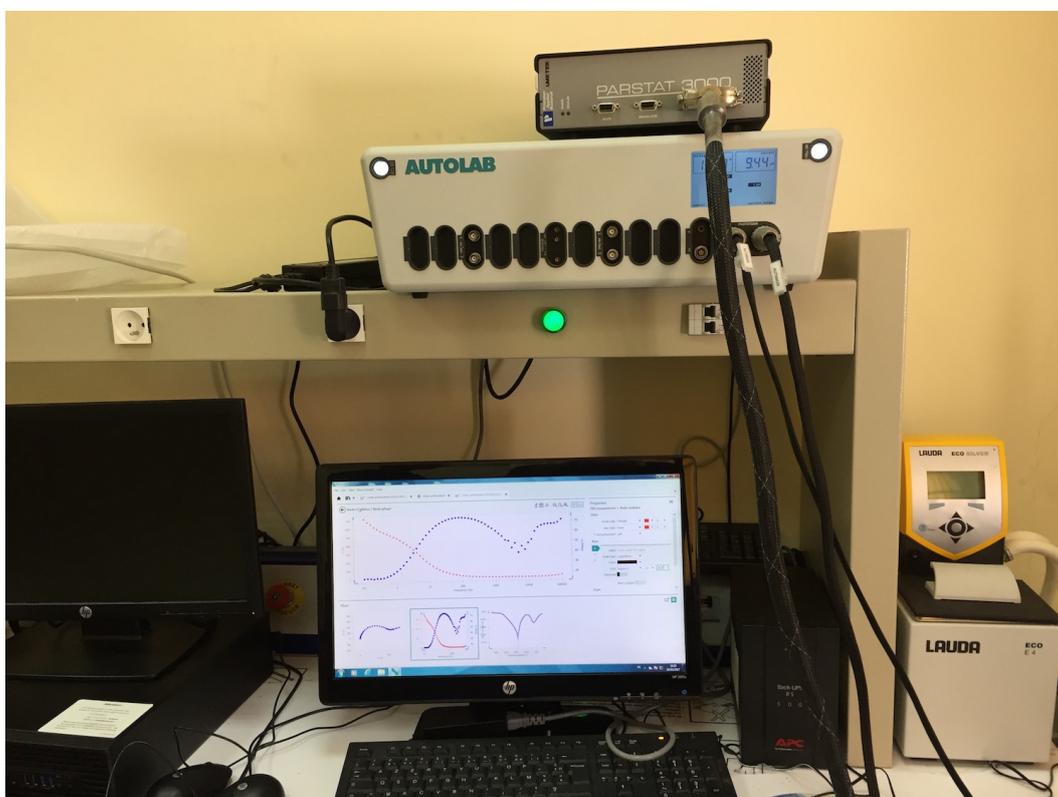


FIGURE 3.11: Montage et appareil de mesures électrochimiques.

Cellule de mesure

Les essais électrochimiques ont été effectués dans une cellule en verre, de forme cylindrique, d'une contenance de 100 ml; elle est surmontée d'un couvercle rodé, lui assurant une bonne étanchéité; ce dernier est percé de cinq (05) orifices permettant le placement d'une électrode de travail, une électrode de référence au calomel saturée (ECS), une électrode auxiliaire en platine (3.12(a)). Une autre cellule été utilisé et qui s'appelle la cellule plate. Généralement on utilise ce type de cellule lorsqu'on peut pas placer notre

échantillon dans la cellule normale. Ainsi, on a pas besoin d'enrober l'échantillon car il sera à l'extérieur avec une surface carée de $0,9\text{cm}^2$ de contact avec l'électrolyte (3.12(b)).

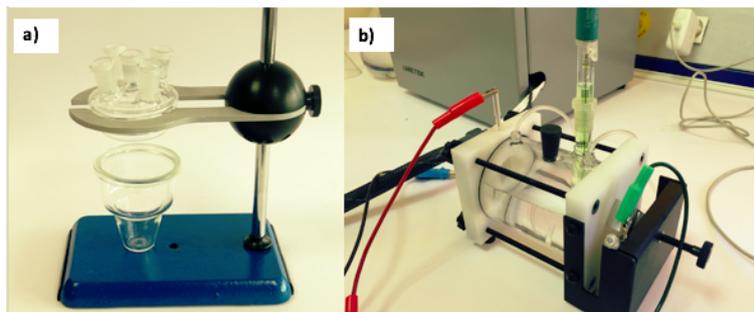


FIGURE 3.12: a) Cellule en verre pour EDT, b) Cellule plate.

Les électrodes :

- **Electrode de travail** : Les électrodes de travail sont les différents échantillons élaborés (échantillons sans dépôt, échantillons avec dépôt) qu'on veut les étudier dans notre travail. Le contact électrique entre l'interface métal/solution et le potentiostat/ Glavanostat est assuré par un câble électrique avec deux pince crocodile, à l'contre surface étudiée de l'échantillon . Ce dernier est ensuite coloré par un vernis organique, de manière à ne laisser exposer au milieu corrosif de l'étude que la surface à étudier de l'échantillon.
- **Electrode auxiliaire** : Une contre électrode appelée aussi électrode auxiliaire en platine.
- **Electrode de référence** : L'électrode de référence utilisée est une électrode dite Ag/AgCl, Elle est constituée par une électrode d'argent plongeant dans une solution à la fois saturée en AgCl et en KCl.

Mesure du potentiel libre

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre, après différents essais, nous avons choisi pour une immersion de l'échantillon une durée de 90 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

Choix de la vitesse de balayage

Nous avons opté à une vitesse de balayage égale à 1 mV/s , cette dernière nous permet une bonne reproductibilité des résultats sans masquer les phénomènes à étudier.

Condition de polarisation

Courbes de polarisation : le tracé des courbes a été effectué dans un domaine de potentiel allant de -1 à $+1\text{ V}$.

Mesure du potentiel libre

Les courbes de polarisation nécessitent la connaissance du potentiel libre, après différents essais, nous avons choisi pour une immersion de l'échantillon une durée de 90 minutes. Ce temps est suffisant pour obtenir une stabilisation satisfaisante du potentiel libre.

Courbes de Tafel

Pour le tracé ces courbes on a choisi le domaine de linéarité des branches cathodiques et anodiques de la courbe $\log I = f(E)$. La courbe de Tafel (figure 3.13) permet de déterminer plusieurs grandeurs physiques comme le potentiel de corrosion, courant de corrosion,...etc.

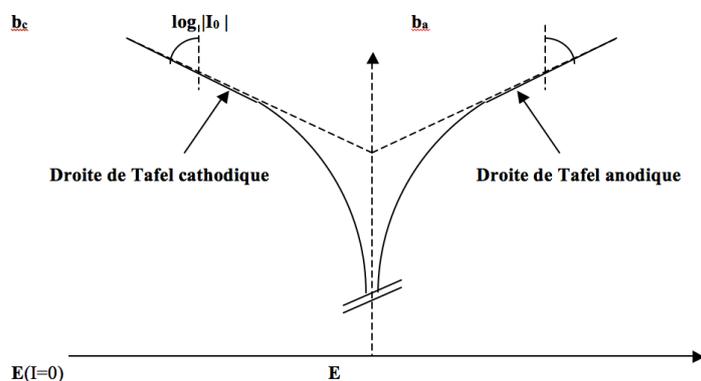


FIGURE 3.13: La méthode des droites de Tafel.

3. 4. 2 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Dans le cadre de l'étude des interfaces électrode/électrolyte, ce qui est le cas en corrosion aqueuse, différentes techniques électrochimiques sont couramment utilisées. Elles mettent toutes en jeu des mesures de potentiel et/ou de courant, et peuvent être classées en deux groupes. Le premier regroupe les techniques dites stationnaires, comme la chronopotentiométrie, la chronoampérométrie, la voltampérométrie,...etc.

Ces techniques permettent de recueillir des informations liées à la thermodynamique du système étudié et quelquefois à sa cinétique. Néanmoins, elles sont sujettes à des limitations, notamment dans le cas de systèmes très résistants ou pour l'étude des mécanismes réactionnels. De plus, certaines d'entre elles entraînent la destruction de l'échantillon. Pour contourner ces limitations, il a été mis au point un certain nombre de techniques dites transitoires, basées sur l'utilisation des fonctions de transfert et dont la SIE fait partie.

La mesure de l'impédance électrochimique consiste à étudier la réponse du système électrochimique, suite à une perturbation qui est, le plus souvent, un signal alternatif de faible amplitude. La force de cette technique, est de différencier les phénomènes réactionnels par leur temps de relaxation. Seuls les processus rapides sont caractérisés à hautes

fréquences ; lorsque la fréquence appliquée diminue, apparaîtra la contribution des étapes plus lentes, comme les phénomènes de transport ou de diffusion en solution [21].

En pratique la mesure d'impédance consiste à surimposer, à un point de fonctionnement stationnaire, une perturbation sinusoïdale $|\Delta E|$ de faible amplitude noté ΔE et de pulsation $\omega = 2\pi f$ (en rad.s⁻¹) où f est la fréquence des perturbations ; le potentiel imposé à l'électrode est égal à :

$$E(t) = E + \Delta E \text{ avec } \Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t).$$

Il en résulte alors un courant sinusoïdal ΔI de même pulsation ω , superposé au courant stationnaire I , tel que :

$$I(t) = I + \Delta I \text{ avec } \Delta I = |\Delta I| \exp(j(\omega t - \Theta)).$$

θ : correspondant au déphasage du courant alternatif par rapport au potentiel.

Les mesures d'impédance sont souvent présentées dans le plan complexe de Nyquist (figure 3.14). L'abscisse correspond à la partie réelle de l'impédance et l'ordonnée à la partie complexe.

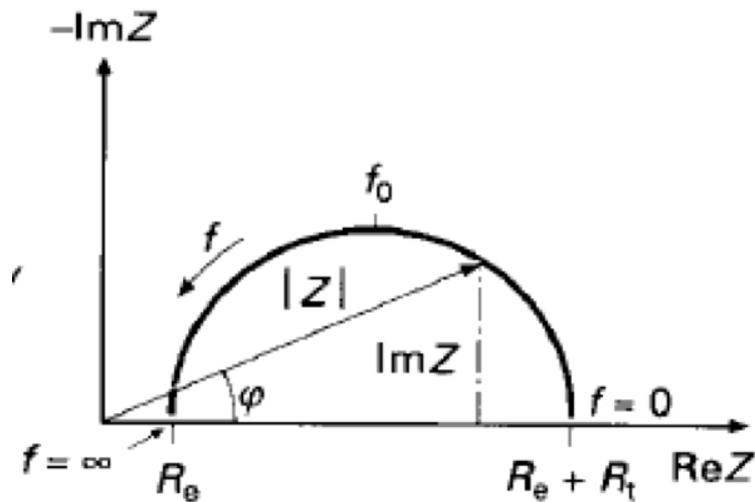


FIGURE 3.14: Courbe de nyquist.

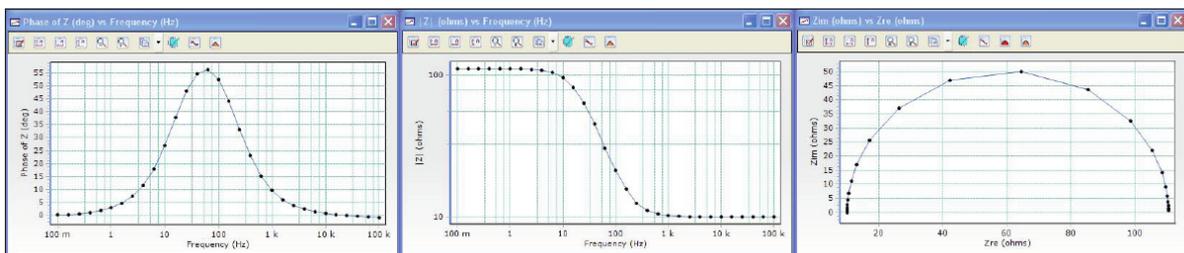


FIGURE 3.15: Courbes d'impédance sur le logiciel versastudio.

L'objectif de l'analyse d'un spectre d'impédance est d'associer à chacune des étapes observables sur les diagrammes de Nyquist et/ou de Bode des grandeurs physiques représentatives. Ceci peut être abordé par la modélisation au spectre en proposant un circuit électrique équivalent (CEE), composé d'un certain nombre d'éléments simple.

Utilisation de schémas électriques équivalents

L'impédance d'un système électrochimique, peut être assimilée par analogie à une impédance électrique. Les différents processus se déroulant à l'interface électrode/électrolyte peuvent être modélisés par la construction d'un circuit électrique équivalent. Signalons toutefois que l'interprétation des diagrammes d'impédance expérimentaux par l'intermédiaire de CEE doit respecter deux conditions :

- Tous les éléments du circuit doivent avoir une signification physique précise, associée aux propriétés physiques du système.
- Le spectre simulé à partir du CEE doit être le plus fidèle possible au spectre expérimental et l'erreur ne doit pas présenter de caractère systématique en fonction de la fréquence.

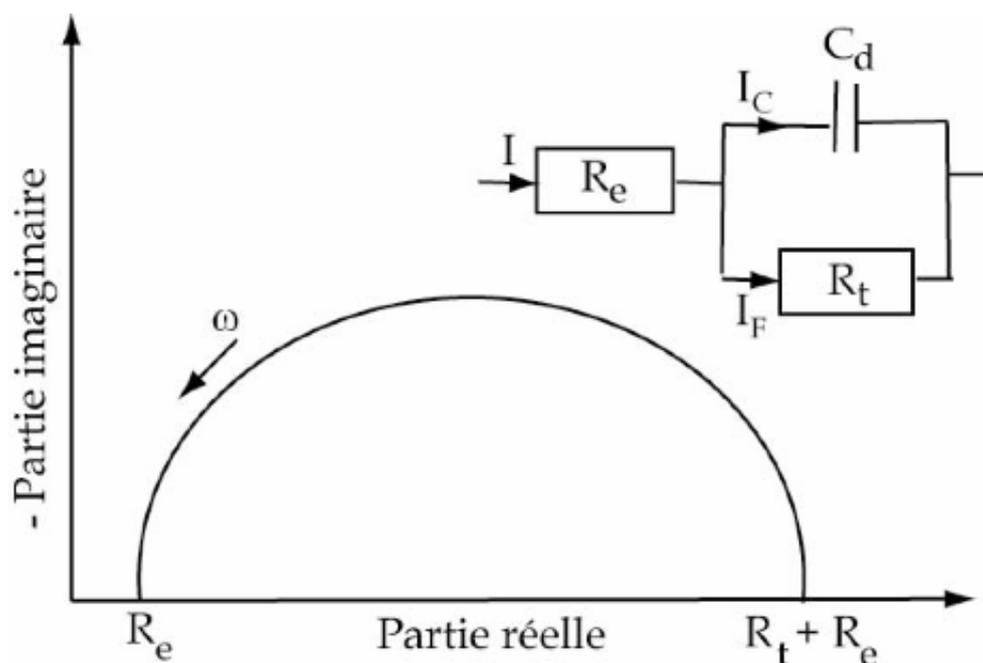


FIGURE 3.16: Différentes représentation de spectroscopie d'impédance électrochimique.

3. 4. 3 Phénomène de l'interface :

Double couche électrochimique aux électrodes :

Entre les ions qui passent en solution et l'excès d'électron d'un métal, il existe des forces d'attraction électrique. A l'équilibre on a donc « face à face » un métal chargé négativement et une couche d'ions positifs dont les limites sont mal définies du côté solution. Il se produit à l'interface une structure rappelant très approximativement celle d'un condensateur. On appelle cette structure d'interface "la double couche électrochimique". L'interface est peut

être le siège d'un champ électrique énorme responsable des phénomènes d'ionisation et de décharge figure (3.17) :

$$E = -\frac{\delta V}{\delta r}$$

δr : distance entre deux points entre les quels existe une d.d.p (δV).

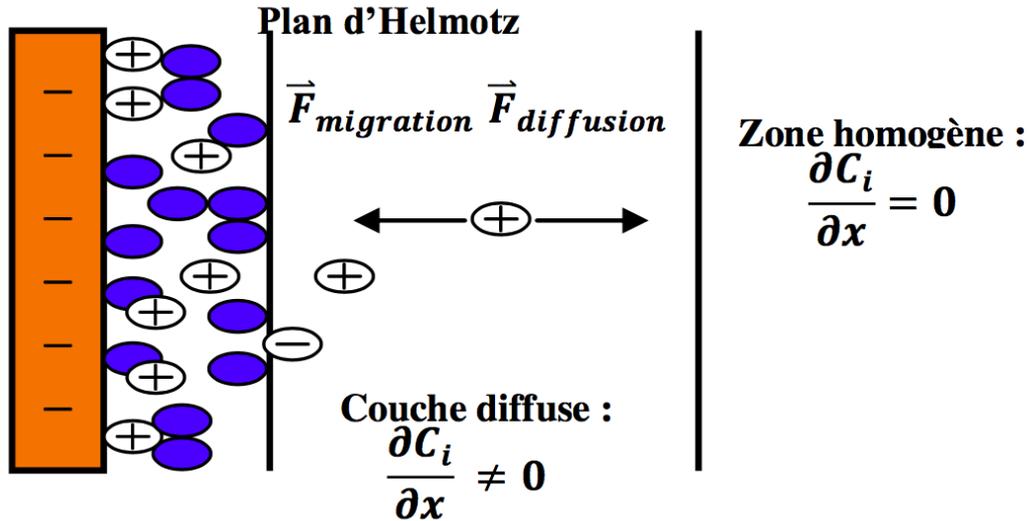


FIGURE 3.17: Doubles couches électrochimiques [17].

La modélisation de tout système électrochimique est une tâche compliquée surtout lorsqu'il s'agit de métaux revêtus. La durée de vie d'une couche de revêtement se traduit par l'apparition de plusieurs modèles, Dans ce modèle :

- R_e : Résistance de l'électrolyte.
- R_c et C_c : Résistance et la capacité du revêtement.
- R_p : Résistance de polarisation.
- C_d : Capacité de la double couche à l'interface électrode/électrolyte.
- Z_w : L'impédance due à la diffusion de réactifs à la surface de l'électrode.

Le circuit électrique équivalent d'un revêtement ou d'une couche d'oxyde change avec le temps, car il y a présence de corrosion, pénétration d'humidité, diffusion d'ions agressifs à travers la couche du revêtement et détérioration de cette dernière. Au début de l'immersion, alors que le revêtement est récent et agit de façon efficace, R_c entre en jeu. Cette résistance des pores du revêtement est généralement très grande par rapport à la résistance de polarisation R_p et le diagramme d'impédance ne présente alors qu'une seule boucle, celle caractéristique du revêtement. Dans ces conditions, les seules grandeurs du système métal/revêtement qui sont accessibles sont la résistance et la capacité du revêtement qui est de l'ordre de nF/cm^2 .

3. 4. 4 Le prélèvement de l'échantillon

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

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

3. 4. 5 Station de balayage électrochimique VERSASCAN

Le **VersaSCAN** (figure 3.18) est une plate-forme unique capable de fournir une résolution spatiale aux mesures électrochimiques et aux matériaux. L'expérience électrochimique traditionnelle mesure une réponse moyenne sur l'ensemble de l'interface électrode / électrolyte. Rarement est un échantillon homogène. Les échantillons se composent souvent de sites locaux de nature passive / active ou de sites de caractère anodique / cathodique. Ce besoin d'enquêter sur un phénomène localisé a conduit à l'émergence d'une électrochimie de sonde à balayage.

En effectuant la mesure à une sonde au-dessus de la surface de l'échantillon, la réponse est prise à partir d'un sous-ensemble de l'échantillon. Une petite sonde de mesure positionnée très près de la surface, mais sans contact, réduit le volume d'échantillonnage et offre une résolution spatiale élevée. Cependant, ces petites réponses nécessitent une technologie de mesure supérieure pour enregistrer le paramètre mesuré. Le **VersaSCAN** intègre des capacités de modèles éprouvés d'instrumentation **Ametek**, telles que la technologie de mesure à basse intensité du **VersaSTAT** et la réserve dynamique élevée du Signal Recovery 7230 pour extraire ces données.

Le système de positionnement de **VersaSCAN** repose entièrement sur des moteurs piézoélectriques. Ces moteurs donnent un long déplacement (100 mm) et une résolution supérieure (50 nm) dans une petite empreinte. Différentes pièces auxiliaires interfèrent avec le système de positionnement pour fournir des fonctionnalités pour plusieurs différents expériences de sonde de balayage :

- Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) : microscope de balayage électrochimique .
- Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) : Technique de balayage de l'électrode vibrante.
- Localized Electrochemical Impedance Spectroscopy (LEIS) : spectroscopie d'impédance électrochimique locale.
- Scanning Kelvin Probe (SKP) : balayage avec la sonde kelvin .
- Scanning Droplet Cell (SDC) : la cellule par gouttelette de balayage
- Optical Surface Profiler (OSP) : profilage optique du surface.

— VS Stylus - Constant Contact SECM : contacte constante SECM.



FIGURE 3.18: Station de balayage electrochimique Versascan.

3. 4. 6 Microscopie à sonde Kelvin

La microscopie à sonde Kelvin est basée sur la technique de la sonde Kelvin classique (1898) dont le principe général est présenté sur la figure (3.19). Soient deux métaux qui possèdent deux niveaux de Fermi différents E_{f1}, E_{f2} et des travaux θ_1, θ_2 différents (figure 3.19 a).

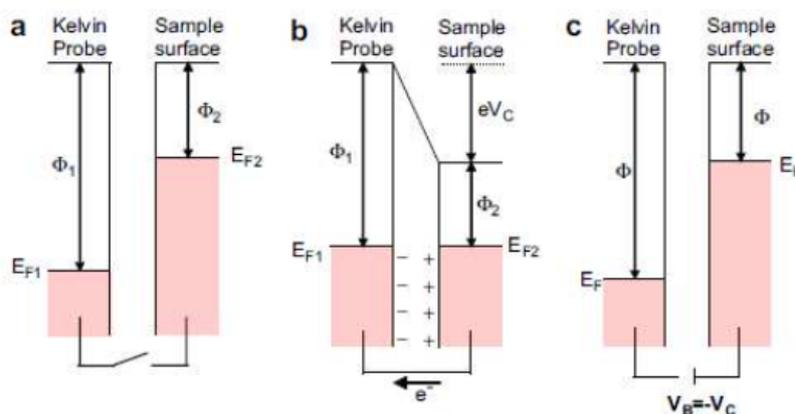


FIGURE 3.19: Schéma d'illustration du principe de la sonde Kelvin :

- a) la sonde et le substrat en circuit ouvert.
- b) la sonde et le substrat sont reliés électriquement. existence d'une différence de potentiel V_C .
- c) la tension V_B appliquée entre la sonde et le substrat [18].

Si les deux métaux sont reliés électriquement, les deux niveaux de Fermi s'équilibrent (figure 3.19 b) créant une différence de potentiel qui équivaut à la différence des deux travaux ($eV_c = \theta_1 - \theta_2$). Il est donc possible théoriquement d'appliquer un potentiel VB pour annuler cette différence. Cette tension $V_b = -V_c$ est la tension nécessaire pour annuler les forces électrostatiques entre la sonde Kelvin et le métal (figure 3.19 c). Cette technique est un bon outil pour l'étude des échanges électroniques qui se produisent à la surface des matériaux. Néanmoins, les interprétations des mesures peuvent être faussées par les effets géométriques de la surface.

3. 4. 7 Imagerie électrochimique par sonde vibrante

La technique de l'électroscopie à balayage utilise un seul fil pour mesurer la dégradation du gradient de terrain potentiel en solution. Cette chute de tension résulte du courant local à la surface d'un échantillon. Le courant peut être naturel à partir d'un processus de corrosion ou biologique, ou le courant peut être contrôlé à l'extérieur à l'aide d'un galvanostat.

Cette technique, désignée par le sigle SVET (scanning vibrating electrode technique), utilise une sonde en platine vibre verticalement à une fréquence donnée (81 Hz avec l'appareil utilisé). Une mesure de potentiel (par rapport à une électrode en graphite pour nos expériences) va être réalisée entre un point haut et un point bas. Du fait de l'activité électrochimique de la surface de l'électrode, les lignes équipotentiels et donc le potentiel ΔE entre le point haut et le point bas vont être différents. La sonde va balayer la surface de l'électrode de façon à permettre une cartographie de l'activité électrochimique.

Une unité piézoélectrique vibre la sonde dans la direction Z (axe perpendiculaire à l'échantillon). L'amplitude de la vibration peut être de seulement 10 s de microns de point de crête. Cette petite vibration fournit une très petite tension à mesurer.

Grace au ΔE mesuré entre les deux points, il est possible de remonter à la distribution du courant. Il suffit pour ce faire de connaître la conductivité de la solution. Cependant, comme l'illustre la figure (3.20), seule la composante verticale I_z du courant est mesurée. L'appareil utilisé ne permet pas de prendre en compte la composante tangentielle I_x du courant.

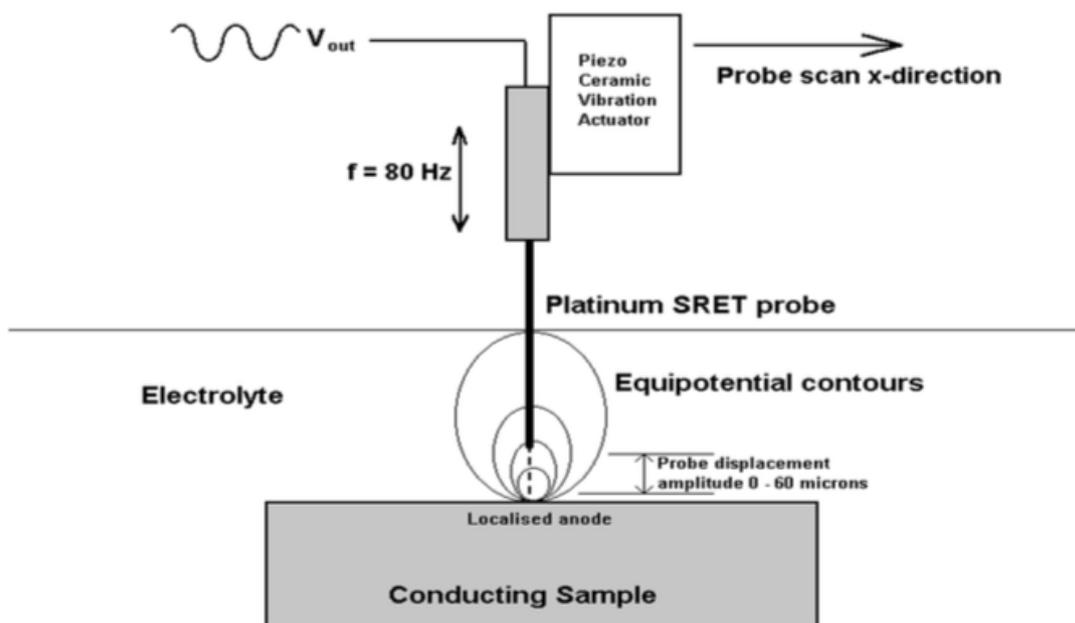


FIGURE 3.20: Schéma de la technique SVET.

Une application clé de SVET consiste à étudier le processus de corrosion des métaux nu. Ces métaux pourraient être des couples galvaniques ou ces champs pourraient provenir d'événements de corrosion locaux non uniformes, tels que des fosses ou des crevasses.

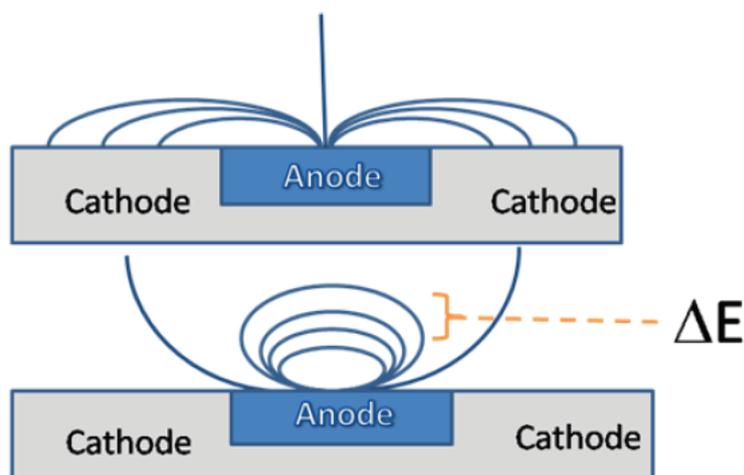


FIGURE 3.21: Cheminement actuel et les champs de tension résultants créés à partir des réactions électrochimiques locales à la surface d'un échantillon. ΔE représente la valeur mesurée de l'expérience SVET.

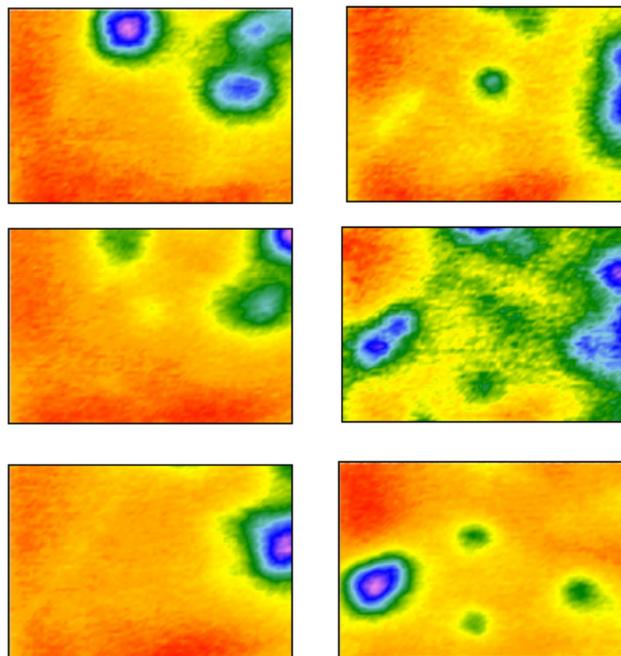


FIGURE 3.22: Images SVET résolues dans le temps de la même zone d'un échantillon corrodant activement pris à différents moments d'exposition dans l'électrolyte.

Les séries expérimentales Time-lapse offrent la possibilité de regarder littéralement les événements de corrosion, car différentes zones passent et activent. De plus, il existe de nombreuses applications et références pour l'utilisation et les résultats de SVET pour étudier les systèmes biologiques.

3. 4. 8 Spectroscopie d'impédance électrochimique locale

La spectroscopie d'impédance électrochimique locale (SIEL) est l'évolution logique de la SIE. Elle suit la tendance actuelle qui vise à obtenir des informations à une échelle de plus en plus petites. L'apport de la SIEL consiste à pouvoir étudier des phénomènes locaux se produisant sur un système macroscopique. Elle se base sur les mêmes principes que la SIE et tous les phénomènes décrits précédemment sont applicables, à quelques exceptions près.

Le VersaSTAT 3F applique une tension alternative à l'échantillon a émergé dans l'électrolyte. Cette tension "globale" génère du courant alternatif à l'Interface électrode/électrolyte. Une sonde à double élément est positionné en solution près de la surface du l'échantillon. L'électromètre mesure un différentiel mesure de tension entre les deux mesures éléments comme mesure de tension locale-baisse dans une solution. Cette tension-goutte existe en solution a cause du flux de courant provenant des réactions locales à l'échantillon, la résistance de l'électrolyte et séparation spatiale des deux éléments de mesure. L'électromètre de VersaSCAN entre sa tension mesurée à l'entrée de tension différentielle auxiliaire disponible avec VersaSTAT 3F.

Il existe deux méthodes d'essai différentes pour que l'expérimentateur utilise LEIS pour évaluer ses échantillons :

A) Graphique la réponse locale d'un échantillon à partir d'une gamme de fréquences CA appliquées dans un seul endroit. Les données peuvent être visualisées dans une représentation Bode ou Nyquist.

B) Créer une série de cartes de données pour caractériser une réponse AC en fonction de la position de la sonde. Les données peuvent être utilisées pour créer une carte, en utilisant soit l'amplitude ou la phase comme réponse.

LEIS fournit une mesure d'impédance spatialement résolue qui ajoute de la valeur à :

- Recherche sur revêtements inorganiques / organiques
- Corrosion localisée
- Intégrité du revêtement, par ex. Délamination, défauts, Bouillonnant.
- Variations de l'épaisseur du revêtement
- Contamination de surface
- Études d'inhibiteurs

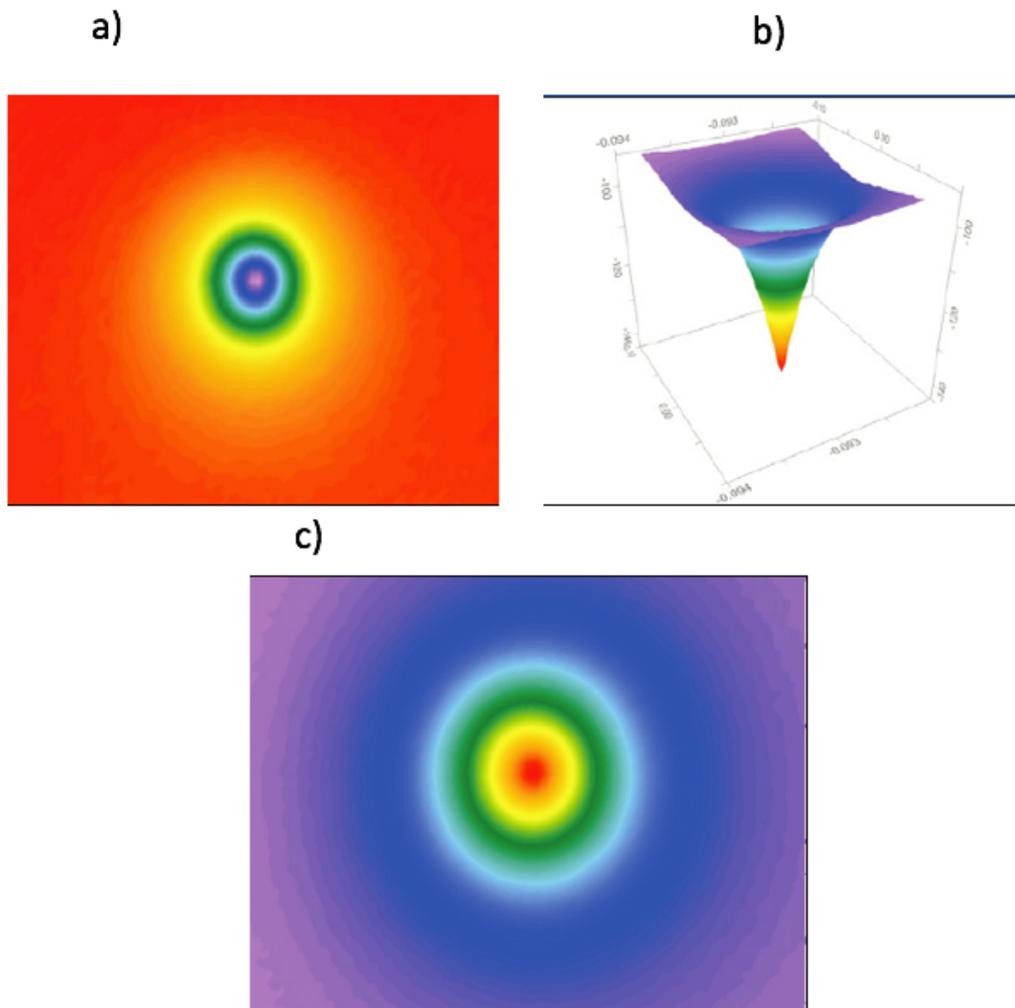


FIGURE 3.23: Zone de l'expérience LEIS. 200-um fil d'or avec un courant appliqué pour simuler le courant locale, un tel trou : a) phase dimensionnelle, b) graphe dimensionnelle (3D), c) magnitude dimensionnelle. [19].

Chapitre 4

Resultats et Discussion

4.1 Essais de pliage

L'essai de pliage, sert à déformer plastiquement l'éprouvette de façon qu'elle ressemble à un coude. On a appliqué une charge croissante par la presse hydraulique sur l'éprouvette inox jusqu'à avoir une déformation plastique. Notre essai de pliage le premier indice était pour une charge d'un 1.2 tonne, on assume que c'est presque une charge critique entre le domaine élastique et plastique. A cette charge la déformation l'éprouvette commence à être donc ce qui signifie la charge 1.2 tonne est la limite élastique. La charge continue à être augmentée jusqu'à arriver au 1.9 tonne, on arrête à cette valeur car on assure que la déformation plastique a été produite. On rappelle que cet essai de cintrage est pour simuler un coude dans une tube d'inox et il est fait selon la norme **API5L**. Cette norme traite les essais mécaniques sur des tubes dans un site gazier. Généralement, on trouve ces tubes d'inox dans les échangeurs et les canalisations de gaz.

La présente figure (4.1) explique l'essai de pliage. La presse hydraulique applique progressivement des charges jusqu'à arriver à la courbure de sabot.

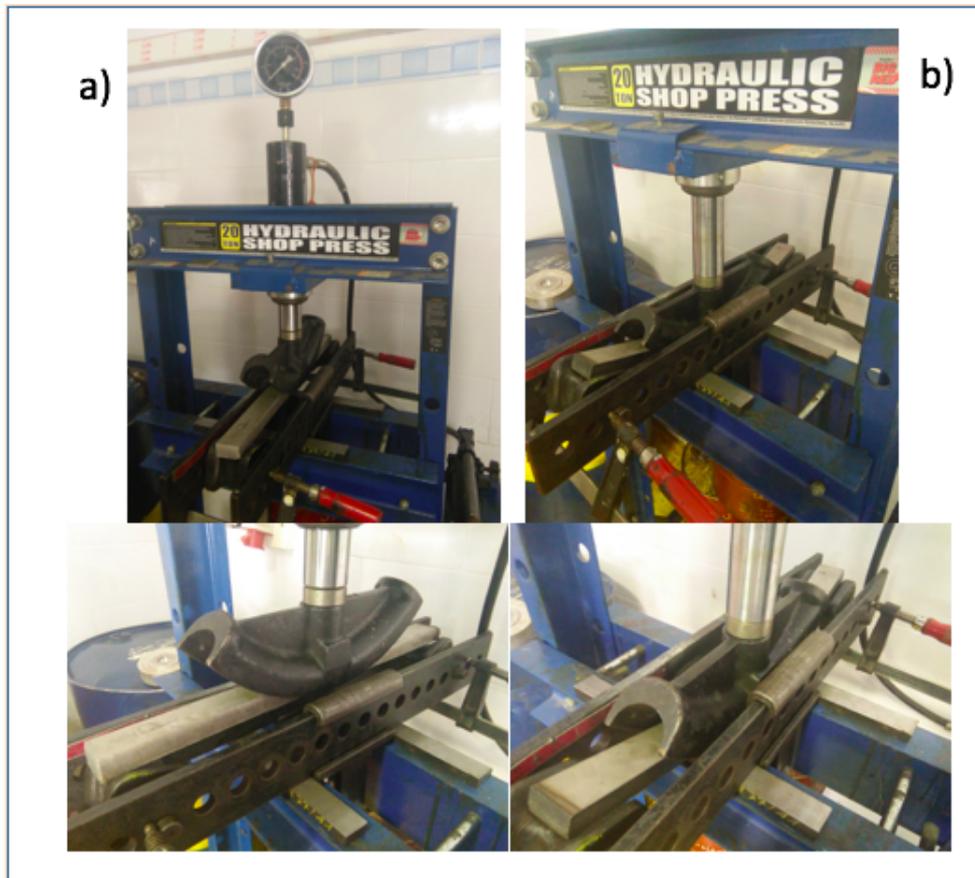


FIGURE 4.1: Essai de pliage a)avant b)après.

Le figure (4.2) nous montre l'échantillon après et avant l'essais de pliage.

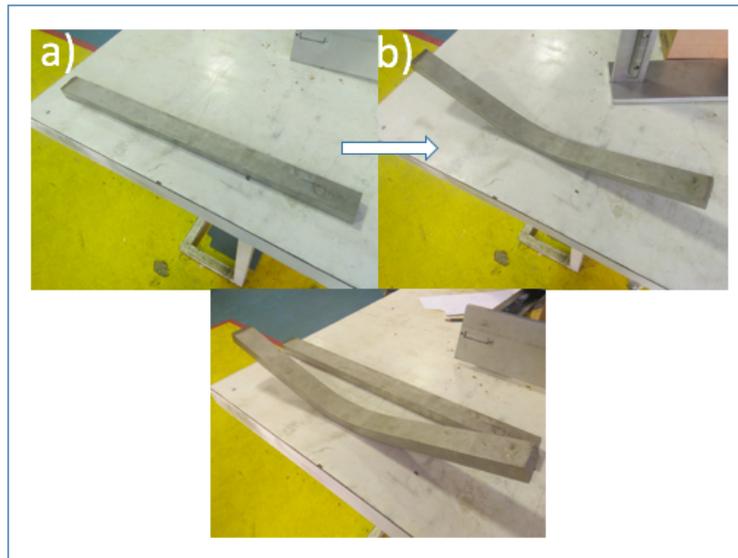


FIGURE 4.2: Eprouvettes a)avant pliage b)après pliage.

Les figures (4.3- 4.5) rerésentes les échantillons découpé par la scie automatique. Les échantillons de grande dimensions (figure 4.3) sont celle de l'échantillon 304L. les autres échantillons (figure 4.4) sont celle de l'échantillon 316L.

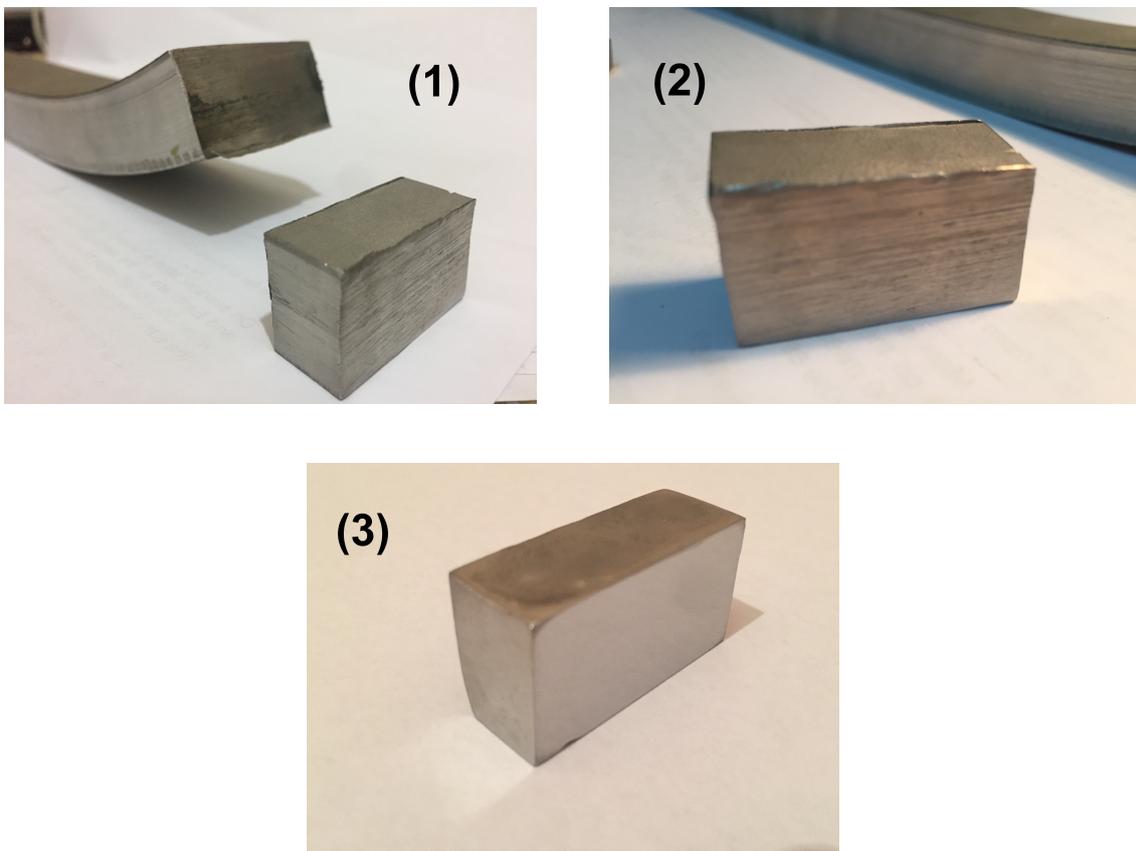


FIGURE 4.3: Échantillon 304L :
1) découpage.
2) échantillon 3)échantillon déformé.

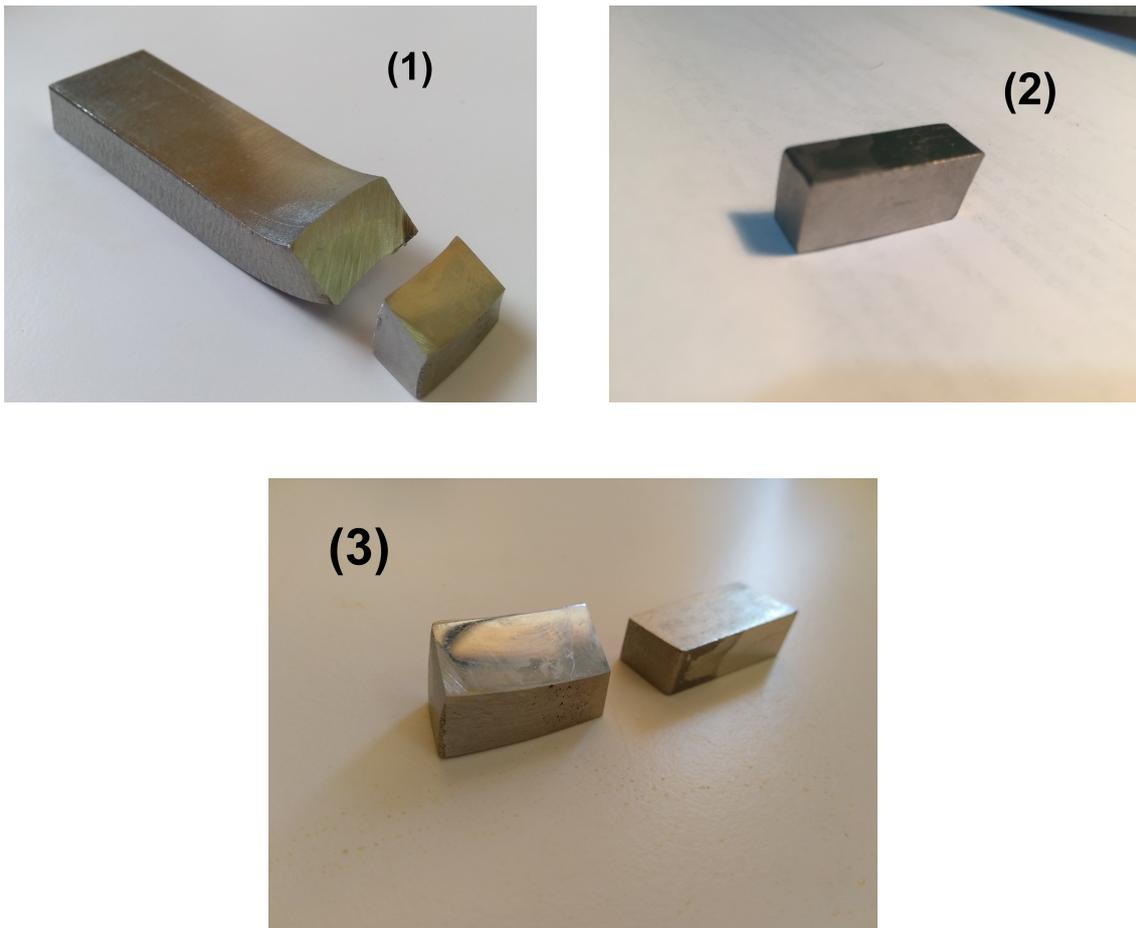


FIGURE 4.4: Échantillon 316L :
1) decoupage.
2) échantillon.
3)échantillon déformé.

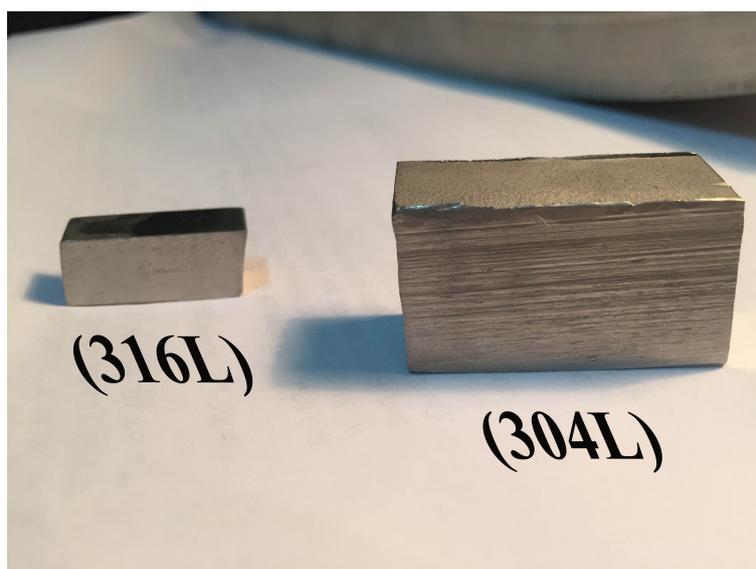


FIGURE 4.5: Deux échantillons : 304L,316L.

4.2 Etude microstructurale

L'étude au microscope optique permet d'étudier la microstructure du matériau. Pour cela, un polissage jusqu'à l'aspect miroir est nécessaire. Les échantillons subissent un pré-polissage mécanique sur papiers abrasifs de granulométrie décroissante (jusqu'à 1200), puis un polissage de finition sur disque rotatif recouvert d'un papier feutre en présence d'alumine de $4\mu\text{m}$ ou de pâte diamantée. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau distillée puis séchés à l'air comprimé. Afin de révéler la microstructure, le polissage mécanique est suivi d'une attaque chimique. Suivant le manuel de choix des attaques chimiques (figure 4.6) ; voici un tableau qui illustre les différents attaques qu'on a utilisé :

L'attaque chimique	Formules (ml)	Métal attaqué
Attaque électrolytique Attaque oxalique	10 g acide oxalique 100 ml H ₂ O	316L
Attaque électrolytique Acide nitrique	60 ml acide nitrique 40 ml H ₂ O	304L
Attaque chimique Aqua regia	3 HCl 5 HNO ₃ 3H ₂ O	316L

FIGURE 4.6: Différentes attaques chimiques.

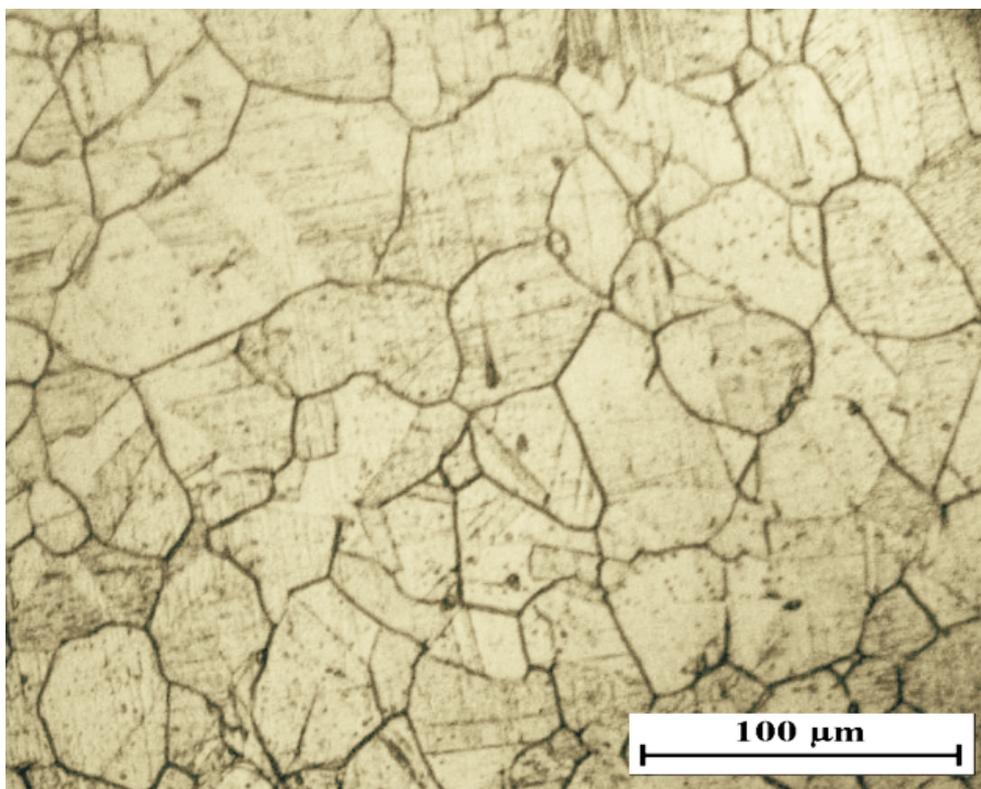


FIGURE 4.7: Microstructure de l'échantillon de base 304L.

Les microstructures de la figure(4.7,4.8) montre l'acier inoxydable 316L et 304L dans ses états brut (non déformé). Les joints de grains austénitiques prennent une nuance de gris plus foncée due à une probable présence d'inclusions. De nombreux agglomérés de précipités sombres sont répartis sur l'étendue de la surface de la photographie de la figure (4.7,4.8) [4].

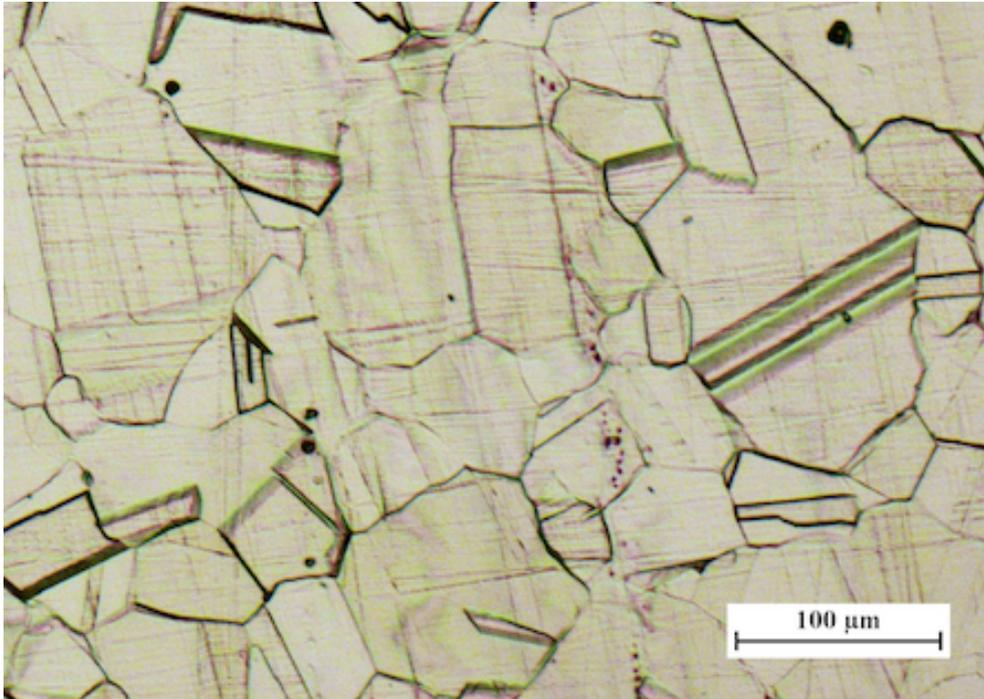


FIGURE 4.8: Microstructure de l'échantillon de base 316L.

Dans la figure (4.9) un dessin représentatif de changement structural avec des phases que l'on va observer lors de la déformation.

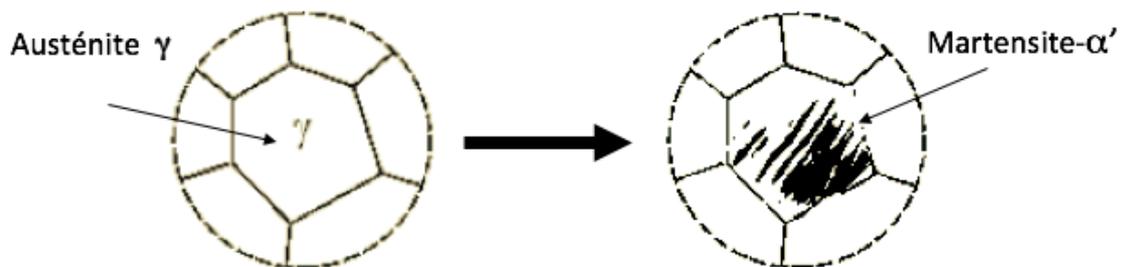


FIGURE 4.9: Changement microstructurale par déformation.

4. 2. 1 microstructure des échantillon déformé

Les figures qui suit vont donner un aperçu sur les changements microstructures résultants a cause de la déformation plastique. Les changements observés sont les transformations martensitiques et la croissance des macles. les microstructures sont classé Par ordre des zones de déformation : traction, milieu, compression.

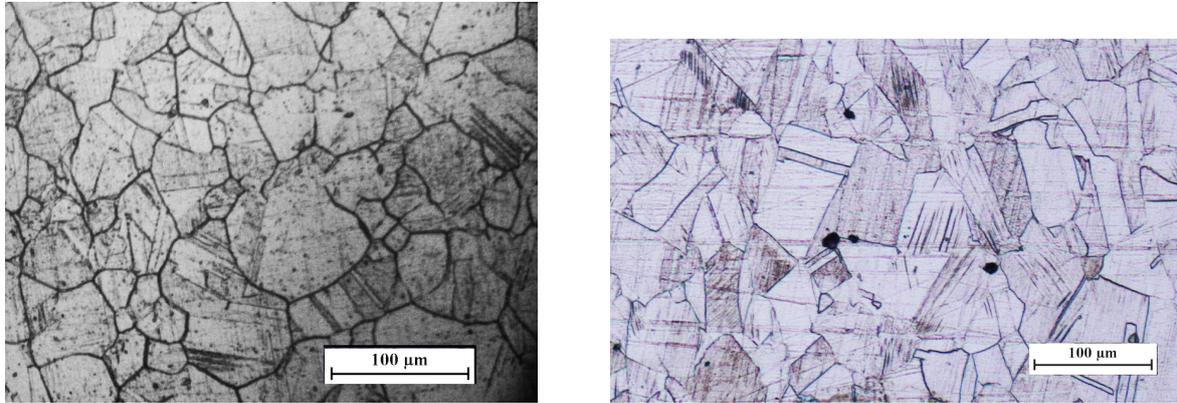


FIGURE 4.10: Microstructure des échantillons 304L,316L respectivement dans la zone de traction.

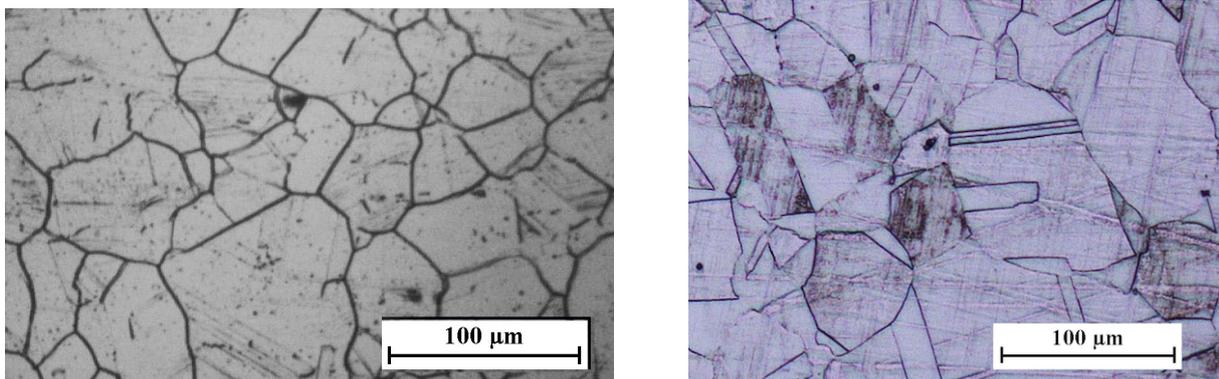


FIGURE 4.11: Microstructure des échantillons 304L,316L respectivement dans la zone de milieu.

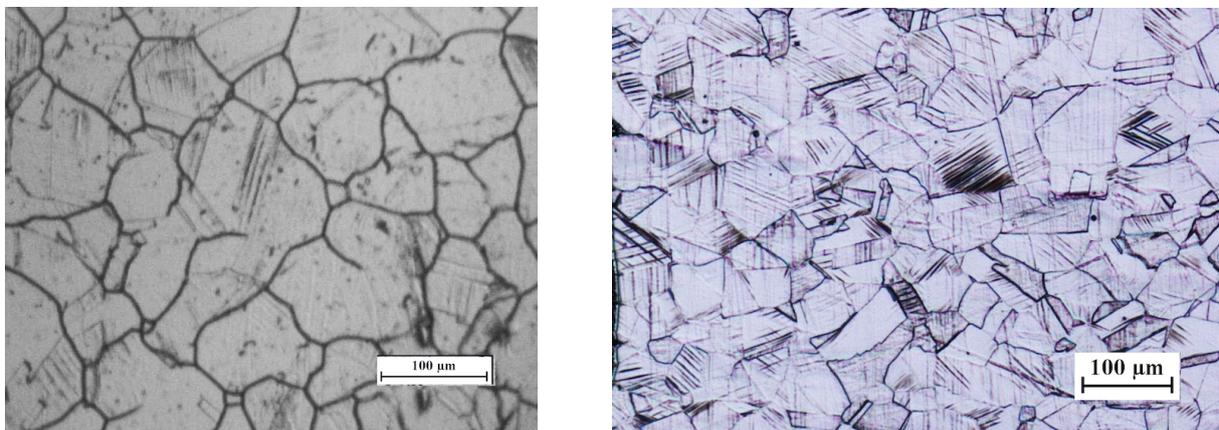


FIGURE 4.12: Microstructure des échantillons 304L,316L respectivement dans la zone de compression.

Nous observons que la présence de la marensite existe dans la zone de traction pour les deux échantillons 304L, 316L. Nous remarquons que l'absence totale de la martenstie dans la zone milieu. Pour la zone de compression, le taux de martensite est élevé.

Le tableau (4.1) au-dessous donne les tailles moyennes des grains de chaque échantillon. On remarque, que la déformation n'a pas influencer la taille de grain de façon important.

L'Échantillon	Taille des grains moyenne (μm)
304l non déformé	100
304l déformé	93
316l non déformé	110
316l déformé	101.9

Tableau 4.1: Taille moyennes de grains pour chaque échantillon.

Le deuxième tableau (4.2) expose les différentes pourcentage de la phase martensitique dans les deux échantillons. Nous constatons que le pourcentage est élevé au niveau de la zone de compression et la traction. Mais, pour la zone de milieu aucune trace de martensite a été trouvé.

Échantillon\zone	compression	milieu	traction
304l	20%	0%	10%
316l	50%	0%	20%

Tableau 4.2: Pourcentage de la martensite dans chaque phase.

4.3 les mesures de microdureté

4. 3. 1 la microdureté 304L

Suite a l'étude microstructurale et la découverte de la martensite nous allons étudier de la microdureté. Nous avons tracer la courbe représentative de phénomène. Le profil de microdureté est présenté dans la figure (4.14) .La microdureté Vickers est mesuré avec un poids de 250g. les mesures ont été effectuées tout le longue de l'épaisseur(2cm) de notre échantillon en passant par la partie traction, la partie de base (non déformée) et la partie compression. On mesure plusieurs fois en chaque point et on se déplace avec un pas de 1mm en passant de la partie traction vers la partie compression.

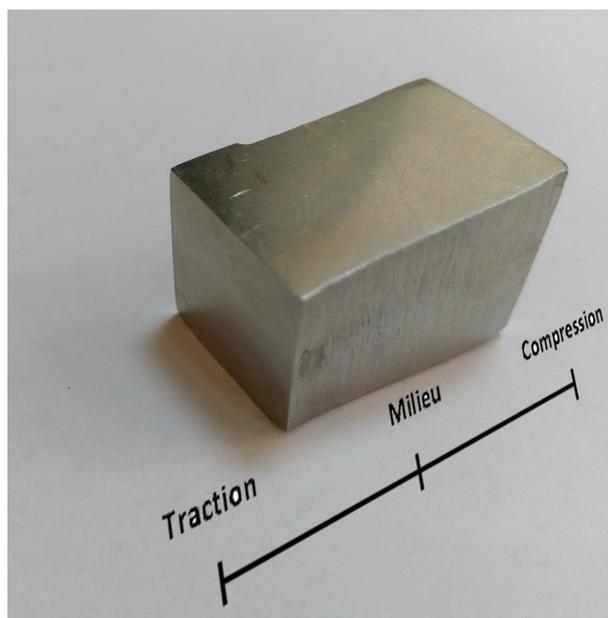


FIGURE 4.13: Échantillon déformé 304L.

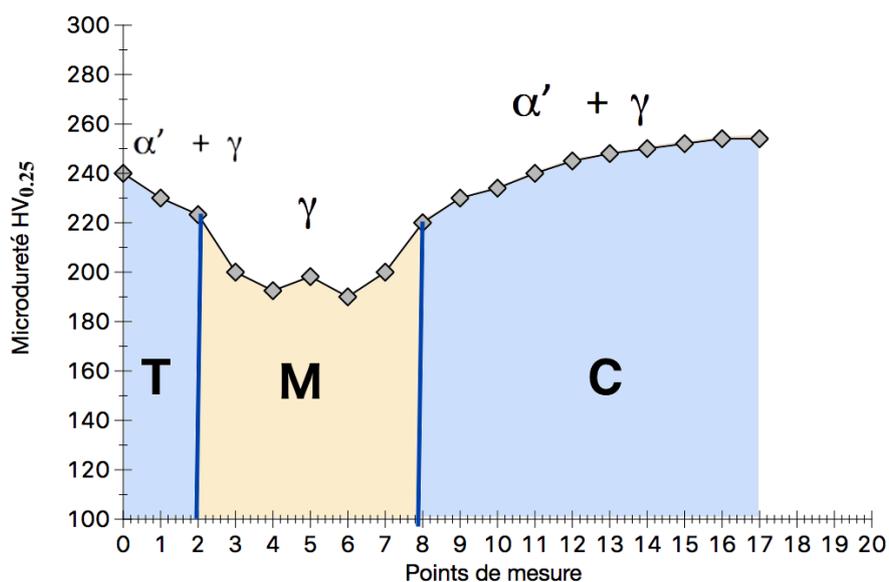


FIGURE 4.14: Microdureté de l'échantillon déformé 304L.

On remarque une microdureté élevée dans la zone de traction (T). On a une diminution de la microdureté en rapprochant de la zone de base (B) de l'échantillon. Après, un accroissement rapide est observé au milieu ce qui nous mène à la zone de compression (C). On note que la zone C a la forme d'un palier.

La valeur normalisée de la microdureté d'un échantillon de base est 195 HV. Les valeurs dans les deux zones (T, C) de l'échantillon sont supérieures à celles de l'échantillon de base. On conclut qu'une modification a été produite sur les propriétés mécaniques de l'acier inoxydable austénitique. On constate que la formation du martensite influence le comportement mécanique de l'acier inoxydable austénitique. Dans ce cas la microdureté augmente avec la naissance de martensite.

4. 3. 2 Microdureté 316L

Au niveau du centre CRTI cheraga on a utilisé un microduromètre automatique afin de balayer une surface dans le mesure de la microdureté suivant le latéral.Ce balayage nous a donné une cartographie qui explique la distribution du microdureté.La microdureté Vickers est mesuré avec un poids de 200g.Le balayage a été fais à partir de la zone de compression vers la zone de traction avec un longueur de 46 point et un largeur de 12 point.

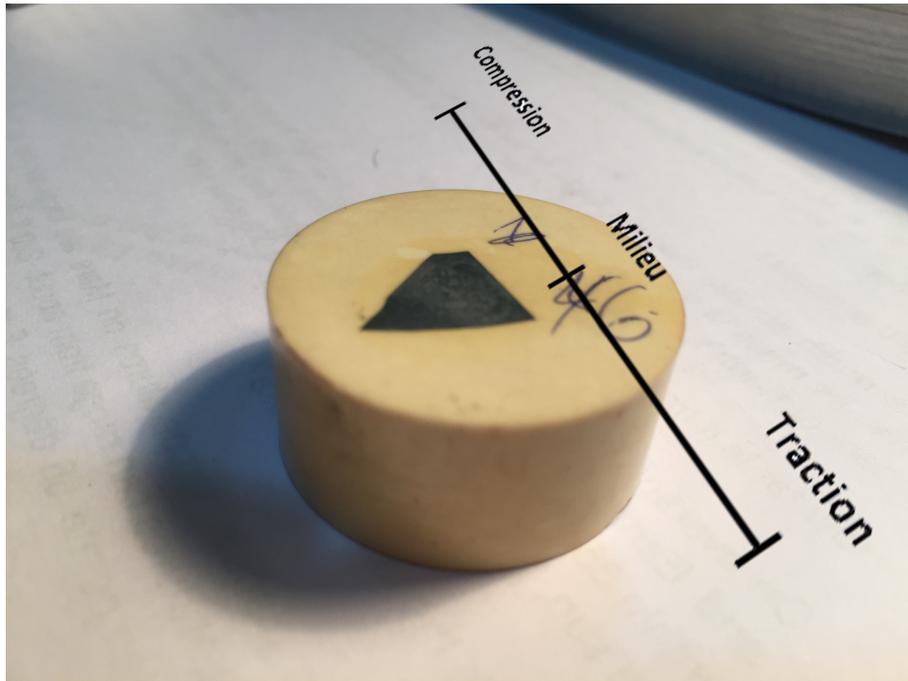


FIGURE 4.15: Échantillon déformé 316L.

La présente cartographie montre que au niveau des zones de traction et compression la microdureté augmente.Mais, Pour le milieu la microdureté reste proche a celle du l'échantillon de base.la microdureté d'un échantillon de base 316L est 190HV. Nous soulignons la relation direct entre la formation de martensite et la dureté de métal.Cette cartographie nous a confirmé l'hypothèse.Cette cartographie montre que au niveau des zones de traction et compression la microdureté augmente.Mais, Pour le milieu la microdureté reste proche a celle du l'échantillon de base.la microdureté d'un échantillon de base 316L est 190HV. nous soulignons la relation direct entre la formation de martensite et la dureté de métal.la cartographie de la microdureté du 316L nous a confirmé encore l'hypothèse.

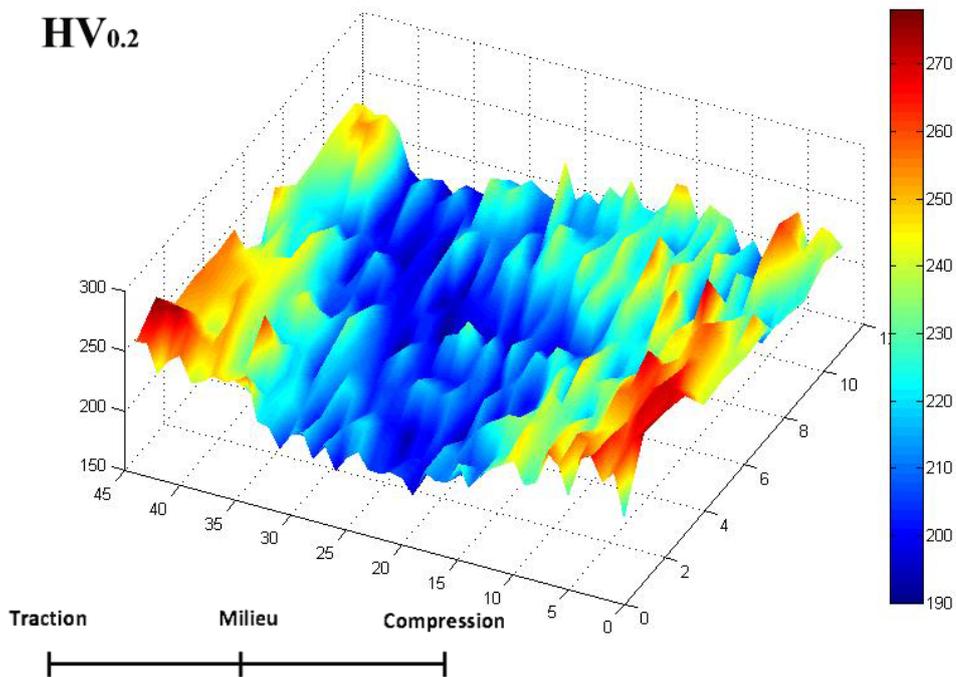


FIGURE 4.16: Microdureté de l'échantillon déformé 316L.

Voici le tableau (4.3) qui représente les variations de la microdureté dans chaque zone pour les deux échantillon. La martensite est une phase très dur que l'austénite. L'existence de la martensite ainsi que les dislocations dûes a la déformation a influencer la microdureté de l'échantillon.

Échantillon\zone	compression	milieu	traction
304l (HV)	240	198	230
316l (HV)	260	200	240

Tableau 4.3: Variations de la microdureté dans chaque zone pour les échantillons 316l , 314l.

4.4 Analyse des données électrochimiques

4.4.1 Essais électrochimique dans la solution HCl 1M

Courbes Tafel

Les figures (4.4,4.5) illustrent les courbes courant -potentiel mesurées par essais de polarisation en mode potentiostatique; l'électrolyte état solution HCl 1M.L'électrolyte utilisée doit être agressive pour mieux simuler un milieu pétrochimique.

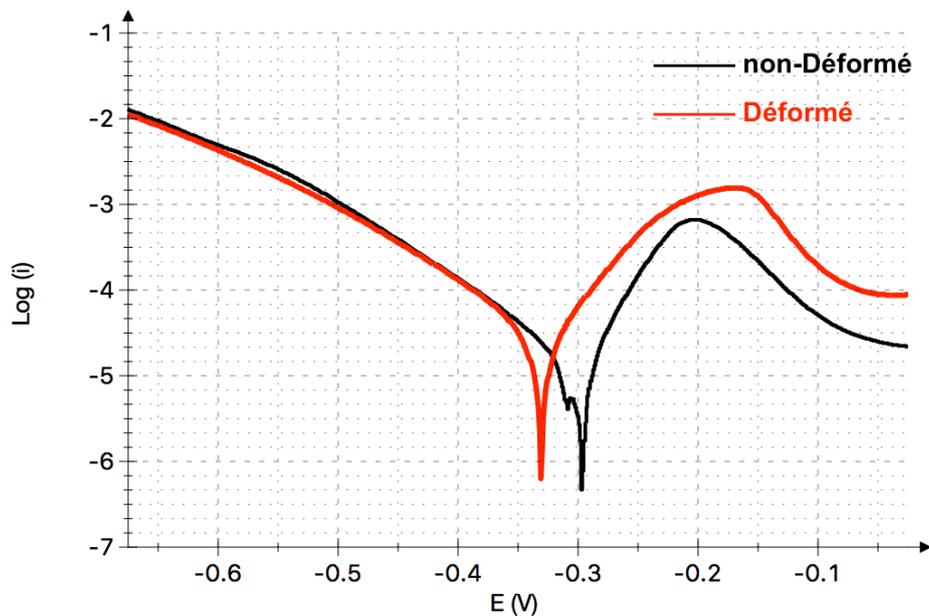


FIGURE 4.17: Courbe de Tafel pour l'échantillon 316L : avant(noir),après(rouge) déformation.

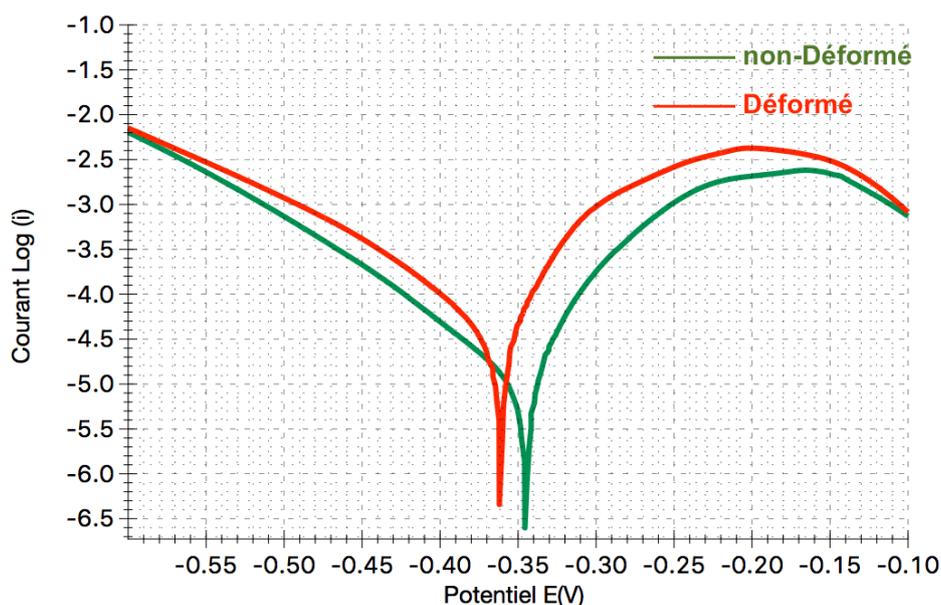


FIGURE 4.18: Courbe de Tafel pour l'échantillon 304L : avant(vert),après(rouge) déformation.

Les résultats montre que a cause de la déformation un changement apparu au niveau de courant de corrosion et potentiel de corrosion. Un augmentation de courant de corrosion ainsi une déplacement de potentiel de corrosion vers la partie cathodique. On sait bien que la résistance est inversement proportionnel au courant. Par conséquent, notre matériau a devenu moins résistant envers la corrosion. Voici les tableaux (4.4,4.5) qui présente les variations de quelque paramètres électrochimique avant et après déformation.

	316l non déformé	316l déformé
Ba (V/dec)	0,078753	0,087297
Bc (V/dec)	0,037213	0,040251
E corrosion calculé (mV)	-296.43	-345
E corrosion observé (mV)	-296.07	-344
Jcorr A/cm ²	9,0512E-06	1,2604E-06
I corr (A)	9,0512E-06	1,2604E-06
Vitesse de corrosion (mm/année)	0,10517	0,14646
Résistance de polarisation (Ω)	1212,6	949,26
E initial (V)	-0,35522	-0,53192
E final (V)	-0,25482	-0,28732

Tableau 4.4: Variation des différents paramètres électrochimique de l'échantillon 316L : avant et après déformation.

	304l non déformé	304l déformé
Ba (V/dec)	0,07425	0,07425
Bc (V/dec)	0,035234	0,035234
E corrosion calculé (mV)	-345,45	-362
E corrosion observé (mV)	-344,76	-361
Jcorr A/cm ²	0,917E-5	0,57E-5
I corr (A)	0,917E-5	0,57E-5
Vitesse de corrosion (mm/année)	0,10659	0,19945
Résistance de polarisation (Ω)	1131,3	802
E initial (V)	-0,42511	-0,6
E final (V)	-0,2916	0,1

Tableau 4.5: Variation des différents paramètres électrochimique de l'échantillon 304L : avant et après déformation.

Pour les échantillons 316l,304l les courbes Tafel superposé témoignent l'effet de la déformation sur le comportement électrochimique contre la corrosion. Ce changement dans les propriétés physico-chimiques du matériau est fortement relié a la transformation martensitique.

4.5 Courbes d'impédance conventionnelle

4.5.1 la courbe de nyquist de 316L

La figure (4.19) présente une superposition de deux courbes d'impédance de l'échantillon 316L non déformé (en noir) et déformé (rouge). On remarque que l'échantillon non déformé possède une couche d'oxyde très résistant. Tandis que la couche d'oxyde de l'échantillon déformé est très faible.

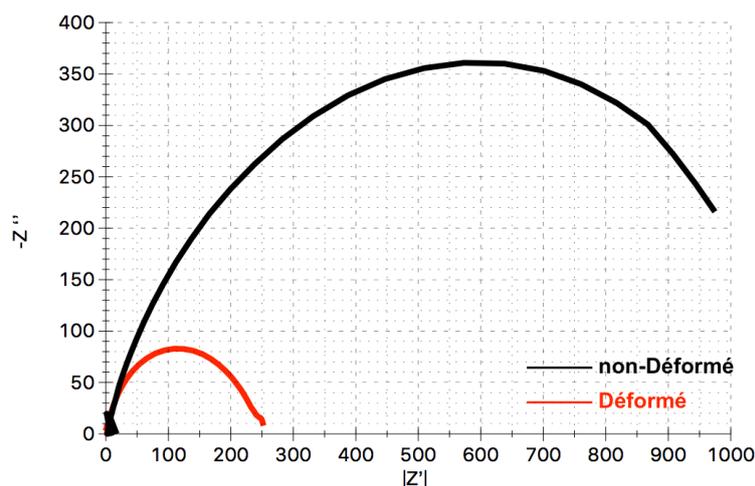


FIGURE 4.19: Courbe de nyquist de 316L.

Voici un tableau (4.6) qui donne les résultats obtenus.

	316L non déformé	316L déformé
$(-Z'')$ max (Ohm)	350	90
Résistance de polarisation (Ohm)	1000	250

Tableau 4.6: Table d'e nyquist de 316L.

On constate que l'interface électrode/électrolyte est simple se comporte comme un condensateur appelé condensateur de double couche interraciale et noté Cdc ; cette double couche étant décrite par trois principaux modèles : Helmholtz, Gouy-Chapman et Stern [36, 37]. Le comportement en régime dynamique de la réaction redox est donc analogue à celui du circuit électrique de la figure (4.20), appelé circuit de Randles généralisé. Les circuits électriques équivalents décrits ici sont basés sur les réactions à l'électrode les plus simples. Beaucoup d'autres ont été proposés pour rendre en compte de situations plus complexes, comprenant par exemple l'adsorption d'espèces électro-actives le transfert de charge en plusieurs étapes et/ ou des réactions couplées voici le schéma électrique équivalent de l'interface électrochimique sans diffusion de l'échantillon 316L.

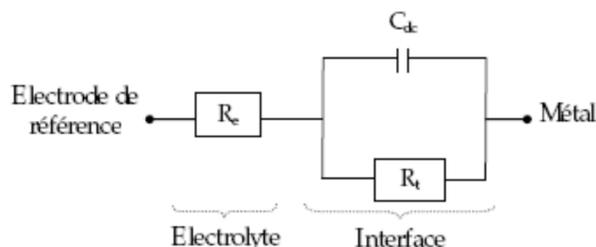


FIGURE 4.20: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges sans diffusion.

4. 5. 2 la courbe de nyquist de 304L

Les deux courbes superposés montrés dans la figure (4.21) présente la variation de la résistance de couche d'oxyde de l'échantillon 304L avant et après la déformation. On constate que la déformation a diminuer la résistance de la couche d'oxyde. Mais on constate que a 500Ω le 304L déformé commence a recréer une autre couche de passivation.

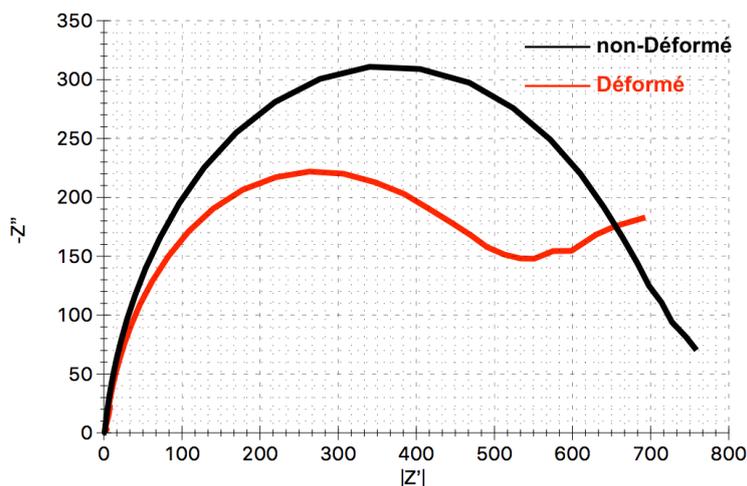


FIGURE 4.21: Courbe de nyquist de 304L.

Voici un tableau (4.7) qui donne les résultats obtenus.

	304L non déformé	304L déformé
$(-Z'')$ max (Ohm)	300	240
Résistance de polarisation (Ohm)	780	550

Tableau 4.7: Table d'impédance de 304L.

Nous remarquons que le mécanisme d'action de la couche d'oxyde de l'échantillon déformé et non déformé est différent. Pour l'échantillon non déformé le circuit équivalent Randles est décrit exactement le phénomène. En contrepartie, l'échantillon déformé a constitué un couche d'oxyde qui a partir d'un certain résistance a rencontré un phénomène d'adsorption. Ce phénomène d'adsorption n'est pas pris en considération dans le modèle Randles. La figure (4.22) présente le circuit équivalent qui décrit l'adsorption.

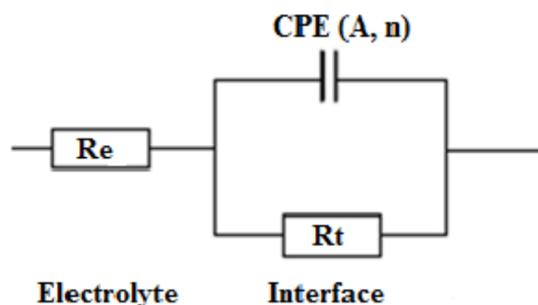


FIGURE 4.22: Représentation simplifiée d'une interface électrochimique pour une réaction avec transfert de charges avec adsorption.

On remarque que en comparant les deux matériaux la diminution dépend toujours de taux de martensite [21].Lorsqu'un alliage est sollicité par une contrainte, cela provoque une déformation qui fait migrer les dislocations à l'intérieur d'un grain.ce phénomène a une incidence en présence d'un milieu corrosif. En effet, ces dislocations se déplacent selon les plans de glissements activés puis débouchent aux joints de grains ou à la surface du matériau : des marches microscopiques apparaissent, correspondant à la déformation plastique (Figure 4.23).

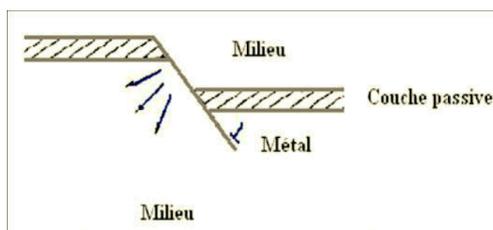


FIGURE 4.23: Rupture du film passif par émergence d'une dislocation[20].

Lorsqu'une marche est formée, la couche passive, dont la plasticité est relativement faible, est localement rompue et une surface nouvelle, dénudée, est ainsi soumise à l'action du milieu. La corrosion sous contrainte qui en découlera va dépendre :

- de la vitesse de formation des marches,
- de la vitesse de dissolution de la nouvelle surface,
- de la vitesse de reconstitution de la couche passive.

On a donc compétition entre la dissolution et la re-passivation. Le cas le plus défavorable correspond à des valeurs équivalentes des vitesses de ces deux processus (Figure 4.24) : une fissure se développe alors selon un plan de glissement.

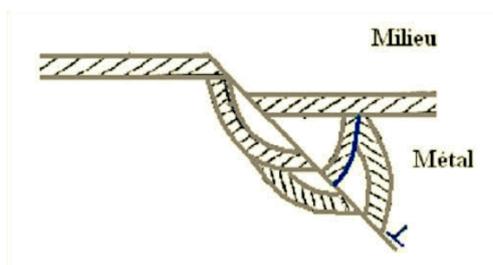


FIGURE 4.24: Amorçage d'une fissure sur une marche [20].

4.6 Microscope à sonde k elvin (SKP)

La manipulation SKP(scanning kelvin probe) (figure 4.27) a pour objectif de mesurer l'énergie de gap avec une approche non-destructive. la sonde mesure la différence de potentiel volta par rapport n'importe quel électrode de référence ou fonction de travail électronique (ewf) avec le niveau zéro dans le vide. L' quipement SKP utilise le principe de vibration capacitif pour mesurer la distribution surfacique du potentiel volta [38].

Cette technique est séparé en 2 étapes :

- CHM :  tape de mesure de planéité de l'échantillon.
- SKP :  tape de mesure du potentiel.

La présence figure (4.25) présente l'échantillon 316 L pour lequel on feras tous les techniques d'électrochimie localisée. La surface a balayer pendant les tests électrochimique est montré en rouge dans la figure (4.26).



FIGURE 4.25:  chantillon 316L destiné au différents tests Versascan.



FIGURE 4.26: Surface a étudié de l'échantillon 316L.

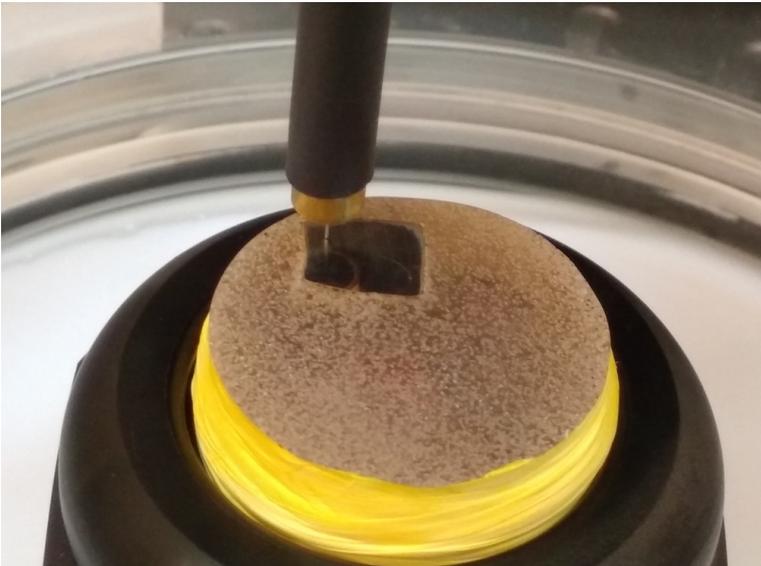
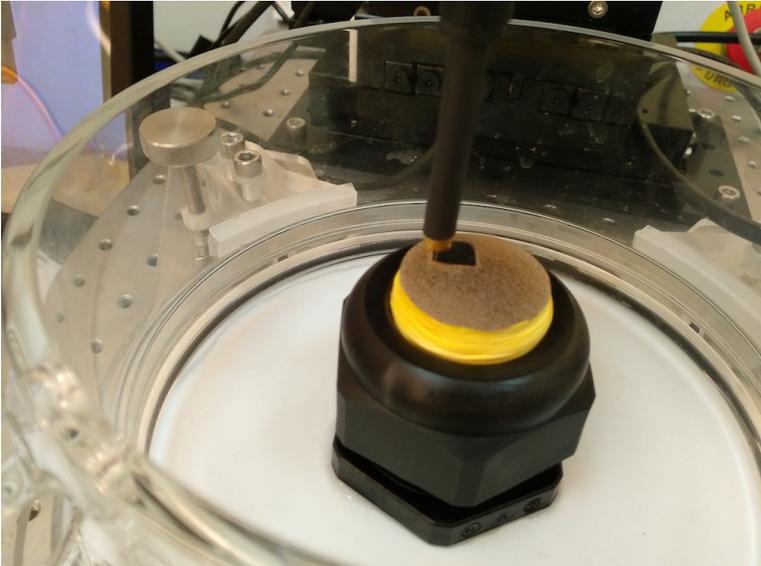
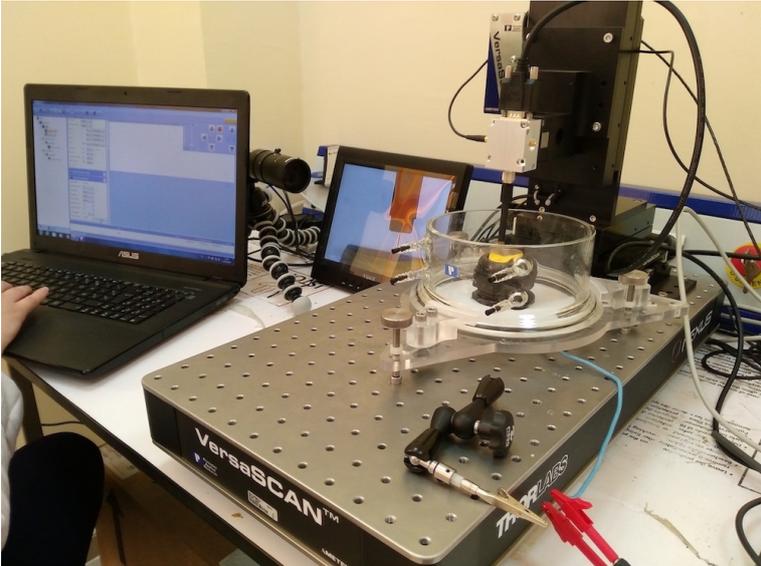


FIGURE 4.27: Installation de la technique SKP.

4. 6. 1 La planéité

la tête commence a balayer la surface de notre échantillon tout en mesurons le profondeur. La tête de mesure faire le travail d'une sonde. Le profondeur doit être de $100 \mu m$ et d'une tolérance de $10 \mu m$. En effet, cet étape nous permet de voir la topographie de notre échantillon. Sans l'étape de mesure planéité les résultats de balayage(SKP) seront erronés et on risque même de casser l'outil de mesure. Par conséquent, il est indispensable de préparer bien l'échantillon et assurer la planéité pendant le polissage.

Dans notre cas l'échantillon 304 L n'a pas présenté une bonne planéité a cause de découpage ainsi que ses dimension qui rend le polissage manuel difficile . De plus, la transformation martensititque induite dans le 304L n'été pas élevé et par conséquent on peut pas déterminer une grande différence. Alors, nous allons etudier que 316 L par les techniques expérimentaux de **VersaScan**. La figure (4.28) nous montre la topographie de notre échantillon avant de mesurer de potentiel volta.

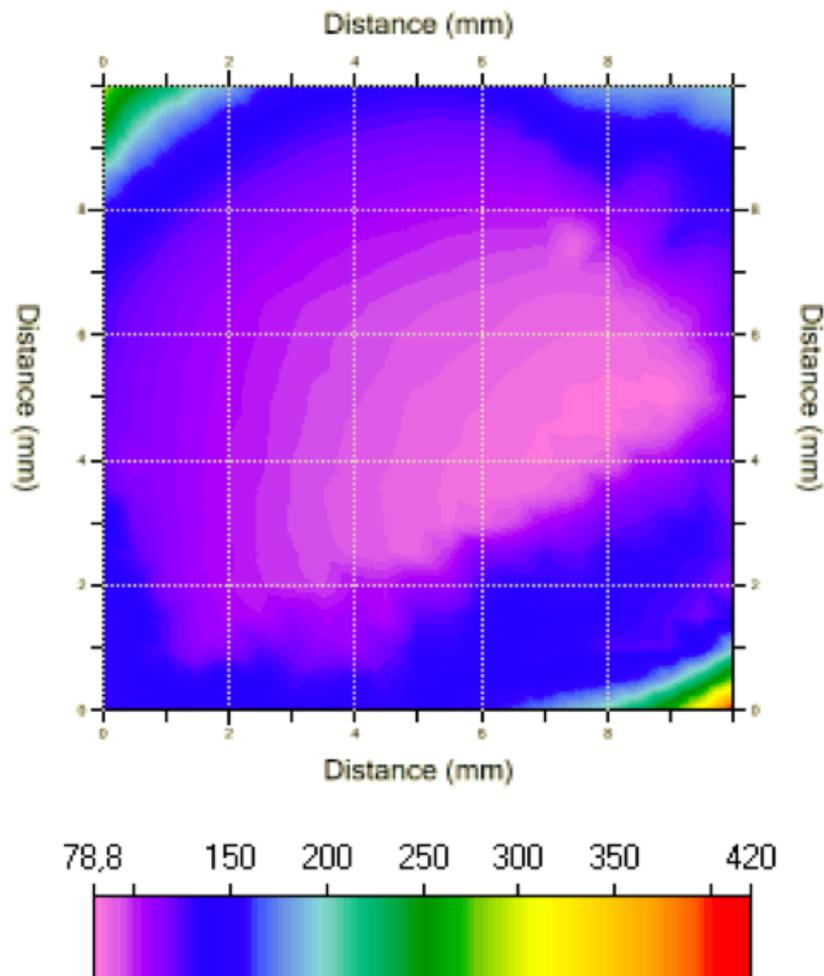


FIGURE 4.28: Topographie de l'échantillon 316L en (Vue de face).

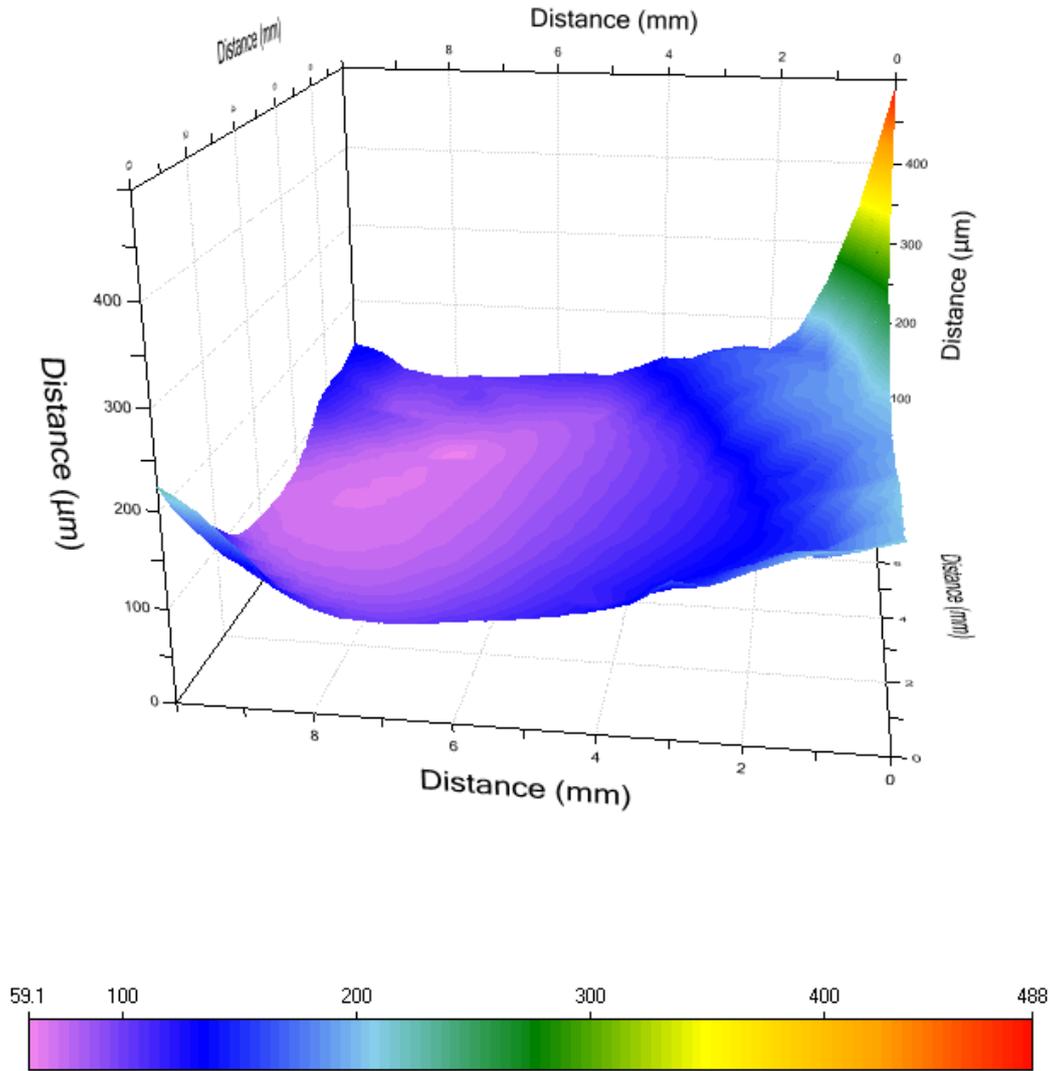


FIGURE 4.29: Topographie de l'échantillon 316L (Vue en perspective).

L'allure de notre échantillon apparaisse bien dans la figure de vue de face. Il est important de noté que le pic qui se trouve dans l'un des coins appartient a la résine. A partir de cette cartographie, notre échantillon présente une planéité acceptable avec une tolérance d'environ $100 \mu m$. Le tableau (4.8)illustre quelque valeurs de profondeur pour chaque zone.

Zone	Compression 	Milieu 	Traction 
Profondeur (μm)	150	110	90

Tableau 4.8: Tableau qui illustre des profondeurs representative de chaque zone.

4. 6. 2 Mesure de potentiel

Nous commençons le balayage **SKP** a fin de mesurer l'énergie de gap. Tout en prendre en considération la topographie. Les petites piques sont dû au déplacement rapide de 500 μm énergie de gap . La tendance a libérer un électron.

On premier lieu, nous mettons notre outil de mesure dans le point initial 00,0. Nous déclarons les dimensions de surface à balayer. Aussi, On a fixé le potentiel appliqué de - 10 V a fin d'exciter le metal. Le logiciel ensuite va calculer le potentiel volta. Les variations de potentiel est décrit par la figure (4.30).

La mesure SKP de notre échantillon 316l à donné des variations d'environ 100 mV de différence de potentiel volta. Cette variation est décroissante de la partie traction vers la partie compression. Logiquement, on peut prédire que tout en augmentant la contrainte on va diminuer le potentiel volta. Mais dans notre cas la zone jaune et rouge revient a la résine qui a faussé les résultats. Le potentiel peut augmenter la couche d'oxyde .

Nazarov et Thierry [38] ont utilisé la sonde Kelvin (SKP) pour l'étude de l'influence de la déformation plastique sur le potentiel Volta d'un échantillon d'acier inoxydable 304. Ils ont montré que la déformation plastique diminue le potentiel Volta 100 à 200 mV. D'après les auteurs, deux hypothèses peuvent expliquer cette décroissance du potentiel Volta :

- L'augmentation de la densité de dislocations influence le niveau de l'énergie de Fermi du métal.
- La déformation change le gap d'énergie de la couche passive. Logiquement, on peut prédire que tout en augmentant la contrainte on va diminuer le potentiel volta.

D'après la littérature, le potentiel de l'électrode est définie par le niveau d'énergie d'un électron ou d'un ion. L'acier possède les deux (un niveau d'énergie électronique et ionique). Ces deux énergies peuvent être relié.

La couche d'oxyde de chrome étant semi-conductrice. La technique SKP applique une tension croissante a ce couche jusqu'à arriver a l'énergie nécessaire pour que un électron peut se déplacer librement. Cette explication est la définition de l'énergie du gap.

En fait, le potentiel de metal peut être représenté en terme d'énergie libre réel de l'ion. Cet énergie est mesuré par l'électrode de référence dans l'électrolyte. La même potentiel qui correspond a l'énergie libre réel dans le énergie de Fermi du metal et on peut le mesurer à l'aide de SKP.

Dans notre figure (4.30), on constate que l'énergie de gap est moins important(couleurs violet et bleu) avec des valeurs d'environ 200 mV. En suite,l'énergie augmente en déplaçons vers le milieu jusqu'à des valeurs moyennes a 350 mV (couleur vert). Dans le milieu , on remarque l'existence d'une zone de transition (en Bleu clair) qui montre le sens de la compression.

D'autre part, la zone qui a subit une traction présente une énergie de gap très élevée. Donc, cette zone est plus résistant que les autres zones. Le tableau (4.9) contient quelques valeurs représentatif de chaque zone.

Zone	Compression 	Milieu 	Traction 
Énergie de gap (mV)	200	350	500

Tableau 4.9: Valeurs représentatives de chaque zone.

l'étude de skp nous a permis de conclure que l'essais de déformation plastique de l'acier inoxydable austénitique influe l'énergie du gap de l'électron dans le métal. Plus précisément, la contrainte influence l'emission des électrons.

4.7 Imagerie électrochimique par sonde vibrante

L'étude par imagerie électrochimique (SVET) (figure 4.31) nous a permet de voir l'activité électrochimique de cette échantillon. D'après la figure (4.33) de balayage SVET, il apparait comment le metal réagit envers le potentiel appliqué. En plus, on remarque différents comportement dans différents zones. Ces zones sont susceptibles a se corroder en premier lieu. Il est important de mentionner que notre échantillon a été immergée dans une solution de NaCl 3%.

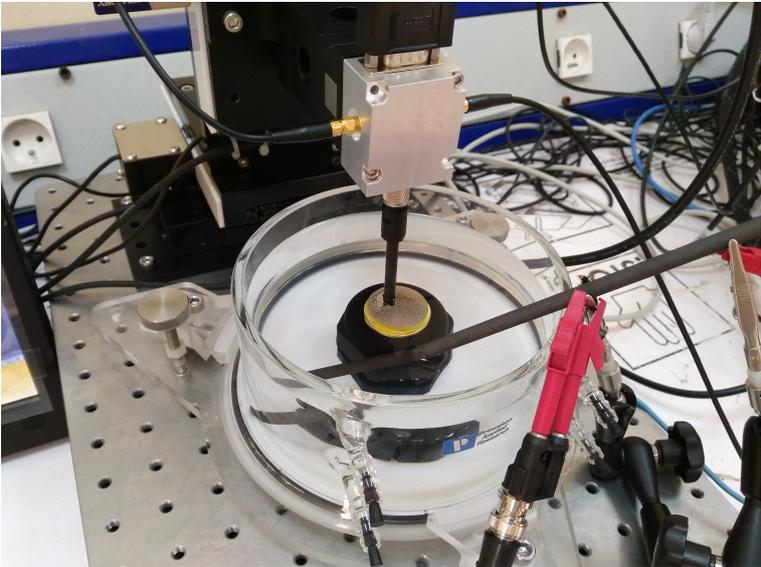
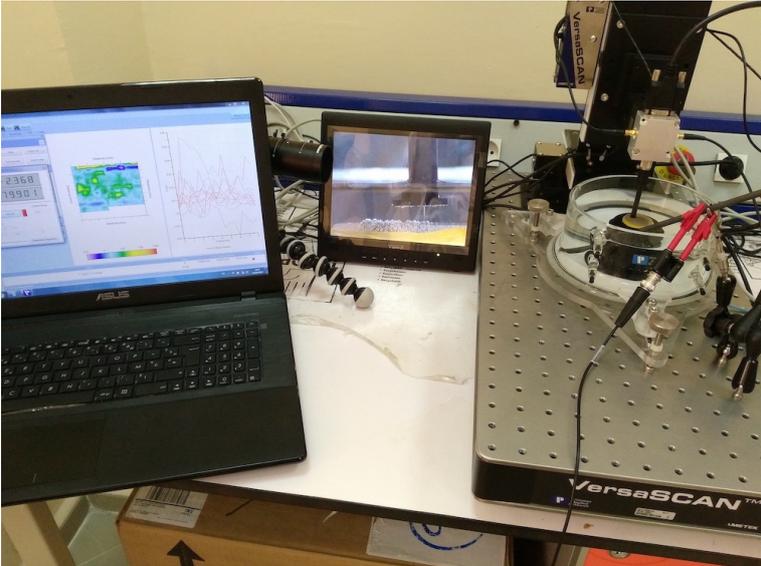


FIGURE 4.31: Installation de la technique SVET.

La cartographie résultante nous a décrit les réponse anodiques et cathodiques de la surface du matériau. Afin de nous affranchir des difficultés posées par la sensibilité de cette technique. Les résultats présentés par la suite seront limités à la différence de potentiel mesurée E . L'autre point sensible de cette technique est la distance entre la sonde et l'électrode. En effet, la sonde doit être placée assez proche de l'électrode de façon à obtenir un signal suffisant et une bonne résolution spatiale. En règle générale, on observe que le phénomène local que l'on peut observer sur une électrode possède une taille comparable à la distance entre la sonde et l'échantillon [39]. Néanmoins, si la sonde est placée trop près de l'échantillon, son mouvement vibratoire peut perturber le système. Il faut donc rechercher à quelle distance minimale de l'électrode il est possible de positionner la sonde sans perturber (ou le moins possible) l'interface électrode/électrolyte et notamment la couche de diffusion.

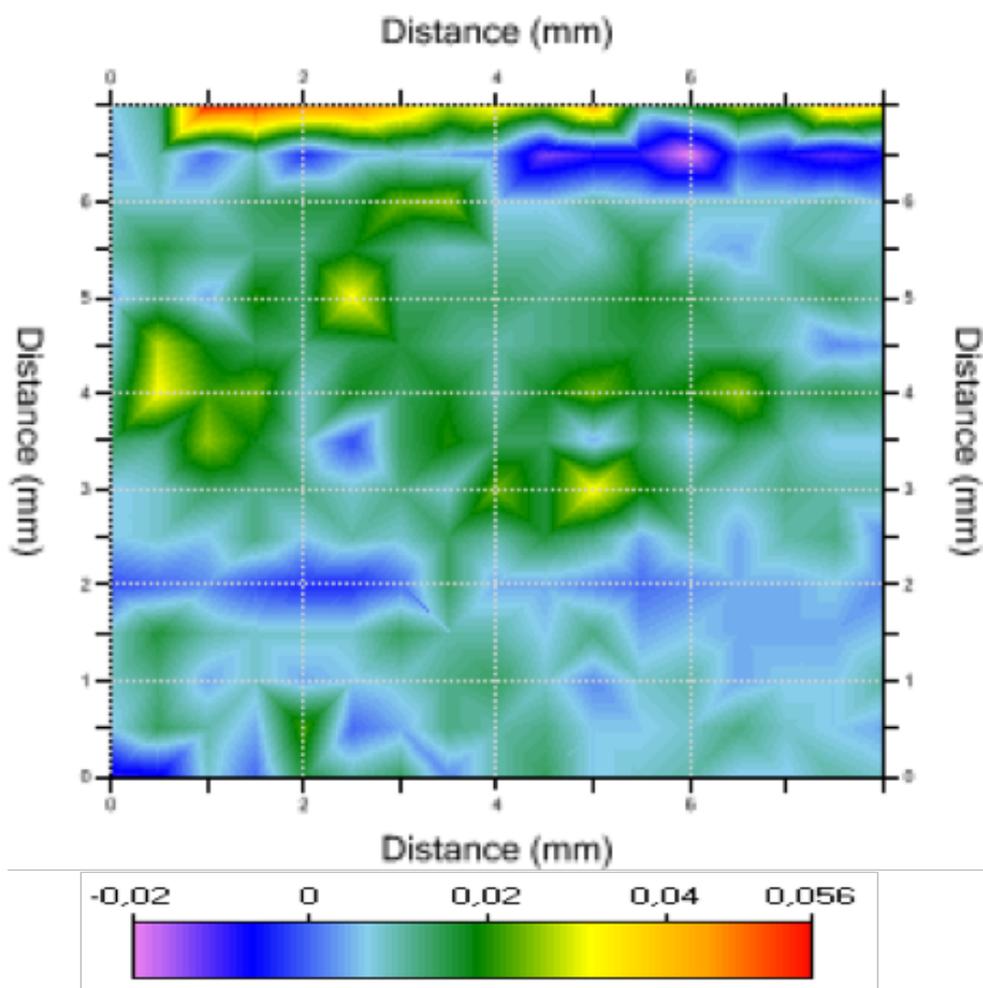


FIGURE 4.32: Cartographie de l'imagerie électrochimique de l'échantillon 316l déformé (Vue de face).

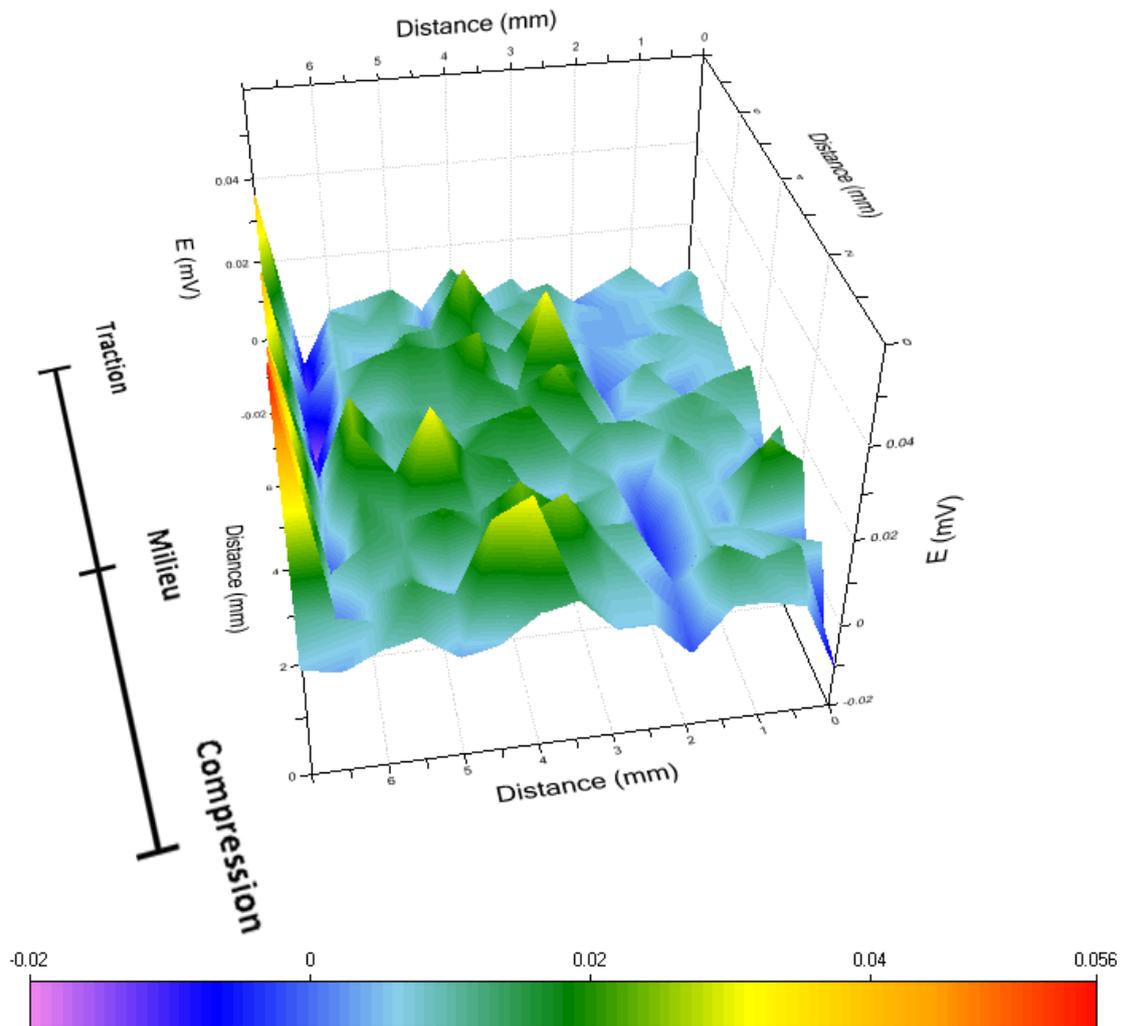


FIGURE 4.33: Cartographie de l'imagerie électrochimique de l'échantillon 316l déformé (Vue en perspective).

On applique une tension cathodique sur la surface de l'échantillon. La réponse de la surface est hétérogène. Les zones en bleu donne des réponse anodique a la tension positive appliqué. Ces zones sont des probable piqués. En général, le chlorure a souvent la tendance de provoquer la corrosion par piqure. Ainsi, notre figure (4.33) nous donne un aperçu sur les petites fluctuations de l'ordre de 0.02 mV et avec une courant appliqué de $20 \mu A$ sur la coté gauche un élévation irrégulier de la part de potentiel a cause de l'effet de bore (la réponse de la phase de transition entre la résine et métal). Nous observons l'existence des endroits avec une réponse négative (En bleu). Ces endroits présente un potentiel anodique. Cela signifie que l'interface electrode/electrolyte possède une couche passif très mince. Cette réponse montre que ces endroits sont les plus susceptibles a se corroder dans un premier temps. Aussi, on note que le taux des zones bleu a augmenté au niveau de la zone de compression.

4.8 Impédance électrochimique localisé

Afin de mettre en évidence l'effet du déformation plastique, nous avons également effectué quelques expériences en utilisant la technique d'impédance électrochimique locale. Comme le nom signifie nous allons mesurer l'impédance de la couche d'oxyde. Cette technique nous aide à vérifier la résistance de chaque zone après déformation plastique. Des mesures ont été réalisées en imposant au substrat le potentiel correspondant à un courant nul dans une solution de 1 mole HCL.

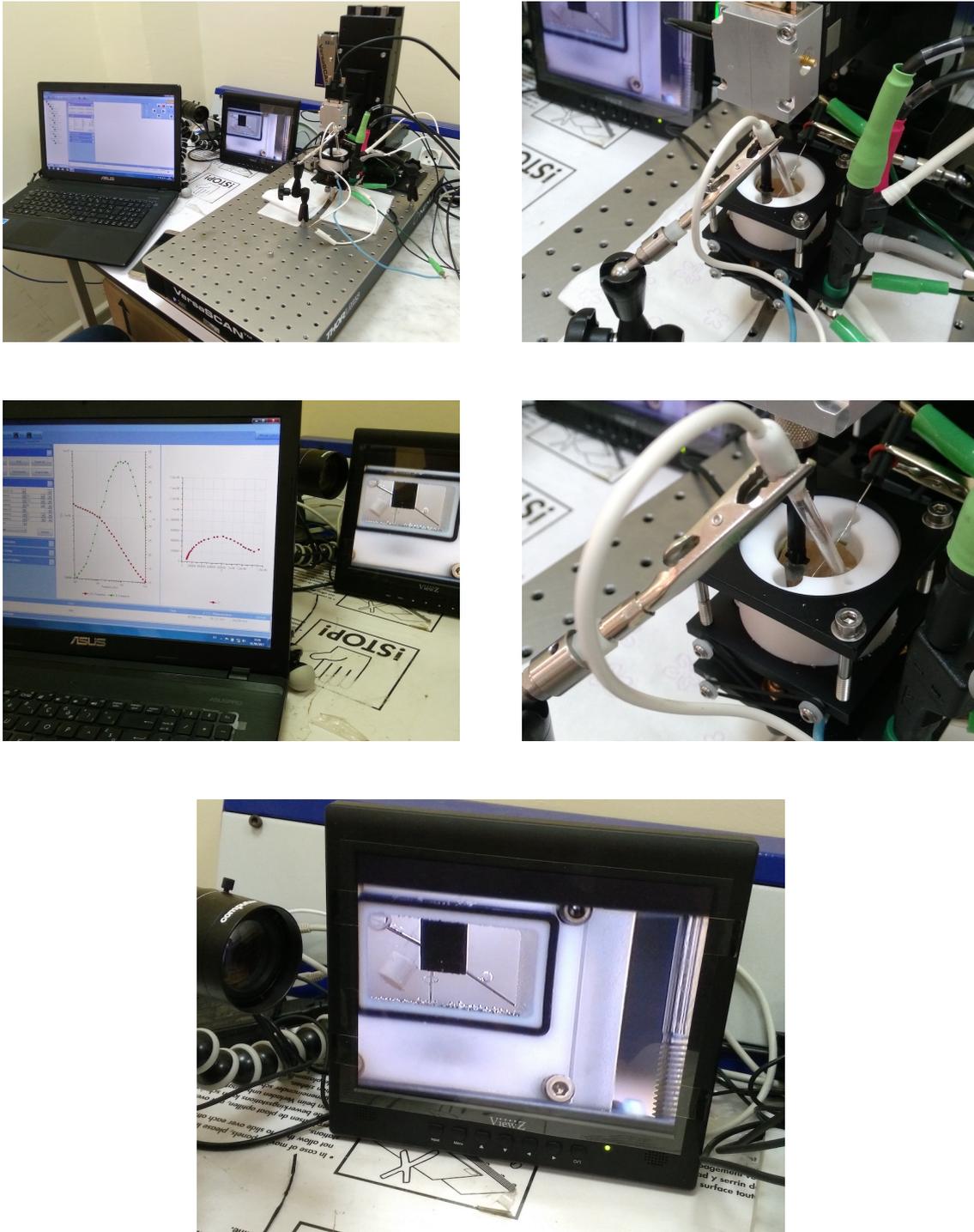


FIGURE 4.34: Installation de la technique LEIS

4. 8. 1 Impédance globale

La mesure d'impédance globale ne se diffère pas a celle de potentiostat. Sauf, le LEIS donne des résultats plus crédible que celle du l'échantillon.

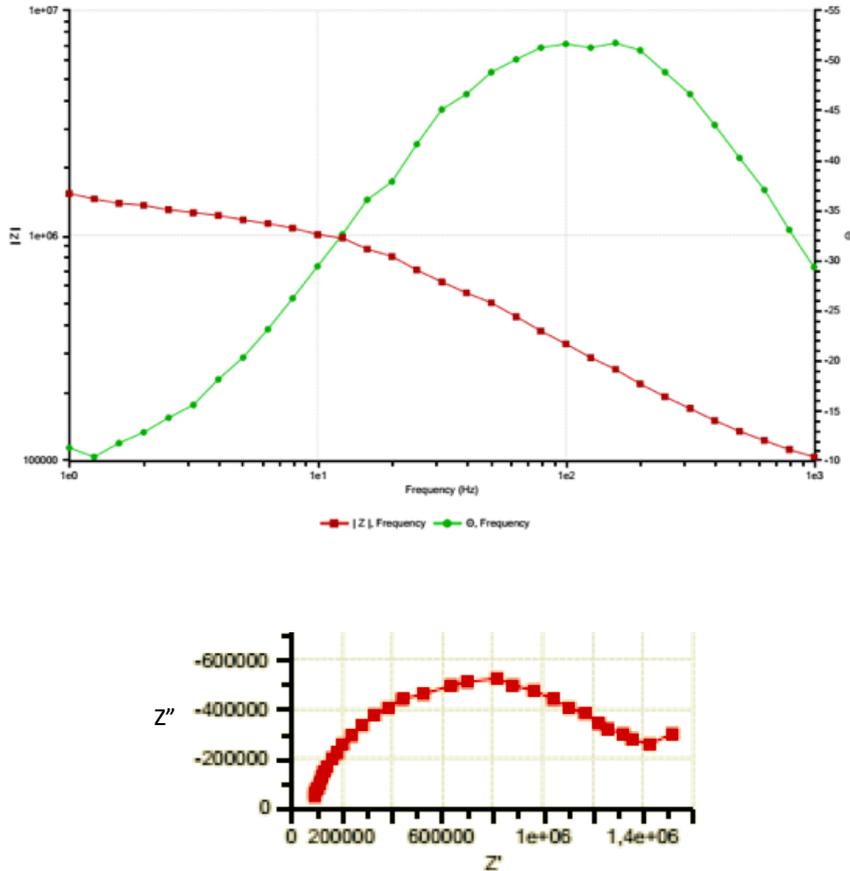


FIGURE 4.35: Impédance globale de l'échantillon par LEIS

la figure (4.35) au dessus nous donne an aperçu sur le comportement de la couche. Dans ce tableau (4.10) on cite les différents grandeurs physiques qui représente ces diagrammes.

paramètres d'impédance	Echantillon
Résistance de polarisation (R_p) (Ohm)	15×10^5
Résistance de l'électrolyte (R_e) (Ohm)	10^5

Tableau 4.10: Valeurs représentatives de chaque zone.

4. 8. 2 Impédance localisé

La figure (4.36) montre la variation de l'impédance dans toute la surface de l'échantillon 316L.

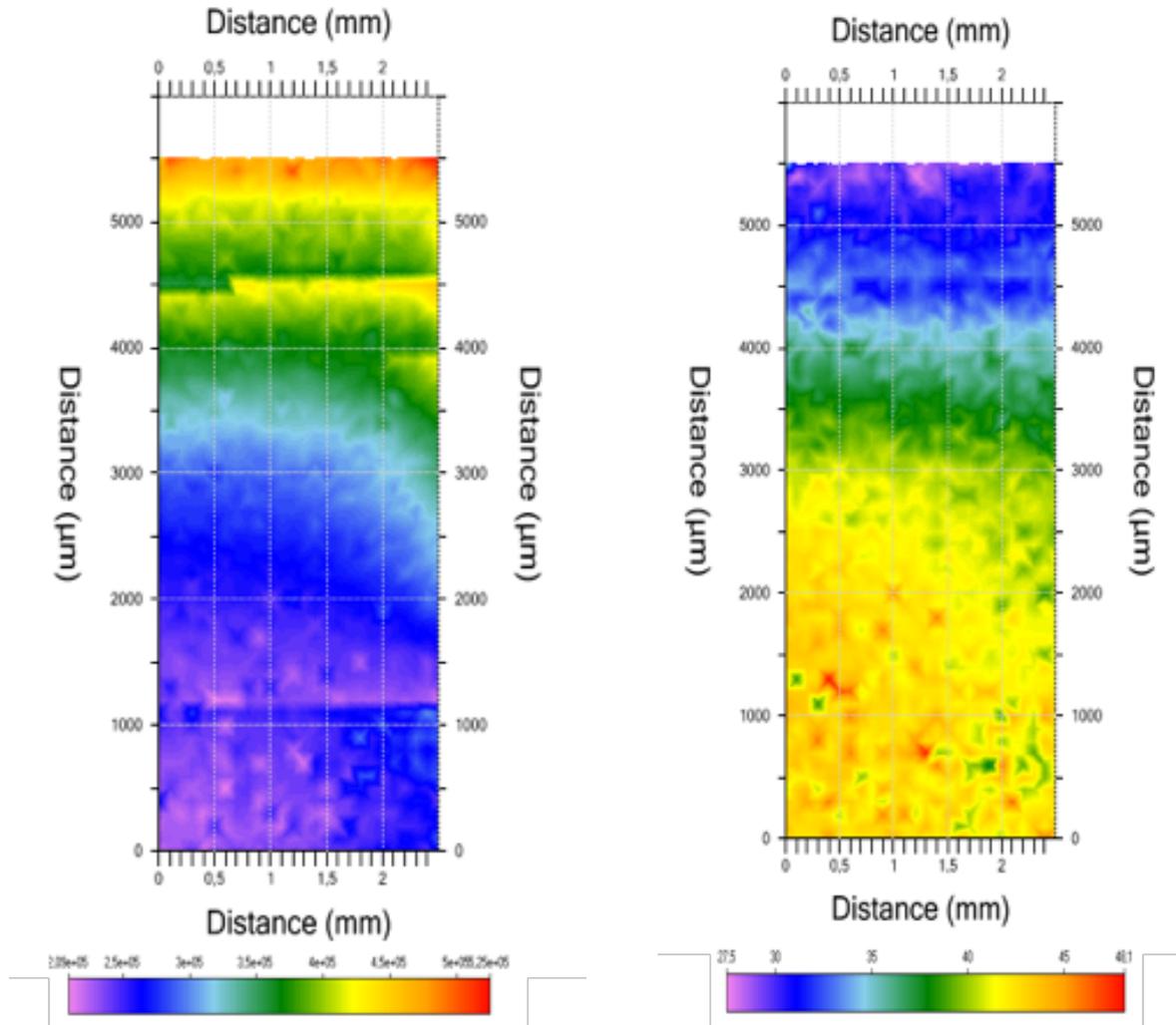


FIGURE 4.36: Cartographie de l'impédance électrochimique localisé de l'échantillon 316L déformé : en fonction de phase (schéma a droite) et en fonction de l'impedance locale (schéma a gauche)

Ci-dessous, la table (4.12) présente la courbe d'impédance en fonction de degré de phase et d'impedance réel.

Zone	Compression ■	Milieu ■	Traction ■
Phase (degré)	48.1 °	35 °	27.5 °

Tableau 4.11: Variations de l'impédance en fonction de de degré de la phase (angle).

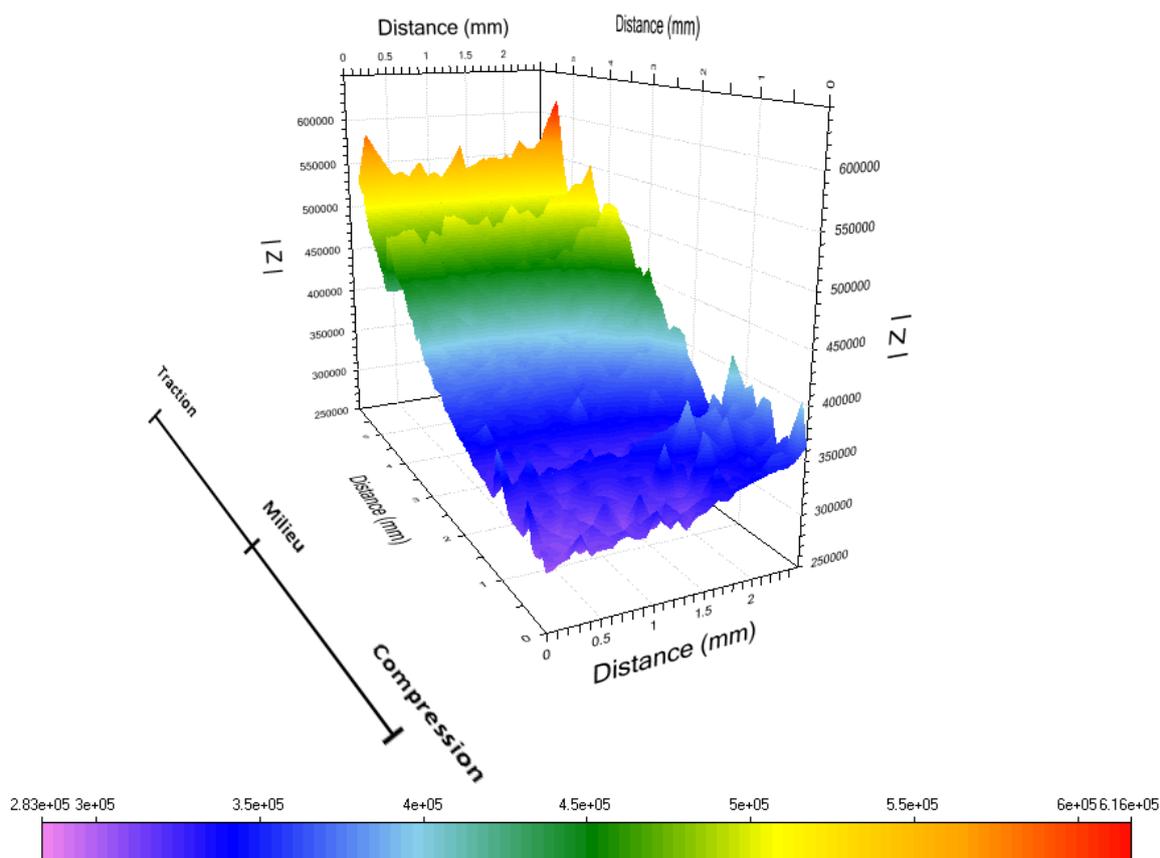


FIGURE 4.37: Cartographie de l'impédance électrochimique localisé de l'échantillon 316l déformé

Zone	Compression ■	Milieu ■	Traction ■
Impédance (x10 ⁵ Ohm)	6	4.5	2.8

Tableau 4.12: Variations de l'impédance en fonction de l'impédance (Ω).

Contrairement à l'impédance conventionnelle, l'impédance locale nécessite l'utilisation d'une quatrième électrode. il s'agit d'une biélectrode placée à proximité de la surface de l'échantillon à étudier. Les deux électrodes (disque et anneau de platine) de la biélectrode étant reliées à un électromètre, Cette dernière permet la mesure du potentiel ΔV_p , et donc du courant local I_{loc} , déduit grâce à la résistivité de l'électrolyte ρ et à la distance d entre les électrodes de la biélectrode :

$$I_{loc} = \frac{1}{\rho \times d} \times \Delta V_p. \quad (4.1)$$

Nous pouvons donc définir trois paramètres mesurables :

- $E_{global}(\omega)$, le potentiel global imposé classiquement.
- $I_{global}(\omega)$, le courant global mesuré classiquement
- $I_{locale}(\omega)$, le courant locale mesuré .

Deux fonctions de transfert peuvent être définies à partir de ces trois paramètres :

- $Z(\omega) = \frac{E_{global}(\omega)}{I_{global}(\omega)}$, l'impédance conventionnelle.
- $Z(\omega) = \frac{E_{global}(\omega)}{I_{locale}(\omega)}$, l'impédance localisée.

Grâce a ces équations on peut comprendre la différence entre les valeurs de l'impédance locale (4.12) et global (4.10) Pour mesurer l'impédance localisé la sonde provoque l'échantillon pour former la chaque fois une couche d'oxyde. Selon la cartographie nous observons que le comportement de la couche d'oxyde est hétérogène. Suivant le sens de compression on remarque que une résistance plus important dans la zone de traction.

Aussi nous constatons une diminution dans la zone de milieu. La couche dans la zone de compression présente une faible résistance a la corrosion. Grace a cette cartographie on peut voir bien le sens de compression avec la bande bleu qui contour la zone comprimé. La résolution de la technique dépend de nombreux paramètres, notamment de la conductivité de la solution électrolytique et de la taille ou forme de la sonde. Dans les conditions actuelles, la résolution est donnée de l'ordre du millimètre carré [40].

Conclusion

Les aciers inoxydables austénitiques peuvent être déstabilisés par une déformation plastique, l'austénite n'étant pas la phase stable à la température ambiante. Un changement dans les propriétés physico-chimiques du matériau se produit.

Le travail présenté dans cette mémoire avait un objectif est de mettre en évidence ces phénomènes simultanés lors de la déformation plastique et de les étudier en utilisant différentes méthodes usuelle. Aussi, on a introduit des nouvelles techniques de précision qui donne un maximum d'informations sur l'état du matériau et son comportement électrochimique.

Il a été démontré que les méthodes de station de balayage électrochimique localisé peuvent visualiser de manière précise et efficace l'effet de la déformation plastique sur les aciers inoxydables austénitiques. Plus précisément elle a fait la corrélation entre la contrainte et la transformation martensitique de l'austénite métastable. Ainsi la relation entre la transformation martensitique et le potentiel électrochimique de corrosion.

D'après cet étude, on déduit que la déformation plastique et le potentiel de corrosion des aciers inoxydables austénitiques. Malgré que l'échantillon 304L n'a pas été analysé par les nouvelles technique, mais sa changera pas la thèse mit sur les aciers.

Enfin, nous soulignons l'utilité d'un certain équipement de pointe comme **VersaScan** dans les centres de recherches Algériens. Cette appareil nous a permis non-seulement de caractériser le comportement électrochimique du matériau, mais aussi, elle nous donne la possibilité de comprendre le phénomène de déformation induit. Des solutions industriels exceptionnels peuvent être déterminé a l'aide de cette équipement.

Bibliographie

- [1] Murry G. Transformation dans les aciers, technique de l'ingénieur, traité de matériaux métalliques, vol. md1, dossier m1115. *Techniques de l'ingénieur*, 1998.
- [2] KPODEKON Crescent. Effet du pré-écrouissage sur la durée de vie d'aciers austénitiques de type 304l, thèse de doctorat. *Institut National des Sciences Appliquées de Rouen*, 2010.
- [3] RIOS. P. R PADILHA A. F. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. *ISIJ International*, Vol. 42, No. 4, pp. 325–337, 2002.
- [4] BARRALIS J. Précis de métallurgie. *AFNOR/NATHAN*, 2005.
- [5] Rho et al. The effect of δ -ferrite on fatigue cracks in 304l steels. *International Journal of Fatigue* 22(8) : 683-690, 2000.
- [6] LESUEUR. D De NOVION. C-H. L'état métallique : Propriétés atomiques, m35. *Techniques de L'Ingénieur*, 2000.
- [7] A. L Schaeffler. Constitution diagramme for stainless steel weld metal. *Metal Progress* 56 : 680-680B, 1949.
- [8] Durand-Charre. La microstructure des aciers et des fontes, genèse et ilterprétation. *Sirpe. Paris*, 2003.
- [9] Roth et al. Crack initiation and short crack growth in metastable austenitic stainless steel in the high cycle fatigue regime. *Procedia Engineering* 2, 2010.
- [10] J. C. Bavay. Les aciers inoxydables ferritiques à hautes teneurs en cr et mo », dans les aciers inoxydables,. *Editions de physique, Les Ulis*, 2000.
- [11] Adel BELATTAR. Analyses multi-échelles du comportement et la durée de vie d'aciers inoxydables 304l sous sollicitations cycliques avec pré-écrouissage, thèse de doctorat. *Institut National des Sciences Appliquées de Rouen*, 2013.
- [12] Pierre-Jean CUNAT. Acier inoxydable, critère de choix et structure, techniques de l'ingénieur, traité matériaux métalliques, vol, mb4, dossier m4540, paris. *techniques de l'ingénieur*, 2000.
- [13] LANDOLT. Corrosion and surface chemistry of metals. *EPFL Press*, 2007.
- [14] WILEY. The corrosion monograph series : Corrosion of stainless steels. *Interscience Publication*, 1979.
- [15] BERANGER. G MAZILLE. H. Corrosion des métaux et alliages. *Hermes Science Publications*, 2002.

- [16] Pierre-Jean CUNAT. Aciers inoxydables propriétés. résistance à la corrosion, m4541. *Techniques de L'Ingénieur*, 2010.
- [17] Mendibide. Caractérisation de revêtements pvd nanostructures à base de nitrures de métaux de transition pour application mécanique : aspect chimiques, mécaniques et tribologiques, page43. *Thèse de Doctorat, INSA de Lyon*, 2003.
- [18] DJOUDI SIDANE. Etude par microscopie électrochimique (secm) de la réactivité d'une surface métallique hétérogène passivée. thèse de doctorat. *L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I*, 2012.
- [19] Princeton applied research. Fiche technique versacan. *Ametek*, 2016.
- [20] YAHIA Lazhar. Etude de la corrosion localisée par piqûres des aciers inoxydables 304l et 430 : effet de la déformation à froid par traction et laminage. *UNIVERSITE CONSTANTINE 1*, 2013.
- [21] SHAIRA Maher. Caractérisation non destructive de la transformation martensitique de l'acier 304l induite par déformation cyclique, thèse de doctorat. *Institut National des Sciences Appliquées de Lyon*, 2006.
- [22] SERRAR Hacène. Essai de traction assisté par corrélation d'images sur joints soudés en aciers inoxydables austénitiques (aisi 316l), mémoire de magister. *Ecole nationale polytechnique Alger*, 2009.
- [23] Jean varriot. L'influence des éléments d'addition. *Techniques de l'ingénieur*, 2003.
- [24] OUCHEN Mohamed. Effet du ph du milieu sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 l, mémoire de magister. *Université de Batna*, 2013.
- [25] Mahieddine Naoun. Influence du peroxyde d'hydrogene sur la susceptibilité a la corrosion des aciers inoxydables en milieu salin, thèse de doctorat. *Université Hadj Lakhdar de Batna*, 2014.
- [26] MOSLANG KLIMENKO. M, RIETH .M. A, formation and growth of complex precipitates in 316l austenitic steel during long-term annealing experiments. *J Mater Science 43*, pp. 2541–2549, 2008.
- [27] laure MAGNIER-MONIN. Tenue en service d'assemblage soudés en acier 304l, thèse de doctorat. *Université de Lille 1*, 2007.
- [28] BENARD. Prévention et lutte contre la corrosion : une approche scientifique et technique. *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, 2004.
- [29] MAKAROVA. On limit of molybdenum content of pitting-corrosion-resistant austenitic steels. *Zashchita Metallov, Vol. 37, No. 6pp. 659–664*, 1999.
- [30] CROLET J. L. Métaux et alliages passivables, m153. *Techniques de L'Ingénieur*, 2000.
- [31] PHYLIBERT. Métallurgie : Du minerais au matériau. *Edition MASSON*, 1998.
- [32] J.-M. LECOEUVE. Aciers inoxydables : Generalités et vitesses de fissuration. *Electricité de France*, 1993.
- [33] American Petroleum Institute. Api specification 5l. *Specification for Line Pipe*, 2004.

- [34] René STEFANI. Theorie et technique de la spectrometry de masse a etincelles. *Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble*, 1968.
- [35] POKORNY. J. Métallographie. *Techniques de L'Ingénieur*, 2000.
- [36] Claude GABRIELLI et Hisasi TAKENOUTI. Méthodes électrochimiques appliquées à la corrosion,. *Techniques de l'Ingénieur, Techniques stationnaires, COR 810*.
- [37] Imane ICHCHOU. étude électrochimique de l'inhibition classique ou par des monocouches auto-assemblées d'un dérivé de la thiourée, vis-à-vis de la corrosion en milieu acide de l'acier au carbone xc38,. *Université Abou Bakr Belkaid*,.
- [38] Bernard Tribollet Andrej Nazarov, F Vucko. Effect of mechanical stress on the properties of steel surfaces. *Journal of The Electrochemical Society*, 2017.
- [39] E. Finot B. Vuillemin. Svet, afm and aes study of pitting corrosion initiated on mns inclusions by microinjection. *Corrosion Science*, 45, 2003.
- [40] Loïc LACROIX. Mécanismes de corroison localisé de l'alliage d'aluminium 2024 apport de la microscopie à force atomique (afm) couplée au mode kelvin (kfm) et des alliages modèles. *L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE*, 2008.