

**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

**Département de Métallurgie**  
**Mémoire de projet de fin d'étude**  
**Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des Matériaux**

**Thème**

**Etude de la corrosion d'un acier  
supermartensitique en milieu acide et de sa  
protection**

Proposé et dirigé par :

Pr. F.HELLAL

Etudié par :

Amine LAKHDARI

Ismail SELMANE

Soutenu publiquement le 19 Juin 2016, devant le jury composé de :

Président	A. DAIMALLAH	Docteur	ENP
Promoteur	F. HELLAL	Professeur	ENP
Examineur	K.ABADLI	Professeur	ENP

## ملخص

من خلال هذا العمل تم دراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ غير قابل التآكل « Supermartensitique » في محلول حمضي، تم كذلك تشخيص العينات بالتحليل المجهرية و قياس الصلابة من أجل متابعة تطور السلوك الكهروكيميائي قمنا بالمعالجة الحرارية في درجات حرارة و أزمنة مختلفة لسلسلة من العينات التي تم تحضيرها بعد الحصول على النتائج قمنا بتطبيق الحماية على العينات من خلال حقن ميثبط ذو طبيعة نباتية في محلول العمل تم ملاحظة نقص معتبر في سرعة التآكل الذي قدر بـ 76% مقارنة بالسرعة في حالة عدم استعماله

**كلمات مفتاحية:** فولاذ غير قابل التآكل 'supermartensitique' التآكل 'التبريد' المعاينة المجهرية 'الصلابة' ميثبط

## Abstract

This work was focused on the study of the electrochemical behavior of a super martensitic stainless steel SM13CRS in acidic medium, a characterization analysis of microstructures and micro hardness measurement was made. To see the evolution of the electrochemical behavior of the heat treated samples compared with the based sample, we prepared a series of samples, at different temperatures and durations of the tempering heat treatment. After obtaining the results we proceeded to the protection of the samples by a vegetal extract inhibitor, a decreasing of 76% in the rate of corrosion is reached compared to the initial solution without inhibitor.

**Key Words:** Super martensitic stainless steel, corrosion, quenching, tempering, microstructure, hardness, inhibitor:

## Résumé

Ce travail a été porté sur l'étude de comportement électrochimique d'un acier inoxydable super martensitique SM13CRS dans un milieu acide, une caractérisation par analyse des microstructures et mesure de microdureté a été faite. Afin de voir l'évolution du comportement électrochimique des échantillons traités par rapport à l'échantillon brut, nous avons préparé une série d'échantillon à de différentes températures et durées de revenu. Après l'obtention des résultats nous avons procédé à la protection des échantillons par un inhibiteur d'extrait végétale, une diminution de 76% de la vitesse de corrosion est enregistrée par rapport à la solution initiale sans inhibiteur.

**Mots clés :** acier inoxydable supermartensitique, corrosion, trempe, revenu, microstructure, microdureté, inhibiteur

# *Dédicace*

*Je dédie ce Modeste travail*

*A mes très chers parents que j'aime beaucoup, ma mère qui a été près de moi durant tout le long chemin d'étude, et mon père qui m'a encouragé pour finir mes études, que ce travail soit pour eux le témoignage de ma plus profonde reconnaissance pour leur souffrance et leur sacrifice.*

*A mes grands-parents que j'aime beaucoup*

*A mes frères Karim et Adel*

*A ma Chère IMENE*

*A tous mes amis Amine, Ismaïl, Karim, Salim, Bilel Fadi, Abdenour, Salah, Yahia, Idir et Hakim, Raid, Walid, Nadjib, Chawki, Okba, Rafik, Housseem, Ramdane et Ayoub .*

*Et à toute la promotion de génie des matériaux 2016.*

*Amine*

## **DEDICACE**

*Je tiens à dédier ce travail, ainsi que mon ingéniorat, aux  
meilleurs parents qui soient, pour leur sourire, bonté,  
générosité et soutien dans tout ce que j'entreprends.*

*A mes frères : Mohamed, Moussa, Youcef*

*A mes aimables neveux : Zaid, Abdo, Raïtha, serine et  
Abdelghafour.*

*A mes sœurs*

*A toute ma grande famille...*

*A mon binôme Amine LAKHDARI*

*A tous mes amis : Billy, Islam, Badreddine, Billal, Zaki,  
Nadjib, Moncef, Sidali, Rayen, Rafik*

*A toute la promotion de génie des matériaux*

*Ismail*

## **REMERCIEMENTS**

Tout d'abord nous remercions Allah le tout puissant de nous avoir donné le courage et la patience de mener à bien notre projet de fin d'études.

Au terme de ce travail, nous tenons à remercier notre encadreur le Professeur **F.HELLAL** pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail, pour sa disponibilité et ses conseils.

Nous remercions Monsieur **A.DAIMELLAH**, de nous avoir fait l'honneur de présider notre jury de mémoire.

Nous remercions également Monsieur **K.ABADLI** de nous avoir fait l'honneur d'être des membre de notre jury.

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

# Table des matières

Liste des figures.....	9
Liste des tableaux.....	11
Introduction générale.....	14
<b>PARTIE A ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>14</b>
Chapitre 1 La corrosion en milieu pétrolier.....	16
I. Introduction.....	16
II. Définition.....	16
III. Principaux facteurs de la corrosion.....	16
IV. Mécanismes de la corrosion et théorie électrochimique.....	17
IV.1. Potentiel d'équilibre.....	18
IV.2. Diagramme de Pourbaix.....	19
IV.3. Passivité des métaux.....	19
IV.4. Polarisation et surtension d'une électrode.....	20
IV.5. Courbes de polarisation.....	21
IV.6. Equation de Butler-Volmer.....	22
IV.7. Vitesse de corrosion.....	22
V. Types de corrosion des aciers inoxydables.....	23
V.1. Corrosion intergranulaire.....	23
V.2. Corrosion par piqûres.....	24
V.3. Corrosion caverneuse.....	24
V.4. Corrosion sous tension.....	24
Chapitre 2 Généralités sur les aciers inoxydables supermartensitiques.....	26
I. Introduction.....	26
II. Les aciers inoxydables.....	26
II.1. Définition.....	26
II.2. Actions des éléments d'alliage sur l'acier inox.....	26
II.3. Nuances des aciers inoxydables.....	29
II.4. Désignation des aciers inoxydables.....	29
II.5. Fabrication des aciers inoxydables.....	30
III. Les aciers inoxydables supermartensitiques.....	30
III.1. Principaux éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques.....	31
III.2. Les phases présentes dans les aciers inoxydables supermartensitiques	34
III.3. Aspect microstructural.....	36

III.4.	Mise au point des aciers inoxydables supermartensitique .....	36
III.5.	Propriétés mécaniques.....	36
IV.	Traitements thermiques et mécaniques appliqués aux aciers inoxydables martensitiques .....	37
IV.1.	Trempe martensitique par refroidissement continu.....	37
IV.2.	Traitement de déstabilisation de l'austénite .....	40
IV.3.	Traitements de revenu .....	40
IV.4.	Traitements d'adoucissement (recuit) .....	41
Chapitre 3	La protection vis-à-vis de la corrosion. ....	44
I.	Introduction .....	44
II.	Protections classiques .....	44
II.1.	Contrôle du métal .....	44
II.2.	Contrôle de l'interface.....	44
II.3.	Contrôle de la solution .....	45
III.	Protection par modification du comportement électrochimique .....	45
III.1.	Protection cathodique.....	45
III.2.	Protection anodique.....	46
IV.	Protection par inhibiteur .....	46
IV.1.	Définition d'un inhibiteur .....	47
IV.2.	Utilisations industrielles courantes des inhibiteurs .....	47
IV.3.	Classes d'inhibiteurs .....	47
IV.4.	Les inhibiteurs utilisés dans l'Industrie pétrolière .....	51
PARTIE B	ETUDE EXPERIMENTALE.....	52
Chapitre 4	Matériau et procédures expérimentales .....	54
I.	Introduction .....	54
II.	Etat brut .....	54
III.	Etats traités thermiquement .....	55
III.1.	Matériel utilisé pour les traitements thermiques .....	55
III.2.	Choix des températures des traitements thermiques .....	55
IV.	Préparation et observation métallographique .....	57
V.	Caractérisation mécanique.....	59
VI.	Essais électrochimiques.....	60
VI.1.	Solution de travail .....	61
VI.2.	Electrodes de travail.....	62
VII.	Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques.....	63

VII.1.	Extrapolation des droites de Tafel.....	63
VII.2.	Méthode de la résistance de polarisation .....	64
VIII.	Préparation de la solution d'inhibiteur.....	65
Chapitre 5	Résultats et discussions .....	67
I.	Introduction .....	67
II.	Résultats de la métallographie.....	67
II.1.	Etat brut.....	67
II.2.	Echantillons traités thermiquement.....	68
III.	Résultats de la microdureté .....	73
III.1.	Effet de la trempe sur la microdureté .....	73
III.2.	Effet du revenu sur la microdureté.....	73
IV.	Résultats de l'étude électrochimique.....	75
IV.1.	Etude électrochimique de l'échantillon brut .....	75
IV.2.	Etude électrochimique des échantillons traités .....	77
IV.3.	Dépouillement des courbes de polarisation.....	79
V.	Protection par inhibition .....	87
Conclusion générale.....		92
Bibliographie .....		94
Annexe.....		99



## Liste des figures

<b>Figure I-1</b> Diagramme potentiel – pH du fer (T= 25°C) [5].....	19
<b>Figure I-2</b> Représentation d’une courbe de polarisation pour un métal passivant [5]... 20	
<b>Figure I-3</b> Détermination de condition de corrosion à partir des courbes de polarisation anodique $E_A$ et cathodique $E_k$ . ....	21
<b>Figure II-1.</b> Diagramme Fer-Chrome [10].....	27
<b>Figure II-2</b> Influence du nickel sur la boucle gamma [9].....	28
<b>Figure II-3</b> Diagrammes pseudo-binaires Fe – Cr [14]. ....	38
<b>Figure II-4</b> Courbe de transformation en refroidissement continu (TRC) d’un acier titrant 0,25 % C et 13,4 % Cr [16]. ....	39
<b>Figure II-5</b> Diagramme TTT pour l’acier inoxydable supermartensitique [16].....	39
<b>Figure III-1</b> Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d’une étude en milieu acide [25].....	49
<b>Figure III-2.</b> Diagramme d’Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d’un inhibiteur de corrosion [26]. ....	49
<b>Figure III-3</b> Représentation schématique des modes d’adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [28]. ....	50
<b>Figure IV-1</b> Four à résistance .....	55
<b>Figure IV-2.</b> Cycles des traitements thermiques effectués. ....	56
<b>Figure IV-3.</b> Diagramme TTT de l’acier inoxydables supermartensitique AISI 420 [31]. ....	57
<b>Figure IV-4.</b> Microscope optique OPTIKA M-789.....	59
<b>Figure IV-5</b> Microduromètre Mitutoyo HM-100. ....	60
<b>Figure IV-6</b> Montage utilisé pour les essais électrochimiques.....	61
<b>Figure IV-7.</b> pH-mètre électronique model HANNA 211.....	62
<b>Figure IV-8.</b> L’échantillon BL après perçage et insertion du fil électrique.....	62
<b>Figure IV-9.</b> Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [37]. ....	64
<b>Figure IV-10</b> Technique de la mesure de la résistance de polarisation. ....	65
<b>Figure V-1.</b> Microstructure de l’échantillon brut après attaque chimique au réactif de Villela (a) et (b) sens longitudinal BL ; (c) et (d) sens transversal BT.....	68
<b>Figure V-2.</b> Microstructure de l’échantillon trempé T0 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.....	69
<b>Figure V-3.</b> Microstructure de l’échantillon T1 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.....	70
<b>Figure V-4.</b> Microstructure de l’échantillon T2 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.....	70
<b>Figure V-5.</b> Microstructure de l’échantillon T3 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.....	71
<b>Figure V-6.</b> Microstructure de l’échantillon T4 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.....	71
<b>Figure V-7.</b> Microstructure de l’échantillon T5 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.....	72
<b>Figure V-8.</b> Microstructure de l’échantillon T6 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.....	72
<b>Figure V-9.</b> Effet de la température de revenu sur la microdureté à 1h de traitement... 74	

<b>Figure V-10.</b> Effet du temps de maintien sur la microdureté des échantillons traités à 700°C. ....	74
<b>Figure V-11.</b> Courbe de polarisation du métal brut dans la solution (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 1.5N).....	76
<b>Figure V-12.</b> Microstructure de l'échantillon BL après essai électrochimique de corrosion. ....	76
<b>Figure V-13.</b> Courbes de polarisations du métal brut et des échantillons traités thermiquement. ....	77
<b>Figure V-14.</b> Variation de $i_{\text{passivation.moyen}}$ en fonction de la température. ....	78
<b>Figure V-15</b> Variation de $i_{\text{passivation.moyen}}$ en fonction du temps de maintien. ....	78
<b>Figure V-16.</b> Courbe de polarisation du métal brut (BL) en tracé semi-logarithmique.	79
<b>Figure V-17.</b> Courbe de polarisation de l'échantillon T0 en tracé semi-logarithmique.	79
<b>Figure V-18.</b> Courbe de polarisation de l'échantillon T1 en tracé semi-logarithmique.	80
<b>Figure V-19.</b> Courbe de polarisation de l'échantillon T2 en tracé semi-logarithmique.	80
<b>Figure V-20.</b> Courbe de polarisation de l'échantillon T3 en tracé semi-logarithmique.	81
<b>Figure V-21.</b> Courbe de polarisation de l'échantillon T4 en tracé semi-logarithmique.	81
<b>Figure V-22.</b> Courbe de polarisation de l'échantillon T5 en tracé semi-logarithmique.	82
<b>Figure V-23.</b> Courbe de polarisation de l'échantillon T6 en tracé semi-logarithmique.	82
<b>Figure V-24.</b> Évolution du potentiel de corrosion en fonction de la température de revenu des échantillons traités à 1h. ....	84
<b>Figure V-25.</b> Evolution du courant de corrosion en fonction de la température du revenu des échantillons traités à 1h. ....	85
<b>Figure V-26.</b> Evolution du courant de corrosion en fonction de la durée de maintien des échantillons traités à 700°C .....	86
<b>Figure V-27.</b> Les courbes de polarisation de l'échantillon BL avec et sans inhibiteur (300ppm).....	88
<b>Figure V-28</b> Les courbes de polarisation de l'échantillon T1 avec et sans inhibiteur (300ppm).....	88
<b>Figure V-29.</b> Les courbes de polarisation de l'échantillon T2 avec et sans inhibiteur (300ppm).....	89
<b>Figure V-30.</b> Les courbes de polarisation de l'échantillon T6 avec et sans inhibiteur (300ppm).....	89

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Les principaux facteurs de corrosion [2].	17
<b>Tableau II.1.</b> Effet des éléments d'alliage sur les propriétés d'emploi [10].	28
<b>Tableau II.2.</b> Résistances mécaniques $R_m$ de nuances martensitiques laminées à chaud.	42
<b>Tableau IV.1.</b> Composition de l'acier supermartensitique.	54
<b>Tableau IV.2.</b> Symboles des échantillons à étudié.	55
<b>Tableau IV.3.</b> Propriétés mécaniques spécifiques.	59
<b>Tableau V.1</b> Résultats de la microdureté des échantillons étudiés	73
Le tableau V.2 rapporte le résumé des grandeurs électrochimiques obtenues après le dépouillement des courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques.	83
<b>Tableau V.2.</b> Résultats des essais potentiostatiques des différents échantillons dans la solution $H_2SO_4$ 1.5N.	83
<b>Tableau V.3.</b> Résultats électrochimiques des différentes concentrations d'inhibiteur appliqué sur l'échantillon brut.	87
<b>Tableau V.4.</b> Résultats obtenus après les essais électrochimiques en présence d'inhibiteur à 300 ppm.	90

# **Introduction générale**

L'objectif de l'industrie pétrolière est d'extraire, transporter et raffiner le pétrole en très grande quantité, dans des conditions économiques les plus performantes et des conditions de sécurité optimales. Avec ces exigences, les canalisations en acier ont été utilisées pour le transport des hydrocarbures à partir des gisements vers les centres de raffinage.

Ces aciers sont susceptibles d'être utilisés dans des conditions extrêmement sévères où ils peuvent réagir avec leur milieu de travail. L'une des conséquences les plus coûteuses réside dans la corrosion en milieu pétrolier. De par le monde, les pertes correspondantes sont estimées à environ 4 à 5% du PNB, en incluant les impacts directs et indirects ainsi que les frais des mesures de contrôle et de prévention.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen à part entière de protection contre la corrosion métallique. Ils présentent l'originalité d'être le seul moyen d'intervention à partir du milieu corrosif, ce qui en fait une méthode de contrôle de la corrosion facile à mettre en œuvre et peu onéreuse, pour peu que le ou les produits utilisés soient d'un coût modéré. Les nombreuses études consacrées, depuis une cinquantaine d'années, à ces composés, ont abouti à proposer des produits ou des mélanges de produits précis correspondant à des systèmes de corrosion (couples métal-milieu corrosif) donnés. Chaque cas de corrosion reste cependant un cas particulier, et il est nécessaire de connaître les données de base de fonctionnement de ces inhibiteurs, leurs limites d'utilisation, leur toxicité particulière, pour pouvoir les utiliser avec une marge suffisante de sécurité.

De ce fait, nous nous sommes intéressés dans notre travail au comportement électrochimique d'un acier supermartensitique dans un milieu acide pour simuler l'environnement de travail, ensuite nous avons étudié l'influence des traitements thermiques sur la vitesse de corrosion. Une investigation sur l'évolution des microstructures en fonction de ces différents traitements est aussi faite, puis un inhibiteur préalable a été injecté avec des différentes proportions dans la solution qui constitue notre électrolyte pour qu'on puisse déterminer la concentration optimale qui permet de réduire considérablement la vitesse de corrosion.

Ce manuscrit est organisé en deux parties principales :

- Partie théorique qui comprend une synthèse bibliographique portant sur les caractéristiques métallurgiques des aciers inoxydables supermartensitiques nous exposerons leurs microstructures et les différentes phases présentes. Nous étalerons sur les mécanismes de leur détérioration électrochimique. L'accent a été porté sur l'effet d'un inhibiteur sur la corrosion.
- Partie expérimentale qui décrit le matériau et les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre ainsi que le matériel utilisé. Un dernier chapitre est consacré à la présentation des résultats obtenus qui seront par la suite analysés et discutés tout en se référant sur des études faites sur ces types d'aciers.

**PARTIE A**  
**ETUDE**  
**BIBLIOGRAPHIQUE**

# **Chapitre 1**

## **La corrosion en milieu pétrolier.**

## **I. Introduction**

Le terme corrosion évoque pour la plupart des personnes, l'image de la rouille propre aux métaux ferreux, comme si seul le fer était susceptible de présenter ce phénomène. En réalité, la corrosion est la cause générale de l'altération de la destruction de la plupart des matériaux naturels ou élaborés. Tout se corrode et tout milieu peut être corrosif suivant le matériau considéré.

## **II. Définition**

La corrosion est définie comme étant l'interaction physico-chimique exercée sur le métal par son milieu environnant, entraînant des modifications de ses propriétés et très souvent une dégradation fonctionnelle du métal lui-même causant des pertes. Peu de matériaux se trouvent à l'état natif dans la nature, ils offrent une grande résistance plus au moins grande à l'altération par l'air atmosphérique, quelques-uns se trouvent sous forme métallique comme l'or ou le platine.

Cette définition admet que la corrosion est un phénomène nuisible, elle détruit le matériau où réduit ses propriétés. Parfois la corrosion est un phénomène bénéfique et souhaitée, elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature comme ceux des matériaux biodégradables qui sont utilisés dans la fabrication d'emballage laissés par insouciance [1].

## **III. Principaux facteurs de la corrosion**

La résistance à la corrosion d'un matériau n'est pas une propriété intrinsèque. Elle dépend à la fois des caractéristiques du matériau et de celles du milieu. En plus de ces facteurs, les conditions d'emploi et la durée d'exploitation ont un rôle prépondérant sur les phénomènes de corrosion. Ces facteurs peuvent être classés en quatre groupes principaux [2].



**Tableau I.1.** Les principaux facteurs de corrosion [2].

Facteurs relatifs au milieu et définissant le mode d'attaque	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Concentration du réactif.</li> <li>-Teneur en oxygène, en impuretés, en gaz dissous (CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S,).</li> <li>-Acidité (PH) du milieu, salinité, résistivité.</li> <li>-Température, Pression.</li> <li>-Présence de bactéries.</li> <li>- Addition d'inhibiteurs.</li> </ul>
Facteurs métallurgiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Composition de l'alliage, hétérogénéités cristallines.</li> <li>-Procédés d'élaboration.</li> <li>-Impuretés dans l'alliage, inclusions.</li> <li>-Traitements thermiques, mécaniques</li> </ul>
Facteurs définissant les conditions d'emploi	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Etat de surface, défaut de fabrication.</li> <li>-Forme de pièces.</li> <li>-Sollicitations mécaniques.</li> <li>-Emploi d'inhibiteurs.</li> <li>-Procédés d'assemblage (couple galvaniques, soudures, ....).</li> <li>-Force électromotrice extérieure (électrolyse).</li> </ul>
Facteurs dépendant du temps	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Vieillessement.</li> <li>-Tensions mécaniques internes ou externes. –Température</li> <li>- Modalité d'accès de l'oxygène ou autres gaz dissous.</li> <li>-Modification des revêtements protecteurs.</li> <li>-Apparition d'un dépôt (calcique ou autre).</li> </ul>

#### IV. Mécanismes de la corrosion et théorie électrochimique

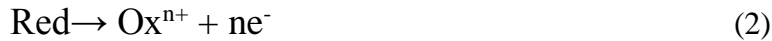
Avant d'entrer dans les détails des aspects électrochimiques de la corrosion, il est utile de décrire théoriquement les processus qui interviennent lorsqu'un métal est mis en contact avec la solution aqueuse de l'un de ses sels. La phase métallique solide comprend des ions métalliques M<sup>n+</sup> disposés suivant un réseau cristallin, et les électrons de conduction libres se déplacent dans tout le volume du métal en assurant la neutralité électrique globale du cristal. A l'opposé, la phase aqueuse liquide est constituée d'un empilement compact mobile, comprenant des molécules neutres, des ions positifs et des ions négatifs. A l'interface, lors des fluctuations aléatoires d'énergie liées à l'agitation thermique, un ion du réseau métallique peut quitter le métal et passer en solution; inversement, un ion métallique en solution peut venir au contact du métal et rester piégé sur certains sites préférentiels. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques d'une phase à l'autre. Contrairement aux ions qui peuvent passer d'une phase à l'autre, les électrons libres ne peuvent pas passer directement dans la phase aqueuse, ils se fixent sur des molécules ou sur des cations en réduisant leurs charges électriques.

Là encore se produit un transfert de charges électriques d'une phase à l'autre. En électrochimie, on appelle habituellement [3]:

• **Réaction anodique** : toute réaction qui entraîne la libération d'électrons; en terme chimique, il s'agit d'une réaction d'oxydation (1).



• **Réaction cathodique** : toute réaction qui entraîne la capture d'électrons; en terme chimique, c'est une réduction cathodique (2).



#### IV.1. Potentiel d'équilibre

Le potentiel d'équilibre ( $E_{eq}$ ) et le potentiel réversible d'une électrode représentent la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution; ou à l'équilibre les deux potentiels étant constants.

Le potentiel d'une électrode ne peut pas être mesuré dans l'absolu, car un expérimentateur ne peut mesurer qu'une différence de potentiel entre deux électrodes formant une pile électrochimique. Le potentiel d'équilibre ou potentiel réversible d'une électrode représente la différence de potentiel électrique entre le métal et la solution à l'équilibre. L'électrochimie permet de calculer le potentiel réversible d'une électrode en utilisant la relation de Nernst.

L'équation de Nernst s'applique à une réaction d'électrode à l'équilibre. Elle sert à calculer son potentiel réversible à partir du potentiel standard, en fonction des activités et de la température. Pour dériver cette équation, il faut se référer à la réaction d'oxydoréduction [4].

$$\text{Equation de NERNST : } E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C \quad (3)$$

Avec:

E : potentiel du couple redox.

$E_0$ : potentiel standard (mesuré généralement par rapport à l'électrode d'hydrogène) ;

R : Constante des gaz parfait (8,31 J).

T : température absolue.

F : constante de Faraday (F=96500 C).

n : nombre d'électrons mise en jeu.

C : La concentration des ions.

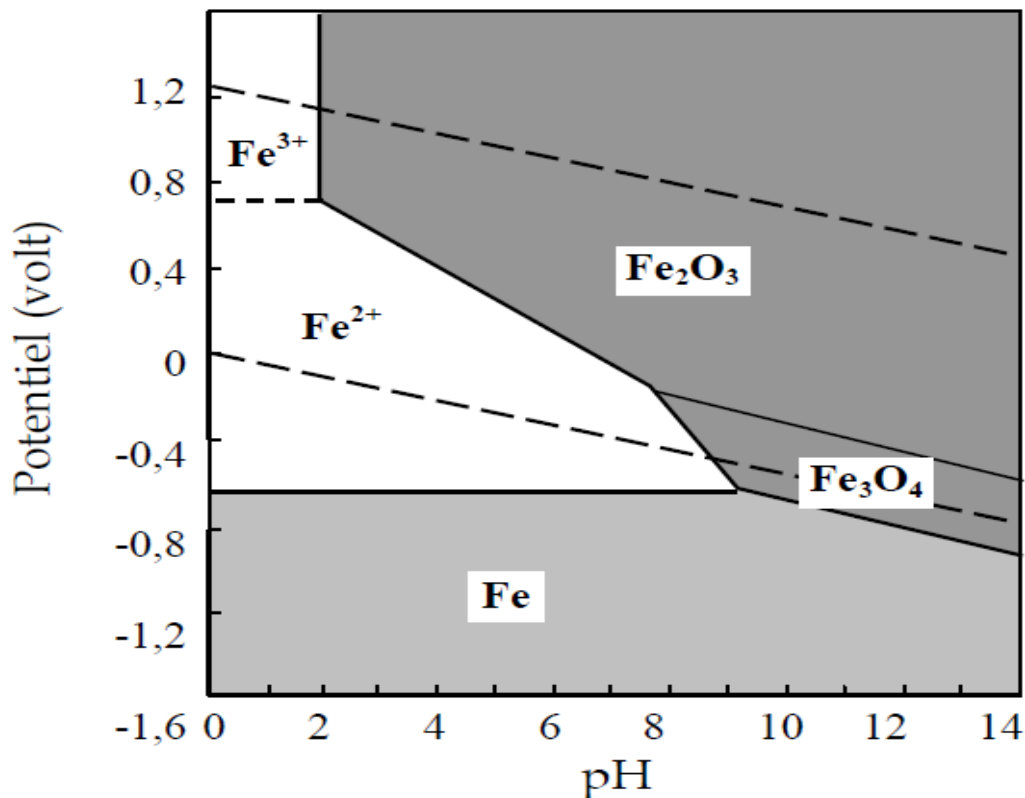
Si le milieu est quelconque et que l'électrode n'est alors plus réversible thermodynamiquement, ce qui est toujours le cas en corrosion, le potentiel mesuré n'est plus un potentiel d'équilibre il est appelé potentiel de corrosion ou potentiel d'abandon

ou potentiel libre. La température ayant souvent une influence non négligeable sur la valeur du potentiel, la mesure doit être faite dans des conditions bien contrôlées [4].

#### IV.2. Diagramme de Pourbaix

Les diagrammes de Pourbaix ont une importance capitale dans le domaine de la corrosion, puisqu'ils indiquent pour les différentes valeurs de tension et de pH les réactions qui sont possibles et celles qui sont théoriquement impossibles. Ces diagrammes permettent aussi d'affirmer que dans telle condition de pH et d'aération du milieu agressif, tel métal peut se corroder ou s'immuniser, sans donner d'indication sur la vitesse d'une telle évolution.

Ces diagrammes sont obtenus en étudiant les différents équilibres correspondant aux différentes réactions d'électrode et les différentes réactions chimiques susceptibles de se produire à l'interface [5].

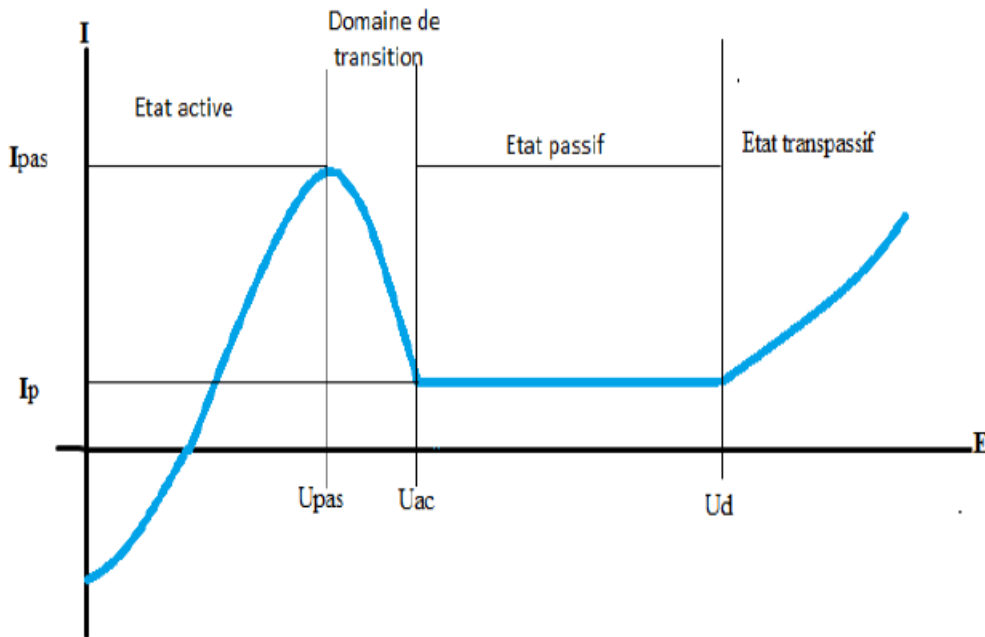


**Figure I-1** Diagramme potentiel – pH du fer (T= 25°C) [5].

#### IV.3. Passivité des métaux

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. Cette couche passive est une fonction du potentiel comme le montre la figure I-1. 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 10 %. 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'auto passivation de l'alliage métallique dans ce milieu [2] [6].



**Figure I-2** Représentation d'une courbe de polarisation pour un métal passivant [5].

- $U_{pas}$  : potentiel de passivation.
- $U_{ac}$  : potentiel d'activation.
- $U_d$  : potentiel de rupture.
- $I_{pas}$  : densité de courant de passivation.
- $I_p$  : densité de courant passif.

#### IV.4. Polarisation et surtension d'une électrode

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

$$\eta = E - E_{rev} \quad (4)$$

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

$$\zeta = E - E_{corr} \quad (5)$$

Généralement le processus électrochimique est caractérisé par trois types distincts de polarisation. La polarisation totale est la somme de ces polarisations :

$$E_{app} - E_{eq} = \eta_{act} + \eta_{conc} + i_R \quad (6)$$

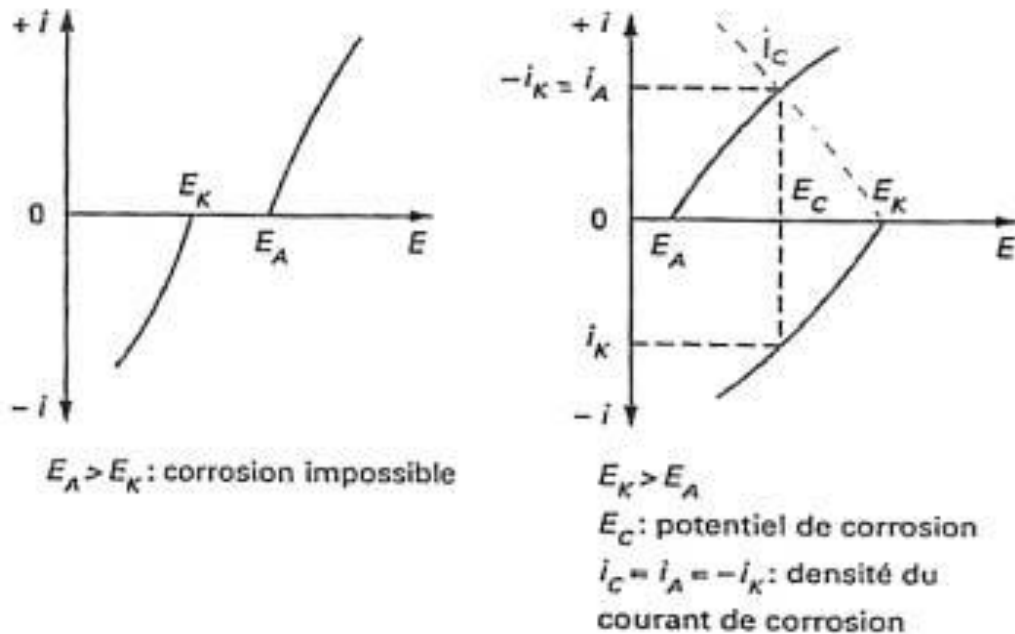
$\eta_{act}$  : est la surtension d'activation

$\eta_{conc}$  : est la surtension de concentration

$i_R$  : est la polarisation de résistance

#### IV.5. Courbes de polarisation

Les mécanismes décrits ci-dessus sont transposables à d'autres métaux non passivables. Pour qu'un métal ou un alliage puisse se corroder, il faut que le potentiel de la solution cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la solution anodique de dissolution. Dans ce cas  $E_K > E_A$  et il y a corrosion



**Figure I-3** Détermination de condition de corrosion à partir des courbes de polarisation anodique  $E_A$  et cathodique  $E_K$ .

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

Deux conditions sont nécessaires à la corrosion :

- le potentiel de la cathode doit être supérieur au potentiel de l'anode, c'est une condition thermodynamique
- sa vitesse ou l'intensité de courant anodique doit être suffisante, c'est une condition cinétique [1] [7].
- 

#### IV.6. Equation de Butler-Volmer

Cette équation donne la relation entre le potentiel et la densité de courant, elle est sous la forme suivante [2]:

$$i = i_0 \left[ \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) n F \eta}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

Où :

$i$  : La densité de courant de transfert de charge ( $A.m^{-2}$ ).

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

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

$n$  : La valence du métal.

$F$  : La constante de Faraday ( $96500 C.mol^{-1}$ ).

$R$  : La constante des gaz parfait.

$T$  : Température (K).

$\eta$  : La surtension ou l'écart de potentiel par rapport au potentiel d'équilibre.

#### IV.7. Vitesse de corrosion

La vitesse d'une réaction chimique peut être définie comme le nombre de moles d'atomes réagissant par unité de temps et de surface d'électrode. Toutefois, cette quantité peut se révéler difficile à apprécier directement [5].

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

$$Q = N.F.n \quad (8)$$

$F$  : désigne la constante de Faraday,

$F = 96490 C/mol$ .

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

$N$  : nombre d'Avogadro,

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

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

$$I = nF \frac{dn}{dt} \quad (9)$$

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

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

$$\text{Donc:} \quad v = \frac{dn}{dt} = \frac{I}{nF} \quad [\text{mol/s}] \quad (10)$$

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

$$V = \frac{I}{nFA} = \frac{i}{nF} \quad [\text{mol/s.cm}^2] \quad (11)$$

Où

$i$  : représente la densité du courant [ $\text{A/cm}^2$ ].

La loi de Faraday indique que la vitesse d'une réaction d'électrode est proportionnelle à l'intensité de courant électrique à travers l'interface électrode / électrolyte [5].

## V. Types de corrosion des aciers inoxydables

Les principaux types de corrosion rencontrés dans les aciers inoxydables sont les suivantes :

### V.1. Corrosion intergranulaire

Ce type de corrosion est associé à la précipitation des carbures de chrome de type  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  aux joints de grains.

Cette précipitation engendre une déchromisation ou appauvrissement en chrome des zones alentour (matrice). Ces zones devenant anodiques par rapport au reste de la structure, peuvent alors être le siège d'une corrosion dite intergranulaire ou intercrystalline. Plus les plages déchromées anodiques sont étroites plus la corrosion est rapide et dangereuse.

La dissolution préférentielle aux environs immédiats des joints de grains peut entraîner une décohésion totale des grains et une perte complète des propriétés mécaniques du matériau. L'attaque peut être plus ou moins rapide et orientée.

## V.2. Corrosion par piqûres

La corrosion par piqûres est une forme de corrosion caverneuse très locale, généralement due à la stagnation d'espèces chimique dépassivantes (fluorures, chlorures, bromures et iodures) piégées à la surface du métal. Ces hétérogénéités aboutissent à la détérioration du film passif qui protège le métal. Des inclusions non métalliques distribuées à la surface d'un acier inoxydable peuvent constituer le point d'amorçage de piqûres.

Dès que la piqûre est amorcée, la solution qui l'occupe devient plus acide par concentration des ions  $\text{Cl}^-$  vers les parties anodiques, et la densité de courant d'électrolyse atteint des valeurs élevées en raison de la petite surface anodique.

## V.3. Corrosion caverneuse

Dans le cas d'un acier inoxydable au contact d'une solution aérée de chlorures, le processus de corrosion est décrit par les étapes suivantes :

- ✓ Diffusion limitée de l'oxygène vers la solution imprégnant la crevasse
  
- ✓ Déplacement à l'extérieur de la crevasse de la réaction cathodique de l'oxygène ( $\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$ ) ; la crevasse devient la zone anodique et les ions  $\text{Cl}^-$  y affluent.
  
- ✓ Augmentation de l'agressivité de la solution interne à la crevasse par hydrolyse des sels conduisant à une chute importante du pH.
  
- ✓ Lorsque le pH de la solution caverneuse atteint une valeur critique, le film passif protégeant le matériau est détruit.
  
- ✓ Croissance rapide de la crevasse par dissolution du métal actif.

La corrosion caverneuse peut affecter les assemblages réalisés par rivetage ou par boulonnage de deux pièces métalliques entre lesquelles une zone occluse ou crevasse peut être créée. Elle peut aussi se produire sous des joints non étanches ou le métal est en contact avec un dépôt non métallique. Ce phénomène est accentué si le dépôt contient du chlore ou du soufre.

## V.4. Corrosion sous tension

Ce processus fait intervenir simultanément l'action d'une contrainte et celle d'un milieu corrosif généralement aqueux. La contrainte responsable peut être une contrainte de service ou une contrainte interne.

La corrosion sous tension se traduit par une fissuration des matériaux selon des trajets intergranulaires, transgranulaires ou mixtes qui s'orientent généralement perpendiculairement à la direction des contraintes. Cette corrosion n'est pas accompagnée d'une perte de masse appréciable du matériau [8].



**Chapitre 2**  
**Généralités sur les aciers**  
**inoxydables**  
**supermartensitiques**

## **I. Introduction**

La place privilégiée qu'occupe aujourd'hui l'acier dans de multiples secteurs de l'industrie est justifiée par plusieurs raisons, notamment l'abondance relative des minerais et la maîtrise des techniques et coûts de production. De plus un choix judicieux d'éléments d'alliages et de traitements thermiques permet de conférer à l'acier une large gamme de propriétés.

## **II. Les aciers inoxydables**

La propriété principale qui définit les aciers inoxydables est leur résistance à la corrosion qui en fait des matériaux de choix pour les industries de la chimie, de la pétrochimie, de la pâte et du papier, de la production d'énergie, de l'agroalimentaire, de l'eau, de la construction et du génie civil. Cette résistance à la corrosion est liée à leur teneur élevée en chrome (de 10 à 30 %) et renforcée par des additions de molybdène (jusqu'à 7 %) et d'autres éléments d'alliage comme le tungstène, le cuivre, le nickel, l'azote...

### **II.1. Définition**

Les aciers inoxydables sont des alliages métalliques à base de fer (alliage : fer-carbone avec une teneur de carbone inférieure à 1.2%) qui doivent contenir au moins 10.5% de chrome et des éléments d'alliages comme le nickel, le molybdène, le manganèse, silicium, etc [8].

### **II.2. Actions des éléments d'alliage sur l'acier inox**

Dans ce qui va suivre, nous allons aborder l'action des éléments d'additions sur les caractéristiques des aciers inoxydables.

#### **II.2.a Action du chrome sur le système Fe-Cr**

L'élément d'addition de base des aciers inoxydables étant le chrome, pour bien comprendre les différentes structures de ces aciers, il faut partir du diagramme d'équilibre fer-chrome comme le montre la figure II-1 Celui-ci est caractérisé en premier lieu par la disparition du domaine  $\gamma$  lorsque la teneur en chrome dépasse 13%. Un acier à bas carbone à plus de 13%de chrome ne subit plus de transformation  $\alpha \rightarrow \gamma$ . C'est cet aspect du diagramme fer-chrome qui va déterminer en fonction de l'influence des différents éléments d'addition les structures fondamentales des aciers inoxydables qui seront suivant les cas, ferritiques, martensitique, austénitiques ou austéno-ferritiques [9].

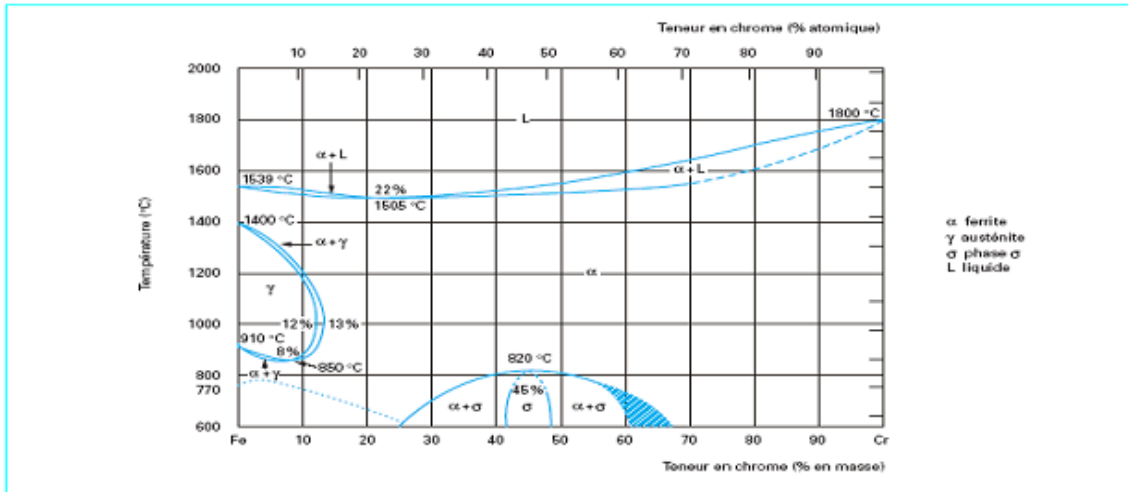


Figure II-1. Diagramme Fer-Chrome [10].

### II.2.b Action du carbone et de l'azote sur le diagramme Fe-Cr

Ces éléments ont sensiblement le même effet dans les aciers inoxydables. C'est pourquoi, on a pris l'habitude d'étudier les effets de C+N simultanément. Ces effets sont à considérer sous deux angles: d'une part, les modifications du diagramme d'équilibre fer-chrome et d'autre part, les résultats d'une transformation de l'austénite en martensite. Le carbone et l'azote ont essentiellement pour effet d'étendre le domaine du fer  $\gamma$  vers des concentrations plus élevées en chrome. Ainsi en l'absence de carbone et d'azote, le domaine  $\gamma$  s'étend jusqu'à 11% de chrome à 1100°C [9].

### II.2.c Action du nickel sur le diagramme Fe-Cr

L'action du nickel est également à considérer sous les deux aspects de la modification du diagramme fer-chrome et de son influence sur la transformation de l'austénite en martensite. Comme le carbone et l'azote, le nickel étend vers des teneurs en chrome plus élevées le domaine de stabilité du fer  $\gamma$  à haute température. Pour 8% de nickel, par exemple, un acier à 22% de chrome est encore austénitique à 1100°C comme le montre la figure II-2.

Par ailleurs, dans le cadre de la transformation au refroidissement de l'austénite en martensite, le nickel abaisse le point MS de début de transformation. C'est ainsi que pour un acier à 17,8% de chrome et 7,4% de nickel, le point MS est à -40°C, alors que pour 17,5% de chrome et 8,3% de nickel, il descend à -196°C et pour 12,6% de nickel MS n'existe plus [9].

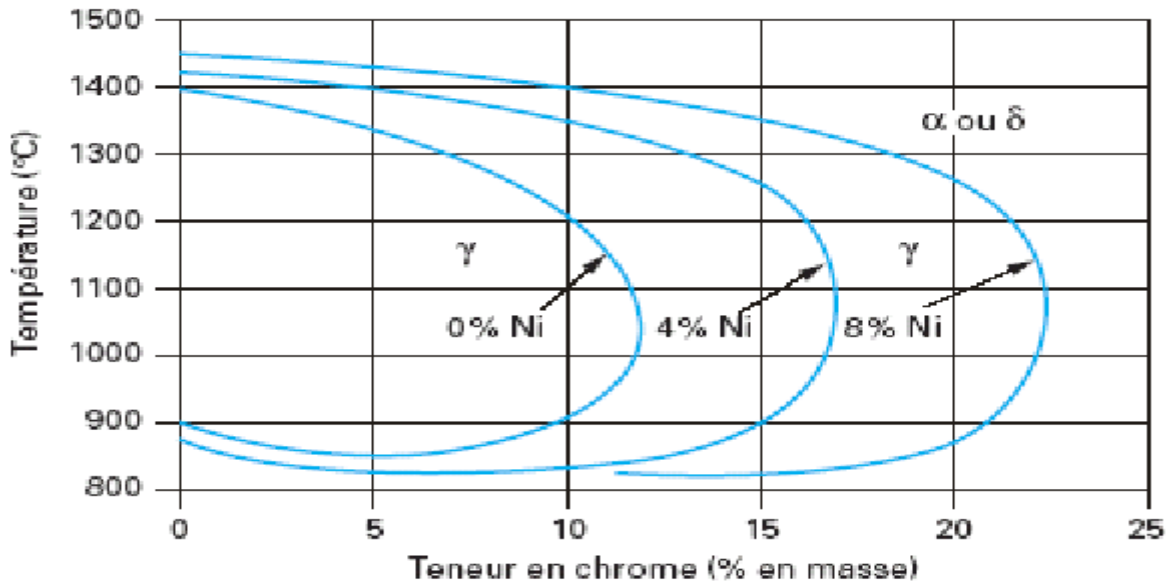


Figure II-2 Influence du nickel sur la boucle gamma [9].

Tableau II.1. Effet des éléments d'alliage sur les propriétés d'emploi [10].

Élément	Teneur (% masse)	Effets sur les propriétés d'emploi
Chrome	10 à 30	<b>Alphagène</b> Essentiel à la tenue à la corrosion générale et localisée dans la plupart des milieux. Améliore la tenue à l'oxydation à haute température.
Molybdène	$\leq 7$	<b>Alphagène</b> Améliore la tenue à la corrosion localisée. Augmente la résistance au fluage. Augmente la résistance à la fissuration à chaud du soudage.
Titane Niobium	$\leq 1$	<b>Alphagènes</b> Accroissent la résistance à la corrosion intercrystalline en en piégeant la carbone libre. Parfois utilisés comme éléments durcissants.
Nickel	0 à 50	<b>Gammagène</b> A teneur élevée, augmente la résistance à la corrosion sous contrainte. Améliore la résilience à basse température.
Cuivre	$\leq 3$	<b>Gammagène</b> Diminue l'érouissabilité. Améliore la tenue en milieu sulfurique

### **II.3. Nuances des aciers inoxydables**

On compte cinq groupes fondamentaux d'aciers inoxydables, classés selon leur structure métallurgique : ce sont les groupes martensitique, ferritique, austénitique, austéno-ferritique (Duplex) et à durcissement par précipitation.

#### **II.3.a Les aciers inoxydables martensitiques**

Ces alliages comprennent de 12 à 18% de chrome et des teneurs en carbone pouvant atteindre environ 1% et ils peuvent contenir jusqu'à 7% de nickel, et jusqu'à 3% de molybdène. Ils présentent des propriétés intéressantes en termes de limite d'élasticité, de résistance à la corrosion et de dureté. Ils possèdent une structure martensitique (quadratique, notée  $\alpha'$ ) obtenue après trempe de la phase austénitique. Cette transformation homogène se produit avec une augmentation de volume, responsable de fortes contraintes de compression et qui tend à stabiliser de l'austénite résiduelle. Ces aciers sont utilisés pour leur résistance mécanique élevée. Ils sont utilisés comme matériaux de construction, outillage à main, coutellerie [9].

#### **II.3.b Les aciers inoxydables ferritiques**

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17% et peut atteindre jusqu'à 24 à 28%. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers super ferritiques. Les aciers inoxydables ferritiques possèdent une structure cubique centrée (notée  $\alpha$ ) et ils sont caractérisés par une remontée de la température de la transition du diagramme de phase, qui fait qu'en pratique leur structure reste ferritique dans tout l'intervalle de température c'est-à-dire il y a l'absence de transformation structurale (ils sont à l'état d'équilibre) [11].

#### **II.3.c Les aciers inoxydables austénitiques**

Les aciers inoxydables austénitiques contiennent de 16 à 25 %Cr en plus d'additions suffisantes de Ni, Mn ou N pour les rendre austénitiques à l'ambiante. Du fait de leur structure cfc, ils sont amagnétiques et tenaces à basse température. Aussi, leur microstructure à phase unique leur confère une soudabilité facile, une basse limite élastique ; mais peuvent être consolidés par travail à froid ou par addition d'éléments en solution solide. Leurs inconvénients sont leur coût élevé et la sensibilité à la rupture sous corrosion sous contrainte [9].

#### **II.3.d Les aciers inoxydables austéno-ferritiques**

La proportion de chrome dans ces alliages varie de 11 à 17% et peut atteindre jusqu'à 24 à 28%. On parle alors d'aciers ferritiques à haute teneur en chrome ou encore d'aciers super ferritiques [9].

#### **II.3.e Les aciers inoxydables à durcissement par précipitation**

Les caractéristiques mécaniques de cette famille d'aciers sont obtenues à l'issue d'un traitement de durcissement secondaire afin d'améliorer de propriétés de résistance. Cette seconde phase est constituée par une précipitation de composés intermétalliques [9].

### **II.4. Désignation des aciers inoxydables**

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 %) [12].

La désignation de notre acier inoxydable supermartensitique est SM13CRS S41426 selon la norme UNS (Unified Numbering System).

### **II.5. Fabrication des aciers inoxydables**

La fabrication des aciers inoxydables comporte quatre étapes principales qui sont, par ordre chronologique :

- L'élaboration qui comprend elle-même une phase de fusion dans un four à arc suivie d'une opération d'affinage
- la coulée soit sous forme de lingots, soit de plus en plus par coulée continue
- la transformation à chaud le plus souvent par laminage et plus rarement par forgeage
- la transformation à froid par laminage pour les produits plats et par tréfilage pour les produits longs.

### **III. Les aciers inoxydables supermartensitiques**

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

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

- Meilleure résistance à la corrosion
- Meilleure soudabilité
- Meilleure résilience

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

Les points en question sur les aciers inoxydables supermartensitiques sont :

- Une réduction du coût de construction comparée aux aciers inoxydables duplex conventionnels.
- Un potentiel environnemental (éviter la pollution chimique, cas des aciers aux carbones)
- Un potentiel de résistance mécanique élevé
- Une excellente soudabilité (électrode 13Cr, typiquement >0.01%C)
- Sensibilité à l'hydrogène à considérer durant le soudage.
- Des propriétés mécaniques des joints de soudures adéquates (que ce soit avec ou sans court traitement thermique après soudure).
- Une résistance élevée à la corrosion par CO<sub>2</sub>
- L'usage adéquat vis-à-vis de la corrosion dans les milieux aqueux et marins [13].

### **III.1. Principaux éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques**

Les aciers inoxydables supermartensitiques sont des aciers à bas carbone fortement alliés avec du Chrome, du Nickel et du Molybdène. Cette classe d'aciers inoxydables doit son nom à sa microstructure martensitique à température ambiante présentant un ensemble de qualités mécaniques et chimiques supérieures à celle des inoxydables martensitiques conventionnels. Le fait que la structure martensitique est l'élément de fondation de la matrice de ces aciers nous conduit à relier notre étude métallurgique aux comportements et stabilité de cette phase durant le processus de fabrication et de transformation (soudage). L'effet des modifications des pourcentages des éléments d'alliages dans ces Aciers inoxydables est le centre d'intérêt à considérer. Il est donc nécessaire d'exposer l'effet de chaque élément d'alliage sur les aciers inoxydables en général, et les aciers inoxydables supermartensitiques en particulier. Cela dit l'effet de ces éléments sur la formation et la stabilité de la phase martensitique ainsi que sur les propriétés mécaniques et chimiques de l'acier :

- Le carbone

Le carbone qui réside dans les sites interstitiels de la matrice martensitique est un élément essentiel dans les inoxydables martensitiques élargissant la zone austénitique et assurant ainsi une complète transformation martensitique. Le carbone offre également à l'acier inoxydable martensitique la possibilité d'un important durcissement après traitement thermique augmentant par conséquent sa fragilité.

Le carbone ralentit la formation de la ferrite  $\delta$  et augmente la tendance à la formation des carbures. Le carbone possède le plus fort effet sur l'abaissement de la température Ms. Son pourcentage n'a pratiquement pas d'effet sur la température AC1. Les aciers inoxydables supermartensitiques présentent des pourcentages de carbone beaucoup plus bas comparés aux aciers inoxydables martensitiques conventionnels (% massique C < 0.03). En fait, dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, le carbone est plutôt considéré comme élément à influence néfaste. Le carbone consomme les éléments d'alliages en solution dans la matrice, principalement le Cr et le Mo par son

aptitude à former des carbures (principalement du  $M_{23}C_6$ , M étant un des éléments d'alliage), diminuant ainsi considérablement la résistance à la corrosion de l'acier. En addition, il présente également un effet nocif particulièrement accentué dans les inoxydables martensitiques à dureté élevée où il augmente les risques de fissuration par corrosion sous contrainte en présence de l'hydrogène sulfuré ainsi que la rupture fragile à froid par diffusion d'hydrogène.

- Le chrome

Élément primordial dans les aciers inoxydables, le chrome ajouté à un pourcentage supérieur à 10.5%, permet la formation d'un fin film d'oxyde étanche sur la surface de l'acier créant ainsi une isolation entre l'acier et le milieu extérieur. En s'oxydant, le chrome met l'acier dans un état de passivation et le protège ainsi contre la corrosion. Étant une insertion par substitution dans les systèmes CC et CFC, le Chrome procure à la matrice de l'acier un effet de renforcement par solution solide. Il aide à améliorer la limite élastique de l'acier. Le chrome est un élément ferritisant (alphagène). Dans le cas des aciers inoxydables, et en considérant seulement l'effet du chrome, ce dernier ajouté à des pourcentages supérieurs à 12%, engendre la formation d'une structure complètement ferritique insensible au traitement thermique de durcissement ou de trempe. Cependant, et dans le cas pratique, tel le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, certains éléments d'alliages, principalement le Ni et le Mo, influent directement sur le pourcentage maximal du chrome admissible pour formation de structure martensitique. Il convient donc de considérer dans notre cas le système Fe-Cr-Ni-Mo afin de pouvoir prédire la structure finale de notre acier supermartensitique en fonction du pourcentage de ces différents éléments d'alliages.

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

- Le nickel

Puissant élément gammagène permettant de stabiliser la phase austénitique. Il possède également un considérable effet de renforcement par solution solide étant une insertion par substitution. Il améliore également la résistance à la corrosion générale. Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, le nickel joue un rôle clé en étalant la zone austénitique durant le refroidissement de l'acier pour assurer la transformation martensitique. Le nickel est ainsi ajouté pour compenser l'absence du carbone intentionnellement réduit dans ces aciers. Le Nickel réduit la formation de la phase ferrite  $\delta$ . L'ajout du Nickel dans les aciers abaisse les températures AC1 et Ms retardant le début de la transformation martensitique. L'ajout du nickel améliore la résilience des aciers en général.



- Le molybdène

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

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

Le Mo favorise la formation de la ferrite  $\delta$  dans les aciers inoxydables. Il augmente la température AC1 et diminue les températures AC3 et Ms.

L'ajout du molybdène dans les aciers inoxydables supermartensitiques est associé à l'ajout d'une balance convenable en éléments gammagènes, principalement le Ni. Dans la mesure où l'ajout du molybdène implique l'ajout du Nickel pour stabiliser la martensite en fin de transformation, de la sorte, l'ajout du molybdène dans la fabrication des aciers inoxydables supermartensitiques conduit à l'augmentation considérable du prix de production. L'usage des aciers inoxydables supermartensitiques relativement riche en molybdène ( $Mo > 1.2\%$ ) est généralement réservé aux applications dans des milieux corrosifs riches en  $H_2S$ .

- Le manganèse

Ajouté pratiquement à tous les aciers durant le processus de production, le manganèse stabilise efficacement la phase austénitique et prévient ainsi la formation de la martensite. Étant un élément gammagène, son pourcentage dans les inoxydables ferritique et martensitique est généralement gardé inférieur à 1%. Par sa nature gammagène, le Mn présente théoriquement un substituant plus économique du nickel dans les aciers inoxydables. Le Mn est également un élément à considérer dans le procédé de soudage où il peut avoir un effet plus au moins considérable sur les proportions des phases dans le cordon de soudure. Le manganèse décroît la possibilité de formation de ferrite  $\delta$ . L'ajout du Mn dans les Aciers abaisse les températures AC1, AC3 et Ms.

- Le silicium

Un élément alphasé puissant ajouté généralement durant le processus d'affinage pour son effet désoxydant. Son pourcentage dans les aciers inoxydables supermartensitiques ne dépasse pas généralement 0.7%

- Le titane

Le titane est ajouté dans les aciers inoxydables supermartensitiques pour stabiliser le carbone en formant le carbure de titane. Il a également l'effet d'affiner les grains [13] [14].

### **III.2. Les phases présentes dans les aciers inoxydables supermartensitiques**

#### **III.2.a La martensite**

La martensite est la phase dominante dans la constitution microscopique des aciers inoxydables supermartensitiques. Sa formation est la conséquence d'une transformation déplacive sans diffusion de l'austénite durant le refroidissement de l'acier jusqu'à température ambiante. Cette transformation survient sans diffusion par effet de cisaillement mécanique du réseau cristallin. La contrainte du cisaillement induite durant la transformation martensitique est assez importante et force la martensite à prendre une forme fine afin de mieux accommoder la déformation de forme. La forme et la proportion finale de la martensite formée dépend de la composition chimique, principalement le pourcentage du carbone, et de la vitesse de refroidissement.

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques (à bas Carbone) la martensite formée se présente sous forme de lattes minces qui se rangent parallèlement les unes par rapport aux autres. Un ensemble de lattes parallèles forme des blocs de martensite avec des bords dentelés dû aux empilements des différentes masses et lattes de martensite voisines dans lamicrostructure. Dans l'observation microstructurale, une latte de martensite est généralement trop fine pour être observé individuellement par microscopie optique. La transformation martensitique dans les aciers supermartensitiques est indépendante de la température, dans le sens où la fraction de martensite formée ne dépend que du refroidissement au-dessous de la température  $M_s$  [15].

En général, la contrainte induite par le carbone interstitiel dans la martensite bloque considérablement le mouvement des dislocations dans la matrice de l'alliage ce qui lui donne sa dureté élevée. Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, cet effet de durcissement est considérablement atténué vu le bas pourcentage de carbone ( $C\% < 0.03$ ). La martensite dans ces aciers est moins dure.

Comme première approximation, il est possible d'estimer la température  $M_s$  suivant le pourcentage des éléments d'alliages. Plusieurs formules ont été proposées et améliorées à plusieurs reprises pour répondre à ce but pour différents cas d'aciers inoxydables, cependant la formule la plus adéquate est choisie suivant le cas d'étude. Cette dernière doit prendre en considération tous les éléments d'alliages présents dans l'acier en respectant les plages de concentrations imposées sur le choix de la formule.

D'après une première estimation des éléments d'alliages en question dans les aciers inoxydables supermartensitiques actuellement dans le marché, la formule de Goosh peut être considérée pour donner une estimation de cette température par la formule suivante:

$$M_s (\text{°C}) = 540 - 497C - 6.3Mn - 36.3Ni - 10.8Cr - 46.6Mo \quad (13)$$

Dans le cas des aciers inoxydables supermartensitiques, cette relation permet d'avoir une estimation primaire de la température  $M_s$ , résultat à prendre avec précaution. Suivant les publications à référence expérimentale, la majorité des aciers inoxydables supermartensitiques présentent une température  $M_s$  voisine de 200°C [14].

#### **III.2.b Austénite résiduelle**

Il est possible d'observer un certain pourcentage d'austénite résiduelle dans les aciers inoxydables supermartensitiques. La formation de cette austénite résiduelle peut être

associée à deux processus différents. Comme mentionné avant, l'addition importante en éléments d'alliages dans les aciers inoxydables supermartensitiques (classe High) diminue la température Ms et par conséquent, le refroidissement à partir de la zone austénitique peut aboutir à une transformation martensitique incomplète donnant lieu à de l'austénite résiduelle.

Ce dernier cas est généralement associé aux grades supermartensitiques très fortement alliés et à certaines erreurs opératoires en cours de soudure (ne pas respecter le temps de pose entre différentes passes de soudures). D'une autre part, l'austénite peut être retenue dans la microstructure comme résultat des traitements thermiques après trempe effectuée à des températures pouvant atteindre la température de formation de l'austénite (Ac1). Dans ce cas, la stabilité de l'austénite ainsi formée dépend de la durée du traitement et de la température. Il est à noter que ce phénomène donne lieu à des cas de figures où le pourcentage d'austénite est réduit et la température de traitement est sensiblement aux alentours de Ac1 (légèrement supérieure à Ac1).

L'austénite résultante des deux modes de formation cités dans ce paragraphe diffère en morphologie et en influence.

L'austénite résultante d'une fusion est volumineuse de forme d'îlots repartis dans la matrice.

Ce type de formation est rapporté comme néfaste dans le cas de dégradation par présence d'hydrogène. Cette austénite joue le rôle de réservoir d'hydrogène. Par contre, l'austénite résultante d'un traitement thermique est fine et peut avoir des effets plus au moins positifs.

La température Ac1 dans les aciers inoxydables supermartensitiques à 13% de Cr et un pourcentage de carbone  $C < 0.05\%$  peut être estimée en fonction des pourcentages d'éléments d'alliages par la formule suivante [16]:

$$Ac1(^{\circ}C) = 850 - 1500(C+N) - 50Ni - 25Mn + 25Si + 25Mo + 20(Cr-10) \quad (14)$$

Le pourcentage maximal d'austénite formé sous l'effet de traitement d'après trempe pour les aciers inoxydables supermartensitiques ne dépasse pas généralement les 30% dans les cas les plus extrêmes.

La présence de l'austénite dans les aciers inoxydables supermartensitiques réduit la dureté de l'alliage. Il est remarqué également que la présence de fin film d'austénite dans la matrice améliore la résilience de l'acier en limitant la propagation des fissures par transformation mécanique des phases.

Parallèlement, l'austénite dans les aciers inoxydables supermartensitiques aide à améliorer la résistance à la corrosion et la sensibilité de l'acier à fissuration dans le cas d'une morphologie adéquate.

### **III.2.c Ferrite**

En général, la présence de la ferrite  $\delta$  dans la microstructure des aciers inoxydables martensitiques est fortement indésirable. La ferrite  $\delta$  influence plusieurs propriétés mécaniques de l'acier en dégradant ces qualités.

Dans les aciers inoxydables supermartensitiques, la ferrite  $\delta$  réduit la dureté de l'alliage ainsi que sa résistance et limite élastique. La ferrite a pour effet également de réduire

considérablement la résilience de l'acier. Dans le cas des aciers inoxydables martensitiques, un pourcentage de ferrite de 10% réduit la résilience jusqu'à 50%. Les aciers inoxydables supermartensitiques ne présentent pas généralement de risque de formation de la phase sigma [14].

### III.3. Aspect microstructural

La microstructure générale des aciers inoxydables supermartensitiques est pratiquement de la martensite, phase dominante. Comparés aux inoxydables martensitiques conventionnels, la phase martensitique dans ces aciers est considérablement moins dure à cause du pourcentage très bas en inclusions interstitielles, principalement le carbone. La martensite des aciers inoxydables supermartensitiques se forme également par transformation par cisaillement et sans diffusion. La phase en question prend la forme de lattes minces. Un ensemble de lattes de martensite adjacentes et orientées dans la même direction se regroupent pour former des blocs de martensite [14].

### III.4. Mise au point des aciers inoxydables supermartensitique

Comme cités à l'avance, les aciers inoxydables supermartensitiques sont mis au point par changement du pourcentage de certains éléments d'alliages bien déterminés. En se basant sur une comparaison avec les aciers inoxydables martensitiques, le pourcentage de ces éléments est régi par les plages de concentration suivantes :

- Pourcentage massique du carbone :  $C < 0.03 \%$
- Pourcentage massique du nickel :  $Ni < 7.00 \%$
- Pourcentage massique du molybdène :  $Mo < 2.50 \%$
- Pourcentage massique du chrome :  $Cr \sim 13\%$
- Dans certains cas plus récent, le Pourcentage du Cr dépasse les 14 % (D'autres éléments à pourcentage réduits  $\ll 1 \%$  peuvent être présents également)

En addition à la contrainte de respecter les limites de ces plages de concentrations, le choix final des pourcentages de ces différents éléments d'alliage répond également à des formules d'inter proportion et d'inter réaction entre ces éléments, principalement Cr-Ni-Mo, donnant lieu à des combinaisons de composition chimique bien déterminées afin de garantir la stabilité de la structure martensitique et offrant en même temps un ensemble de qualités optimales (qualités mécaniques, chimiques et physiques). Ces combinaisons sont également déterminées suivant le cas d'application de ces aciers et les qualités à promouvoir en priorité [13].

### III.5. Propriétés mécaniques

De même que pour les aciers inoxydables martensitiques, la structure générale des aciers inoxydables supermartensitiques est constituée de martensite. Un héritage important des qualités et caractéristiques induites par cette phase est donc bien présent dans les aciers inoxydables supermartensitiques, à citer principalement une limite élastique relativement élevée. À titre indicatif, la limite élastique conventionnelle des aciers inoxydables supermartensitiques varie dans une plage de 550-850 MPa. La limite

à la rupture varie dans une plage de 780-1000MPa. L'élongation de ces aciers varie entre 18 et 25 % [14].

D'autre part, comparés aux aciers inoxydables martensitiques, les inoxydables supermartensitiques se distinguent par une résilience nettement meilleure avec une dureté moins accentuée que celle des aciers inoxydables martensitiques. Ils sont également plus résistants à la corrosion générale et localisée et présentent une bonne soudabilité. En fait, la soudabilité des aciers inoxydables supermartensitiques est l'un des facteurs primordiaux pour promouvoir leur usage dans la construction des lignes de tubes pour transport d'hydrocarbures. Les joints de soudure homogènes récemment optimisés sur les aciers inoxydables supermartensitiques répondent amplement aux exigences des normes de qualité et ceci sans nécessité de traitement thermique après soudure.

#### **IV. Traitements thermiques et mécaniques appliqués aux aciers inoxydables martensitiques**

Leur structure totalement martensitique confère à ces aciers une limite d'élasticité, une résistance, ainsi qu'une dureté élevée. Leur ductilité est par contre moindre que celle des aciers inoxydables ferritiques ou austénitiques et, afin de l'améliorer, les aciers inoxydables martensitiques subissent en général un traitement de revenu plus ou moins prononcé. Comme tous les aciers inoxydables, les aciers inoxydables martensitiques contiennent au moins 11 % de chrome. La structure martensitique peut être obtenue par addition de carbone ou de nickel. L'apport de carbone peut aller jusqu'à 1,4 %. Cet élément augmente fortement la dureté de l'acier, car d'une part il accroît la dureté de la martensite, et d'autre part il provoque l'apparition de carbures. Le carbone peut être en partie remplacé par de l'azote.

##### **IV.1. Trempe martensitique par refroidissement continu**

L'obtention d'une structure totalement martensitique exige de tremper à partir d'un domaine monophasé austénitique ( $\gamma$ ). La figure II-3 montre une coupe pseudo-binaires du diagramme d'équilibre ternaire fer-chrome-carbone, permet de situer le domaine  $\gamma$  en fonction des teneurs en chrome et en carbone. On peut par exemple, pour une teneur en chrome donnée, déterminer la teneur minimale en carbone pour que le domaine  $\gamma$  existe. La température de trempage doit être supérieure au point de transformation  $Ac_3$  qui se situe entre 800 et 920 °C suivant la composition de l'acier [16].

Si l'on augmente la température de trempage au-delà de  $Ac_3$ , la dureté obtenue augmente par suite de la dissolution des carbures dans l'austénite : la martensite formée au refroidissement, plus riche en carbone, est plus dure. Cependant, deux phénomènes viennent limiter cette augmentation de la dureté avec celle de la température de trempage. Au-delà de 1 050 °C, pour certaines nuances ( $C > 0,20$  %), la teneur en carbone de l'austénite avant trempage devient telle que l'austénite est trop stable et que la structure après trempage comporte une part d'austénite résiduelle, ce qui abaisse la dureté. D'autre part, au-delà de 1 100 à 1 150 °C et pour d'autres compositions (bas carbone), on peut entrer dans le domaine biphasé  $\alpha + \gamma$  et la structure après trempage risque alors de contenir de la ferrite. Lors du refroidissement d'un acier inoxydable martensitique à partir du

domaine monophasé  $\gamma$ , seuls deux types de structure peuvent apparaître : ferrite plus carbures pour les refroidissements les plus lents, martensite pour les autres.

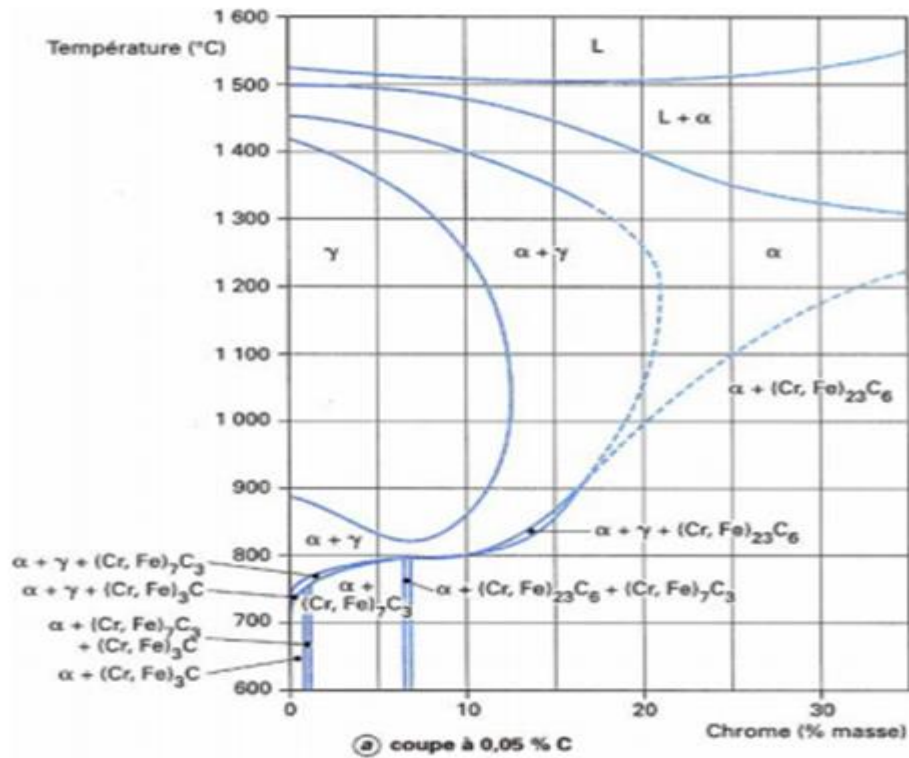
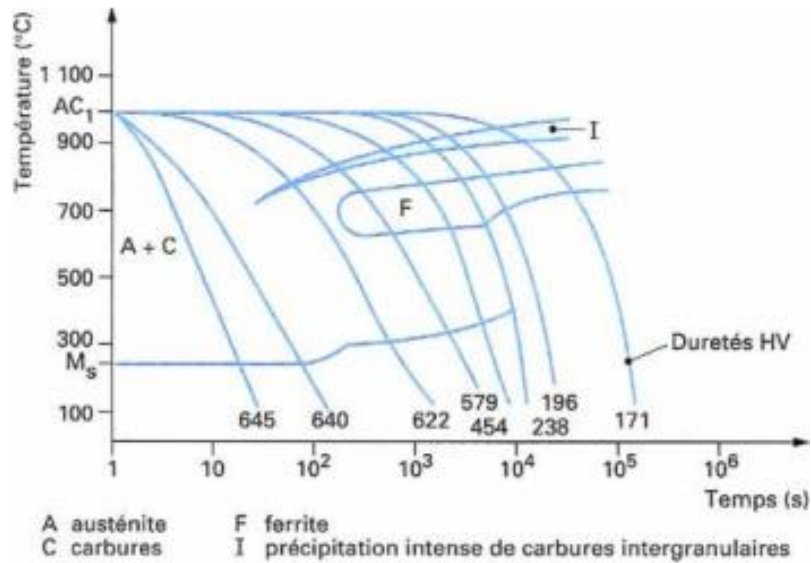


Figure II-3 Diagrammes pseudo-binaires Fe – Cr [14].

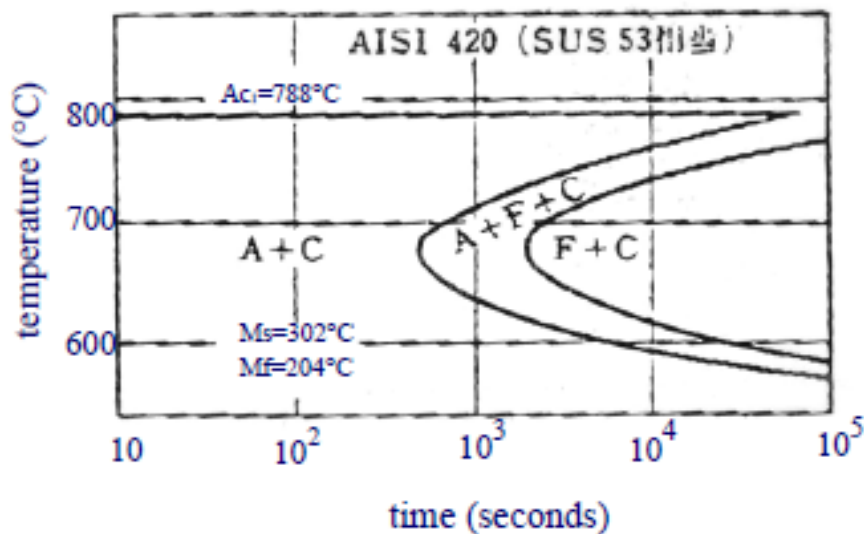
La température d'apparition de la martensite au refroidissement est appelée Ms (Martensite start). La plupart des aciers martensitiques sont auto-trempants. Un autre impératif peut cependant conduire à choisir une trempe à l'huile plutôt qu'une trempe à l'air : il s'agit d'éviter la formation de carbures aux joints de grain  $\gamma$  dans le domaine 900-600 °C. La figure II-3 illustre le domaine de précipitation de ces carbures.



**Figure II-4** Courbe de transformation en refroidissement continu (TRC) d'un acier titrant 0,25 % C et 13,4 % Cr [16].

- **Trempe isotherme**

Les diagrammes TTT (temps-température-transformation) permettent de définir une trempe étagée limitant les contraintes d'origine thermique dans la pièce. Après austénitisation à une température à choisir, on trempe la pièce dans un milieu (bain de sels par exemple) porté à une température (de 200 à 400 °C selon la nuance) supérieure à  $M_s$  mais inférieure au nez de la transformation de l'austénite en ferrite plus carbures. Le temps de maintien doit être suffisant pour assurer l'homogénéisation de la température. On porte ensuite la pièce à l'ambiante ou à une autre température inférieure à  $M_f$ , ce qui assure la transformation martensitique. Cette opération sera si possible réalisée lentement pour éviter la formation de contraintes résiduelles dues aux gradients thermiques.



**Figure II-5** Diagramme TTT pour l'acier inoxydable supermartensitique [16]

#### IV.2. Traitement de déstabilisation de l'austénite

L'austénite formée à haute température est d'autant plus stable qu'elle est chargée en éléments d'addition (y compris en éléments alphagènes). La température  $M_s$  donne une bonne indication de la stabilité de l'austénite : l'austénite est d'autant plus stable que  $M_s$  est plus basse ; la formule ci-dessous, d'après [10] donne la température  $M_s$  en fonction des pourcentages massiques en éléments d'alliage :

$$M_s = 571 - 474 C(\%) - 33 Mn(\%) - 17 Ni(\%) - 17 Cr(\%) - 21 Mo(\%) - 11 W(\%) - 11 Si(\%) \quad (15)$$

Seul le cobalt remonte la température  $M_s$ . La fin de la transformation martensitique a lieu environ  $150\text{ }^\circ\text{C}$  au-dessous de  $M_s$  (température  $M_f$ ). Parfois, cette température  $M_f$  n'existe pas et il y a une certaine proportion d'austénite résiduelle indestructible par traitement thermique. Si la teneur locale en éléments d'addition est forte (nuance chargée, dans une pièce moulée par exemple), la température  $M_f$  est inférieure à l'ambiante, l'austénite ne se transforme pas en martensite au refroidissement et devient de l'austénite résiduelle entraînant diminution des caractéristiques mécaniques, risque d'instabilité dimensionnelle lors d'une transformation martensitique apparaissant après le revenu, ou encore difficulté lors d'un recuit d'adoucissement maximal ultérieur. La présence d'austénite résiduelle peut être liée à une température d'austénitisation trop élevée entraînant une mise en solution excessive de carbone ou d'azote, ou de tout autre élément stabilisant l'austénite. Elle peut aussi être liée à une contamination de surface. L'élimination de l'austénite résiduelle peut se faire par un traitement par le froid (habituellement  $-80\text{ }^\circ\text{C}$ ), traitement qui peut d'ailleurs, hors risque de tapures, intervenir lors de la trempe, que l'on achève alors en dessous de l'ambiante. Elle peut aussi être réalisée par un revenu sous  $A_{c1}$ , qui déstabilise l'austénite résiduelle par précipitation de carbures de chrome (abaissant ainsi la teneur en carbone de l'austénite) : l'austénite se transforme donc en martensite au refroidissement. Il faut dans ce cas faire subir un second revenu au métal pour adoucir la martensite fraîche formée dans la phase de refroidissement du premier revenu.

#### IV.3. Traitements de revenu

La martensite obtenue après trempe doit subir un traitement de revenu destiné à améliorer la ductilité et la résistance aux chocs (appréciée par l'essai de résilience, par exemple). Nous excluons de ce paragraphe les traitements de durcissement structural pouvant avoir lieu à des températures identiques. Nous présentons par plage de température les effets de ce traitement.

■ Entre  $150$  et  $350\text{ }^\circ\text{C}$  (durée de quelques heures) Il s'agit plutôt d'un traitement qui élimine les contraintes résiduelles dues à la trempe. La structure varie peu : résistance et limite d'élasticité varient peu également. Seuls allongement et tenue au choc sont améliorés, l'abaissement des contraintes résiduelles diminuant la fragilité, en éliminant des sites potentiels d'amorçage de la rupture. Ce traitement permet également l'élimination de l'hydrogène de contamination éventuellement incorporé dans l'acier lors de la trempe.



■ Zone 400 à 550 °C Elle est à éviter en raison de la précipitation de fins carbures du type  $M_7C_3$  entraînant une baisse de la résilience et pouvant également produire un durcissement secondaire.

■ Entre 550 °C et  $A_{c1}$  Il s'agit d'un traitement de revenu à proprement parler, la résistance et la limite d'élasticité diminuent et la ductilité et la résilience augmentent en fonction du couple temps-température qui devra donc être ajusté en fonction du compromis recherché. Il y a précipitation et coalescence de carbures du type  $M_{23}C_6$ , qui ne fragilisent pas le métal en raison de leur coalescence mais peuvent déchromiser localement le métal et ainsi amoindrir la résistance à la corrosion [17]. La connaissance du point  $A_{c1}$  étant fort utile pour le choix de la température de revenu, nous donnons ci-dessous quelques indications pour sa détermination.

■ Pour les aciers à 12 % de chrome, carbone et azote ne semblent pas modifier  $A_{c1}$  de manière significative [18].

#### IV.4. Traitements d'adoucissement (recuit)

Les traitements du paragraphe précédent étaient destinés à conférer au métal ses caractéristiques finales d'emploi. Les traitements d'adoucissement ou de recuit sont des traitements intermédiaires destinés à donner au métal une aptitude à une mise en forme (usinage, frappe à froid). La pièce après mise en forme définitive sera traitée pour obtenir ses caractéristiques finales. On peut distinguer les traitements d'adoucissement simple ou maximal.

■ **L'adoucissement simple** : est pratiqué sous  $A_{c1}$  et consiste en un revenu très poussé (température proche d' $A_{c1}$  et temps long). Il n'aboutit pas aux caractéristiques mécaniques les plus basses, mais peut suffire dans beaucoup de cas

■ **L'adoucissement maximal** : demande un passage en dessus du point  $A_{c1}$  et donc une austénitisation partielle ou totale. Cette austénitisation sera suivie d'un refroidissement lent (par exemple compris entre 10 et 20 °C/ h, et jusqu'à une température comprise entre 600 à 650 °C) éventuellement assorti de paliers en température soit en domaine intercritique, soit au nez de la transformation de l'austénite en ferrite plus carbures. La durée de ces traitements est élevée (une trentaine d'heures environ). L'utilisation de paliers au refroidissement peut dans certains cas faire gagner du temps pour un résultat identique. En pratique, la température d'austénitisation choisie pour un recuit d'adoucissement maximal est voisine de 900 °C (un peu plus basse pour un bas carbone, un peu plus haute pour un haut carbone). La durée effective de maintien à cette température maximale du point le plus froid de la pièce ou de la charge sera supérieure à une heure. La qualité d'un traitement d'adoucissement maximal s'apprécie par l'intermédiaire des caractéristiques mécaniques (résistance particulièrement faible ou striction particulièrement forte). L'état du métal avant le traitement d'adoucissement a une grande influence sur la facilité à réaliser le traitement et sur le résultat obtenu en finale. Il faut, par exemple, éviter la présence de carbures intergranulaires, difficiles à éliminer, ainsi que la présence de zones ségréguées (carbone localement élevé) qui se traduisent par de nombreux petits carbures et/ou la présence

d'austénite résiduelle. Le tableau II.2 présente quelques exemples de résistance après recuits d'adoucissement sur métal laminé à chaud pour diverses nuances martensitiques.

**Tableau II.2.** Résistances mécaniques Rm de nuances martensitiques laminées à chaud.

Nuance Désignation selon la norme EN-10088 : symbolique (numérique)	Adoucissement simple	Adoucissement maximal
X 20 Cr 13 (1.4021)	< 720 MPa	< 650 MPa
X 30 Cr 13 (1.4028)	< 750 MPa	< 700 MPa
X 39 Cr 13 (1.4031)	< 800 MPa	< 750 MPa
X 17 CrNi 16-2 (1.4057)	< 850 MPa	

# **Chapitre 3**

## **La protection vis-à-vis de la corrosion**

## I. Introduction

La lutte contre la corrosion représente toutes les mesures qu'on peut prendre pour protéger les matériaux métalliques contre l'action destructive du milieu. La protection la plus immédiate est de choisir des métaux ou alliages résistant aux milieux agressifs. Et, dès la phase de conception d'une installation, la protection contre la corrosion doit être considérée pour éviter de nombreux problèmes et garantir une certaine durée de vie. La solution adoptée doit être compatible avec les prescriptions concernant la protection de l'environnement et permettre le recyclage ou l'élimination des différents composants à la fin de leur utilisation.

Les inhibiteurs de corrosion constituent un moyen de lutte original contre la corrosion des métaux et des alliages. L'originalité provient de ce que le traitement anticorrosion ne se fait pas sur le métal lui-même (revêtement, choix du matériau intrinsèquement résistant à la corrosion), mais par l'intermédiaire du milieu corrosif.

## II. Protections classiques

### II.1. Contrôle du métal

La première idée est de choisir un matériau qui ne se corrode pas ou du moins qui se corrode moins vite dans l'environnement considéré. On peut utiliser des aciers dits inoxydables, des aluminiums, des céramiques, des polymères (plastiques) en donnant aux objets une forme adaptée aux conditions d'utilisation (choisir une Géométrie adéquate de la pièce, bien choisir la composition chimique des éléments d'addition en fonction de l'effet sur la microstructure afin d'éviter les hétérogénéités.

### II.2. Contrôle de l'interface

Les matériaux métalliques sont souvent en contact avec un milieu agressif liquide ou gazeux, donc le phénomène de corrosion est un problème de surface ou plus précisément d'interface entre un métal et un milieu agressif liquide ou gazeux.

- **Les traitements de surfaces**

C'est l'ensemble des traitements réalisés à la surface d'une pièce, généralement de l'ordre de quelques microns, qui confèrent aux produits des propriétés de surface différentes de celles qui existent déjà (placage, dépôt chimique, peinture...) [19].

- **Les revêtements métalliques**

On les emploie couramment pour protéger les métaux, notamment contre la corrosion atmosphérique. Les dépôts métalliques sont réalisés à partir d'une solution contenant les ions du métal à déposer et parfois des agents complexant, des agents tampons ou des additifs organiques visant à améliorer les qualités (brillance, dureté, adhérence...) du revêtement réalisé, D'une manière générale, on distinguera deux types de revêtements métalliques [19].

- **Les revêtements anodiques** : le métal protecteur est moins noble que le métal à protéger. C'est le cas du procédé de galvanisation. En cas de défaut du

revêtement, il y a formation d'une pile locale et ce dernier se corrode en protégeant le métal de base. La protection reste donc assurée tant qu'une quantité suffisante de revêtement est présente. Plus que l'absence de défaut, c'est donc l'épaisseur qui est un élément important de ce type de revêtement. En général, elle est comprise entre 100 et 200  $\mu\text{m}$  [19].

- **Les revêtements cathodiques** : le métal protecteur est plus noble que le métal protéger. C'est le cas par exemple d'un revêtement de nickel ou de cuivre sur de l'acier. En cas de défaut du revêtement, la pile de corrosion qui se forme peut conduire à une perforation rapide du métal de base, aggravée par le rapport "petite surface anodique" sur "grande surface cathodique". Dans ce cas, la continuité du revêtement est donc le facteur primordial.

### II.3. Contrôle de la solution

Parmi les techniques conventionnelles de protection contre la corrosion, on trouve l'intervention au niveau de l'électrolyte. Ces techniques permettent de changer la composition chimique ou la nature de la solution dans laquelle est considéré un matériau. Ainsi, on recourt souvent à l'ajout de substances en petites quantités. Ces substances sont appelées « inhibiteurs » et doivent répondre à quelques conditions. Ces conditions seront détaillées davantage dans la section « Protection par inhibition ».

### III. Protection par modification du comportement électrochimique

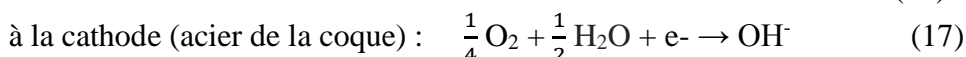
Parmi les moyens employés pour lutter contre la corrosion, la protection électrochimique doit son originalité au fait qu'elle consiste à agir de manière contrôlée sur les réactions d'oxydation et de réduction qui se produisent lors du phénomène de corrosion. En effet, cette méthode consiste à imposer au métal à protéger une valeur de potentiel pour laquelle la vitesse d'attaque devient très faible, voire nulle. On distingue la protection cathodique et anodique.

#### III.1. Protection cathodique

##### III.1.a Protection par anode sacrificielle

Il s'agit d'imposer, par couplage galvanique, au potentiel du métal à protéger, une valeur suffisamment négative. On utilise alors des anodes solubles (à base de plomb, zinc ou magnésium) en court-circuit avec le métal à protéger [17] [20]. C'est la méthode par anode sacrificielle.

Si l'on considère le cas de blocs de zinc utilisés pour protéger les coques en acier des bateaux, on a deux réactions qui vont se produire :



##### III.1.b Protection par courant imposé

En fait, le potentiel du fer  $E_c$  devient plus négatif que son potentiel de corrosion naturelle: la réaction d'oxydation du fer est remplacée par celle du zinc.

Dans ce cas, on impose, à l'aide d'une source extérieure, un courant ou un potentiel cathodique par rapport à une anode constituée par un matériau inaltérable (titane platiné, graphite...). C'est la méthode par courant imposé.

On impose un courant entre le métal à protéger (cathode) et une électrode ; à partir d'un certain potentiel, il n'y aura plus possibilité d'oxydation du fer qui se trouve alors à un potentiel  $E_p < E_m$  ( $E_p$  : le potentiel de protection et  $E_m$  le potentiel du métal)

La réaction suivante se produit alors :



C'est à dire la réduction de l'eau en  $\text{H}_2$ , l'ion  $\text{OH}^-$  réagissant aussitôt. Cette méthode est très délicate à mettre en œuvre car une surveillance continue du courant imposé est nécessaire : en effet, un courant trop élevé entraîne une augmentation de pH à la cathode par libération d'ions  $\text{OH}^-$ , ce qui peut induire des réactions parasites sur certains métaux. Cet excès d'intensité crée aussi un dégagement d'ions  $\text{H}^+$  (baisse du pH) à l'anode, d'où d'autres réactions parasites. Au contraire, une valeur de courant trop faible ne permet pas à la protection de fonctionner [17] [20].

### III.2. Protection anodique

On utilise ce type de protection dans le cas de matériaux passifs. Elle consiste à réduire la vitesse de dissolution du métal en diminuant la valeur du potentiel de corrosion mixte jusqu'à ce qu'il atteigne le potentiel réversible de la réaction anodique. Même dans cette condition, il y aura corrosion mais à faible vitesse, ce que l'on accepte étant donné qu'il s'agit alors d'une corrosion uniforme. La transition de l'état passif à l'état actif implique la baisse de la densité de courant jusqu'à une très petite valeur. Cette caractéristique est très utilisée industriellement : protéger un métal en le maintenant dans son domaine de passivité s'appelle la protection anodique [17] [20].

### IV. Protection par inhibiteur

Les protections cathodique et anodique essaient toutes les deux d'utiliser les mesures électrochimiques pour réduire la vitesse de corrosion des métaux par polarisation externe. Il existe une autre approche qui gêne les réactions de corrosion, soit en réduisant la probabilité qu'elles ont de se produire, soit en réduisant la vitesse d'attaque, soit en faisant les deux. C'est ce qu'on appelle l'inhibition. On agit sur le réactif en ajoutant un composé qui aura pour effet d'établir une barrière entre le métal et la solution. Les inhibiteurs doivent être :

- actifs à faibles concentrations.
- ne pas modifier les propriétés physiques de la solution.
- être faciles à mettre en œuvre et peu onéreux.
- ne pas modifier la stabilité des espèces contenues dans le milieu
- être stable à la température d'utilisation

Le domaine d'emploi se limite aux appareillages dans lesquels la solution est stagnante ou se déplace en circuit fermé [17] [21].

#### **IV.1. Définition d'un inhibiteur**

Un inhibiteur est une substance qui retarde la corrosion lorsqu'elle est ajoutée à un environnement en faible concentration.

Un inhibiteur de corrosion doit abaisser la vitesse de corrosion du métal tout en conservant les caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Il doit être non seulement stable en présence des autres constituants du milieu, mais également ne pas influencer sur la stabilité des espèces contenues dans ce milieu. Un inhibiteur est définitivement reconnu comme tel s'il est stable à la température d'utilisation et efficace à faible concentration. Il peut être utilisé en vue d'une protection permanente ou temporaire [22].

#### **IV.2. Utilisations industrielles courantes des inhibiteurs**

Bien que leur utilisation puisse être théoriquement envisagée dans la plupart des cas de corrosion (avec, comme principales limitations, un volume trop important du milieu corrosif ou l'impossibilité éventuelle d'y incorporer des additifs), les inhibiteurs ont plusieurs domaines traditionnels d'application [23] :

- Le traitement des eaux (eaux sanitaires, eaux de procédés industriels, eaux de chaudières, etc).
- L'industrie du pétrole : forage, extraction, raffinage, stockage et transport ; à tous les stades de cette industrie, l'utilisation d'inhibiteurs de corrosion est primordiale pour la sauvegarde des installations.
- La protection temporaire des métaux, que ce soit pendant le décapage acide, le nettoyage des installations ou le stockage à l'atmosphère (inhibiteurs volatils, incorporation aux huiles et graisses de protection temporaire) ou pour le traitement des huiles de coupe.
- L'industrie des peintures sur métaux où les inhibiteurs sont des additifs assurant la protection anticorrosion des métaux.

#### **IV.3. Classes d'inhibiteurs**

Il existe plusieurs façons de classer les inhibiteurs, des classements simples peuvent être proposés :

- soit à partir de la formulation des produits (inhibiteurs organiques et inhibiteurs minéraux).
- soit à partir de leur mécanisme d'action électrochimique (inhibiteurs cathodiques, anodiques ou mixtes).
- soit à partir de leur mécanisme d'action interfaciale (inhibiteurs agissant par adsorption à la surface du métal ou par formation d'un film protecteur).

##### **IV.3.a Nature des molécules de l'inhibiteur**

- **Inhibiteurs organiques**

Il existe de très nombreux composés organiques susceptibles d'être utilisés comme inhibiteurs. À partir d'une molécule « mère » possédant une certaine efficacité, il est toujours possible de synthétiser des composés de plus en plus complexes dans le but soit d'améliorer l'efficacité inhibitrice ou encore certaines propriétés physiques (solubilité

en milieu aqueux ou non aqueux, pouvoir mouillant, température d'ébullition...), soit de rendre l'analyse de la formulation inhibitrice plus difficile. Par ailleurs, la commercialisation d'un produit dépend en grande partie de son prix de revient : la préférence est donnée à des sous-produits de l'industrie pétrolière.

Comme il a été vu précédemment, les composés organiques susceptibles de fonctionner comme inhibiteurs de corrosion contiennent, en principe, un centre actif susceptible d'échanger des électrons avec le métal : N, O, S, P [24].

- **Inhibiteurs inorganiques**

D'une manière générale, les inhibiteurs inorganiques sont utilisés dans des milieux voisins de la neutralité ou alcalins. Suivant qu'ils nécessitent plus ou moins d'oxygène dissous dans le milieu corrosif pour être efficaces, on les classe en inhibiteurs non passivants ou en inhibiteurs passivants. Les premiers agissent plutôt par formation d'un composé protecteur, précipité en surface, alors que les seconds agissent en aidant à la formation d'une couche d'oxyde homogène et isolante. On peut remarquer que la quasi-totalité des molécules inorganiques inhibitrices contiennent de l'oxygène dans leur formule [25].

#### **IV.3.b Le mécanisme d'action électrochimique**

On peut classer les inhibiteurs en fonction de leur mode d'action électrochimique. On distingue alors : les inhibiteurs anodique, cathodique ou mixte (regroupant alors les deux premières propriétés).

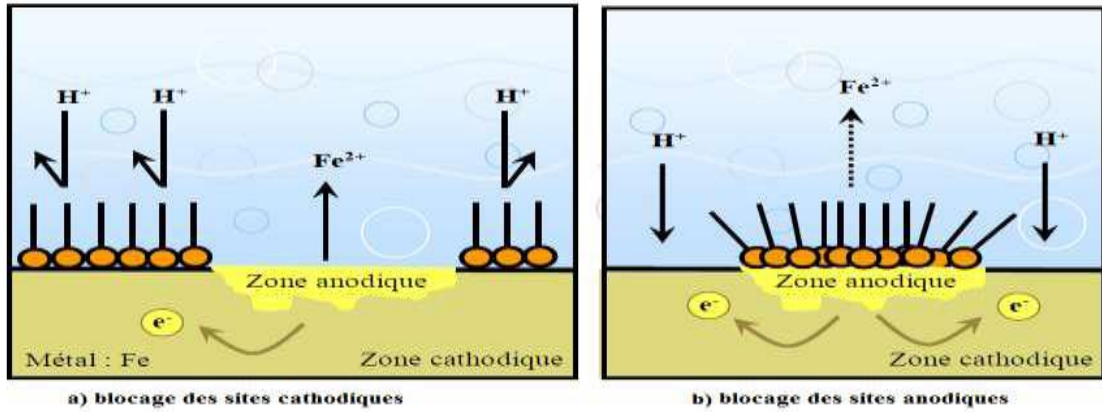
- **Les inhibiteurs cathodiques**

L'action de ces inhibiteurs se traduit par une diminution de la vitesse de la réaction cathodique et donc par un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles. Ce sont généralement des cations qui peuvent migrer vers la surface cathodique, où ils précipitent sous formes de sels basiques ou d'hydroxydes, formant des films adhérents et compacts. Les inhibiteurs cathodiques incluent des combinaisons de zinc, de nickel, de magnésium, des phosphates alcalins... [23].

- **Les inhibiteurs anodiques**

Les inhibiteurs anodiques sont très nombreux, Ce sont généralement des substances inorganiques, sont surtout des composés salins dont l'anion forme avec le métal un produit insoluble se déposant sur la surface. La protection est efficace à la condition que ce produit soit parfaitement adhérent et sans présence de pores qui pourraient initier une corrosion par piqûres, de même, l'inhibiteur doit être en quantité suffisante afin de recouvrir la totalité des microanodes sinon, la diminution de la surface active risquerait alors d'entraîner des dommages plus importants que ceux qui se produiraient sans cette protection [23].

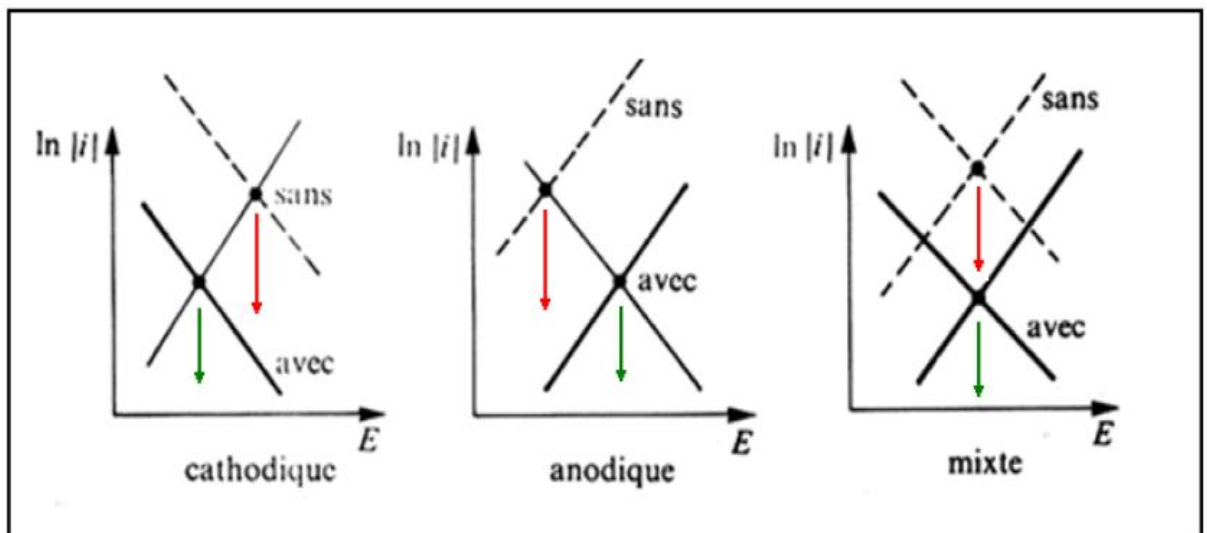




**Figure III-1** Formation des couches barrières a) cathodiques et b) anodiques interférant avec les réactions électrochimiques, dans le cas d'une étude en milieu acide [25].

• **Les inhibiteurs mixtes**

Les inhibiteurs mixtes diminuent la vitesse des deux réactions partielles en modifiant peu le potentiel de corrosion. Seuls quelques-uns des inhibiteurs mentionnés ci-dessus peuvent devenir pleinement effectifs en liaison avec l'oxygène dissous ou avec les sels de calcium. L'ajout simultané de deux inhibiteurs peut donner comme résultat la croissance d'effet inhibiteur et il peut aussi éliminer aux faibles concentrations le risque à la corrosion par piqûres [26]. Un tel inhibiteur consiste souvent en une combinaison d'agent oxydant, comme le nitrate ou les chromates et un non oxydé, mais qui précipite comme le silicate [26].



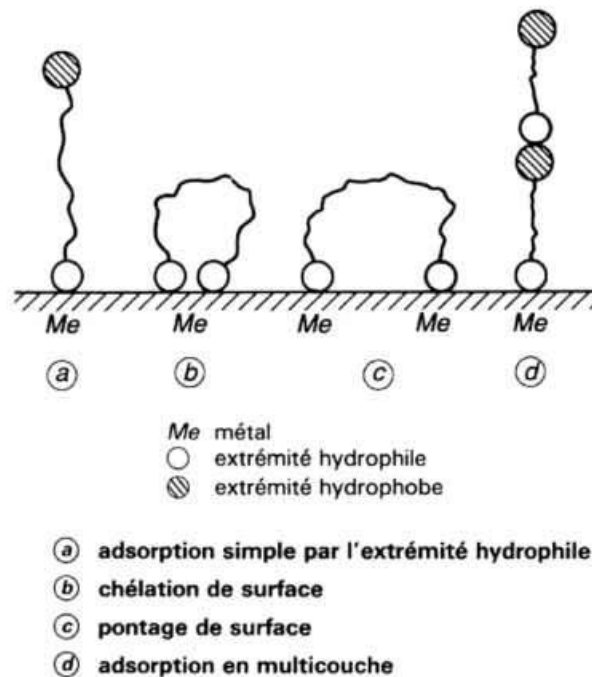
**Figure III-2.** Diagramme d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur de corrosion [26].

**IV.3.c Les mécanismes d'interface et principes d'action**

Dans la classification liée au mécanisme réactionnel mis en jeu en fonction de leur mode d'action, on peut distinguer différents types d'inhibiteurs : ceux agissant par adsorption, par passivation ou par précipitation [26].

- **Les inhibiteurs agissant par adsorption**

Sont en général les inhibiteurs organiques. Ils empêchent l'action du milieu agressif en se fixant sur la surface du métal. Leur fixation se fait principalement par la fonction active de l'inhibiteur ; cependant, les parties polaires peuvent être également adsorbées. Ceux qui agissent par adsorption chimique s'avèrent souvent plus efficaces que ceux agissant par adsorption physique, car le partage des électrons renforce la liaison entre le métal et l'inhibiteur. Généralement, la molécule inhibitrice agit comme donneur d'électrons alors que le métal agit comme accepteur d'électrons [27].



**Figure III-3** Représentation schématique des modes d'adsorption de molécules organiques inhibitrices sur une surface métallique [28].

- **Les inhibiteurs agissant par passivation**

Sont en général les inhibiteurs minéraux. Ils provoquent la passivation spontanée du métal en renforçant la couche d'oxyde formée naturellement sur la surface du métal. Ils se réduisent sur les pores de la couche d'oxyde/hydroxyde plus ou moins protectrice qui se forme naturellement sur la surface du métal. L'ion chromate est l'un des inhibiteurs passivant par excellence mais son caractère cancérigène et sa forte toxicité réduisent notablement son utilisation [27].

- **Les inhibiteurs agissant par précipitation**

Ils provoquent la formation d'un film superficiel constitué de sels minéraux ou de complexes organiques peu solubles formés lors de la précipitation des produits de réaction cathodique tout en bloquant la dissolution anodique. Il s'agit généralement de sels d'acide faible et de base forte comme les borates, les silicates, les phosphates et les sels de zinc [27].

#### **IV.4. Les inhibiteurs utilisés dans l'Industrie pétrolière**

Les composés inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent généralement être solubles à la fois dans la phase aqueuse et dans la phase organique.

Cela explique en partie l'utilisation presque exclusive des dérivés aminés à longue chaîne comme inhibiteurs des milieux hydro-organiques caractéristiques de l'extraction, du traitement et du stockage dans l'industrie pétrolière.

En plus de leurs propriétés inhibitrices intrinsèques, les inhibiteurs utilisés dans l'industrie pétrolière doivent avoir des caractéristiques précises de solubilité dans la phase aqueuse et dans la phase organique, ou au moins une certaine dispersibilité à long terme. De plus, les inhibiteurs utilisés ne doivent pas réagir chimiquement avec d'autres additifs des milieux eau-hydrocarbures [29].

**PARTIE B**  
**ETUDE**  
**EXPERIMENTALE**

# **Chapitre 4**

## **Matériau et procédures expérimentales**

## I. Introduction

Ce chapitre a pour but de présenter les méthodes expérimentales, électrochimique et d'analyses, utilisées dans cette étude. Une description du matériau, de l'électrolyte, et des montages effectués permet, dans un premier temps de fixer une démarche expérimentale. Les techniques électrochimiques sont à leur tour présentées, de manière à souligner leur intérêt et leur pertinence dans l'étude de comportement à la corrosion de l'acier S41426, et d'évaluer l'efficacité et le mécanisme d'action des inhibiteurs.

## II. Etat brut

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

Au départ le matériau était sous forme d'une canalisation de 4 pouces. Par la suite, l'échantillonnage s'est fait de la manière suivante : l'acier a été découpé à froid sous forme d'anneaux, il est ensuite coupé par scie mécanique manuelle sous forme de petits cubes. La composition chimique est donnée dans la fiche technique du constructeur NIPPON STEEL & SUMITOMO (Tableau IV.1).

**Tableau IV.1.** Composition de l'acier supermartensitique.

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

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

- **Estimation des températures  $M_s$  et  $M_f$  dans l'acier inoxydable à étudier**

Comme introduit au deuxième chapitre, il est possible d'avoir une estimation des températures de début et fin de la transformation martensitique d'après le pourcentage des éléments d'alliages. A l'aide de notre composition chimique voici une estimation primaire des températures  $M_s$ ,  $M_f$  d'après l'équation de Goosh

$$M_s(C^\circ) = 540 - 497(0.03) - 6.3(0.5) - 36.3(5,75) - 10.8(12.5) - 46.6(2,25)$$

$$M_s(C^\circ) = 73,37^\circ C$$

La température de fin de transformation dans les aciers inoxydables martensitique est généralement inférieure par 100 °C en dessous de la température  $M_s$

$$M_f = M_s - 100^\circ C$$

$$M_f = -26,63^\circ C$$

### III. Etats traités thermiquement

#### III.1. Matériel utilisé pour les traitements thermiques

Pour nos essais nous avons utilisé un four à résistance de marque NÜVE MF120, afin d'effectuer les différents traitements thermiques (Figure IV-1).



**Figure IV-1** Four à résistance

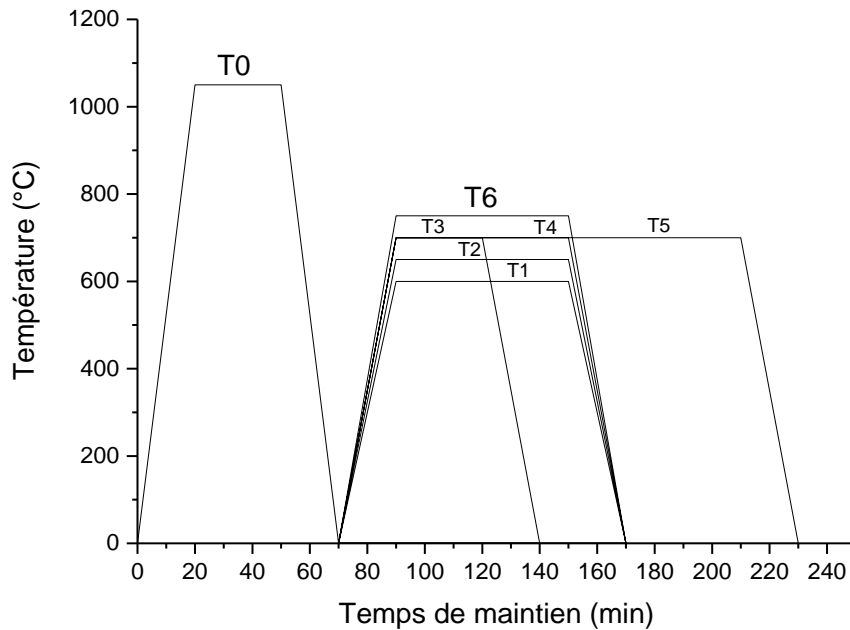
#### III.2. Choix des températures des traitements thermiques

Les huit (8) échantillons de l'acier S41426 ont subi une trempe à l'eau après une austénitisation de 30 min à 1050°C, après la trempe les échantillons ont subi un deuxième traitement thermique de revenu, de température et de temps de maintien différent. Pour constater l'effet du revenu, un échantillon témoin subit uniquement le traitement de trempe. Les températures et temps de maintien des échantillons ayant subi un traitement thermique sont données dans le tableau IV.2 résume les traitements thermiques effectués.

**Tableau IV.2.** Symboles des échantillons à étudié.

Symbole	Signification
BL	Brut sens Longitudinal
BT	Brut sens Transversal
T0	Trempe 1050°C, 0.5h à l'eau
T1	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 600°C, 1h à l'air
T2	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 650°C, 1h à l'air
T3	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 700°C, 0.5h à l'air
T4	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 700°C, 1h à l'air
T5	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 700°C, 2h à l'air
T6	Trempe 1050°C, 0.5h + Revenu 750°C, 1h à l'air

Concernant l'échantillon brut nous avons pris deux directions, le sens long et le sens transverse afin de voir s'il y a une différence entre les deux.  
Les traitements thermiques effectués sont représentés dans la figure IV-2

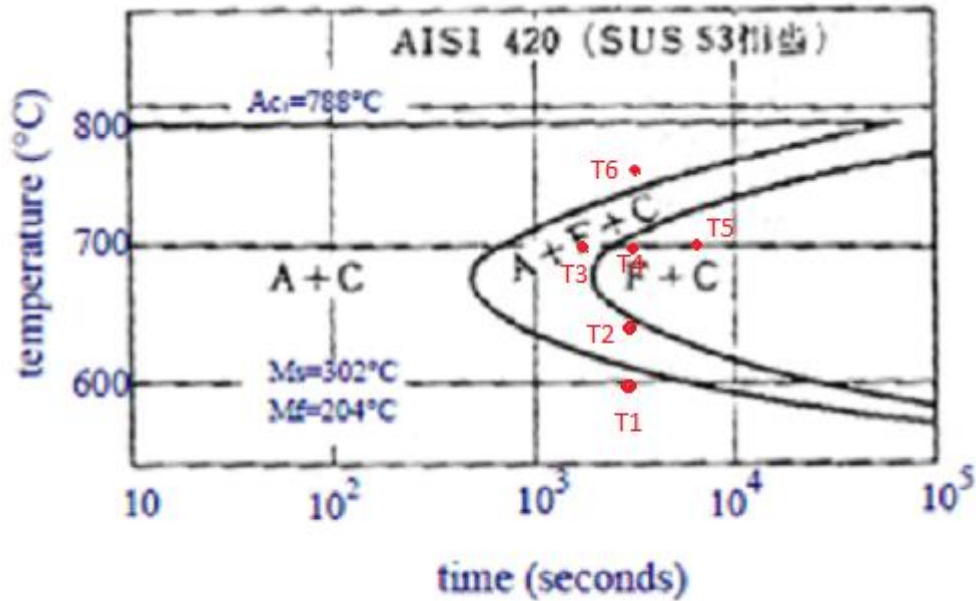


**Figure IV-2.** Cycles des traitements thermiques effectués.

Le choix de la température 1050°C assure une parfaite mise en solution de toutes les phases préexistantes.

Le traitement de mise en solution est suivi par une trempe à l'eau, afin de rendre tous les échantillons dans le même état structurale. Après, les échantillons subissent un revenu aux températures (600°C, 650°C, 700°C et 750°C). Ces températures ont été choisies en se basant sur le diagramme TTT de l'acier inoxydable supermartensitique présenté dans la figure IV-3. Le diagramme démontre pourquoi la structure est martensitique et non pas ferritique même à des très faibles vitesses de refroidissement, l'austénite ( $\gamma$ ) se transforme en martensite, car la température de l'équilibre thermodynamique de la transformation  $\gamma \rightarrow \alpha$  est entre 750°C et 800°C, par contre la température du début de la transformation martensitique est faible. Selon le constructeur SUMITOMO il n'est pas nécessaire de construire le diagramme TTT de ces aciers par ce que la structure devient martensitique quelle que soit la vitesse de refroidissement [30].





**Figure IV-3.** Diagramme TTT de l'acier inoxydable supermartensitique AISI 420 [31].

Les températures (600°C, 650°C, 700°C et 750°C) ont été choisies afin de mettre en évidence les différentes phases figurantes dans le diagramme en jouant sur le temps de maintien.

#### IV. Préparation et observation métallographique

- **Découpage**

Lors du prélèvement, des précautions doivent être prises pour ne pas favoriser une modification de la structure du métal, résultant soit d'un échauffement, soit d'une déformation de ce dernier entraînant un écrouissage. Dans notre cas, les échantillons sont découpés avec un tour mécanique en dimensions usuelles d'épaisseur de 1cm.

- **Enrobage à chaud**

Cette opération consiste à revêtir les échantillons par des matières plastiques (résine thermodurcissable) à chaud dans une presse d'enrobage afin de :

- faciliter la manipulation de l'échantillon lors du polissage et de l'observation microscopique.
- Préserver l'échantillon des altérations chimiques extérieures.

L'opération consiste à positionner l'échantillon au centre d'une enceinte dans une presse à enrobage, puis on verse la résine jusqu'à immersion totale de l'échantillon, l'ensemble est porté à une température de 150°C pendant 200s, ainsi la résine s'agglomère et le durcissement est assuré par le cycle d'alimentation en eau.

- **Polissage**

Le polissage se fait généralement en deux étapes :

- 1- Une abrasion avec des disques de papiers abrasifs dont la granulométrie est décroissante variant de 120 jusqu'à 1200.
- 2- Un polissage de finition s'appliquant sur un papier feutre avec de la poudre d'alumine (5  $\mu\text{m}$ ) mélangée avec de l'eau distillée pour obtenir une surface métallique comparable au poli d'un miroir.

- **Attaque chimique**

Les échantillons ont été attaqués par différentes attaques (révélation des différentes phases) afin d'obtenir le maximum d'informations sur les phases présentes et leurs répartitions dans le métal. Le choix des attaques est également fonction des réactifs chimiques à disposition. Les attaques chimiques utilisées dans cette partie pour révélation des différentes phases sont mentionnées au tableau suivant [32] [33] [34].

**Tableau IV.3 :** Différentes attaques chimiques utilisées pour révélation des phases en observation au microscope optique.

Nom	Composition	Technique d'attaque
Villela	1 g Acide picrique ( $\text{C}_6\text{H}_3\text{OH}(\text{NO}_2)_3$ ) 5 ml HCl 100 ml Ethanol( $\text{C}_2\text{H}_6\text{OH}$ )	Par immersion 60s et 120 s Révélé la martensite
Kalling	5g $\text{CuCl}_2$ 100ml HCl 100ml Ethanol	Par immersion Résultat après 30- 120 S Martensite sombre, l'austénite non attaquée
Marbles	4g $\text{CuSO}_4$ 20ml HCl 20ml $\text{H}_2\text{O}$	Par immersion pendant 2s
L'acide oxalique	10g acide oxalique	Attaque électrolytique sous 6 V de 5 à 20s

- **Microscopie optique**

La technique optique consiste à créer un effet de contraste de couleur entre les différentes phases. Ce contraste est obtenu par une attaque chimique préférentielle. Les divers constituants de la microstructure réfléchissent la lumière différemment et peuvent ainsi offrir une micrographie à des grossissements de 50 à 500x à l'aide d'un microscope optique (OPTIKA M-789® voir Figure IV-4) qui fournit des informations telles la nature des constituants et la taille des grains.



**Figure IV-4.** Microscope optique OPTIKA M-789.

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

## V. Caractérisation mécanique

Les propriétés mécaniques mentionnées dans la fiche technique sont représentés dans le Tableau IV.3

**Tableau IV.3.** Propriétés mécaniques spécifiques.

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

La caractérisation mécanique nous renseigne sur la résistance du matériau aux sollicitations mécaniques. Parmi les essais mécaniques souvent utilisés, nous citons la microdureté Vickers (HV) [35].

Pour les mesures nous avons utilisé un microduromètre (Mitutoyo HM-100 voir figure IV-5) muni d'un micro-indenteur et équipé d'un microscope optique aux grossissements x100 et x500. Nous avons effectué une grille d'essais sur les échantillons (BL, BT, T0,

T1, T2, T3, T4, T5, T6) pour qu'on puisse calculer les moyennes des microduretés es échantillons.



**Figure IV-5** Microduromètre Mitutoyo HM-100.

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

$$HV = \frac{1854.4 \times F}{d^2} \quad (17)$$

Avec : F la charge appliquée et  $d = \frac{d_1 + d_2}{2}$  [36].

## VI. Essais électrochimiques

Dans notre étude une cellule de polarisation est constituée de 3 électrodes, une électrode de référence (calomel saturé), une contre-électrode en graphite et l'échantillon est considéré comme électrode de travail. L'ensemble est branché à un instrument électronique appelé potentiostat. Les électrodes sont placées dans la solution d'électrolyte, généralement une solution qui ressemble le plus à l'environnement de travail effective à l'essai. Dans la solution, un potentiel électrochimique (tension) est appliqué entre les différentes électrodes. Le potentiel de corrosion ( $E_{corr}$ ) est mesuré par le potentiostat comme une différence d'énergie entre l'électrode de travail et l'électrode de référence (Figure IV-7).

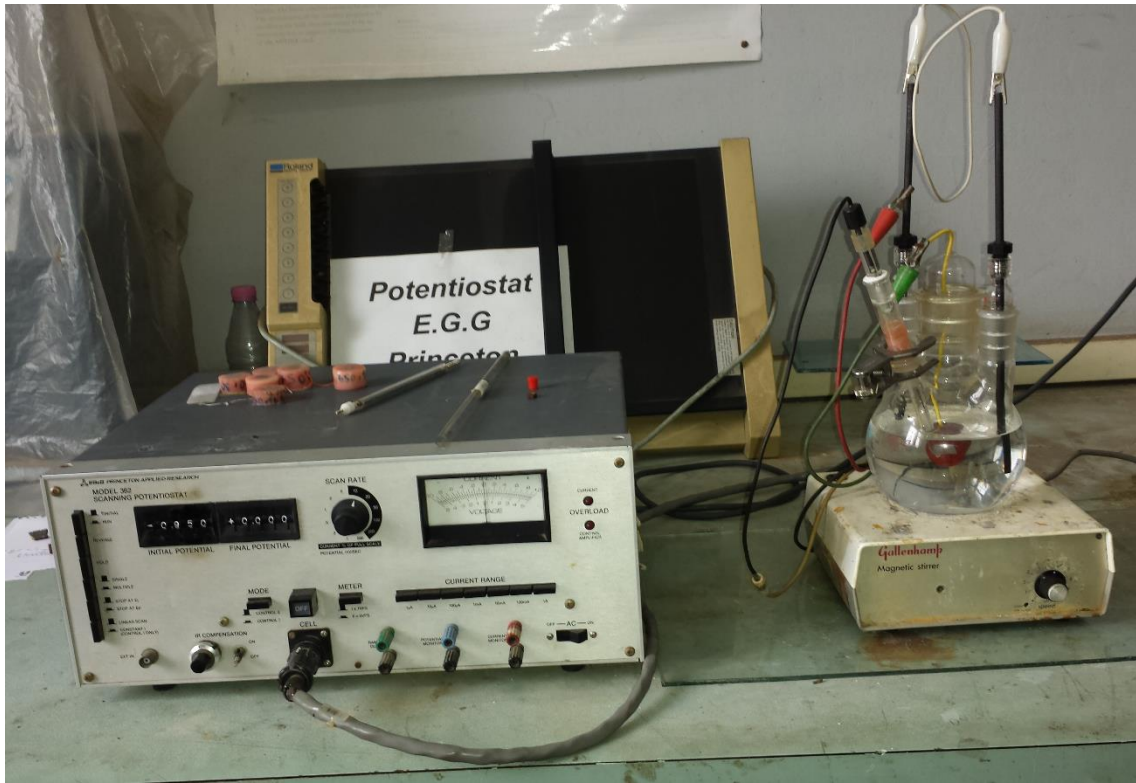


Figure IV-6 Montage utilisé pour les essais électrochimiques.

### VI.1. Solution de travail

L'électrolyte est préparé à partir d'une solution mère d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) dont la composition est :

Pureté	Masse molaire	Densité	Normalité
96 ~ 98 %	98.07 g/mol	1.84	36.4N

Pour chaque essai on a utilisé une cellule électrochimique de 200 ml de volume de la solution  $H_2SO_4$  à 1.5N agitée et aérée préparé comme suit :

$$\text{D'après la loi de dilution : } N_1 V_1 = N_2 V_2 \text{ avec } \begin{cases} N_1 = 1.5N \\ V_1 = 500 \text{ ml volume de travail} \\ N_2 = 36.4N \end{cases}$$

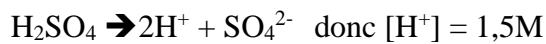
Donc le volume de la solution mère à diluer  $V_2 = 20.60 \text{ ml}$ .

Le pH est mesuré par un pH-mètre électronique model HANNA 211 dont la valeur est de - 0.22.



**Figure IV-7.** pH-mètre électronique model HANNA 211.

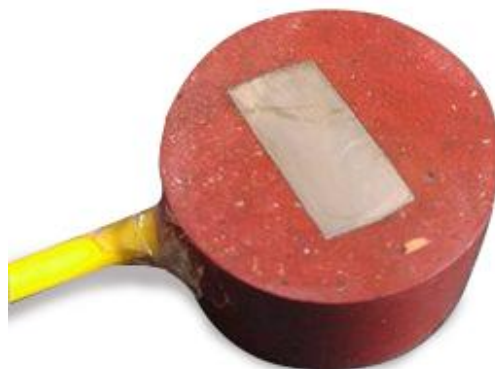
En calculant le pH de la solution  $H_2SO_4$ , 1,5N donc (0,75M) analytiquement



$$pH = -\text{Log}[H^+] \rightarrow pH = -\text{Log}(1,5) = -0,17$$

### VI.2. Electrodes de travail

Un fil électrique est inséré dans les échantillons à l'aide d'un perçage de 2,5mm de diamètre, l'étanchéité est assurée par une colle en silicone, pour éviter toute contamination de l'échantillon (corrosion galvanique) comme illustré dans la figure IV-8.



**Figure IV-8.** L'échantillon BL après perçage et insertion du fil électrique.

Avant d'aborder les essais de polarisation, on commence par un essai d'immersion qui consiste à immerger l'échantillon à étudier dans la solution de (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.5N) pendant une durée de 15min puis enregistrer le potentiel d'abandon (sans application de potentiel), afin de fixer l'intervalle de balayage du potentiel.

## VII. Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques

Pour déterminer le potentiel et la densité de courant ( $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ ) de corrosion, la représentation logarithmique de la densité de courant devient nécessaire. Cette représentation permet de mettre en évidence la relation entre le logarithme de  $i$  et le potentiel, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée.

La courbe  $\text{Log}(i) = f(E)$  donne la séquence des phénomènes résultant d'une combinaison de processus anodique et cathodique à l'interface métal/solution. Nous utilisons pour cela le logiciel OriginLab qui est un outil facilitant la manipulation des graphes et le calcul des pentes.

### VII.1. Extrapolation des droites de Tafel

Cette méthode permet de déterminer d'une façon précise les paramètres électrochimiques d'un métal au contact d'un électrolyte à savoir : la valeur instantanée de corrosion  $i_{\text{corr}}$ , le potentiel de corrosion  $E_{\text{corr}}$ , les pentes de Tafel. Elle utilise les portions de la courbe  $\text{Log}(i) = f(E)$ , éloignées du potentiel de corrosion, c'est-à-dire les portions pour lesquelles  $E \gg E_{\text{corr}}$  (domaine anodique) ou  $E \ll E_{\text{corr}}$  (domaine cathodique), elle est basée sur l'équation de Butler –Volmer :

$$i = i_{\text{corr}} \exp^{\frac{E}{\beta_a}} - i_{\text{corr}} \exp^{\frac{E}{\beta_c}} \quad (18)$$

$\beta_a$  et  $\beta_c$  sont les coefficients de transfert

Avec :  $b_i = 2,303\beta_i$

**Pour la branche anodique ( $E \gg E_{\text{corr}}$ )**

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp^{\frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{b_a}}$$

$$E - E_{\text{corr}} = a + b \cdot \text{Log}(i)$$

$$\eta_a = a + b \cdot \text{Log}(i)$$

Ou  $\eta_a$  est la surtension anodique

**Pour la branche cathodique ( $E \ll E_{\text{corr}}$ )**

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp^{\frac{2,303(E-E_{\text{corr}})}{b_c}}$$

$$E - E_{\text{corr}} = a' + b' \cdot \text{Log}(i')$$

$$\eta_c = a' + b' \cdot \text{Log}(i')$$

Ou  $\eta_c$  est la surtension cathodique.

Les deux équations de  $\eta_c$  et  $\eta_a$  représentent la loi de Tafel sous sa forme simplifiée et indiquent que la courbe  $[\log(i) = f(E)]$  doit présenter une partie linéaire appelée couramment «droite de Tafel».

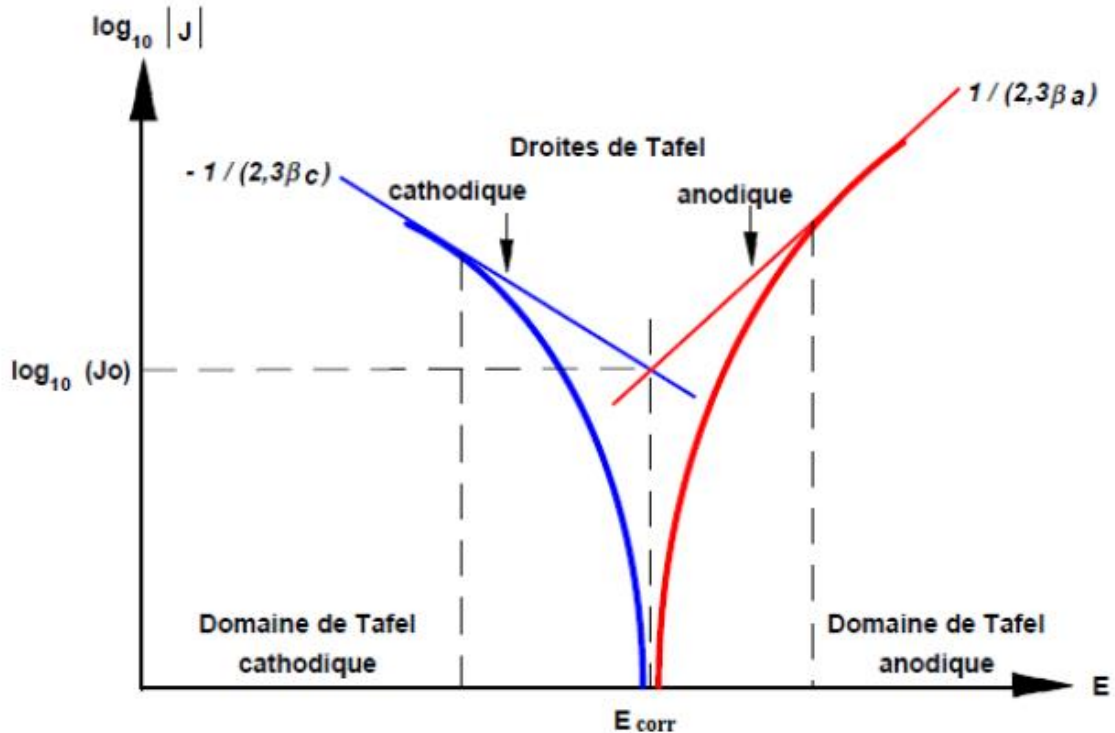


Figure IV-9. Détermination des paramètres électrochimiques à partir des droites de Tafel [37].

## VII.2. Méthode de la résistance de polarisation

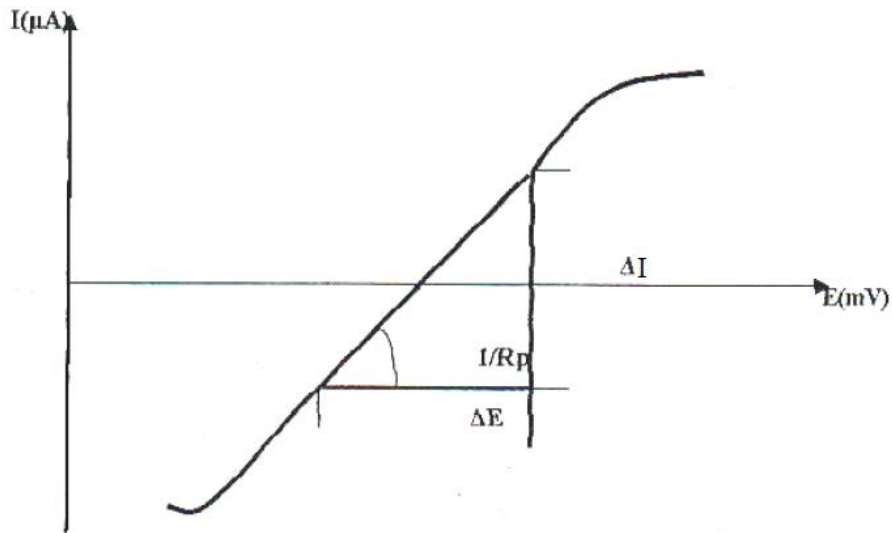
C'est une autre technique de détermination de la vitesse de corrosion. La mesure de la résistance de polarisation consiste à faire un balayage de quelques millivolts autour du potentiel de corrosion et de déterminer le courant correspondant, elle est déterminée par la relation :

$$\left(\frac{dE}{di}\right)_{i=0}$$

La connaissance des valeurs des coefficients de Tafel et la mesure de la résistance de polarisation permettent de déterminer la densité de courant de corrosion par la relation dite de Stern et Geary :

$$i_{corr} = \frac{1}{2,3 \cdot R_p} \left( \frac{b_c b_a}{b_c + b_a} \right)$$





**Figure IV-10** Technique de la mesure de la résistance de polarisation.

### VIII. Préparation de la solution d'inhibiteur

Dans notre étude, nous avons utilisé une solution d'inhibiteurs d'extrait organique dont les concentrations sont (60, 125, 250, 300, 500 et 1000ppm) après avoir dilué le volume de l'inhibiteur, dans un même volume d'éthanol afin de les mélanger dans notre électrolyte ( $H_2SO_4$  à 1.5N).

Le volume d'extrait de l'inhibiteur utilisé est de 500  $\mu L$  dilué dans 500  $\mu L$  d'éthanol.

Après chaque mesure l'efficacité de l'inhibiteur est calculée selon la formule [38] [39]

$$EI\% = \frac{i_{corr} - i_{corr(i)}}{i_{corr}} \times 100 \quad (19)$$

Avec  $i_{corr}$  et  $i_{corr(i)}$  sont les densités de courant sans et avec addition d'inhibiteurs.

# **Chapitre 5**

## **Résultats et discussions**

## **I. Introduction**

Des études réalisées sur le comportement électrochimique sans et avec inhibiteur dans un milieu acide ( $H_2SO_4$ , 1,5N) de l'acier S41426 ayant subi des traitements thermiques. Pour une bonne lecture nous avons présenté les résultats sous forme de graphes et de tableaux suivis des discussions et interprétation selon la littérature.

## **II. Résultats de la métallographie**

Avant d'analyser l'évolution de la microstructure en fonction des traitements thermiques, les échantillons à étudié ont été observés au microscope optique. L'ensemble des micrographies sont présentées sous forme des planches dans les figures suivantes avec les deux grossissements x100 et x500.

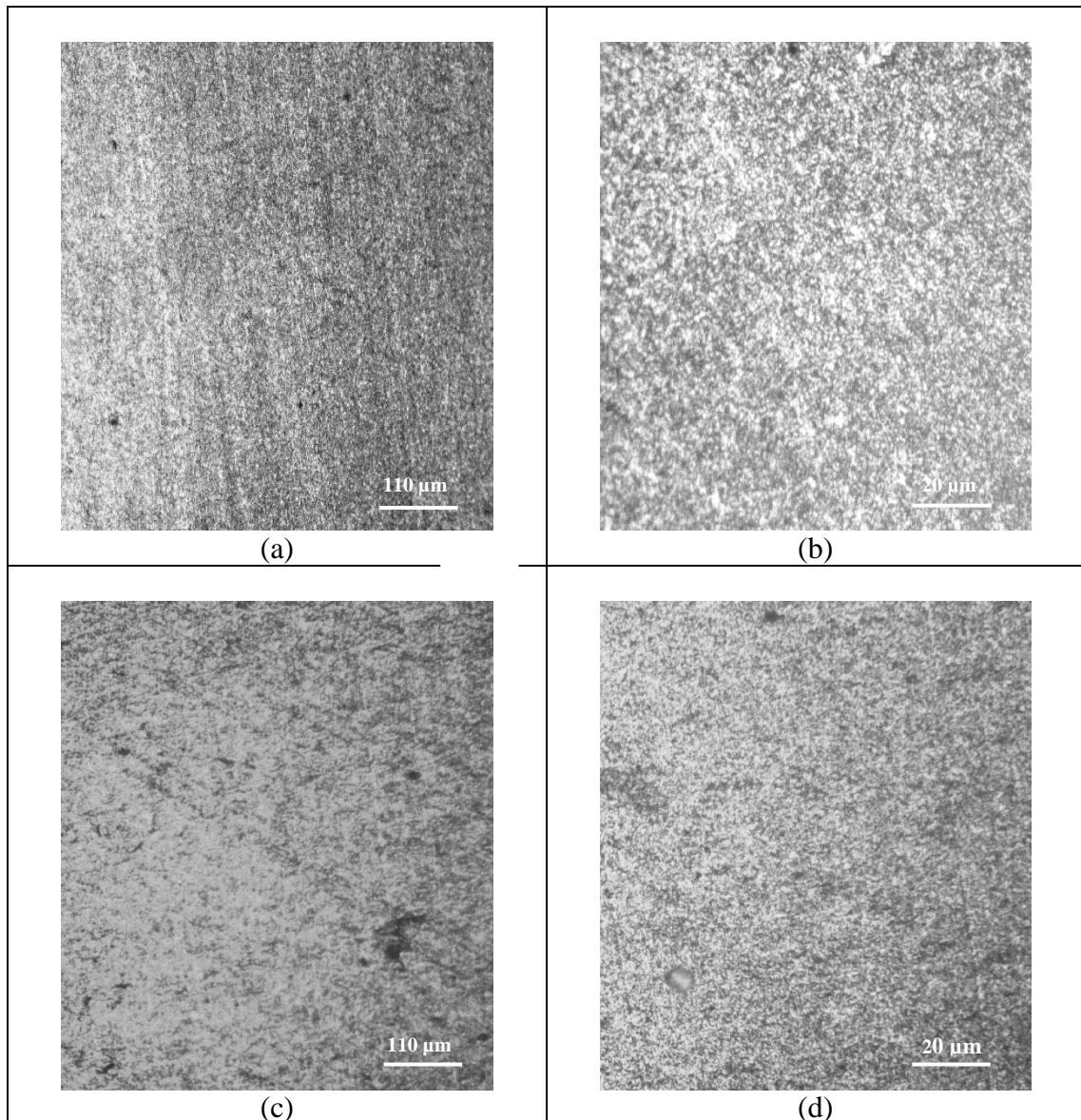
### **II.1. Etat brut**

La figure V-1 représente les microstructures du matériau de base, tel qu'enregistré au microscope optique. Nous avons observé une similarité dans les microstructures de l'échantillon BL et BT, une légère différence apparaisse entre les textures des deux échantillons due au procédé de laminage lors de la fabrication de ces canalisations.

Les zones sombres et moyennement sombres montrent la martensite. Une quantité significative d'austénite résiduelle est visible sous forme de petites taches lumineuses, conformément aux nombreux travaux antérieures [40] [41].

La structure métallographique de ce matériau expérimental est composée de la martensite (zones sombres), austénite résiduelle (zones non attaquées) et des précipités de carbures comme montre la figure V-1.c.

Nous notons qu'une fraction de cette austénite est retenue après la trempe initiale appliquée lors du processus de fabrication.



**Figure V-1.** Microstructure de l'échantillon brut après attaque chimique au réactif de Vilella (a) et (b) sens longitudinal BL ; (c) et (d) sens transversal BT.

Les carbures se forment car les éléments Mo et Cr ont une grande affinité au carbone et peuvent se combiner pour former des carbures. Mais en ce qui concerne les aciers martensitiques, le taux de carbone est réduit à moins de 0,03%, afin de minimiser les carbures de chrome.

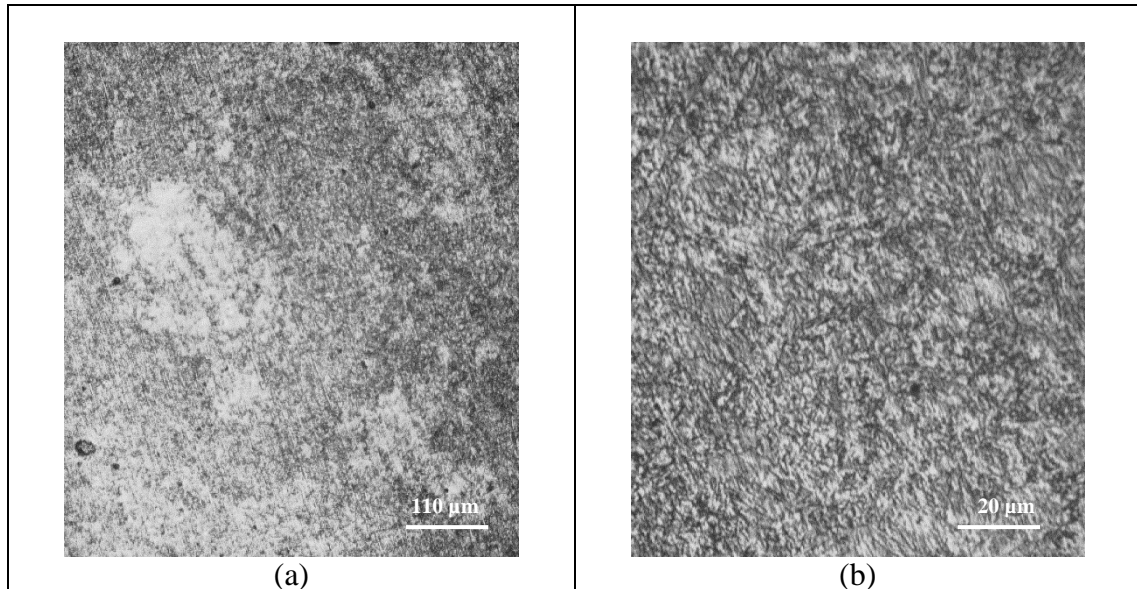
Puisque il n y a pas de différence entre les échantillons BL et BT, nous prenons l'échantillon BL comme échantillon représentative du matériau brut.

## **II.2. Echantillons traités thermiquement**

### **II.2.a Effet de la trempe sur la microstructure**

Les aciers supermartensitiques sont utilisés après un traitement de trempe suivi d'un revenu. Le revenu est nécessaire afin d'atteindre une ductilité raisonnable. Ces aciers sont chauffés au domaine entièrement austénitique pour la dissolution des carbures.

Lorsque l'acier supermartensitique subit un traitement de trempe, la taille des grains d'austénite augmente et les lattes de martensite deviennent plus larges. Après une analyse complète, lorsque la température de trempe est 1050°C, la microstructure est composée de martensite et 7% d'austénite résiduelle [42].



**Figure V-2.** Microstructure de l'échantillon trempé T0 après attaque chimique au réactif de Vilella (a) x100 et (b) x500.

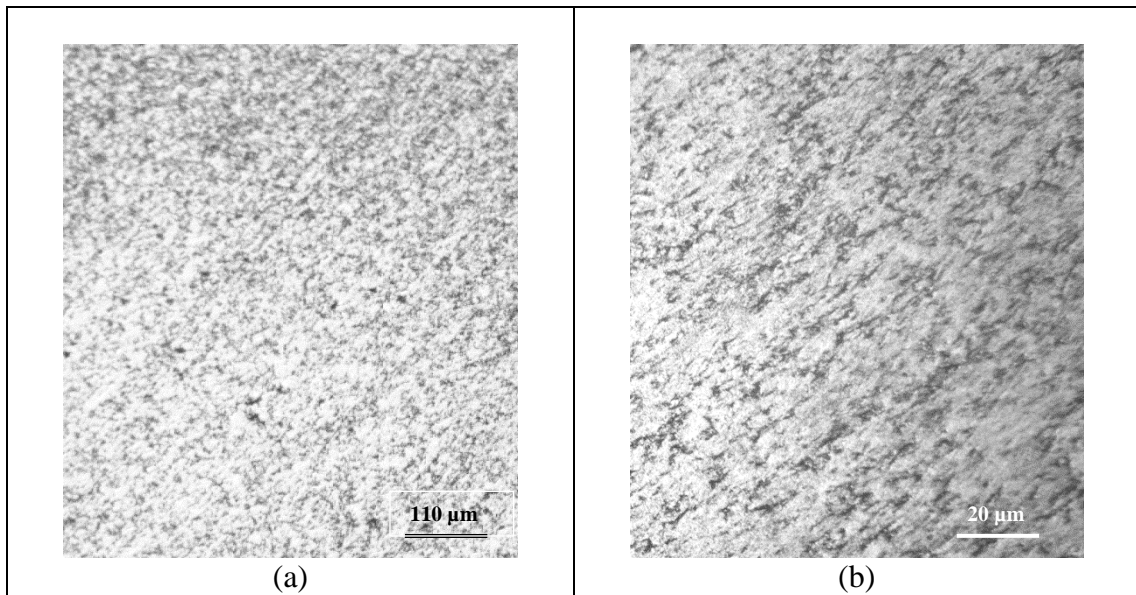
Nous remarquons que le taux d'austénite résiduelle est faible par rapport au métal de base, car à 1050 °C les grains de austénite obtenus après trempe sont gros et se forme très rapidement et cela dû à la re-dissolution des précipités de carbures formés dans l'échantillon brut donc on obtient une structure presque complètement martensitique.

La taille des lattes de martensite augmente avec la taille des grains de l'austénite ce qui justifie le faible taux d'austénite résiduelle après trempe [43] (voir figure V-2).

La figure V-2 montre la microstructure de l'échantillon T0 maintenu à 1050 °C pendant 0.5h puis trempé à l'eau, qui se compose de la martensite sous forme de lattes et c'est dû au très faible taux de carbone (<0.03) [44].

### II.2.b Effet du revenu sur la microstructure

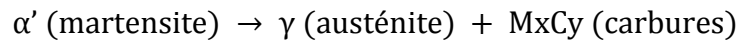
Comme nous remarquons de la figure V-3 à la figure V-8, la microstructure des échantillons après revenu à différentes températures après traitement de trempe à l'eau est martensitique. Nous remarquons qu'avec l'augmentation de la température de 600°C à 750°C les lattes de martensite deviennent minces. Il y aussi un taux d'austénite résiduelle formé par transformation de la martensite lors du revenu. L'austénite résiduelle peut être générée lorsque la température du revenu est  $A_s \sim A_f$  et le taux d'austénite résiduelle augmente avec l'augmentation de la température, est atteint le taux maximal lorsque la température est entre 600 et 700°C [42].



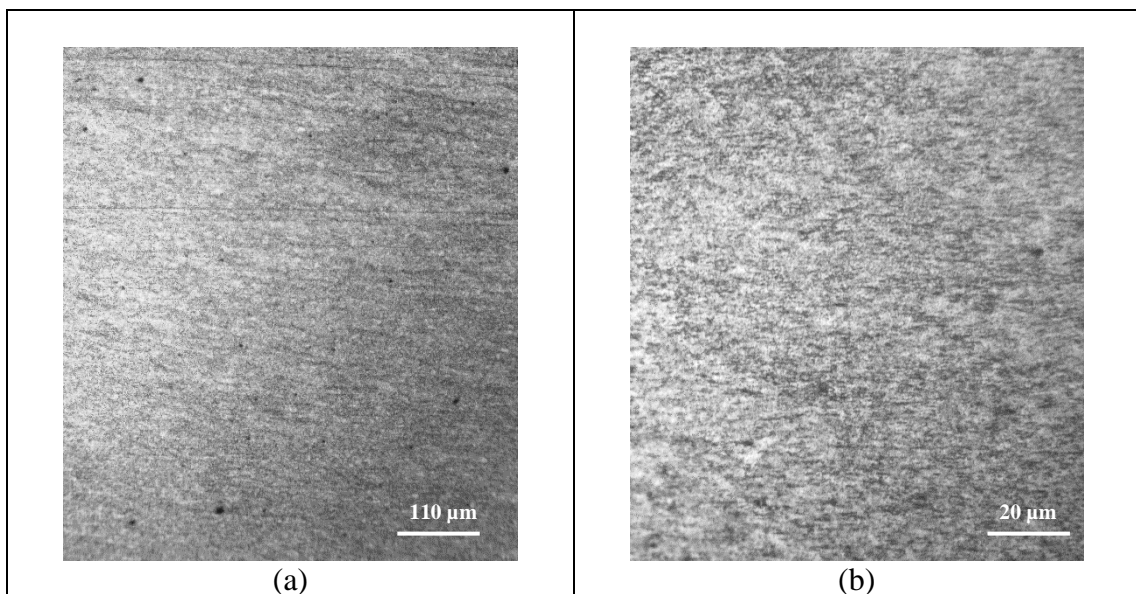
**Figure V-3.** Microstructure de l'échantillon T1 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.

La taille des lattes de martensite augmente avec l'augmentation de la taille des grains de l'austénite. Ce qui montre que dans le processus de revenu une quantité de la martensite a été transformé en austénite, et une part de l'austénite obtenue est l'austénite résiduelle [45].

L'équation suivante montre la transformation de la martensite en austénite

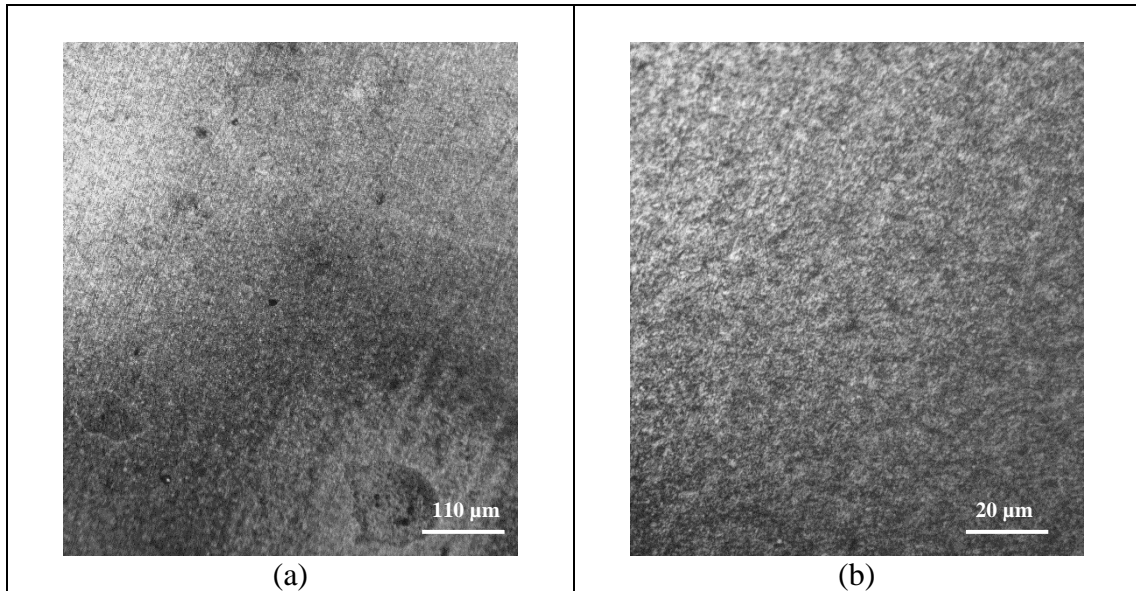


Mais puisque le taux de carbone est faible (< 0.03%) donc le taux de carbures dans les microstructures des échantillons revenus est faibles.



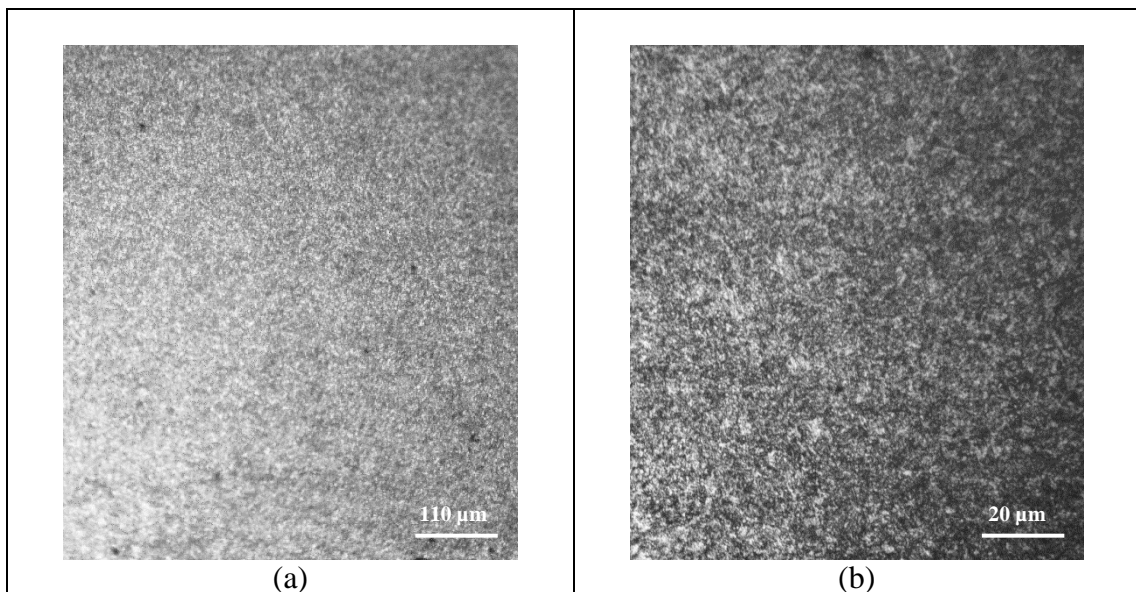
**Figure V-4.** Microstructure de l'échantillon T2 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.

La taille des grains d'austénite croît avec la température de revenu, dans le processus de revenu, un faible taux de martensite se décompose en austénite dispersée dans la matrice martensitique. L'existence de l'austénite améliore les performances de l'acier supermartensitique [42].

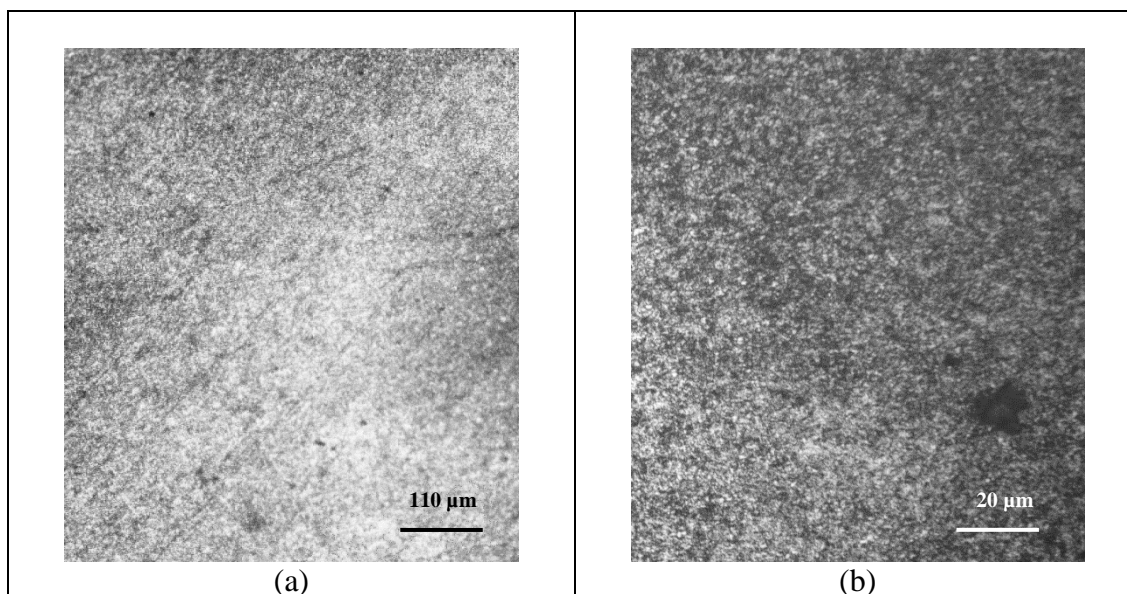


**Figure V-5.** Microstructure de l'échantillon T3 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.

Dans la Figure V-5.a nous voyons des carbures qui sont de type  $M_{23}C_6$  et c'est dû à l'affinité des éléments d'addition au carbone, Le point T3 est situé dans la zone du (A+F+C) dans le diagramme TTT, ce qui justifie la présence des carbures.

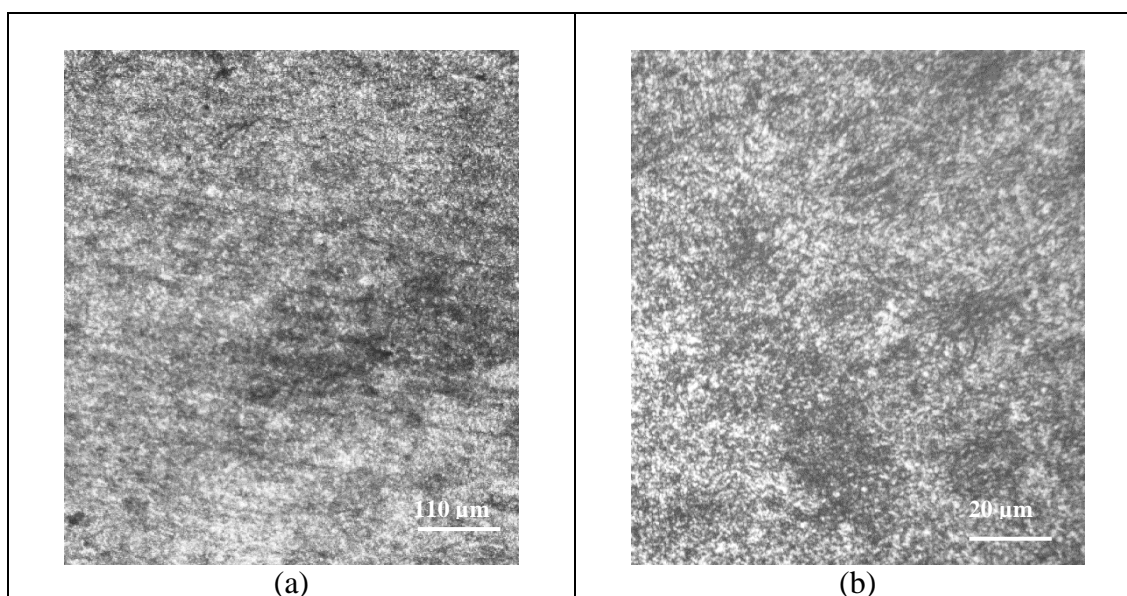


**Figure V-6.** Microstructure de l'échantillon T4 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.



**Figure V-7.** Microstructure de l'échantillon T5 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.

Dans les figures V-5 à V-7 qui représentent les microstructures des échantillons traités à même température mais à différentes durées de maintien, nous observons une différence dans la microstructure. D'après le diagramme TTT les phases présentes changent en variant la durée de maintien, l'échantillon T3 se situe dans la zone A+F+C par contre les échantillons T4 et T5 se situent dans la zone F+C ce qui justifie la présence des carbures.



**Figure V-8.** Microstructure de l'échantillon T6 après attaque chimique au réactif de Villela (a) x100 et (b) x500.



### III. Résultats de la microdureté

Pour donner des résultats appréciables, nous avons réalisé une grille de 30 empreintes afin de prendre la moyenne pour suivre l'évolution de la microdureté sur le relief de la surface et aussi pour détecter l'effet des différents traitements thermiques appliqués. Les échantillons ayant subi les mesures de microdureté sont l'état brut longitudinal (BL) et les aciers traités thermiquement (T0, T1, T2, T3, T4, T5, T6). Les valeurs obtenues sont représentées dans le tableau V.1.

**Tableau V.1** Résultats de la microdureté des échantillons étudiés

	BL	T0	T1	T2	T3	T4	T5	T6
Microdureté (HV)	316,47	581,95	311,62	319,63	296,16	274,27	268,8	288,82

#### III.1. Effet de la trempe sur la microdureté

La valeur obtenue après l'essai de microdureté de l'échantillon trempé est de 581,95 HV, nous remarquons que la valeur a presque doublé par rapport à celle de l'échantillon brut.

Cette augmentation est due à la phase martensitique. Après traitement de trempe le taux de la martensite présent dans le métal devient plus grand, donc une dureté plus importante,

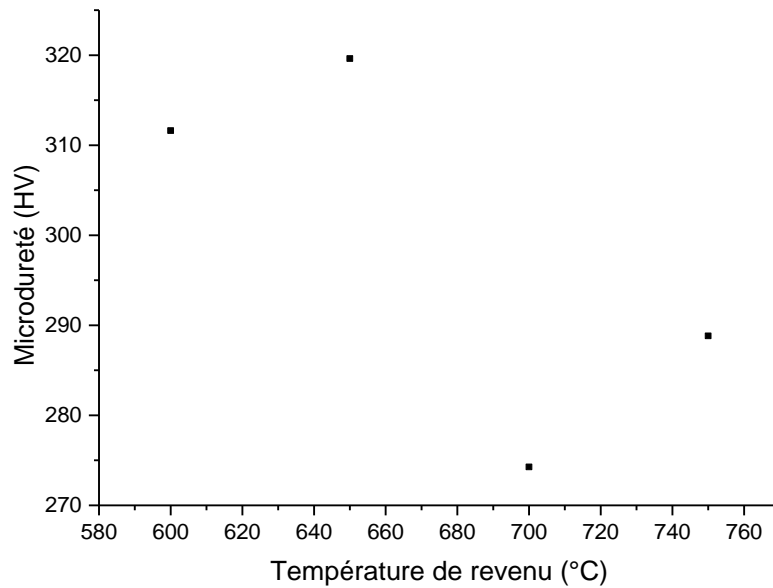
Cette augmentation est due à la microstructure obtenue après le traitement de trempe. D'une part, les grains observés sont très fins, ceci fait en sorte qu'il y ait une grande concentration de joints de grain menant ainsi à une haute résistance à la pénétration et donc de hautes valeurs de microdureté. D'autre part, on explique l'accroissement de la microdureté par la formation d'austénite résiduelle au niveau des cristallites d'austénite originelles et des joints de lattes de martensite. Quand le pénétrateur du microduromètre entre en contact avec la surface de l'échantillon, l'austénite résiduelle fraîchement formée absorbe la déformation et se transforme partiellement en martensite [44].

#### III.2. Effet du revenu sur la microdureté

Comme le montre la figure V-9 la valeur de la microdureté diminue brusquement lorsque la température se situe 650-700°C, il est observé qu'en augmentant la température de revenu, le changement de la microdureté a une grande corrélation.

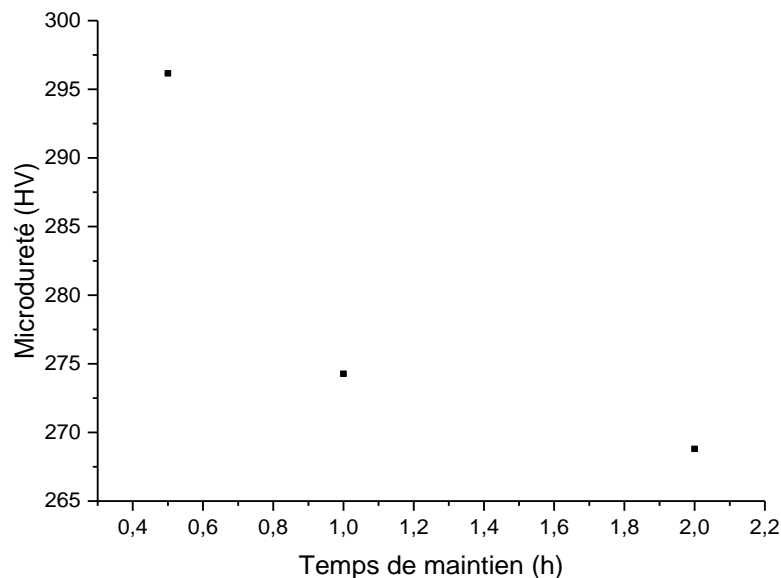
Comme mentionné avant, la quantité de l'austénite résiduelle augmente en premier temps puis diminue avec l'augmentation de la température et atteint une valeur maximale entre 600 et 700°C [46] [47].

La figure suivante montre l'effet de la température sur la microdureté à 1h de maintien.



**Figure V-9.** Effet de la température de revenu sur la microdureté à 1h de traitement.

Nous observons que la valeur minimale de la microdureté est à 700°C, à cette température l'austénite résiduelle atteint la valeur maximale. La modification des propriétés mécaniques correspond à la quantité d'austénite résiduelle, ce qui indique la bonne corrélation entre la microstructure et les propriétés mécaniques des échantillons traités [44]. La figure suivante montre les différentes valeurs de la microdureté en fonction du temps de maintien pour des échantillons traités à 700°C.



**Figure V-10.** Effet du temps de maintien sur la microdureté des échantillons traités à 700°C.

La microdureté diminue en fonction du temps de maintien, est cette diminution est due aux phases présentes dans la microstructure (Figure V-10), en augmentant la durée de maintien l'austénite résiduelle se forme plus rapidement donc la dureté diminue en fonction du temps de maintien à 700°C.

#### IV. Résultats de l'étude électrochimique

L'interprétation, en termes de corrosion, des courbes de polarisation tracées repose sur l'extrapolation des pentes de Tafel. Le traitement de données électrochimiques met en évidence des parties linéaires sur les branches cathodiques et anodiques donc l'obtention des droites cathodiques et anodiques avec leurs coefficients directeurs  $bc$  et  $ba$  afin de repérer le point de corrosion.

Dans cette partie on traite les données électrochimiques des échantillons (BL, T0, T1, T2, T3, T4, T5, T6).

##### IV.1. Etude électrochimique de l'échantillon brut

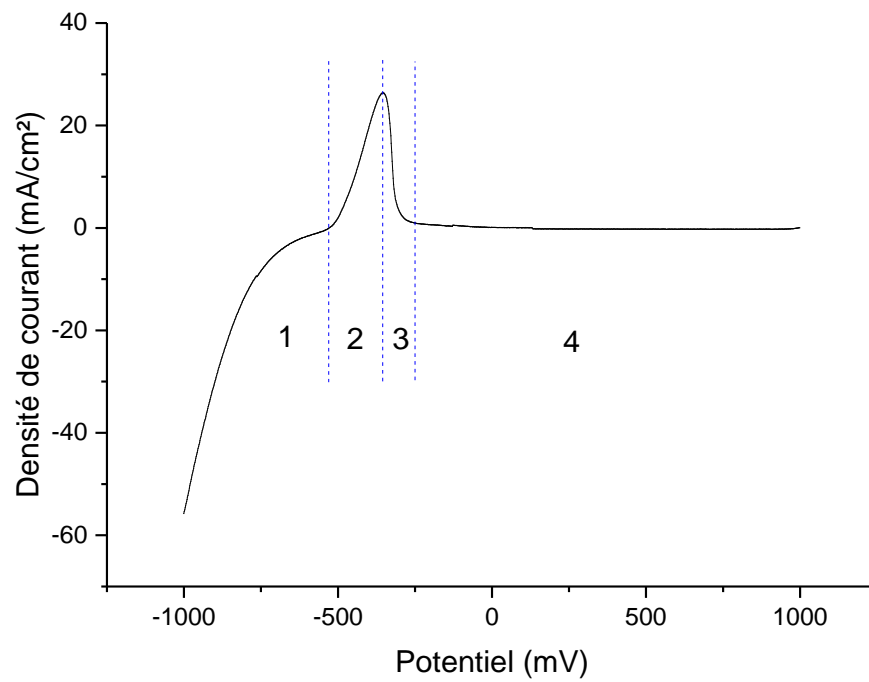
Pour l'échantillon brut, nous avons enregistré -520 mV<sub>ECS</sub> comme potentiel d'abandon. Donc nous avons choisi l'intervalle [-1500mV ; 1000mV] avec un incrément de 50mV pour tout l'intervalle, sauf pour l'intervalle [-600mV ; -400mV] nous avons utilisé un incrément de 10mV pour plus de précision.

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

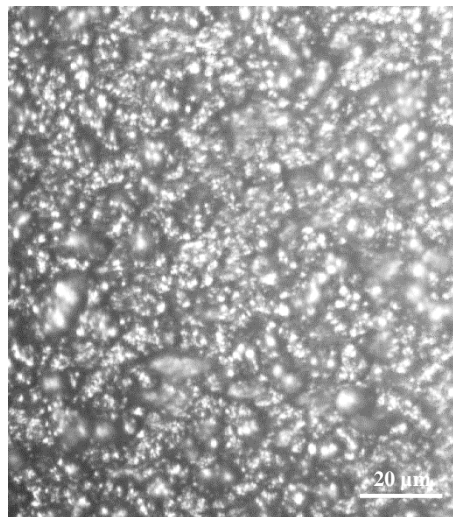
- Un domaine cathodique correspondant à une croissance limitée du courant, ce domaine est caractérisé par une réaction de réduction des ions H<sup>+</sup> avec dégagement d'hydrogène.
- Un domaine anodique, où l'augmentation du courant devient importante dû à la dissolution du métal.
- Un domaine de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

On voit dans la Figure V-11 les quatre domaines site ci-dessus

- 1- Le domaine cathodique varie de -1000 à -530 mV<sub>ECS</sub>
- 2- Le domaine anodique varie de -530 à -355 mV<sub>ECS</sub>
- 3- Le domaine de prépassivation qui varie de -355 à -255 mV<sub>ECS</sub>
- 4- Le domaine de passivation qui varie de -255 à 1000mV<sub>ECS</sub>



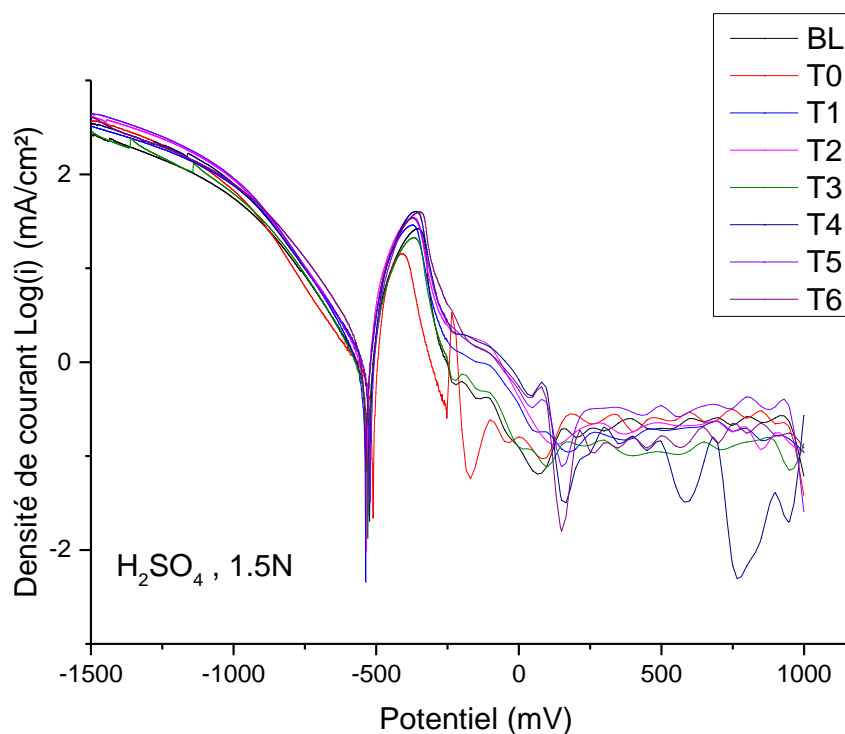
**Figure V-11.** Courbe de polarisation du métal brut dans la solution ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 1.5N). Nous remarquons l'apparition des pics après l'essai de polarisation (Figure V-12).



**Figure V-12.** Microstructure de l'échantillon BL après essai électrochimique de corrosion.

#### IV.2. Etude électrochimique des échantillons traités

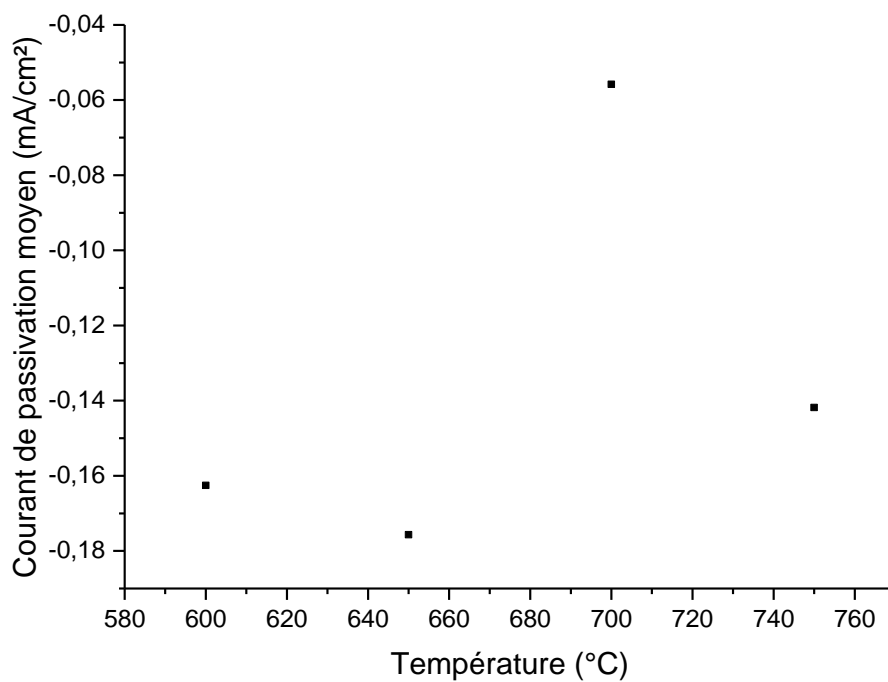
Le potentiel de corrosion pour les échantillons traités est proche de celui de l'échantillon brut. Cependant, par contre les valeurs critiques passives sont différentes, ce qui montre que la facilité de formation et la qualité du film passif sont influencées par le traitement thermique (Figure V-13).



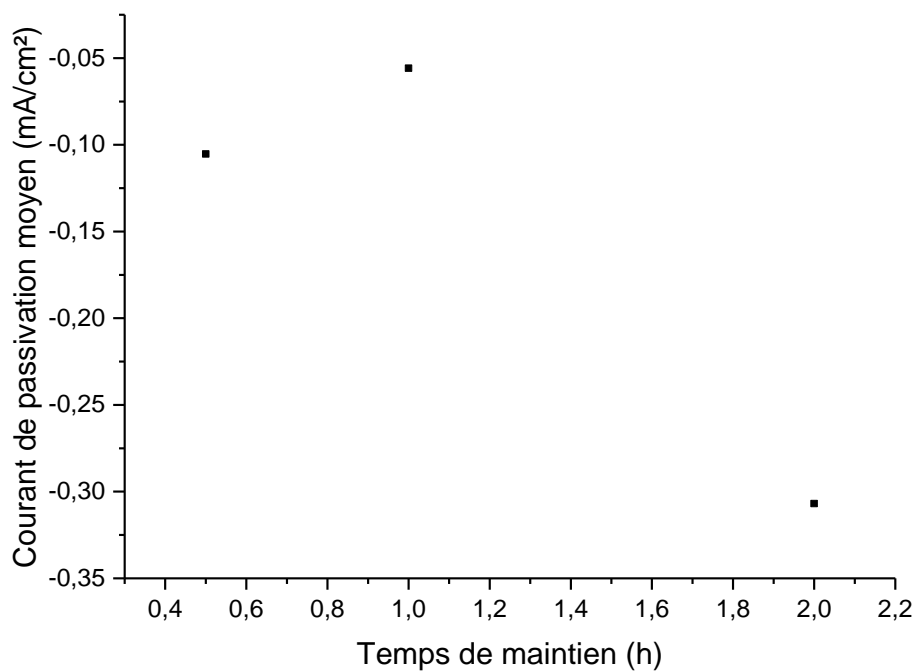
**Figure V-13.** Courbes de polarisations du métal brut et des échantillons traités thermiquement.

La variation des valeurs critiques de passivation après le traitement thermique de revenu est attribuée à la précipitation des carbures riches en chrome aux joints de grains et entre les lattes de martensite. La formation de ces carbures provoque l'appauvrissement du chrome à la matrice adjacente, ce qui influe sur la couche de passivation (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) formée (Figure V-13).

Pour plus de précision, on trace la courbe de  $i_{\text{passivation.moyen}}$  en fonction de la température, pour les échantillons traités pendant 1h. Et la courbe de  $i_{\text{passivation.moyen}}$  en fonction du temps de maintien à 700°C (voir figure V-14).



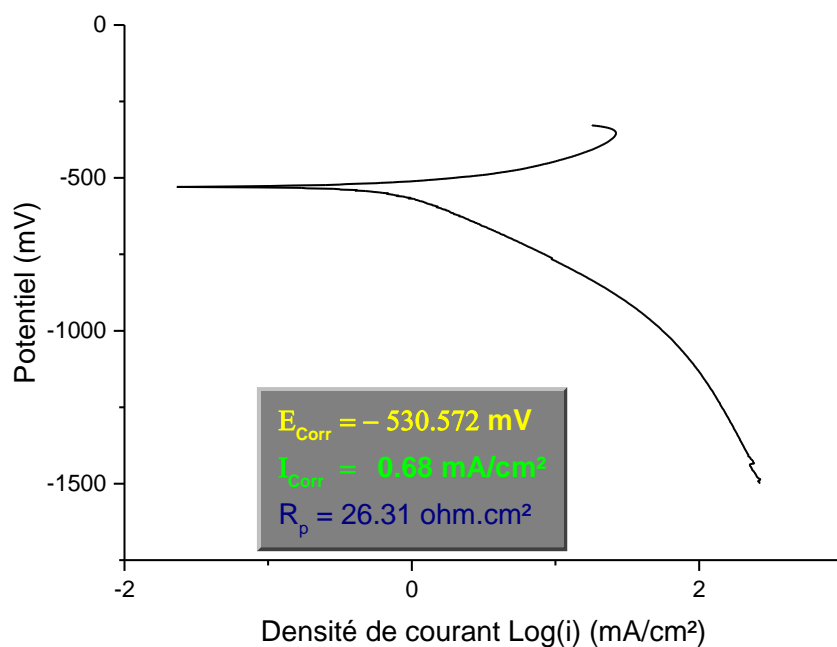
**Figure V-14.** Variation de  $i_{\text{passivation.moyen}}$  en fonction de la température.



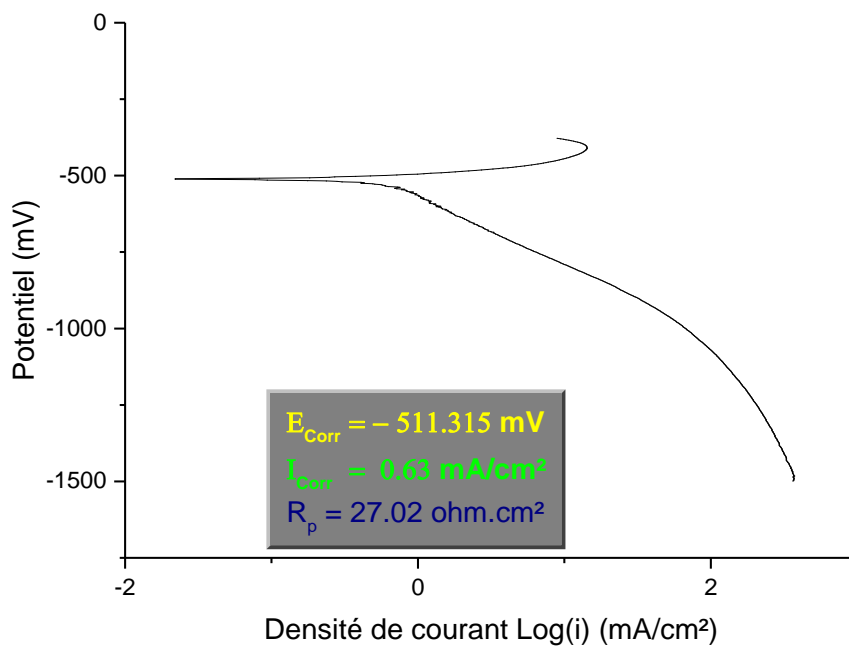
**Figure V-15** Variation de  $i_{\text{passivation.moyen}}$  en fonction du temps de maintien.

### IV.3. Dépouillement des courbes de polarisation

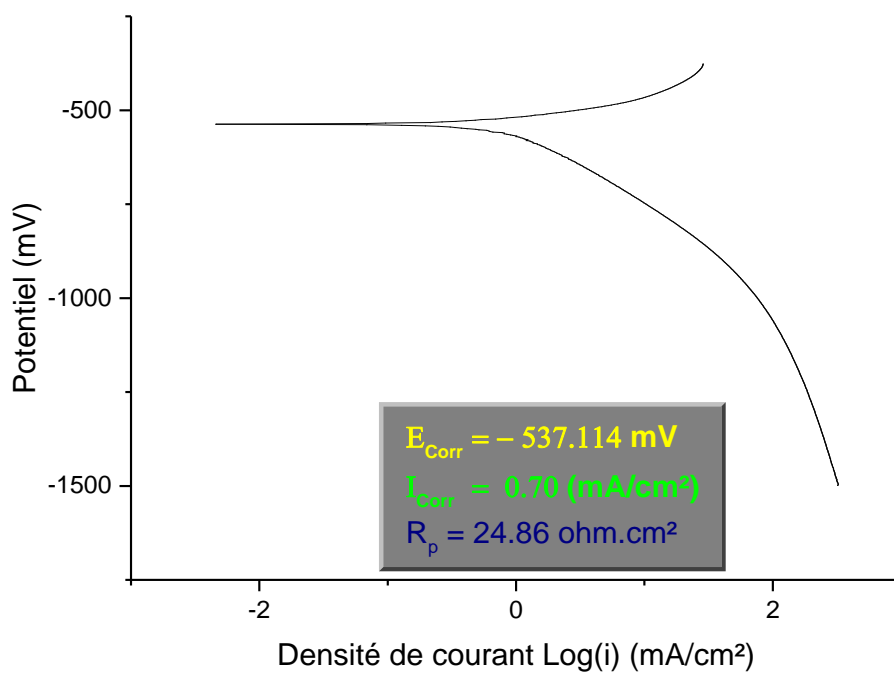
Cette étape consiste à analyser les courbes de polarisation des différents échantillons afin de déterminer les paramètres ( $E_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$ ,  $R_p$ ). Pour cela on trace les courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques en utilisant le logiciel OriginLab.



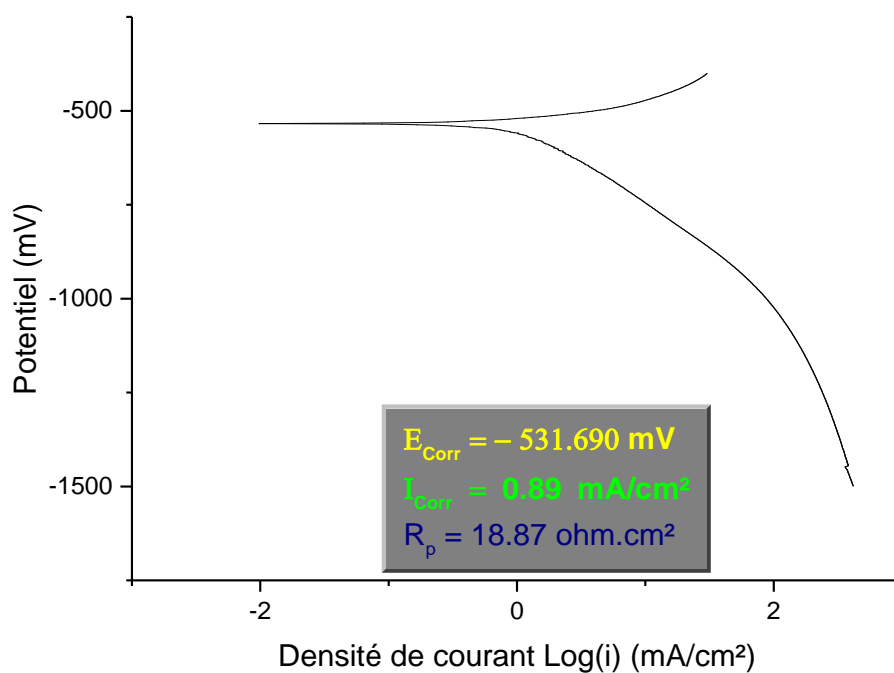
**Figure V-16.** Courbe de polarisation du métal brut (BL) en tracé semi-logarithmique.



**Figure V-17.** Courbe de polarisation de l'échantillon T0 en tracé semi-logarithmique.

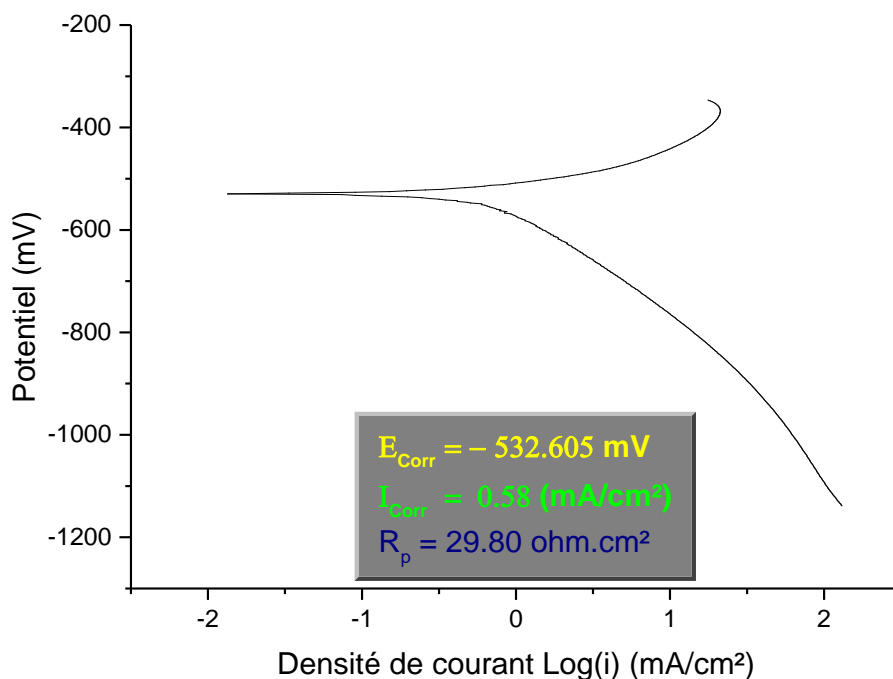


**Figure V-18.** Courbe de polarisation de l'échantillon T1 en tracé semi-logarithmique.

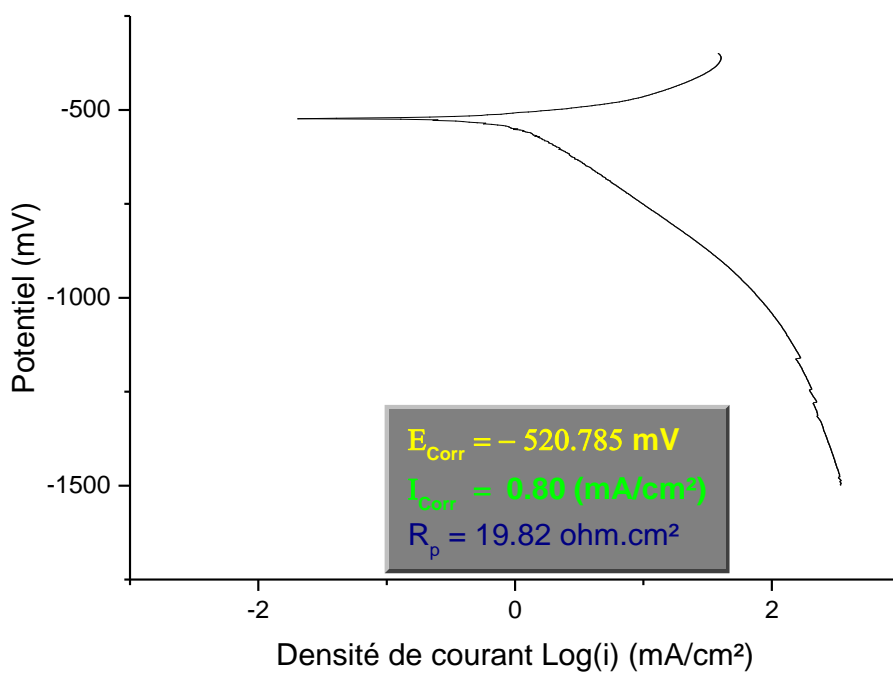


**Figure V-19.** Courbe de polarisation de l'échantillon T2 en tracé semi-logarithmique.

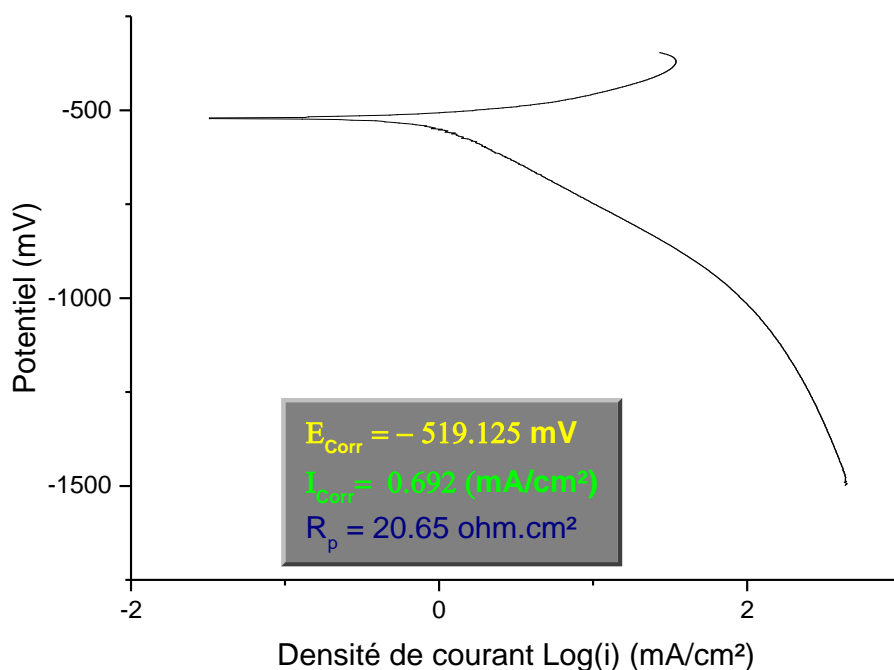




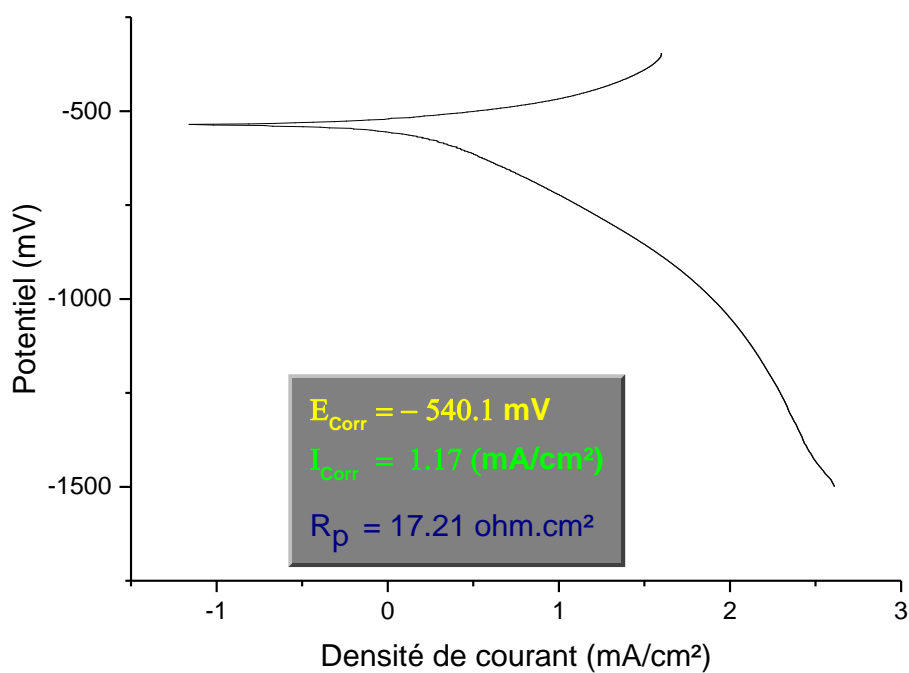
**Figure V-20.** Courbe de polarisation de l'échantillon T3 en tracé semi-logarithmique.



**Figure V-21.** Courbe de polarisation de l'échantillon T4 en tracé semi-logarithmique.



**Figure V-22.** Courbe de polarisation de l'échantillon T5 en tracé semi-logarithmique.



**Figure V-23.** Courbe de polarisation de l'échantillon T6 en tracé semi-logarithmique.

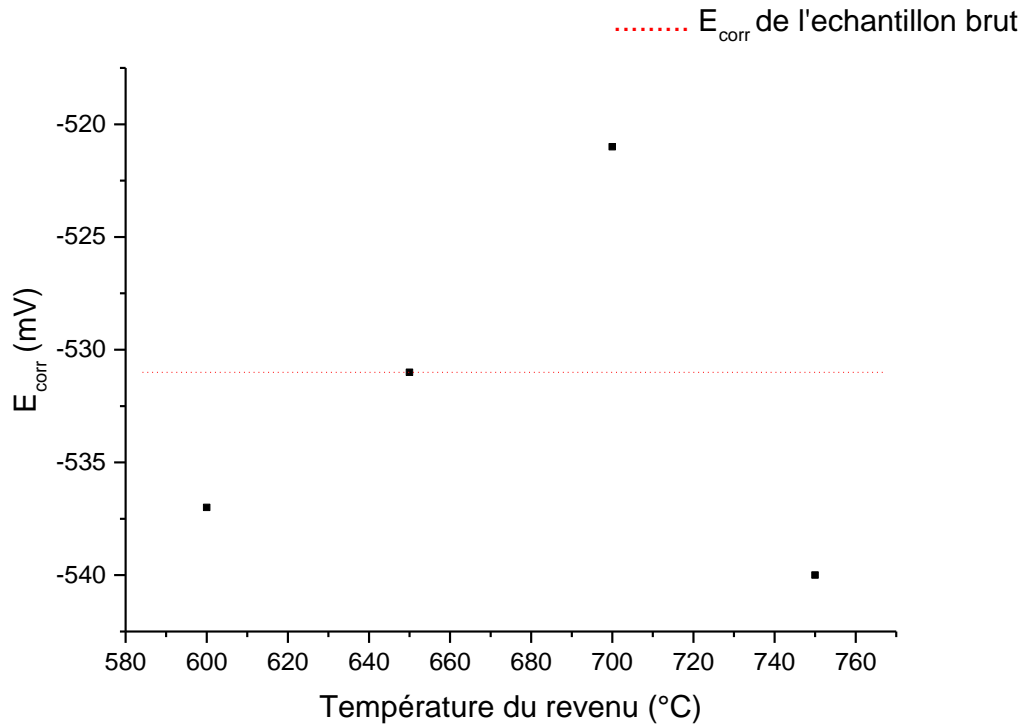
Le tableau V.2 rapporte le résumé des grandeurs électrochimiques obtenues après le dépouillement des courbes de polarisation en coordonnées semi-logarithmiques.

**Tableau V.3.** Résultats des essais potentiostatiques des différents échantillons dans la solution H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5N.

Etat de l'échantillon	E <sub>corr</sub> (mV <sub>ECS</sub> )	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) par la méthode de Tafel	R <sub>p</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )	i <sub>corr</sub> (mA/cm <sup>2</sup> ) par la méthode de R <sub>p</sub>
Etat Brut	-531	0,68	26,31	0,73
T0 (1050°C 30')	-511	0,63	27,02	0,63
T1 (1050°C + 600°C 1h)	-537	0,70	24,86	0,70
T2 (1050°C + 650°C 1h)	-531	0,89	18,87	0,93
T3 (1050°C + 700°C 30')	-532	0,58	29,80	0,63
T4 (1050°C + 700°C 1h)	-521	0,81	19,82	0,83
T5 (1050°C + 700°C 2h)	-519	0,69	20,65	0,75
T6 (1050°C + 750°C 1h)	-540	1,17	17,21	1,29

Pour une exploitation plus poussée des paramètres électrochimiques obtenus précédemment, on propose de tracer les courbes de variations des potentiels et intensités de corrosion en fonction de la température du traitement de revenu. Une autre en fonction du temps de maintien pour les échantillons traités à 700°C.

La figure V-24 illustre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction de la température de revenu des échantillons (T1, T2, T4 et T6) traités à 1h.

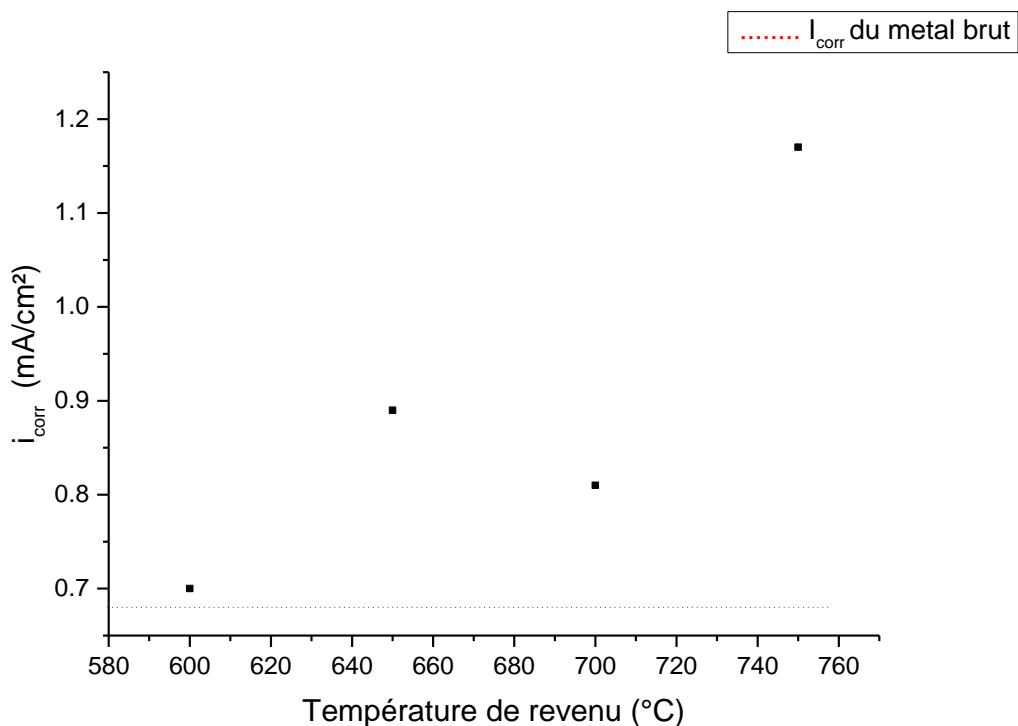


**Figure V-24.** Évolution du potentiel de corrosion en fonction de la température de revenu des échantillons traités à 1h.

On remarque que l'échantillon T4 présente le potentiel de corrosion le plus important ( $E_{\text{corr}} = -521 \text{ mV}_{\text{ECS}}$ ). D'autre part, on remarque que les potentiels de corrosion des échantillons T1 et T6 sont relativement proches ( $E_{\text{corr}}(\text{T1}) = -537 \text{ mV}$  et  $E_{\text{corr}}(\text{T6}) =$ ). Ces différences sont évidemment expliquées par les différences des températures de revenu. Pour chaque température, l'acier voit sa structure changée, ainsi chaque traitement correspond à une microstructure et, donc, a un potentiel de corrosion. Ainsi, le rapprochement des potentiels d'équilibre des échantillons T1 et T6 est expliqué par leurs microstructures similaires.

Dans un troisième lieu, on constate que le potentiel d'équilibre de l'échantillon T2 coïncide avec celui de l'échantillon brut (représenté par l'horizontale rouge en pointillés). En conséquent, on peut identifier les traitements ayant permis d'avoir l'échantillon brut : c'est un traitement de trempe à  $1050^\circ\text{C}$ , suivi d'un traitement de revenu à  $600^\circ\text{C}$ .

La figure V-25 illustre l'évolution de l'intensité de corrosion en fonction de la température de revenu des échantillons (T1, T2, T4 et T6) traités à 1h.

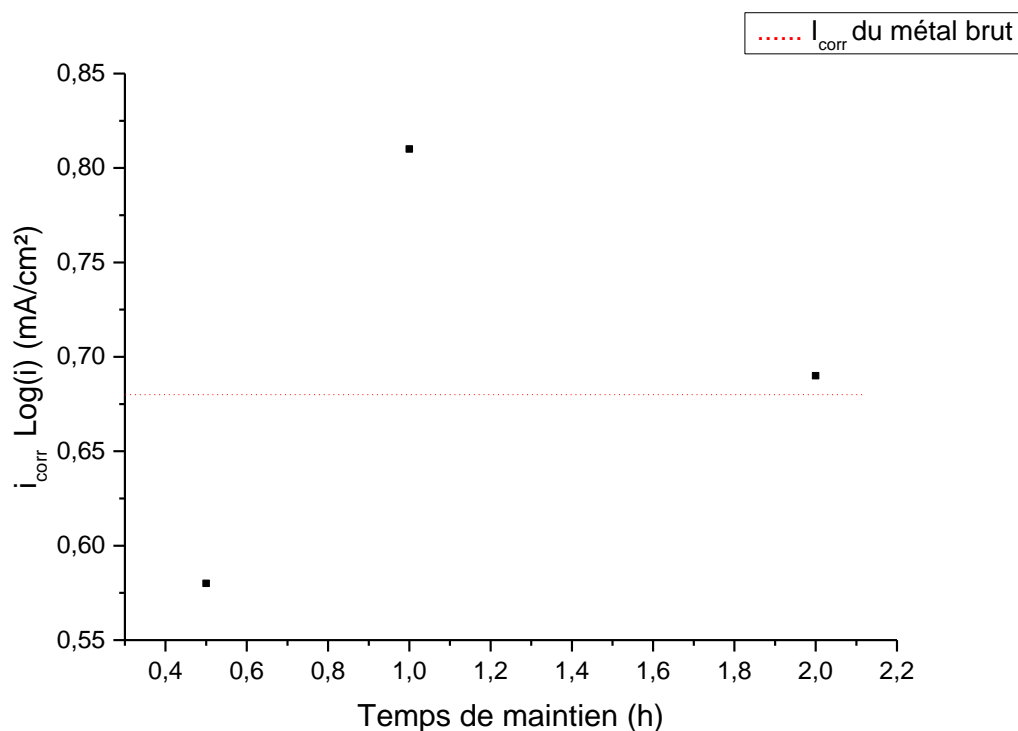


**Figure V-25.** Evolution du courant de corrosion en fonction de la température du revenu des échantillons traités à 1h.

La diminution de la résistance à la corrosion après traitement thermique de revenu est traduite par le décroissement de l'intensité de corrosion et est attribuée à la précipitation des carbures de chrome aux joints de grains. Ces précipités (principalement Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>) constituent des hétérogénéités microstructurales et influent gravement sur les propriétés électrochimiques de l'acier. La formation de ces carbures provoque l'appauvrissement de chrome à la matrice adjacente [48].

L'examen de ce paramètre cinétique permet une visualisation plus concrète des variations du comportement électrochimique par rapport au traitement effectué. En effet, Toutes les intensités sont supérieures à celle de l'échantillon brut.

Puisque il y a trois durées différentes pour le traitement de revenu à 700°C, on trace la courbe illustrée sur la figure V-26. Elle, montre l'évolution de potentiels et du courant de corrosion en fonction de temps de maintien à 700°C, dans la solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure V-26.** Evolution du courant de corrosion en fonction de la durée de maintien des échantillons traités à 700°C

Nous observons que pour l'échantillon T3, traité à 700°C pendant 30 mn, le courant de corrosion est en dessous de la ligne rouge, cette dernière représente le courant de corrosion du métal brut (BT). Ceci implique une petite vitesse de corrosion de l'échantillon (T3) par rapport à celle du métal brut. Par contre, les autres échantillons traités ont des courants de corrosion, et donc des vitesses, supérieurs à celui du métal brut. On explique ces faits par l'effet du temps de maintien lors du traitement de revenu. Ainsi, le traitement d'une heure à 700°C est le traitement le plus favorable.

### V. Protection par inhibition

Dans cette partie on va étudier l'effet de l'inhibiteur sur les résultats de l'électrochimie. Donc on a commencé par l'utilisation de plusieurs concentrations d'inhibiteur afin de déterminer la concentration optimale, les concentrations utilisés sont (60 ppm, 125 ppm, 250 ppm, 300 ppm, 500 ppm, 1000 ppm).

Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau V.3.

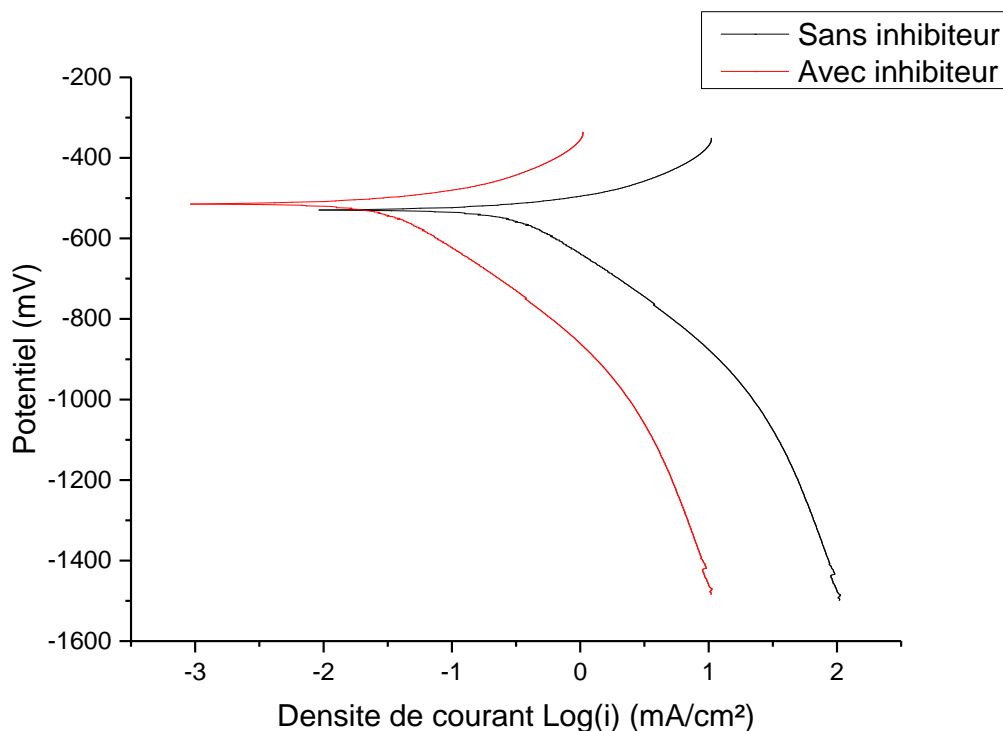
**Tableau V.4.** Résultats électrochimiques des différentes concentrations d'inhibiteur appliqué sur l'échantillon brut.

Concentration de l'inhibiteur	$E_{\text{corr}}$ (mV ECS)	$i_{\text{corr}}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	Efficacité de l'inhibiteur EI%
<b>60 ppm</b>	-529	0,60	10,65
<b>125 ppm</b>	-515	0,52	24,08
<b>250 ppm</b>	-517	0,49	27,60
<b>300 ppm</b>	-524	0,16	76,28
<b>500 ppm</b>	-509	0,72	0
<b>1000 ppm</b>	-510	1,86	0

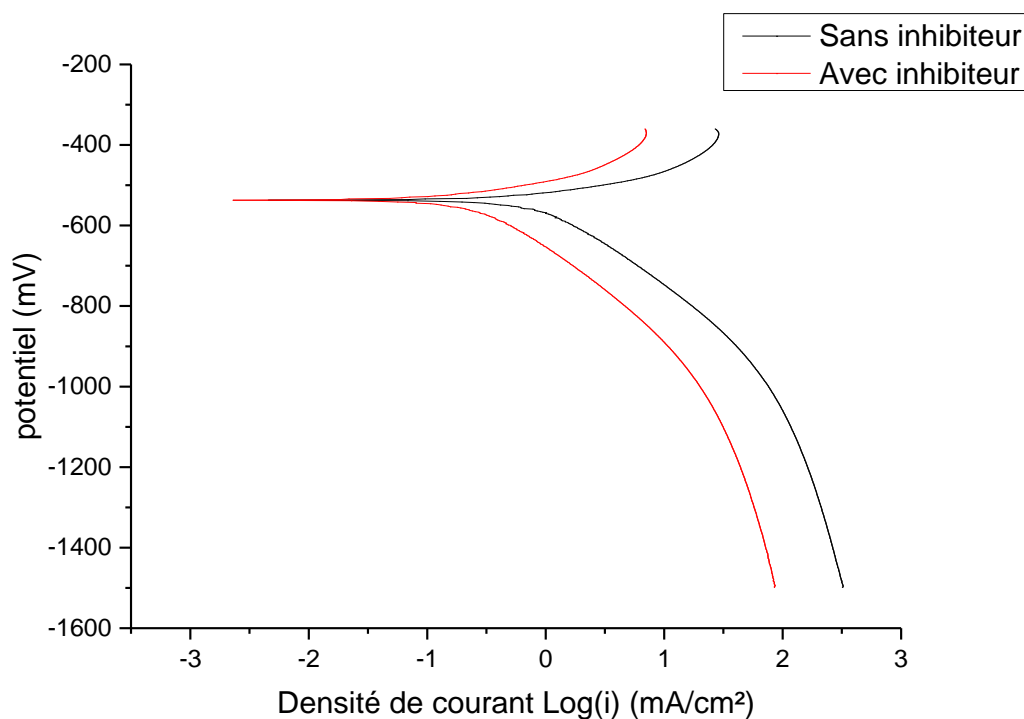
Nous remarquons dans le tableau ci-dessus que lorsqu'on augmente la concentration de l'inhibiteur dans la solution acide de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, le rendement augmente jusqu'à atteindre la valeur de 76,28% à 300 ppm. Pour une concentration supérieure à 300 ppm le rendement de l'inhibiteur diminue et devient nul.

Le rendement optimal EI% de 76,28% est obtenu par addition de 300 ppm de l'inhibiteur (Tableau V.3). Ces résultats indiquent que la corrosion de l'acier S41426 peut être inhibée efficacement avec une concentration qui atteint 300 ppm. L'augmentation du rendement EI% est proportionnelle à la diminution de la densité de courant  $i_{\text{corr}}$ . À la concentration de 300 ppm, la plus basse valeur du courant de corrosion est produite grâce à l'adsorption uniforme des molécules de l'inhibiteur sur la surface du métal [49]. Lorsque la concentration de l'inhibiteur est plus grande que la concentration optimale, la solution devient saturée. Il y a une possibilité d'une forte interaction, entre les molécules d'inhibiteur dans la solution et de l'inhibiteur attaché à la surface du métal de telle sorte que cette couche, sera libérée à nouveau dans la solution [50].

Donc pour la protection, nous allons utiliser la concentration 300 ppm de l'inhibiteur afin d'étudier le comportement des échantillons (BL, T1, T2, T4, T6).

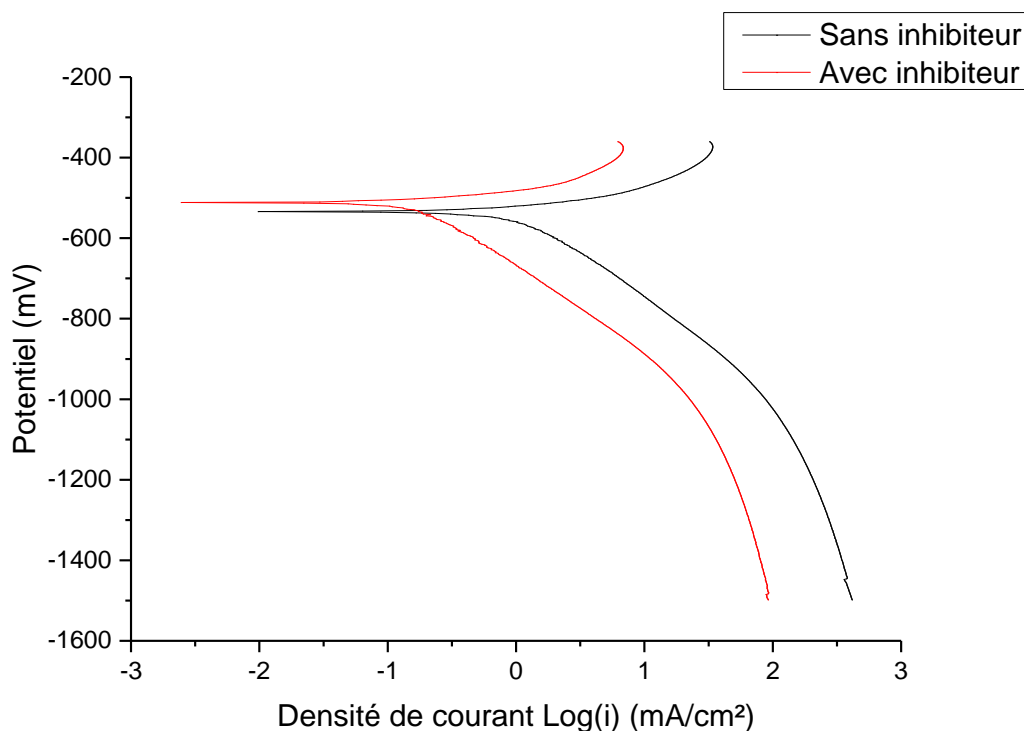


**Figure V-27.** Les courbes de polarisation de l'échantillon BL avec et sans inhibiteur (300ppm).

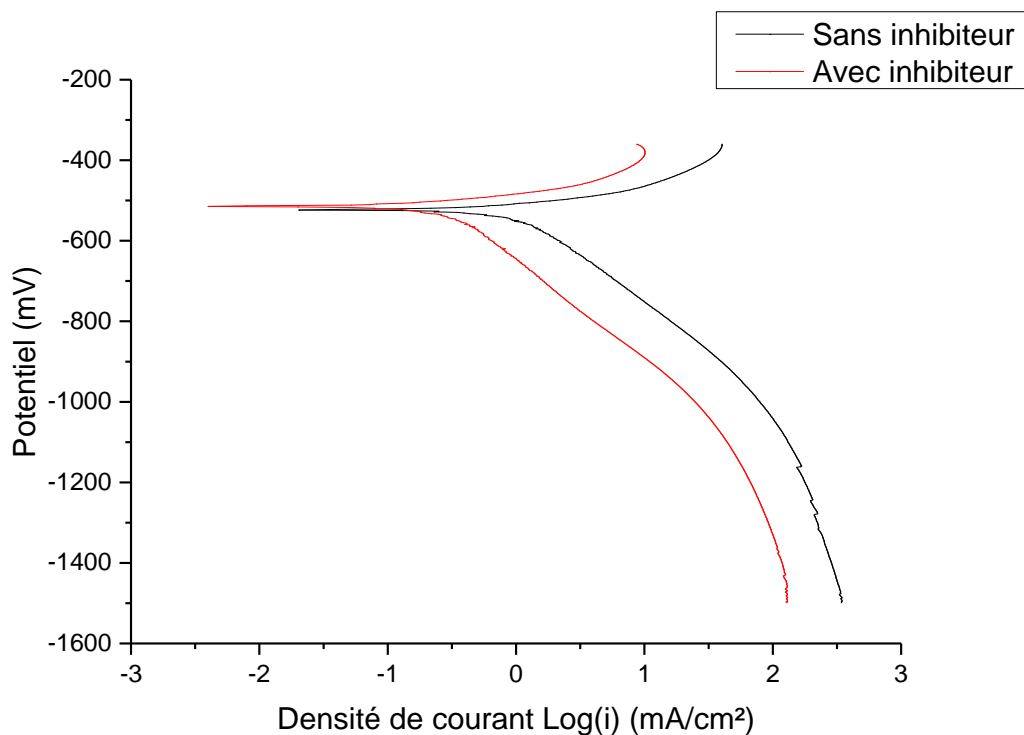


**Figure V-28** Les courbes de polarisation de l'échantillon T1 avec et sans inhibiteur (300ppm).





**Figure V-29.** Les courbes de polarisation de l'échantillon T2 avec et sans inhibiteur (300ppm).



**Figure V-30.** Les courbes de polarisation de l'échantillon T6 avec et sans inhibiteur (300ppm).

Le tableau suivant illustre les différents résultats obtenus après les essais électrochimiques en présence d'inhibiteur à 300 ppm.

**Tableau V.5.** Résultats obtenus après les essais électrochimiques en présence d'inhibiteur à 300 ppm.

Echantillon	Sans inhibiteur		Avec inhibiteur		EI%
	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	
<b>BL</b>	-519	0,16	-530	0,68	76,28
<b>T1</b>	-540	0,18	-537	0,70	74,23
<b>T2</b>	-516	0,22	-531	0,89	75,10
<b>T4</b>	-518	0,30	-520	0,81	62,05
<b>T6</b>	-521	0,29	-530	1,17	75,58

Pour voir l'effet de l'inhibiteur sur l'allure de la courbe de polarisation on trace ces derniers

On voit que la courbe de polarisation avec inhibiteur, est légèrement décalée vers des courants inférieurs ce qui diminue la vitesse de corrosion donc EI%, ce qui explique les résultats obtenus dans le Tableau V.6 donc la diminution des courants anodique et cathodique, ce qui implique le ralentissement de l'oxydation du fer. Cette protection est attribuée à l'absorption de l'inhibiteur sur la surface corrodée du métal [51]. Donc d'après la figure III-2 on peut dire que l'inhibiteur utilisé est un inhibiteur mixte.

# **Conclusion générale**

Le présent travail a permis en tout premier lieu d'établir une introduction à la nouvelle classe d'aciers inoxydables supermartensitiques. Il a permis également d'investir théoriquement et expérimentalement l'un de ces aciers inoxydables supermartensitiques, le SM13CRS, par une série d'observations microscopiques. Ceci a permis de découvrir plusieurs aspects relatifs à cet acier inoxydable supermartensitique. Le travail expérimental adopté durant notre présente investigation présente une approche permettant de constater un large spectre de données d'intérêts. Cette approche a permis également de vérifier une bonne partie des qualités de l'acier inoxydable SM13CRS.

L'investigation sur la microstructure de l'acier inoxydable supermartensitique et plus précisément la phase martensitique montre le potentiel d'utilisation de ces aciers dans diverses applications industrielles. La microstructure martensitique dans l'acier étudié à très bas carbone présente un avantage de grande importance. La dureté considérablement atténuée de la martensite dans cette classe d'acier supermartensitique, associée à l'addition du nickel et du molybdène, est sans doute un atout confirmé en matière de résistance à la corrosion d'après notre recherche bibliographique spécialement dans le cas de corrosion sous contrainte. Ce dernier fait permet d'élargir les domaines d'usage de ces aciers.

L'étude électrochimique a été effectuée dans la solution  $H_2SO_4$  à une concentration de 1,5N et  $pH = -0.22$  après addition de différentes proportions d'inhibiteurs (60, 125, 250, 300 et 1000ppm)

Les résultats obtenus ont permis de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ L'examen métallographique a montré que la microstructure est constituée de martensite de revenu et d'austénite résiduelle avec des morphologies distinctes.
- ✓ un comportement similaire pour les échantillons brut et T3 (1050°C 30'+revenu 700°C 30') dû à l'absence des précipités provoquant un appauvrissement en chrome
- ✓ Les essais électrochimiques nous ont conduits à conclure que la concentration optimale de notre inhibiteur est : 300 ppm
- ✓ L'emploi de ce composé organique dans les milieux acide doit être effectué avec beaucoup de précautions car, l'augmentation des concentrations par rapport à la valeur optimale provoque un déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs moins nobles avec une augmentation de la densité de courant de corrosion.
- ✓ Le processus d'inhibition a été mis en évidence par le déplacement du potentiel de corrosion vers des valeurs plus nobles, et par la diminution des densités de courant de corrosion.
- ✓ L'étude de l'efficacité inhibitrice de ce composé fait apparaître une meilleure efficacité de 76%.

Comme tout travail de projet de fin d'étude, nous pensons que ce travail a besoin d'être approfondi. Dans ce contexte, nous proposons une optimisation plus poussée de la concentration en inhibiteur. Il est vrai que la concentration de 300 ppm donne un rendement satisfaisant, mais le fait de l'optimiser davantage serait encore plus rentable et rendrait donc le travail plus productif.

D'autre part, la perspective d'effectuer une observation au MEB (microscopie électronique à balayage), ainsi qu'une caractérisation aux rayons X, permettrait une maîtrise plus poussée des paramètres microstructuraux de l'acier supermartensitique étudié. En effet, nous avons fait une observation au microscope optique, chose qui n'a pas permis d'identifier les différentes phases et carbures. Et comme, le comportement électrochimique est directement lié à la microstructure, une meilleure compréhension de cette dernière aiderait considérablement le développement de la présente étude.

## Bibliographie

- [1] P. J. Cunat, Aciers Inoxydables - Propriétés - Résistance à la corrosion, M4541., Les techniques de l'ingénieur, édition 2000.
- [2] H. Boulmeche, « Etude de l'efficacité du revêtement de machine du secteur humide de la Tannerie de Jijel », Mémoire de Magister. Université de Skikda., 2006.
- [3] Fontana et Greene, « Technologie de la corrosion », Direction projets de centrale génie, 1972.
- [4] J.J.Lamoureux, « Précis de corrosion », Groupe ABBDL, 1980.
- [5] D.Landolt, « Corrosion et chimie de surface des métaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1997.
- [6] M.Ouchen, « Effet du pH du milieu sur la corrosion de l'aciers inoxydable 304L », PFE, université de hadj lakhdar Batna, 2013.
- [7] B. J et M. G, Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation,, collection « Les précis AFNOR/Nathan », 2005.
- [8] G. Fontana, Corrosion Engineering, Third edition, Mars 1988.
- [9] M. Marshal, métallurgie pratique pour mecaniciens., Paris: Pyc édition., 1983, pp. 53-79.
- [10] Pierre Soullignac, Bernard Bonnefois, etienne Soutif, Chaudronnerie en acier inoxydable, BM6570, Technique de l'ingénieur, 2007
- [11] A. Galerie et L. Antoni, Corrosion sèche des métaux, M4224., Technique de l'ingénieur.,
- [12] A. Abdelouahab, Caractérisation Métallurgique Et Electrochimique Des Tubings A 13% Chrome, PFE ENP-Alger, 2008.
- [13] L. (Statoil) Gisle Rorvik, Rapport interne d'Usage d'Acier inoxydable supermartensitique 13Cr, Materialdagen, 2003.
- [14] C. Lippold John et J. Damian Kotecki, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels;, JOHN WILEY and SONS Pub , 2005.
- [15] P. Koistinen et R. Marburger, A General Equation Prescribing The Extent of The Austenite-Martensite Transformation in Pure Iron-Carbon Alloys and Plain Carbon steels., Acta Metallurgica, 1959.
- [16] M. Ueda, H. Amaya, K. Ogawa, K. Kondo et T. Mori, Corrosion Resistance of Weldable Super 13Cr Stainless Steel in H<sub>2</sub>S Containing CO<sub>2</sub> Environments.,

- Denver: NACE International, 1996.
- [17] J. Scully, Corrosion Protection, principes fondamentaux., MASSON, 1995.
- [18] S. Turgoose, The relevance of the stability of basic ferric benzoate to the inhibition by benzoate of the corrosion of iron., 6e symposium européen sur les inhibiteurs de corrosion, 1985, p. 1041.
- [19] F. Hellal, Cours de Corrosion et Protection, Alger: Ecole Nationale Polytechnique, 2015.
- [20] L. Shreir, C. Chem, R. Jarman et G. Burstein, Corrosion Volume 2, Corrosion.
- [21] H. Uhlig, Corrosion et protection., Paris: Dunod , 1970.
- [22] H. Norman, Scope and importance of inhibitor technology, NACE Corrosion Inhibitors. USA: National Association of corrosion Engineers, , 1973.
- [23] P. Bommersbach, Evolution des propriétés d'un film inhibiteur de corrosion sous l'influence de la température et des conditions hydrodynamique, 2005.
- [24] C. Fiaud, inhibiteur de corrosion, Techniques d'ingenieurs , 1990.
- [25] I. Rozenfeld, Corrosion inhibitors., McGraw-Hill, 1981.
- [26] F. Khoukhi, Etude de l'efficacité de deux inhibiteurs de corrosion dans les milieux multiphasiques (Eau, huile et gaz), Boumerdes, 2008.
- [27] F. Constantin, Étude de l'efficacité d'inhibiteurs de corrosion utilisés dans les liquides de refroidissement, 2011.
- [28] F. Donahue et K. Nobe, Theory of organic corrosion inhibitors. Adsorption and linear free energy relationships., J. Electrochem Soc, 1965, p. 886.
- [29] Z. Foroulis, Corrosion and corrosion inhibition in the petroleum industry, Werk. u. Korrosion, 1982.
- [30] J. Enerhaug, a study of localized corrosion in super martensitic stainless steel weldments, Trondheim: The Norwegian University of Science and Technology (NTNU), 2002.
- [31] Communication with dr. Ueda, Sumitomo, Tokyo: Sumitomo steels, 1998.
- [32] Bilmes P.D. Solari M. and Llorente C.L, Characteristics and effects of austenite resulting from tempering of 13Cr-NiMo martensitic steel weld metals., Materials Characterization, 2001, pp. 285-296.
- [33] G. Voort, ASM Handbook, Vol. 9: Metallography & Microstructures., ASM International, 2004.

- [34] I. J. Bilmes, Toughness and microstructure of 13Cr4NiMo high-strength steel welds., *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2000, pp. 609-615.
- [35] N. Aourasse, *etude de l'influence de l'acidification sur la corrosion des tubings a 13% chrome (cr) et de son inhibition*, Alger, 2008.
- [36] S. Taguia et Imade-eddine. Benrabah, *Etude de comportement électrochimique en milieu acide de l'acier AISI316Ti, après traitement thermique et après laminage*, Mémoire de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, 2015.
- [37] C. Fiaud, "Inhibiteurs de corrosion", Réf M-160., *Techniques de l'ingénieur*. .
- [38] H. Hazwan, K. N. Jain, R. N, H. Dahon et D. Nasshorudin, "The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution", *Arabian Journal of Chemistry*, 2011.
- [39] P. H. Gerengi, "The inhibition effect of mad honey on corrosion of 2007-type aluminium alloy in 3.5% NaCl Solution", *Materials Research*, vol. 17, no. 1, 2014, pp. 255-265.
- [40] E. . Dhooge, *Weld simulation testing of different supermartensitic stainless steel grades*, Brussels: KCI Publishing, 2002, p. 225–232.
- [41] W. Jiang, Ye, J. Li, J. Su, K, Zhao., *Reverse transformation mechanism of martensite to austenite in 00Cr15Ni7Mo2WCu2 super martensitic stainless steel*, *Steel Res. Int*, 2014, p. 1150–1157.
- [42] Xin, Liu; Kunyu, Zhao; Yongheng, Zhou; Dong, Ye; Wen, Jiang; Qilong, Yong; Jie, Su, *The Influence of Heat Treatment on Microstructure and Mechanical Properties of Cr15 Super Martensitic Stainless Steel*, *Advanced Materials Research*, 2012, pp. 440-443.
- [43] Shiyong LU, Tingkai Zhang, Xifan Kang, *Stainless Steel (in Chinese)*., beijing: Atomic Energy Press., 1995.
- [44] L. Yu-rong, Y. Dong, Y. Qi-long, S. Jie, Z. Kun-yu et J. Wen, *Effect of heat treatment on microstructure and property of Cr13 super martensitic stainless steel*, Beijing: *Journal of iron and steel research, International*, 2011, pp. 61-64.
- [45] Y. Jiang, *The Design Of Alloying And The Microstructure And Property Of Margaing Stainless Steel*, Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2007.
- [46] M. Xun, *Effect of Heat Treatment on Structure and Properties of Martensitic Stainless Steel 0Cr13Ni4Mo*, *special steel*, 1995.
- [47] Rozonvska G, Vodarek V, Korcak A, et al., *The Effect of Heat Treatment on Microstructure and Properties of a 13Cr6Ni2.5Mo Supermartensitic Steel*, Czech: *Technicke Univerzity Ostrava*, 2005.



- [48] C. C. Ana Paula, C. D. Rovere et J. Aquino, Effect of tempering on the corrosion resistance of supermartensitic stainless steels, Rem Revista Escola de minas, 2010.
- [49] F. Kandemirli and S. Sagdinc, Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones, Corrosion Science, vol. 49, no. 5., 2007, p. 2118–2130.
- [50] A. M. Fekry and M. A. Ameer, Electrochemical investigation on the corrosion and hydrogen evolution rate of mild steel in sulphuric acid solution, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 36, no. 1, 2011, p. 11207–11215.
- [51] J. O'M. Bockris, B. Yang, The mechanism of corrosion inhibition of iron in acid solution by acetylenic alcohols., J. Electrochem. Soc., 1991.
- [52] B. J.P., D.J.M., Des Matériaux, 3ième edition éd., Montreal: Presses Internationales Polytechniques., 2000.
- [53] LI Xiao-yu, Effect of Retained Austenite Formed During Postweld Heat Treatment on Fracture Toughness of Deposited Metal of 0CrNi5Mo, Journal of Iron and Steel Research, International, 2007.
- [54] P.-J. Cunat, «Aciers Inoxydables - Propriétés - Résistance à la corrosion », Technique de l'ingénieur. M4541, 2000.

# **ANNEXE**

# ANNEXE A

## Fiche technique du fournisseur



For technical support please refer to  
<http://www.tubular.nssmc.com>

## SM13CRS-110



Coupling: White, Purple, Purple



Pipe Body: White, Purple, Purple

### General description

SM13CRS is a Martensitic OCTG material often referred to as "Super 13 Chrome". Martensitic stainless steels are suitable for sweet (CO<sub>2</sub>) environments, under which standard Carbon and low alloy steels would suffer localized corrosion also called mesa or ringworm corrosion. SM13CRS bridges the gap of performances between API L80-13CR and Duplex materials while providing a larger application domain with regards to temperature, H<sub>2</sub>S content and Chloride concentration. SM13CRS was developed in 1992 and benefits from NSSMC's unrivaled know-how in manufacturing martensitic stainless steel since the 70's and best-in-class quality control.

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

**Diameters:** 2-3/8" – 16"

**Weights:** as per API 5CT/ISO 11960

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

### Reference document

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

### Applicable environment

CO<sub>2</sub> Corrosive well service, with temperatures up to 180 °C , including trace amounts of H<sub>2</sub>S, and high Chloride content. Its primary function are Tubing and Liner applications, sections permanently exposed to production fluids.

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

SM13CRS is suitable for limited concentration of H<sub>2</sub>S, in combination with high content of Chloride with regards to SSC resistance

Issued on 30/10/2013

Copyright NIPPON STEEL & SUMITOMO METAL CORPORATION. All rights reserved.

1 / 6

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

Final material application will depend upon CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, Temperature, pH and expected Chlorides content.

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

For a more detailed assessment please [contact NSSMC engineers](#).

#### Manufacturing

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

#### Chemical Composition

(mass %)

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

UNS Number: S41428

#### Specified mechanical properties

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

#### Physical and thermal properties

	unit	25°C	50°C	100°C	150°C	200°C	250°C
Density	Kg/m <sup>3</sup>	7720	7710	7700	7690	7680	7670
Young's modulus	GPa	202	201	198	196	193	189
Poisson's Ratio	-	0.30	0.30	0.29	0.30	0.30	0.29
Tensile strength de-rating	%	100.0	96.5	92.8	89.0	87.2	85.4
Yield strength de-rating	%	100.0	96.3	92.2	89.4	87.0	85.1