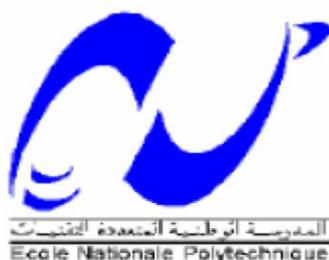


REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



Département de Métallurgie

PROJET DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du

Diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie des Matériaux

**Etude de comportement électrochimique en milieu acide
de l'acier AISI316Ti, après traitement thermique et
après laminage**

Proposé et dirigé par :

Pr F.HELLAL

Etudié par :

BENRABAH Imed-Eddine

TAGUIA Sohaib

Promotion juin 2015

ENP, 10 Avenue Hassen Badi – El Harrach, Alger

www.enp.edu.com

ملخص

لدراسة السلوك الكهروكيميائي للفولاذ الأوستنيتي المقاوم للصدأ 316Ti، أجريت اختبارات الاستقطاب في محلول حمض الكبريت على عينات خام و أخرى معالجة حرارياً وأخرى مصفحة. ساعدت المعالجة الحرارية للفولاذ على تسليط الضوء على الدور الإيجابي للكربيدات نوع من MC في الحماية ضد التآكل الحبيبي الناتج عن المركبات الغنية بالكروم. قدم لنا تطبيق التصفية تأثير الاضطرابات وإعادة ترتيبها على السلوك الكهروكيميائي لهذا الفولاذ في محلول حامض الكبريت. تم إجراء مقارنة لتركيزين مختلفين من المحلول.

كلمات دلالية: 316Ti, السلوك الكهروكيميائي, المعالجة الحرارية, التصفية, استقطاب, كربيدات, التآكل الحبيبي

Résumé

Pour étudier le comportement électrochimique de l'acier inoxydable austénitique 316Ti dans l'acide sulfurique, des essais de polarisation ont été effectués sur des échantillons présentant des microstructures différentes (état brut, états traités thermiquement et états laminés).

La modification de la microstructure de l'acier par des traitements thermiques a permis de mettre en évidence le rôle bénéfique des carbures de type MC dans la protection contre la corrosion intergranulaire causée par des phases riches en chrome.

L'application du laminage a mis en exergue l'influence de la sous-structure des dislocations sur le comportement électrochimique de cette nuance dans l'acide sulfurique.

La comparaison a été faite pour deux concentrations du milieu.

Mots clés : 316Ti, comportement électrochimique, traitement thermique, laminage, polarisation, carbure, corrosion intergranulaire.

Abstract

To investigate the electrochemical behavior of austenitic stainless steel 316Ti. After the microstructural characterization, the polarization in sulfuric acid tests were performed on crude samples heat-treated, in various temperature and time and deformed with different deformation ratio.

The modification of the microstructure of the steel by heat treatments helped to highlight the beneficial role of MC carbides in the protection against intergranular corrosion caused by chromium-rich phases.

The application of rolling gave us the influence of dislocations and their rearrangement on the electrochemical behavior of this nuance in sulfuric acid.

The comparison was made for two concentrations of the medium.

Key words : 316Ti, electrochemical behavior, heat treatment, rolling, polarization, carbide, intergranular corrosion.

Remerciement

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 exprimons notre très sincère reconnaissance à Madame **KADDOUR**, pour ses aides précieuses pour le travail qu'elle a accompli, ses conseils et sa participation au jury.

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

Nous remercions également Monsieur **K.ABADLI** et **H.SEDJAL** de nous avoir fait l'honneur d'être des membres 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.

BEURABAH & TAQUNA

DEDICACES

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 frères BADIS, BADREDDINE, DIAE, HATHEM, DJMANE, RAYANE, et ma fiancée MERIEM.

A mes grands-parents SALHA et YOUSSEF que j'aime beaucoup

A mon promoteur Monsieur HELLAJ FATAH.

A mes oncles Fouad, Tarek, Abdelhalim, Fulla, Djamel, Assia Mohamed, Youcef et Farouk.

A mes aimables enseignants Maliki, Khefief, Negadi, Guessis et Mansouria.

A tous mes amis : Imed, Abid, Ali, Nabil, Ayyoub, Haroune, Amine, Abderrahmane, Farouk, Berdioui, à toute la promotion de génie des matériaux.

Sohaib

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents. Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mes frères et sœurs, Ismail, Imen, Soumia et Hafsa.

A mes oncles et tantes Abdelhamid, Bendra, El-Arbi, Mohammed, Fatiha, Zahra, Touria et Fadila.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude,

Sohaib, Ali, Ayyoub, Wahab, Farouk, Haroune, Amine, Moh Aouad, Abid, Juba, Hocine, Zoheir, Zaki et à toute la promotion de génie des matériaux.

Imed.

Table des matières

Introduction	2
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE	4
I GENERALITES SUR LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES	4
I.1 Introduction	5
I.2 Les aciers inoxydables	6
I.2.1 Diagrammes des phases	6
I.2.1.1 Système fer - chrome	6
I.2.1.2 Système fer-chrome-nickel	8
I.2.2 Nuances des aciers inoxydables	9
I.3 Les aciers inoxydables austénitiques	10
I.3.1 Rôle des aciers inoxydables austénitiques dans l'industrie	10
I.3.2 Stabilisation des aciers inoxydables austénitiques	12
I.3.3 Principales caractéristiques	12
I.3.4 Diagramme Température–Temps–Précipitation	13
I.3.5 Structure métallurgique	14
I.3.5.1 Les phases	14
I.3.5.2 Les grains et joints de grains	14
I.3.5.3 Les macles	15
I.3.5.4 Les phases intermétalliques	15
I.3.5.5 Précipitation des carbures	17
I.4 Traitement thermiques des aciers inox austénitiques	19
I.4.1 Traitement d'hypertrempe	19
I.4.1.1 Mise en solution des carbonitrides de chrome	20
I.4.1.2 Obtention d'une phase austénitique homogène	20
I.4.1.3 Grossissement de grain et déformation des pièces	20
I.4.1.4 Température et durée de maintien à la température d'hypertrempe	21
I.4.2 Revenus	21
II Déformation plastique des aciers inoxydables austénitiques	22
II.1 Déformation plastique à froid	23
II.2 Ecrouissage	24
II.2.1 Glissement et Maclage mécanique	25

II.2.2	Durcissement par écrouissage	26
II.3	Transformation martensitique des aciers inoxydables austénitiques	27
II.3.1	Principales morphologies de la martensite	27
II.3.2	Transformation martensitique de l'austénite par refroidissement	29
II.3.3	Transformation martensitique de l'austénite par déformation	29
II.3.4	Evolution de la teneur des phases martensitiques de déformation	30
II.4	Laminage	31
II.4.1	Modification de la texture cristalline	32
II.4.2	Modification des propriétés macroscopiques	33
II.4.2.1	Propriétés physiques	33
II.4.2.2	Propriétés mécaniques	33
II.4.2.3	Propriétés chimiques	33
II.4.2.4	Résistance à la corrosion	33
III	Corrosion des aciers inoxydables austénitiques	34
III.1	Introduction	35
III.2	Réactions responsables de la corrosion	36
III.3	Corrosion des aciers inoxydables austénitiques	38
III.3.1	La corrosion uniforme	38
III.3.2	La corrosion intergranulaire	39
III.3.3	Corrosion par piqûres	40
III.3.4	Corrosion par crevasse	41
III.3.5	Corrosion sous contrainte	42
III.4	Résistance des aciers inoxydable austénitique à la corrosion	43
III.4.1	Passivité	43
III.4.2	Rôle des éléments d'alliage dans la résistance aux différents types de corrosion par les aciers inoxydables austénitiques	45
PARTIE	EXPÉRIMENTALE	48
IV	MATÉRIAU ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES	48
IV.1	Introduction	49
IV.2	Matériau étudié	49
IV.3	Préparation et observation métallographique	49
IV.3.1	Préparation métallographique	50
IV.3.2	Observation métallographique	51
IV.4	Techniques expérimentales	51
IV.4.1	Traitements thermiques	51
IV.4.2	Déformation par laminage	53
IV.4.3	Détermination de la taille des grains	54
IV.4.3.1	Méthode manuelle par intersection linéaire	54
IV.4.3.2	Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image	54
IV.4.4	Mesure de la dureté et de la microdureté	56

IV.4.5	Essais électrochimiques de corrosion	57
IV.4.6	Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques	58
IV.4.6.1	Extrapolation des droites de Tafel	59
IV.4.6.2	Polarisation linéaire	60
V	EXPLOITATION DES RÉSULTATS	61
V.1	Introduction	62
V.2	Résultats de l'observation métallographique	62
V.2.1	Etat brut	67
V.2.2	Etats traités thermiquement	67
V.2.3	Etats traités mécaniquement	68
V.3	Évolution de la taille des grains	69
V.4	Dureté et microdureté	71
V.4.1	Dureté	71
V.4.2	Microdureté	73
V.5	Résultats des essais électrochimiques	77
V.5.1	Potentiel libre	77
V.5.2	Données des essais électrochimiques	78
V.5.3	Exploitation des données électrochimiques	81
V.5.3.1	Influence des traitements thermiques	81
V.5.3.2	Influence des traitements mécaniques	87
V.5.3.3	Influence de la concentration	90
	Conclusion générale	94
	Annexe	96
	Bibliographie	99

Table des figures

I.1	Diagramme binaire fer-chrome	7
I.2	Diagramme ternaire fer – chrome – nickel.	8
I.3	Coupes isothermes du système fer - chrome - nickel - Molybdène	8
I.4	Le diagramme T.T.P (Temps– Température–Précipitation) de l’acier AISI 316Ti	13
I.5	Schéma de la structure atomique au niveau d’une macle	15
I.6	Micrographie optique qui montre la phase σ dans les joints de grains	17
I.7	Influence du taux de carbone et du température sur le mécanisme de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans les aciers inoxydables austénitiques	17
II.1	Modification de la structure des grains d’un métal polycristallin résultant d’une déformation plastique par laminage	23
II.2	Représentation d’une déformation plastique	24
II.3	Schémas de la déformation d’un cristal	26
II.4	Courbes d’écrouissage des aciers inoxydables austénitiques	27
II.5	Morphologie de la martensite	28
II.6	la martensite ϵ	28
II.7	Morphologie de la martensite de déformation	30
II.8	Tracé qualitatif de la formation à différentes température de martensite dans un acier austénitique 304 en fonction de la déformation rationnelle	31
II.9	la déformation plastique dans un laminoir	31
II.10	Microstructure lamellaire de déformation d’un acier inoxydable austénitique laminé à froid (image prise par MET)	32
III.1	Structure atomique et électrique de l’interface métal-solution	36
III.2	Diagramme Potentiel–pH du fer	38
III.3	Représentation de la déchromésation aux joints de grains par suite de la précipitation des carbures de chrome	40
III.4	Propagation d’une piqûre en milieu chloruré	41
III.5	Corrosion par effet de crevasse	42
III.6	Morphologie de la corrosion sous contrainte	43
III.7	Représentation schématique de la formation du film passif d’un acier inoxydable par déprotonation de l’eau	44
III.8	Modèle bicouche du film passif	45

IV.1 Résultats de l'attaque : (a) chimique au Nital et (b) l'attaque électrolytique 10% acide oxalique d'un même échantillon	50
IV.2 microscope optique OPTIKA M-789	51
IV.3 Schéma des cycles des traitements thermiques	53
IV.4 le laminoir manuel utilisé	54
IV.5 fenêtre principal de logiciel image J	55
IV.6 microstructure de l'acier 316Ti : a) photo réelle, b) photo après traitement d'image	55
IV.7 Résultats données par l'ImageJ	55
IV.8 Exécution et mesures de l'essai de microdureté Vickers	56
IV.9 Grille des empreintes	57
IV.10 Schéma du dispositif utilisé pour obtenir les valeurs de la courbe de polarisation $i = f(E)$	57
IV.11 Montage de la cellule électrochimique	58
IV.12 Extrapolation des droites de Tafel	59
V.1 Micrographies des échantillons bruts (transversal et longitudinal)	63
V.2 Micrographies des échantillons traités thermiquement T0, T1 et T5	64
V.3 Micrographies des échantillons traités thermiquement T2, T3 et T4	65
V.4 Micrographies des échantillons traités mécaniquement (L20 %, L40% et L60%)	66
V.5 Micrographies de l'échantillon traité mécaniquement L75%	67
V.6 Microstructure prises par microscope à lumière polarisée	69
V.7 L'évolution du diamètre moyen des grains avant et après les traitements thermiques	70
V.8 Effet de température sur la dureté	72
V.9 Effet du taux de laminage sur la dureté	73
V.10 Variation de la microdureté en fonction de la position de l'empreinte pour l'échan- tillon T5	74
V.11 Grille d'empreintes réalisés sur l'échantillon T5	74
V.12 Identification des éléments de la microstructure sur la ligne 3 des empreintes	74
V.13 Evaluation de la microdureté localisée moyenne en fonction de l'élément micro- structural et du cycle thermique mené à l'acier 316Ti.	75
V.14 Evaluation de la microdureté moyenne après le traitement mécanique par lami- nage à 60% mené à l'acier 316Ti.	75
V.15 Évolution des potentiels libres en fonction de temps	78
V.16 Courbes (i-E) de polarisation potentiostatique des échantillons brut de l'acier 316Ti dans la solution H_2SO_4	79
V.17 Courbe (i-E) de polarisation potentiostatique des échantillons traités thermique- ment de l'acier 316Ti dans la solution H_2SO_4	80
V.18 Courbes (i-E) de polarisation potentiostatique des échantillons traités mécani- quement par laminage de l'acier 316Ti dans la solution H_2SO_4	81
V.19 Superposition des courbes de polarisation en coordonnées semi logarithmiques des échantillons traités thermiquement dans la solution H_2SO_4	82
V.20 Superposition des courbes de polarisation en coordonnées semi logarithmiques des échantillons traités thermiquement dans la solution H_2SO_4	83

V.21 Évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de température de revenu dans les deux solution de H_2SO_4	85
V.22 Évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de temps de maintien à 650°C dans les deux solution de H_2SO_4	86
V.23 Superposition des courbes de polarisation en cordonnées semi logarithmiques des échantillons traités mécaniquement dans la solution H_2SO_4	88
V.24 Évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de taux de laminage.	89
V.25 Effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier 316Ti à l'état brut .	91
V.26 Effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier 316Ti traité à 650°C pendant 24 heures	91
V.27 Effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier 316Ti laminé à 60%	92
V.28 Variation de la microdureté en fonction de la position de l'empreinte pour l'échantillon brut	96
V.29 Grille d'empreintes réalisés sur l'échantillon brut	96
V.30 Variation de la microdureté en fonction de la position de l'empreinte pour l'échantillon T2 (1100°C 30' + 650°24h)	97
V.31 Grille d'empreintes réalisés sur l'échantillon T2 (1100°C 30' + 650°24h)	97
V.32 Variation de la microdureté en fonction de la position de l'empreinte pour l'échantillon T4 (1100°C 30' + 650°144h)	98
V.33 Grille d'empreintes réalisés sur l'échantillon T4 (1100°C 30' + 650°144h)	98
V.34 Variation de la microdureté en fonction de la position de l'empreinte pour l'échantillon L60%	99
V.35 Grille d'empreintes réalisés sur l'échantillon L60%	99

Liste des tableaux

I.1	Les principaux domaines d'application des aciers inoxydables austénitiques . . .	11
I.2	Les éléments alphagènes et gammagènes	14
I.3	les caractéristiques cristallographiques et la composition chimique des principales phases intermétalliques	16
I.4	Traitements thermiques des principaux types des aciers inoxydables austénitiques	19
IV.1	Composition chimique de l'acier AISI 316Ti de notre étude, en % massique . . .	49
IV.2	Réactifs utilisés pour révéler la microstructure.	50
IV.3	les différents cycles thermiques subi par les échantillons	52
IV.4	Dimensions des éprouvettes après laminage à froid	53
V.1	Les échantillons, leur notations et les abréviations	62
V.2	Tailles des grains obtenus par les deux méthodes numérique et manuelle	70
V.3	Dureté des échantillons	71
V.4	Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316Ti traité thermiquement dans la solution H_2SO_4	84
V.5	Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316Ti traité thermiquement dans la solution H_2SO_4 1.5N de pH = 0.3	84
V.6	Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316Ti traité mécaniquement dans la solution H_2SO_4 0.75N de pH = 0.74	88
V.7	Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316Ti traité mécaniquement dans la solution H_2SO_4 1.5N de pH = 0.3	89

Introduction

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

Parmi ces matériaux, les aciers inoxydables austénitiques qui ont des bonnes propriétés mécaniques, physiques et résistance à la corrosion. En revanche l'application de ces aciers à hautes températures provoque la formation des précipités indésirables qui ont une influence majeure sur la dégradation de ces aciers dans des milieux agressifs.

Pour cette raison, l'ajout des éléments d'addition de grande valeur économique tel que le titane et le niobium était indispensable pour conférer aux aciers inoxydables austénitiques une résistance à la corrosion à haute température, ce qui rend l'acier stabilisé.

L'objectif de la présente étude est de suivre le comportement électrochimique de l'acier AISI 316Ti (NF Z6CNDT17-13) par le biais de techniques de caractérisation par polarisation potentiostatique alliées aux méthodes d'observation au microscope optique et de mesure de dureté et microdureté. Les critères de choix du milieu électrolytique pour les expériences reposent sur la simulation des conditions réelles de l'emploi de l'acier 316Ti comme les réservoirs ou les bacs des acides.

Ce travail est organisé en deux parties principales :

- **Partie théorique** qui comprend une synthèse bibliographique portant sur les caractéristiques métallurgiques des aciers inoxydables austénitiques, leurs mécanismes de détérioration électrochimique et la déformation à froid. L'accent a été porté sur l'effet du titane sur la corrosion intergranulaire des aciers stabilisés. Cette partie de l'étude est complétée, en annexe, par un lexique des termes et des concepts mentionnés au cours de notre travail.
- **Partie expérimentale** qui décrit le matériau et les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre. 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 cette nuance d'acier 316Ti.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

GENERALITES SUR LES ACIERS INOXYDABLES AUSTENITIQUES

I.1 Introduction

Les aciers ont en général une mauvaise résistance à la corrosion. De nombreux essais ont été faits pour les protéger, soit par ajout d'éléments à l'acier lors de la fusion, ou par dépôt d'une couche protectrice sur le produit fini [1]. Il a fallu trois millénaires après la découverte du fer pour apprendre à le rendre inaltérable ; les premières nuances d'aciers inoxydables remontent seulement au début du 20ème siècle. Ces aciers sont rendus résistants à la corrosion par la création naturelle d'une couche dite de passivation. Or, « c'est là le paradoxe de la passivité, que les matériaux les plus oxydables sont les plus corrodables, et, que les matériaux les plus corrodables sont les plus passivables »[2]. Ainsi le chrome, plus oxydable que le fer, est l'additif majeur des aciers inoxydables [1].

Ces aciers ont connu un extraordinaire développement essentiellement en raison de la disponibilité à grande échelle des métaux entrant dans leur composition, tel que le chrome, le nickel, le molybdène et le manganèse, ce dernier pouvant être utilisé comme substitut au nickel [1].

Les aciers austénitiques représentent 70 à 80% de la production d'aciers inoxydables. Contrairement à d'autres produits sidérurgiques, ils se développent car ils connaissent de nouvelles utilisations dans plusieurs domaines : automobile, centrales nucléaires, alimentaire, ménager et plates-formes pétrolières.

En raison de leur teneur en Cr, de faibles teneurs en carbone suffisent pour provoquer une précipitation intergranulaire de carbure de chrome. Ces carbures, essentiellement du type $M_{23}C_6$ (60% en Cr), se forment lors du refroidissement lent ou lors du recuit dans le domaine des températures comprises entre 450°C et 800°C [2]. Une telle précipitation intergranulaire s'accompagne généralement d'un appauvrissement local en Cr qui peut être la cause d'une susceptibilité à la corrosion intergranulaire[1].

Pour éviter la corrosion intergranulaire, on combine le carbone en ajoutant des éléments aptes à former des carbures alliés tels que le niobium, le titane et le tantale qui ont une affinité vis-à-vis du carbone supérieur à celle du chrome. Ces éléments d'addition ont pour effet de supprimer la précipitation des carbures de chrome lors d'un chauffage du courte durée, d'où le vocable : aciers stabilisés [2].

Les nuances 316Ti, 321 et 347 sont les plus utilisées dans l'industrie de pointe pour leurs bonnes caractéristiques mécaniques et leur résistance à la corrosion dans les milieux agressifs [2].

I.2 Les aciers inoxydables

Les aciers inoxydables sont des alliages de fer et de carbone, auxquels on ajoute essentiellement du chrome qui, au-delà de 10,5 % provoque la formation d'un film protecteur auto-régénérant d'oxyde de chrome qui confère à ces aciers leur inoxydabilité. D'autres éléments d'alliages sont ajoutés pour améliorer certaines caractéristiques particulières comme le nickel, le molybdène, le silicium, le titane, le niobium, le vanadium . . . etc. La quantité de carbone varie entre 0.03% et 1%. Selon les teneurs en éléments d'alliage on obtient différents types d'aciers inoxydables [3].

La principale propriété des aciers inoxydables est leur excellente résistance à la corrosion. Cette propriété donne au matériau une durée de vie quasi exceptionnelle dans la très grande majorité des milieux. A cette propriété fondamentale, s'ajoutent les caractéristiques mécaniques intéressantes comme la résistance mécanique, la ductilité et la ténacité. L'acier inoxydable est donc considéré comme le matériau de choix dans les domaines pétrolier, alimentaire, médical, ménager et nucléaire [4].

I.2.1 Diagrammes des phases

Les éléments d'addition présents dans les aciers inoxydables ont tendance à favoriser une structure aux dépens d'une autre, suivant leur concentration. Ces éléments sont ajoutés à l'acier inoxydable de base afin d'en modifier ou d'en améliorer les propriétés physiques, chimiques et mécaniques [5].

Certains éléments dits gamagènes élargissent le domaine austénitique γ , d'autres dits alphagènes réduisent ce domaine au profit de la ferrite α . Le nickel, le manganèse, le carbone et l'azote sont les principaux éléments gamagènes ; le chrome, le silicium et le molybdène sont les principaux éléments alphagènes [5].

I.2.1.1 Système fer - chrome

Le système Fe-Cr a trois caractéristiques importantes :

1. l'existence d'un domaine biphasé séparant l'austénite et la ferrite appelé boucle γ ;
2. la formation de la phase intermétallique σ en dessous de 812 °C ;
3. la séparation de phases α à basse température [2].

Le diagramme binaire complet à l'équilibre fer-chrome (figure I.1) montre que l'existence de la phase γ est limitée à l'intérieur d'un domaine appelé « boucle γ » ; cette situation est due au chrome qui, compte tenu de sa structure cristallographique, favorise le développement du domaine α [5].

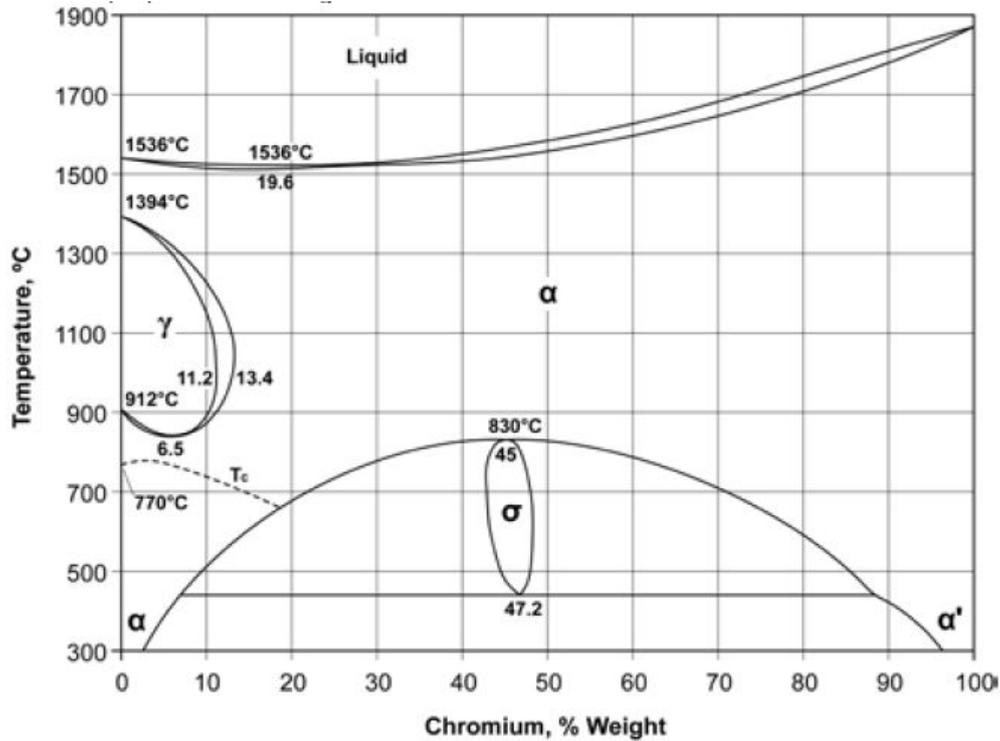


FIGURE I.1 – Diagramme binaire fer-chrome [5]

La boucle γ montre que, pour des teneurs en chrome inférieures à 10,5 %, l'alliage Fe-Cr subit au chauffage une transformation $\alpha \rightarrow \gamma$ et inversement au refroidissement. Pour des teneurs en chrome supérieures à 11,5 %, seul le domaine α existe. L'alliage métallique ne subit aucun changement de phase et reste donc ferritique (phase α). Entre une teneur en chrome comprise entre 10,5 et 11,5 %, les deux phases α et γ coexistent sous la forme d'une structure mixte ou biphasée $\alpha + \gamma$ [5].

L'étendue du domaine γ va être très fortement influencée par d'autres éléments d'addition. Certains auront tendance à favoriser l'existence de la phase α (structure ferritique); ce sont les éléments dits alphasgènes. D'autres, à l'opposé, auront tendance à favoriser l'existence de la phase γ (structure austénitique); ce sont les éléments dits gammagènes[5].

On notera que le chrome jusqu'à 6.5 % abaisse la température A3 et se comporte comme un élément gammagène. Ce comportement s'inverse pour des teneurs supérieures à 6.5 %, point à partir duquel cette température augmente [6]. Pour certaines teneurs de chrome, dans le cadre d'un refroidissement lent, il peut y avoir formation de phase intermétallique sigma (σ) à des températures inférieures à 830 °C. Elle précipite aux joints de grains ou dans la matrice ferritique entraînant une fragilité [7].

I.2.1.2 Système fer-chrome-nickel

Le diagramme de phases du système Fe-Cr-Ni met en évidence le rôle du nickel comme un élément stabilisateur de l'austénite. Le nickel, élément gammagène, élargit le domaine d'existence de la phase austénitique et contrebalance de ce fait l'effet du chrome [1].

Le diagramme ternaire fer - chrome - nickel (figure I.2 et I.3) est le diagramme de base pour l'étude des aciers inoxydables. Il met en évidence trois phases solides : gamma (γ), alpha (α) et sigma (σ). L'ajout du molybdène en faibles quantités provoque la formation de composés intermétalliques. Cependant, des composants non métalliques issue des éléments d'élaboration (carbone, bore, soufre, etc.) existent souvent à faibles quantités. Leurs effets sont cependant très importants sur la stabilité et la solubilité des précipités qui les contiennent [8].

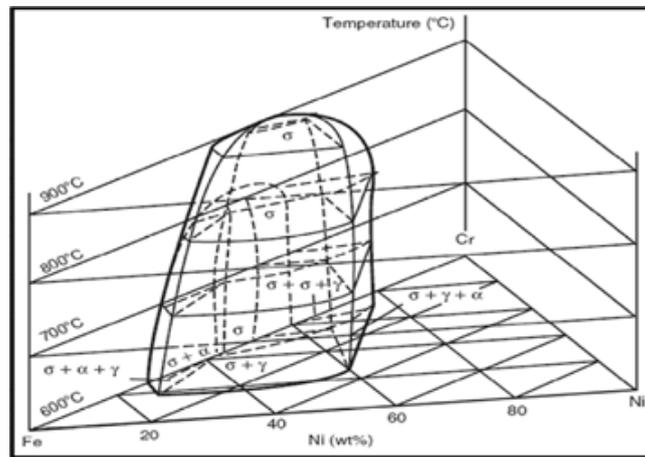


FIGURE I.2 – Diagramme ternaire fer - chrome - nickel. [2]

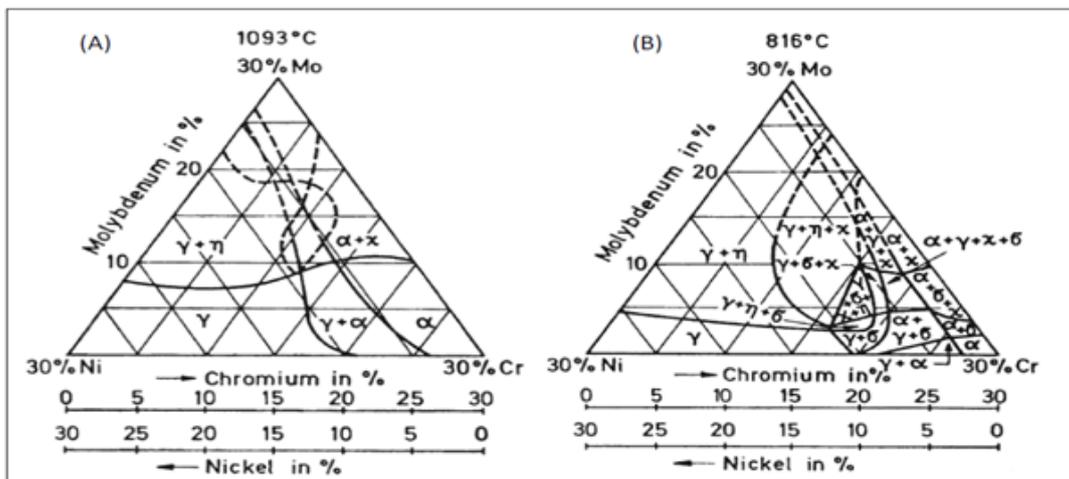


FIGURE I.3 – Coupes isothermes du système fer - chrome - nickel - Molybdène aux températures (A) 1093 °C et (B) 816 °C [2]

I.2.2 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.

1. 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 α') 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[2].

2. 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 α) 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) [9].

3. 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 [2].

4. Aciers inoxydables austéno-ferritiques (duplex)

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[2].

5. 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 fine précipitation de composés intermétalliques [7].

I.3 Les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques ont été inventés à Essen (Allemagne), au début du 20^e siècle. Leur développement continu a donné lieu à des aciers à compositions complexes avec des quantités importantes d'éléments d'alliage. Ces éléments d'alliage sont introduits dans l'acier pour plusieurs raisons, mais l'objectif final est principalement d'obtenir de meilleures propriétés mécaniques et / ou de résistance à la corrosion plus élevée [8].

Généralement les avantages de ces ajouts viennent systématiquement attachés à des inconvénients inévitables dont le plus important est l'instabilité potentielle de la microstructure du matériau. Au cours de la solidification ou après des traitements thermiques ou thermomécaniques, un nombre important de phases d'alliage ou des composés peuvent se former. Même à la température ambiante on pourrait encore avoir une microstructure instable telle que la formation de la martensite induite par déformation. Dans la majorité des cas, la formation de ces phases est indésirable c'est la raison pour laquelle un traitement soigneux est nécessaire pour les éviter ou les minimiser [8].

Les aciers inoxydables jouent un rôle important dans le monde moderne, même si leur tonnage ne représente qu'environ 2% de l'ensemble des produits de l'acier. Les aciers inoxydables austénitiques représentent plus de 2/3 de la production mondiale d'acier inoxydable. Plus de la moitié des aciers inoxydables austénitiques utilisés sont les types AISI 304 et 316 et leurs compositions de faible teneur en carbone : AISI 304L et 316L. Les types AISI 316Ti et 347, stabilisés respectivement au titane et au niobium, sont également souvent utilisés dans des domaines importants [8].

En plus du fer, les principaux éléments qui entrent dans la composition des aciers inoxydables austénitiques sont : le Chrome(Cr) qui améliore la résistance à la corrosion avec une teneur variant de 15 à 26 % en poids et le Nickel(Ni) de 5 à 37% pour stabiliser l'austénite.

Dans certains aciers, on peut trouver de 2 à 4% en poids de molybdène qui est principalement introduit pour améliorer la résistance à la corrosion par piqûres. Des aciers développés récemment, connus en tant que "aciers inoxydables super-austénitiques", peuvent contenir jusqu'à 6% en poids de Mo. Le terme super-austénitique concerne les aciers inoxydables austénitiques contenant des quantités élevées de chrome, de nickel, de molybdène et d'azote, avec une teneur en fer d'environ 50% en poids [8].

I.3.1 Rôle des aciers inoxydables austénitiques dans l'industrie

Bien que la production d'aciers inoxydables ne représente qu'une fraction de la production globale d'acier (env. 2% de tous les produits semi-finis), il est néanmoins d'une importance significative, tant en termes de la valeur unitaire élevée du produit commercialisé (avec un la part de marché d'environ 15%) et en termes de fait que l'utilisation de l'acier inoxydable, dans

certaines applications spécifiques, est une nécessité absolue[10].

Parmi les types d'acier inoxydable les plus utilisés, la part du lion est certainement prise par les nuances d'acier inoxydable austénitique, qui couvrent les applications les plus importantes (produits plats et longs semi-finis), et par conséquent ce type représente la partie la plus importante de la production mondiale des aciers inox [10]. Le tableau I.1 résume les principaux domaines d'utilisation des aciers inoxydables austénitiques :

Tableau I.1 – Les principaux domaines d'application des aciers inoxydables austénitiques[10]

Domaine et application	%
Energie et pétrochimie (Extraction de gaz et de pétrole, transport et stockage de gaz naturel, la géothermie, énergie solaire et photovoltaïque... etc.).	12-14
Les industries (les industries chimiques, les industries pétrochimiques et pharmaceutiques, les industries de transformation et de production des produits semi-finis, les industries alimentaires... etc.).	18-20
Transport (voitures, trains, avions et bateaux ... etc.)	12-14
Architecture durable (monuments et structures architecturales, les ascenseurs... etc.)	16-18
Appareils et applications alimentaires (coutellerie, machine à laver, les robinets ...etc.)	34-36
Autres	~ 3

Les aciers inoxydables sont choisis pour leur excellente résistance à la corrosion, mais aussi pour leurs caractéristiques mécaniques (résistance mécanique, ductilité, ténacité). Leurs grandes facilités de mise en oeuvre et d'assemblage ne sont pas de moindre importance, et grâce à l'emboutissage profond, en particulier, des nuances austénitiques, des formes extrêmement complexes peuvent être réalisées.

L'industrie chimique se consacre essentiellement à la fabrication des substances organiques et non organiques et à celle des produits spéciaux. Ces produits sont fabriqués selon différents techniques qui nécessitent l'usage des nombreuses machines et appareillages parmi lesquels on peut citer (les désintégrateurs, les mélangeurs, les filtres, les centrifugeuses, les condenseurs ; les cuves de réacteurs, les colonnes de distillation, de rectification, d'extraction ; les échangeurs de chaleur et les systèmes de refroidissement ; les tubes, les robinets, les pompes, les dispositifs de mesure et de réglage). Pour la construction de telles installations , on fait usage de matériaux qui doivent avoir les nécessaires propriétés mécaniques et physiques afin de pouvoir supporter sans défaillance les conditions de travail auxquelles ils sont soumis, notamment les hautes et les basses températures. Les matériaux métalliques sont presque toujours choisis pour remplir ces conditions mais ils sont attaqués par beaucoup de substances et produits, l'industrie chimique est demeurée une des plus importantes utilisations des aciers inoxydables.

Cependant, trois autres importants domaines d'utilisation des aciers inoxydables se distinguent : l'alimentaire, le médical et le nucléaire. En effet, ces aciers n'altèrent pas les propriétés organoleptiques des aliments et sont faciles à nettoyer, à désinfecter et à stériliser. L'acier austénitique est spécialement utilisé en chirurgie endovasculaire, il constitue le principal alliage métallique offrant aux stents (dispositif métallique permanent souvent à rétablir le passage du flux sanguin dans une artère) le meilleur compromis entre les propriétés mécaniques et structureaux.

I.3.2 Stabilisation des aciers inoxydables austénitiques

Les matériaux utilisés dans les technologies de pointe : aéronautique spatiale, énergie nucléaire..., sont soumis à des sollicitations et des agressions sévères spécifiques de leurs conditions d'emploi.

Les aciers inoxydables austénitiques sont souvent utilisés pour leur bonne combinaison des propriétés mécaniques et résistance à la corrosion. Néanmoins, ces aciers sont susceptibles à la sensibilisation aux températures entre (500°C et 800°C) qui donne lieu à la formation des carbures provoquant la corrosion intergranulaire.

Pour éviter ce type de corrosion, on combine le carbone en ajoutant des éléments aptes à former des carbures alliés tels que le niobium, le titane et le tantale qui ont une affinité vis-à-vis du carbone supérieure à celle du chrome.

Ces éléments d'addition responsables de la stabilisation de la structure austénitique des aciers inoxydables sont choisis parmi ceux ayant une forte affinité pour le carbone et l'azote.

Pour que cette stabilisation ait lieu, il faut que $\%Ti = 5(\%C + \%N)$ ou $\%Nb = 10(\%C + \%N)$.

I.3.3 Principales caractéristiques

Les aciers inoxydables austénitiques ont une **ductilité élevée**, et une **résistance à la traction relativement élevée**, à comparer à un acier au carbone standard, ils ont un **allongement autour de 40 à 50 %** [5].

Les aciers austénitiques possèdent une **bonne résistance** à la corrosion en général. Ils ne présentent **pas de durcissement après traitement thermique**; leurs caractéristiques mécaniques peuvent être augmentées par addition d'azote ou par déformation à froid [5].

Leur **résilience est très bonne**, car ils ne présentent jamais un critère de rupture fragile. Les traitements thermiques et le cycle thermique provoqué par la soudure, influencent peu propriétés mécaniques. Toutefois, **la résistance à la traction et la dureté** peuvent être **améliorées par le travail à froid**, qui réduira également **la ductilité**[5].

Les aciers austénitiques ont une structure atomique C.F.C qui fournit plus de plans pour l'écoulement des dislocations, combinée avec une teneur basse des éléments interstitiels (éléments qui bloquent la chaîne de dislocation), donne à ce matériau sa **bonne ductilité**. Ceci explique également pourquoi ce matériau n'a aucune **limite élastique** clairement définie.

Les aciers austénitiques ont une excellente dureté à basses températures, ce qui les rend très pratiques à des températures cryogéniques [1].

Une mise en solution (chauffage autour de 1045°C suivi d'un refroidissement rapide) reconstituera le matériau à son état original, en enlevant la ségrégation de la **phase sigma** de l'alliage et reconstituant la ductilité après un travail à froid [1].

I.3.4 Diagramme Température–Temps–Précipitation

Les diagrammes température- temps-transformation / précipitation (TTT / TTP) sont utilisés depuis plusieurs années pour représenter la cinétique de transformations des phases dans les aciers [8].

Dans le cas des aciers inoxydables austénitiques, le dernier traitement thermique avant leur utilisation est souvent la mise en solution. Pour les aciers inoxydables austénitiques stabilisés au titane (316Ti), le diagramme TTT / TTP présenté dans la figure I.4 indique la séquence de précipitations et de la concurrence entre les différentes phases[8].

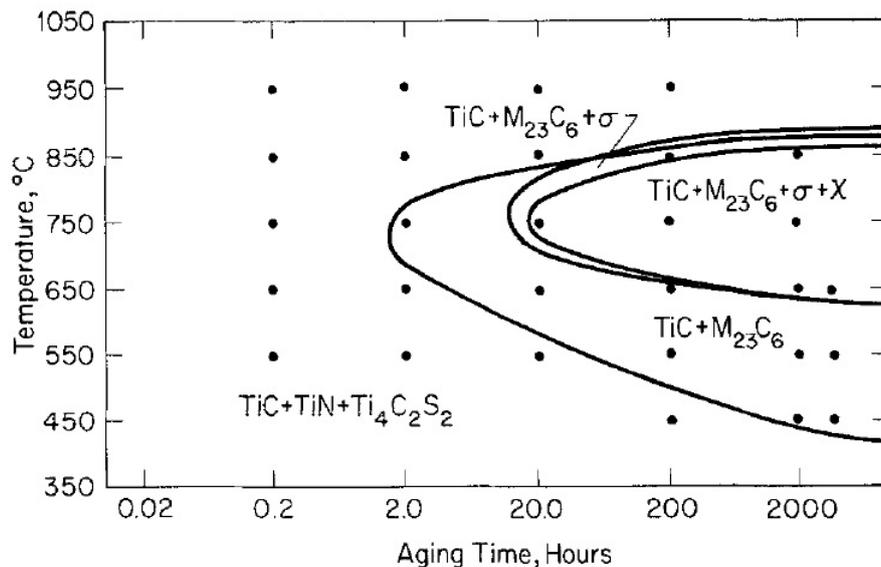


FIGURE I.4 – Le diagramme T.T.P (Temps–Température–Précipitation) de l'acier AISI 316Ti [11]

Comme l'austénite dans ces aciers est beaucoup plus stable que celui dans les aciers à bas taux de carbone, les lignes de la martensite start (MS) et fin (Mf) sont situées à basses températures et ne sont généralement pas affichées dans ces diagrammes [8].

Cependant, même après un refroidissement rapide, l'austénite est rarement la seule phase présente. Les phases le plus souvent présentes après la mise en solution sont Ti (N, C), TiC, Nb (C, N), et $Ti_4C_2S_2$ et les oxydes d'inclusions contenant des teneurs variables en silicium, le chrome, le niobium, le titane et l'aluminium. La précipitation des carbures et des nitrures

précède celle des phases intermétalliques. La précipitation de $M_{23}C_6$ se manifeste toujours en premier lieu dans les joints de grains[8].

I.3.5 Structure métallurgique

I.3.5.1 Les phases

Dans un métal, un ensemble de cristaux qui ont la même structure cristallographique sont appelées des « phases ». Les trois phases présentes dans un acier inoxydable austénitique sont l'austénite, la ferrite et la martensite. Les métallurgistes utilisent la technique de polissage et l'attaque chimique des surfaces des métaux pour identifier et quantifier les phases présente [1].

On utilise souvent la composition chimique et les traitements thermiques pour contrôler la quantité et le type des phases présentes dans un acier. Les éléments alphagènes (stabilisants de la ferrite) favorisent la formation de la ferrite et les éléments gammagènes (stabilisants de l'austénite) favorisent la formation de l'austénite. Le tableau I.2 liste les différents éléments alphagènes et gammagènes [5].

Tableau I.2 – Les éléments alphagènes et gammagènes[5]

éléments alphagènes	éléments gammagène
Fer	Nickel
Chrome	Azote
Molybdène	Carbone
Silicium	Manganèse
Niobium	Cuivre
Aluminium	Cobalt
Titane	
Tungstène	

I.3.5.2 Les grains et joints de grains

Un grain est un monocristal tétraédrique défini par un réseau cristallin continu et une orientation unique. Les grains adjacents d'une même phase sont séparés par une interface immatérielle dite joint de grains Le changement d'orientation est brutal dans les alliages métalliques et s'étale sur quelques rangées atomiques [1].

De manière générale, les joints de grains sont à la fois des sources et des pièges pour les défauts ponctuels et les dislocations. Dans le joint, certains atomes sont déplacés de leur position normale dans le réseau ce qui augmente le taux de défauts en lacunes et en dislocations et accumule de l'énergie. Au cours d'une trempe, les lacunes excédentaires s'éliminent plus rapidement aux joints de grains. Les joints jouent également un rôle important dans la déformation

plastique puisqu'ils peuvent induire des dislocations sous l'effet d'une contrainte et constituer des obstacles au mouvement des dislocations [1].

I.3.5.3 Les macles

Pour répondre à la sollicitation mécanique, le maclage apparaît comme un mode de déformation complémentaire du glissement. Au point de vue de la micrographie optique, le maclage se différencie du glissement par le fait qu'il peut être observé après polissage et attaque chimique [8]. A l'échelle atomique, quand deux cristaux sont scellés de sorte que l'un soit le miroir de l'autre, l'ensemble est dit former une macle (figure I. 5).

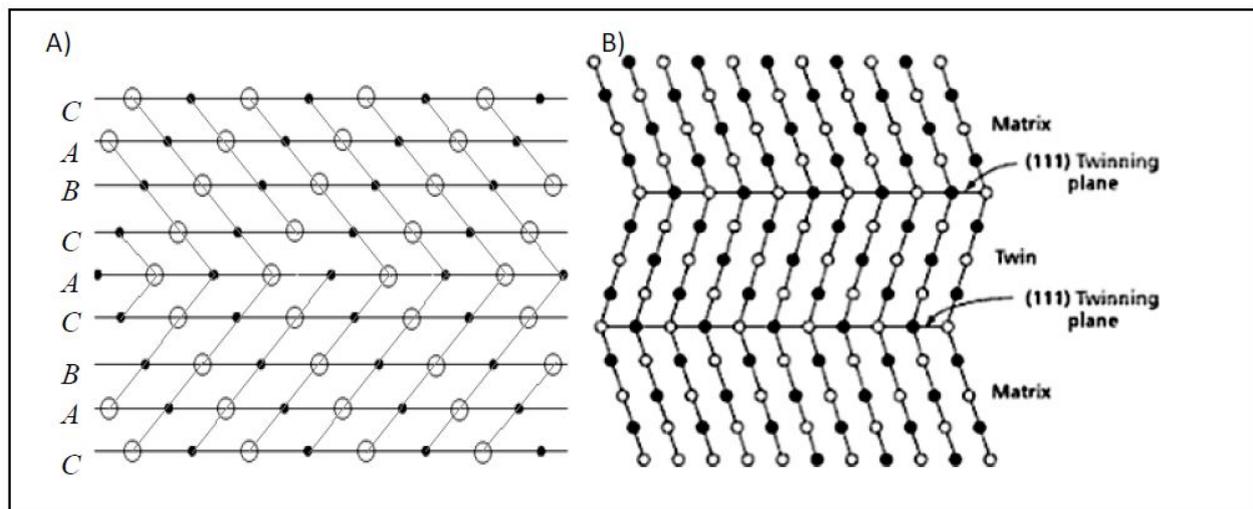


FIGURE I.5 – Schéma de la structure atomique au niveau d'une macle (A) Séquence de plans d'une macle et (B) arrangement atomique dans les plans de macle dans un système cubique à faces centrées. Les atomes en cercles noir et blanc représentent les atomes des différents plans [2].

Les macles sont produites fréquemment dans les métaux à basse énergie d'empilement par déformation plastique à basse température, tels que les aciers inoxydables austénitiques qui maclent à la température ambiante. Leur énergie de création de défauts d'empilements est estimée entre 10 et $20mJ/m^2$ [7].

I.3.5.4 Les phases intermétalliques

Les trois phases intermétalliques les plus fréquemment trouvés dans les aciers inoxydables austénitiques sont la phase sigma (σ), la phase chi (χ) et de la phase Lave (η).

La précipitation des phases intermétalliques dans la matrice est associée à des conséquences indésirables comme l'appauvrissement en éléments d'alliages et la diminution de la ductilité, la ténacité et la résistance à la corrosion. Le tableau I.3 résume les caractéristiques cristallographiques et la composition chimique des principales phases intermétalliques pouvant être identifiées dans les aciers AISI 316 [2].

– **phase sigma :**

La phase sigma est sans doute la phase intermétallique la plus étudiée et non souhaitable de celles mentionnées ci-dessus. La phase Sigma apparaît dans plusieurs systèmes binaires, tertiaires et quaternaires tels que Fe–Cr, Fe–Mo, Fe–V, Fe–Mn, Fe–Cr–Ni, Fe–Cr–Mo, Fe–Cr–Mn et Fe–Cr–Ni–Mo. La précipitation de cette phase dans les aciers inoxydables austénitiques se produit entre 550 et 900 °C. Sa composition dans les aciers inoxydables austénitiques peut être écrite sous la forme : $(Fe, Ni)_3 (Cr, Mo)_2$ [8].

Tableau I.3 – les caractéristiques cristallographiques et la composition chimique des principales phases intermétalliques[2]

Phase, Réseau cristallin	Paramètre de maille (nm)	Fe (%)	Cr (%)	Ni (%)	Mo(%)	Si (%)
Phase σ , tétragonale	$a = 0,883$ $c = 0,461$	49 – 52	32 – 34	4 – 7	8 – 11	1
	$a = 0,883$ $c = 0,460$	55	29	5	11	–
Laves, hexagonale	$a = 0,475$ $c = 0,779$	37	11	4	42	5 – 6
	$a = 0,473$ $c = 0,772$	38	11	6	45	–
Phase χ Cubique base centrée	$a = 0,890$	51 – 53	23 – 24	4	18	1
	$a = 0,888$	52	21	5	22	–

Les éléments d’alliage tels que le chrome, le manganèse, le molybdène, le tungstène, le vanadium, le silicium, le titane, le niobium et le tantale favorisent la formation de la phase σ , alors que le nickel, le cobalt, l’aluminium, le carbone et l’azote empêchent sa précipitation. Elle précipite principalement sur les joints de grains, en particulier aux joints triples, et sur les joints des macles incohérentes et les inclusions intergranulaires [8]. La figure I.6 illustre la précipitation de la phase sigma dans les joints de grains d’un acier AISI 316 après 1700 heures à 700°C.

La déformation à froid accélère le début de la précipitation de la phase sigma en particulier en cas de recristallisation durant le traitement de recuit. Une augmentation de la température de mise en solution retarde le début de précipitation de cette phase à moins que la ferrite delta se forme pendant le recuit. La vitesse de précipitation de la phase sigma à partir de la ferrite est environ 100 fois plus rapide que celle à partir de l’austénite [8].

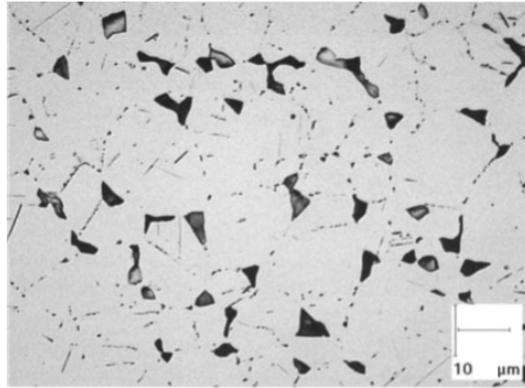


FIGURE I.6 – Micrographie optique qui montre la phase σ dans les joints de grains [2]

I.3.5.5 Précipitation des carbures

Le carbone est généralement considéré comme une impureté indésirable dans les aciers inoxydables austénitiques. Alors qu'il stabilise la structure austénitique, il a une grande affinité thermodynamique pour le chrome ce qui provoque la formation des carbures de chrome ($M_{23}C_6$) chaque fois que le carbone atteint les niveaux de sursaturation dans l'austénite, et que le taux de diffusion est suffisant pour que le carbone et le chrome forment des carbures et se précipités [12]. Le taux de carbone et la température influe le mécanisme de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans les aciers inoxydables austénitiques comme le montre la figure I.7 [12].

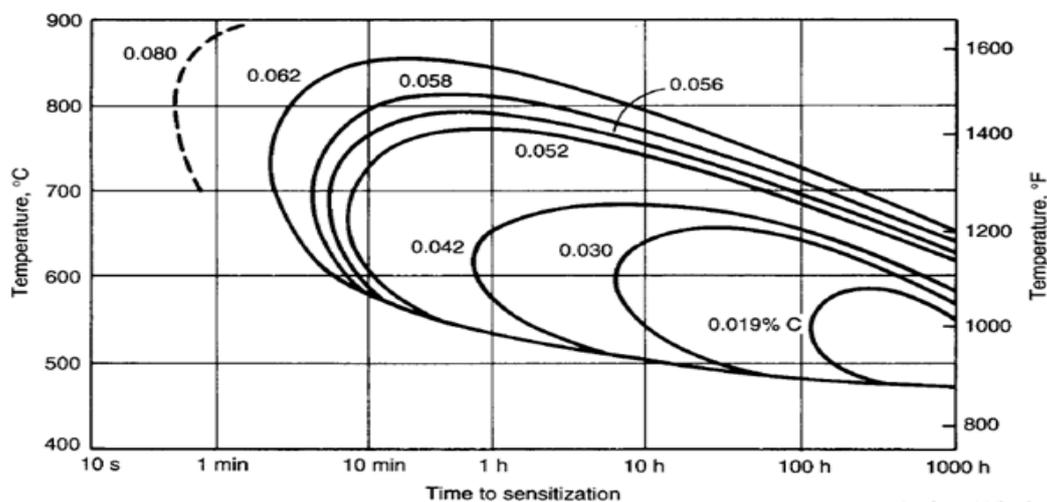


FIGURE I.7 – Influence du taux de carbone et de la température sur le mécanisme de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans les aciers inoxydables austénitiques [8]

– **Carbures de type $M_{23}C_6$:**

Les carbures de type $Cr_{23}C_6$ ont un réseau cristallin cubique faces centrées où le fer, le molybdène ou le nickel peuvent se substituer au chrome. Dans les aciers AISI 316, la formule la plus probable est $(Cr_{16}Fe_5Mo_2)C_6$ [2].

Ces carbures riches en chrome sont toujours les premiers carbures à précipiter dans les aciers inoxydables austénitiques entre 600 et 900°C comme l'indique le diagramme T.T.P de la figure I. 4. Les recuits à ces températures activent leur germination et favorise les sites de précipitation à l'intérieur des grains. La cinétique de précipitation est régie par la vitesse de diffusion du chrome qui est plus rapide aux joints généraux. De ce fait, les carbures $M_{23}C_6$ précipitent préférentiellement dans les joints de grains, puis dans les joints de macle incohérents, les joints de macle cohérents et en fin dans les dislocations intragranulaires. Le paramètre de maille du carbure est autour de $a = 1,063$ nm et celle de l'austénite 0,358 nm soit un rapport de "3" [2, 5].

Il est important de noter que l'addition d'éléments stabilisateurs n'élimine pas les carbures $M_{23}C_6$ précipités; ces derniers se forment alors plus difficilement pendant le chauffage; la précipitation des carbures $Cr_{23}C_6$ est retardée par la réduction de la teneur en carbone dans la solution solide quand les conditions cinétiques et thermodynamiques de la formation des carbures TiC sont favorables en présence de titane (%at. Ti = 1,2 %at. C). D'autre part, une addition d'azote donne lieu à la précipitation des nitrures de titane (TiN) qui constituent des sites de germination intragranulaire des carbures de chrome [2, 5].

– **Carbures de type MC :**

Les carbures MC (M=Ti, Zr, Hf, Nb et Ta) sont très stables et tendent à précipiter au lieu des carbures $M_{23}C_6$. Ces carbures ont un réseau cristallin cubique à faces centrées et se répartissent selon deux distributions : (i) la distribution grossière dont la taille est de 1 à 10 μm provenant des précipités primaires lors de la solidification, et (ii) la distribution fine, de taille 5 à 500 nm provenant des précipités secondaires. Dans les aciers stabilisés, une partie des carbures primaires peut être dissoute durant le traitement de mise en solution (ou de dissolution) à des températures prises entre 1050°C et 1150°C puis ils précipitent en des précipités secondaires plus fins pendant le traitement de stabilisation. La précipitation des carbures MC est essentiellement intergranulaire au niveau des dislocations. On a pu constater que la transformation des carbures $M_{23}C_6$ en MC peut avoir lieu après un long recuit [2].

– **Carbures de type M_6C :**

Les carbures de types M_6C (M=Fe, Cr, Mo, W, Nb et V), appelés carbures η sont souvent présents dans les aciers inoxydables austénitiques et contiennent au moins trois types d'atomes. Leur réseau cristallin est cubique faces centrées type diamant ($a = 1.082$). Une addition d'azote tend à favoriser la précipitation des carbures M_6C en détriment des $M_{23}C_6$, car le premier type est capable de dissoudre plus d'azote que le second [8].

– **Carbures de type M_7C_3 :**

Les carbures M_7C_3 (M=Cr, Fe) ont une structure cristalline pseudo hexagonale et précipitent uniquement dans les aciers inoxydables austénitiques dont le rapport des teneurs

(C/Cr) est élevé, par exemple pendant une carburation. Entre 750 à 1000°C, les carbures M_7C_3 se transforment progressivement en $M_{23}C_6$ qui sont plus stables dans cet intervalle de température [8].

I.4 Traitement thermiques des aciers inox austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques ne peuvent pas être durcis par un traitement thermique. Le traitement thermique de ces alliages est seulement utilisé pour éliminer les effets de la déformation à froid, re-dissoudre les phases secondaires indésirables, et de réduire les contraintes résiduelles à des niveaux acceptables [2].

Le tableau I.4 regroupe les informations sur les températures des traitements thermiques des différents types d'aciers inoxydables austénitiques [13].

Tableau I.4 – Traitements thermiques des principaux types des aciers inoxydables austénitiques[13]

Désignation EN	AISI	Solubilisation	Refroidissement	Stabilisation
X5CrNiMo17-12-2 (1.4401) X2CrNiMo17-12-2 (1.4404) X2CrNiMoN17-13-3 (1.4429)	AISI 316 AISI 316L AISI 316LN	1020°C-1120°C	eau / air	Non
X10CrNi18-8 (1.4310) X8CrNiS18-9 (1.4305) X5CrNi18-10 (1.4301) X2CrNi18-9 (1.4307)	AISI 301 AISI 303 AISI 304 AISI 304L	1010°-1120°C	eau / air	Non
X6CrNiTi18-10 (1.4541)	AISI 321	955°C-1065°C	eau / air	850°C-950°C
X6CrNiNb18-10 (1.4550)	AISI 347	980°C-1065°C		
1.4550) 980°C-1065°C AISI 347	AISI 310S		eau	Non
X6CrNiMoTi17-12-2 (1.4571)	316Ti	1020°C-1120°C	eau / air	eau / air
X1NiCrMoCu25-20-5 (1.4539)	904 L	1050°C-1150°C	eau / air	Non
X1CrNiMoCuN20-18-7 (1.4547)	254 SMO	1140°C-1200°C	eau / air	Non

I.4.1 Traitement d'hypertrempe

Le traitement d'hypertrempe pratiqué sur les nuances inoxydables austénitiques est un traitement d'homogénéisation. Son but est d'obtenir un métal dans lequel les éléments interstitiels (carbone et azote) ont été remis en solution et exempt de phases intermétalliques du type sigma σ , phases de Laves η , phase χ , etc. Ce but sera atteint si une température minimale est atteinte en tout point de la pièce (et donc en particulier au point le plus froid) lors du traitement : la température minimale sera comprise entre 1 000 °C et 1 150 °C et sera choisie dans la partie haute de cette fourchette pour les nuances contenant du molybdène [14].

I.4.1.1 Mise en solution des carbonitrides de chrome

Le carbone présent dans les aciers austénitiques peut précipiter à basse température sous forme de carbures ou de carbonitrides de chrome intergranulaires de type M_7C_3 ou $M_{23}C_6$ provoquant une sensibilité à la corrosion intergranulaire par appauvrissement en chrome aux joints de grain. Ces carbonitrides sont solubles dans l'austénite à haute température, et contrairement au cas des aciers ferritiques, cette mise en solution peut être conservée à l'ambiante par refroidissement rapide [14].

I.4.1.2 Obtention d'une phase austénitique homogène

À l'ambiante, la phase austénitique des aciers inoxydables austénitiques peut être, suivant la composition de la nuance (équilibrage des éléments alphas et gammas), métastable ou thermodynamiquement stable. La phase austénitique des aciers inoxydables austénitiques est, quelle que soit la composition, stable à haute température (de 1 000 à 1 100 °C par exemple). Refroidir le métal suffisamment rapidement de cette température à l'ambiante permet de conserver l'austénite à l'ambiante, même si celle-ci n'est pas stable thermodynamiquement (l'austénite est alors dans un état métastable et peut, en particulier, se transformer en martensite sous l'effet d'une déformation plastique, voire d'un simple maintien à basse température) [14].

D'autre part, certains aciers austénitiques sont sujets à la formation de phases intermétalliques de type sigma(σ), chi (χ), ou de Laves (η), dans des domaines de températures compris entre 600 et 1 050 °C suivant les nuances et les phases formées. Ces phases sont généralement préjudiciables à la tenue à la corrosion et causent une fragilité de l'acier. Elles peuvent être remises en solution à haute température, lors du traitement d'hypertrempe. Les phases intermétalliques les plus stables en température (jusqu'à 1 050°C environ) sont celles liées à la présence de molybdène dans le métal.

Pour finir, signalons que la phase ferritique δ peut apparaître pour certaines nuances au-dessus de 1 100 °C et que cette phase peut être conservée lors du refroidissement, aggravant les risques de fragilisation ultérieurs (précipitation de phase σ). Ceci introduit donc une limitation par le haut à la température d'hypertrempe.

I.4.1.3 Grossissement de grain et déformation des pièces

Les aciers inoxydables austénitiques sont sujets au grossissement de grain lors des opérations à haute température. Lors du traitement de ces aciers afin d'obtenir une phase homogène, on cherche à mettre en solution tout ou partie des carbures, or ce sont les carbures qui bloquent la croissance du grain austénitique. Cette dissolution exige un couple temps-température minimal qu'il convient donc de ne pas trop dépasser car cela conduirait à une croissance de grain non souhaitable dans bien des cas (rappelons que les caractéristiques mécaniques à l'ambiante sont d'autant plus élevées que le grain austénitique est plus fin) [14].

I.4.1.4 Température et durée de maintien à la température d’hypertrempe

La température peut être choisie dans l’intervalle 1 000-1 100 °C pour les nuances des aciers sans molybdène et entre 1 050 et 1 150 °C pour les nuances au molybdène à cause de la présence des phases intermétalliques qui nécessitent une température d’hypertrempe plus élevée pour les dissoudre [14].

Pour la durée du maintien, les aciers inoxydables austénitiques ont une conductivité thermique faible, ce qui impose des maintiens suffisamment longs à la température d’hypertrempe pour permettre la mise en température de toute la pièce. En pratique, on peut préconiser des durées de chauffage de 0,7 à 2,5 minutes par millimètre d’épaisseur. On choisira le haut de fourchette pour une élimination complète des contraintes résiduelles et le bas si l’on souhaite limiter le grossissement de grain [14].

I.4.2 Revenus

Un revenu a pour rôle essentiel de faire évoluer une structure hors d’équilibre, obtenue par trempe, vers un état proche de l’équilibre. Le revenu s’effectue à température modérée inférieure à la température de trempe et à celle de recuit, pendant des durées limitées. Le plus souvent, il ne permet donc pas d’atteindre l’état d’équilibre obtenu par recuit. La nature des phases obtenues et leur composition sont en général voisines de celles obtenues par recuit, mais la structure micrographique est considérablement plus fine, ce qui, associé au mécanisme particulier d’évolution des phases pendant le revenu, confère aux alliages revenus une résistance mécanique considérablement plus élevée que celle des mêmes alliages recuits [13].

Il existe, comme pour les recuits, des équivalences entre le temps et la température de revenu, que l’on regroupe généralement sous la forme d’une formule définissant un paramètre de revenu fonction de la température et du temps. Tous les couples de température et de temps qui confèrent à ce paramètre la même valeur sont équivalents et correspondent à une même évolution structurale. Mais un tel paramètre n’est valable que dans un domaine limité de température correspondant à un type particulier d’évolution structurale, celle-ci pouvant être différente pour des températures de revenu différentes [13].

Suivant l’évolution structurale qui en découle, les revenus ont les buts suivants :

- durcissement par précipitation dans une phase sursaturée (alliages d’aluminium, par exemple) ou par décomposition d’une phase métastable, obtenue par trempe (austénite des aciers, par exemple) ;
- adoucissement d’une phase trop fragile obtenue par trempe (cas de la martensite des aciers au carbone) ;
- relaxation des contraintes résiduelles après trempe, sans évolution structurale [13].

Chapitre II

Déformation plastique des aciers inoxydables austénitiques

II.1 Déformation plastique à froid

Du point de vue atomique, la déformation plastique correspond à la rupture des liaisons avec les atomes proches voisins, puis à l'établissement de liaisons avec de nouveaux voisins, un très grand nombre d'atomes ou de molécules se déplaçant les uns par rapport aux autres ; ils ne reviennent pas à leur position initiale lors de la suppression de la contrainte [15].

Cette déformation est irréversible, permanente. Le début de la déformation plastique a donc lieu quand des glissements commencent à apparaître dans les cristaux (les grains) qui forment un métal. Comme ces grains ont des orientations aléatoires, il en est de même des plans atomiques ; certains grains seront donc « favorablement » orientés vis-à-vis de la contrainte imposée tandis que d'autres ne le seront pas. Au fur et à mesure que la contrainte appliquée croît, le nombre des grains entrent dans le domaine plastique augmentent et la déformation plastique s'accroît et se généralise [16].

La Figure II.1 offre un aperçu de la distorsion que subissent des grains à la suite d'une déformation plastique brute. Avant la déformation, les grains étaient équiaxes, c'est-à-dire qu'ils avaient approximativement la même dimension dans toutes les directions. La déformation a amené les grains à s'allonger dans la direction de l'étirement de l'éprouvette [16].

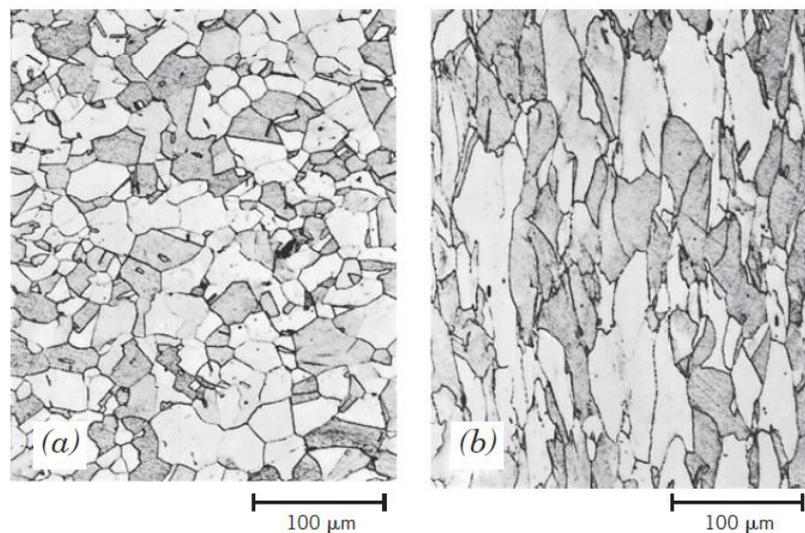


FIGURE II.1 – Modification de la structure des grains d'un métal polycristallin résultant d'une déformation plastique par laminage : a) avant la déformation les grains sont équiaxes ; b) la déformation a provoqué un allongement des grains ; [16]

Au cours de l'écoulement plastique, les grains du polycristal sont en interaction mutuelle. Cela provient d'une forte déformation plastique anisotrope de chaque grain. Du point de vue arrangement cristallographique, les grains sont désorientés les uns par rapport aux autres : il en résulte une incompatibilité globale, de grain à grain, de la déformation plastique, responsable de contraintes internes se superposant aux contraintes appliquées. Ces contraintes internes af-

fectent différemment chaque grain bien que leur somme vectorielle soit nulle. La plasticité étant une propriété principalement non linéaire, l'effet global des contraintes internes sur l'écoulement du polycristal le distingue entièrement de celui d'un monocristal [17]. La Figure II.2 montre la formation des marches dues aux glissements [16].

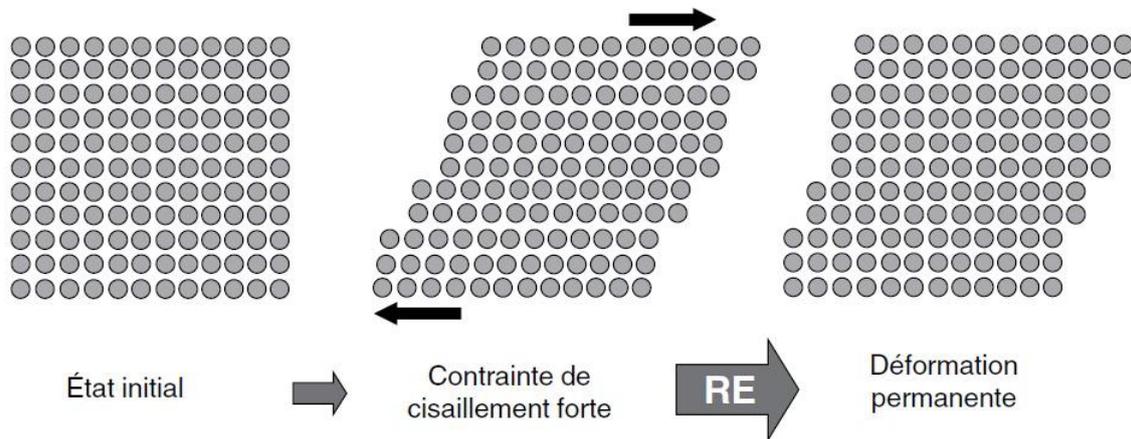


FIGURE II.2 – Représentation d'une déformation plastique [16]

La majeure partie du travail de déformation est perdue sous forme de chaleur, l'énergie emmagasinée par le matériau ne représente qu'une faible proportion (entre 2 à 10%). Cette énergie, fortement liée à tous les changements des propriétés du métal déformé, dérive des défauts ponctuels et des dislocations générées durant la déformation. Malgré leur grande mobilité, les défauts ponctuels n'ont pas une contribution significative dans l'énergie de déformation emmagasinée. Dans le cas de la déformation à froid, l'origine de l'énergie emmagasinée est l'accumulation des dislocations [17].

II.2 Ecrouissage

Lorsqu'un métal est déformé plastiquement, on observe généralement un durcissement. Plus la déformation plastique est grande, plus le métal s'oppose à cette déformation, il est alors dit écroui [17]. L'écroutissage des matériaux cristallins s'explique par l'immobilisation progressive des dislocations et va jusqu'à leur blocage complet. En effet, pour qu'il y ait déformation plastique, il faut des dislocations. Au début de la déformation plastique les dislocations sont assez mobiles et glissent sur de longues distances [18].

Elles ont néanmoins des problèmes à franchir les joints de grains et les précipités et s'empilent devant ces obstacles. Avec la progression de la déformation plastique, le nombre de dislocations s'immobilisant devant ces obstacles augmente et en conséquence la contrainte nécessaire à la continuation de la déformation augmente aussi [18].

Lors de cette première phase de l'écroutissage, la contrainte augmente très vite avec le taux de déformation plastique. Vers la fin de cette étape, la contrainte atteint un niveau qui permet d'activer des systèmes de glissement secondaires. Les dislocations qui se trouvent (et qui glissent) sur des plans cristallographiques sur lesquels la contrainte critique est plus élevée que sur les plans primaires, commencent alors à se déplacer par rapport aux dislocations déjà immobilisées, les dislocations secondaires ont encore moins de chance de s'échapper. Elles ne s'empilent pas seulement devant les mêmes obstacles mais aussi devant les empilements des dislocations primaires. En effet les dislocations entre deux systèmes de glissement réagissent pour former des barrières insurmontables. Les dislocations qui suivent y restent accrochées [18].

A ce stade, les dislocations commencent à s'arranger en une structure cellulaire. Les dislocations se concentrent au bord de ces cellules et vont former les parois. L'intérieur des cellules, par contre, s'appauvrit en dislocations mais reste le seul endroit où les dislocations disposent encore d'une certaine mobilité. Lors de cette deuxième étape de l'écroutissage, la contrainte d'écoulement plastique augmente comme lors de la première phase, mais souvent moins vite.

Enfin, dans la phase finale, la contrainte atteinte un niveau qui permet de déplacer les dislocations vis ou une partie de celles-ci dans un plan de glissement autre que le plan sur lequel la dislocation vient de s'immobiliser. Le niveau élevé de la contrainte permet maintenant aussi de contourner les obstacles et donc de continuer la déformation plastique. La déviation d'une partie de la dislocation, c-à-d le mouvement sur un plan de glissement incliné par rapport au plan de glissement principal, provoque des croisements entre les dislocations de différents plans de glissement. La réticulation des dislocations à travers les plans de glissement qui en résulte, renforce la microstructure cellulaire. Vers la fin de ce stade, l'ancrage des dislocations se perfectionne de plus en plus et le métal se fragilise [18].

Lorsqu'un matériau a été écroui par déformation plastique, sa microstructure est perturbée et certaines de ces propriétés physiques sont altérées. Le matériau n'est plus dans son état d'équilibre. La création des dislocations et des défauts ponctuels lors de l'écroutissage consomme de l'énergie, qui reste en grande partie emmagasinée dans le métal écroui, il s'agit surtout de l'énergie élastique que l'on retrouve dans les champs de contraintes résiduelles et dans les contraintes propres des dislocations [19].

II.2.1 Glissement et Maclage mécanique

Au cours de glissement, les feuillets constitués par les plans denses du cristal glissent les uns par rapport aux autres dans les directions atomiques de forte densité contenues dans ces plans, par paquets qui se décalent d'un nombre entier de distances interatomiques (Figure II.3.b) [16].

Physiquement, lorsqu'on déforme plastiquement un polycristal métallique, on constate au microscope optique que la surface du métal est couverte de bandes, appelées bandes de glissement. Un examen plus détaillé, montre qu'elles sont constituées des lignes plus fines et plus rapprochées [16].

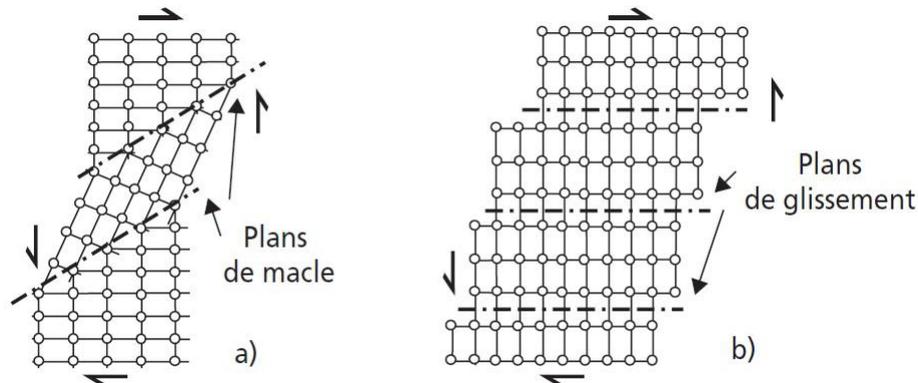


FIGURE II.3 – Schémas de la déformation d'un cristal : a) par maclage mécanique ; b) par glissement [16]

Dans certains cas, en particulier lorsqu'il existe peu de possibilités de glissement des dislocations, la déformation peut s'effectuer par maclage. Contrairement au glissement, le maclage est un mode de déformation qui s'accompagne d'une modification d'un volume cristallin qui bascule dans une nouvelle orientation ; le passage d'une dislocation dans un cristal provoque dans ce cas des perturbations dans l'empilement des plans [16].

Ce type de déformation est quasiment instantané. Les phases austénitiques des aciers inoxydables se déforment essentiellement suivant ce mécanisme. Bien que le maclage intervient essentiellement dans les systèmes cubiques à faces centrées, il peut aussi se produire dans les systèmes cubiques centrés lorsque la vitesse de déformation est très grande. Les atomes proches des dislocations n'ont pas, dans ce cas, le temps de diffuser pour permettre le mouvement de celles-ci et le maclage devient alors la meilleure possibilité pour accommoder très rapidement les déformations imposées [16].

II.2.2 Durcissement par écrouissage

Sous l'action d'une déformation à froid, l'acier subissent un durcissement (R_e et R_m augmentent) et leur ductilité baisse (l'allongement à la rupture $A\%$ diminue). Plus la déformation plastique est grande, plus l'effort pour produire une nouvelle déformation est élevé : ce phénomène est désigné sous le nom d'écrouissage ou de durcissement par écrouissage. L'origine de ce durcissement est liée au mouvement de plus en plus difficile des dislocations dont la densité croît avec la déformation [20].

Les aciers inoxydables ferritiques sont modérément durcissables. En revanche, les aciers inoxydables austénitiques durcissent fortement par écrouissage qui provoque la formation de la martensite induite. Les courbes de la figure II.4 montrent cette différence qui est à l'origine du comportement mécanique spécifique des aciers inoxydables austénitiques. La réduction de section en %, appelée taux d'écrouissage, est obtenue par un laminage à froid (tôle) ou par

tréfilage (fil) [18].

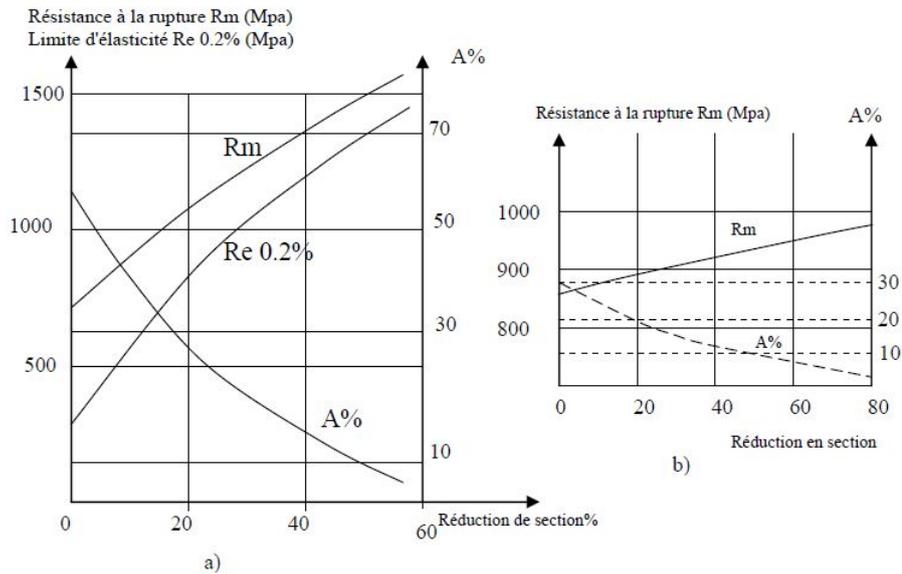


FIGURE II.4 – Courbes d'érouissage des aciers inoxydables a) austénitique 18Cr-10Ni-0.1C et b) ferritique 17Cr - 0.08 C [19]

II.3 Transformation martensitique des aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques ont une structure métastable à température ambiante et peuvent subir une transformation martensitique. La martensite est une phase obtenue à partir de l'austénite par transformation displacive sans diffusion. Au cours de la transformation martensitique les atomes de fer se déplacent d'une petite distance, inférieure à la distance interatomique, vers des positions voisines de cristallographie plus stables à basse température, sans changement de la composition chimique initiale [21].

La transformation martensitique de l'austénite peut se faire par refroidissement ou par déformation plastique. La martensite rend difficile la déformation plastique du matériau et influence sa mise en œuvre à froid (emboutissage, formage) [21].

II.3.1 Principales morphologies de la martensite

On distingue deux phases martensitiques : la martensite α' , de structure cubique centrée ou légèrement quadratique, qui peut être obtenue après la trempe des alliages Fe-C ou Fe-N ; et la martensite ϵ de structure hexagonale compacte qui peut se présenter dans les alliages fortement alliés comme les aciers austénitiques[21].

La martensite α' existe sous forme de plaquettes ou sous forme de lattes. La martensite en plaquettes ou martensite lenticulaire a une forme aplatie ; chaque plaquette est constituée de

fines macles (figure II.5 - a) [21].

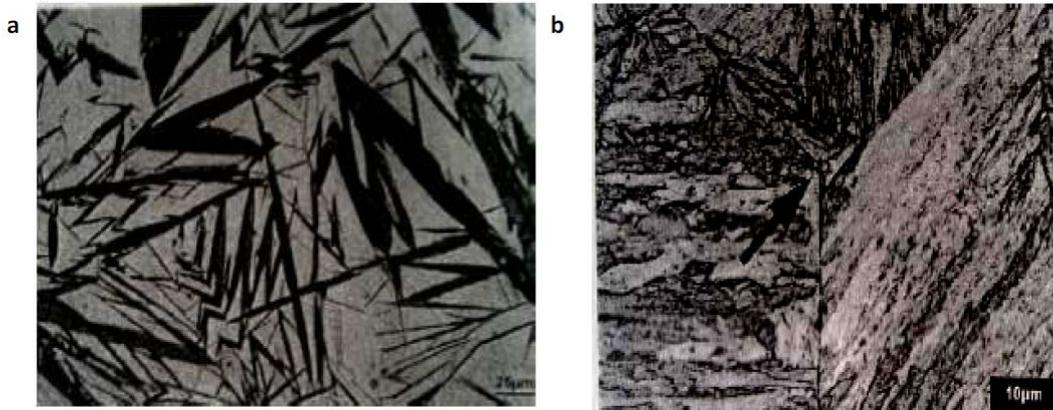


FIGURE II.5 – Morphologie de la martensite : a) martensite en plaquettes b) martensite en lattes [21]

La martensite en lattes est aussi appelée martensite massive. Chaque latte est constituée d'aiguilles grossièrement parallèles. Les lattes contiennent une forte densité de dislocations, leur croissance est stoppée par les plans de joints des grains d'austénite (figure II.5 - b) [21].

La martensite ϵ se présente sous forme de bandes parallèles (figure II.6). Elle est reliée à la formation de défauts d'empilement et aux maclages répétés [21].

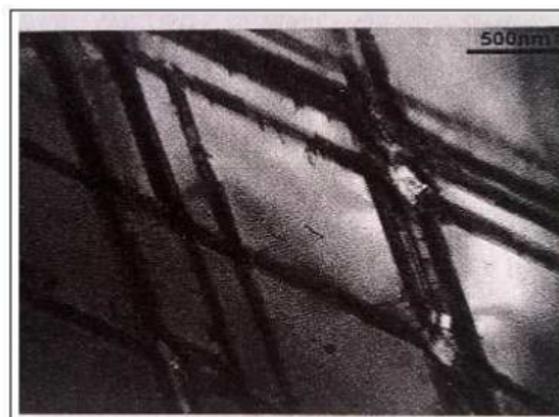


FIGURE II.6 – la martensite ϵ [21]

II.3.2 Transformation martensitique de l'austénite par refroidissement

Un chauffage préalable permet de maintenir l'acier dans le domaine de la phase austénitique puis l'on procède à un refroidissement rapide jusqu'à une température finale en dessous de la température M_s (Martensite start) mais au-dessus de M_f (Martensite finish). Le critère M_s , est utilisé pour caractériser la transformation de l'austénite en martensite par refroidissement. Ce critère dépend de la composition chimique de l'acier et peut être évalué par la formule de Pickering [5] :

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

Avec M_s en °C.

II.3.3 Transformation martensitique de l'austénite par déformation

La transformation de l'austénite en martensite par déformation plastique, se produit dans les aciers inoxydables austénitiques pour lesquels l'énergie de défauts d'empilement est faible, il se forme de la martensite α' de structure cubique centrée, et/ou formation de martensite ϵ de structure hexagonale compacte. Cette transformation se fait suivant l'un des trois schémas suivants : $\gamma \rightarrow \alpha'$; $\gamma \rightarrow \epsilon$; ou $\gamma \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha'$ [21].

La transformation $\gamma \rightarrow \alpha'$ peut se produire d'une façon directe ou indirecte. Dans le cas de la transformation directe, la transformation est accompagnée d'une augmentation de volume qui crée de fortes contraintes locales de compression, stabilisant l'austénite non transformée. En revanche, la transformation martensitique indirecte $\gamma \rightarrow \alpha'$ passe par la forme intermédiaire ϵ de structure cristallographique hexagonale. Cette transformation $\gamma \rightarrow \epsilon$ est accompagnée d'une réduction du volume. Aux premiers stades de plasticité, la déformation se concentre dans des bandes de glissement en raison de la faible énergie de défauts d'empilement des aciers inoxydables austénitiques. La martensite ϵ apparaît dans les bandes de glissement [17].

Ultérieurement, la transformation $\epsilon \rightarrow \alpha'$ dans les bandes de glissement peut s'effectuer sans création de nouvelles dislocations. Conjointement, la martensite α' peut se former directement à l'intersection de deux bandes de glissement produites par l'écrouissage figure II.7 [17].

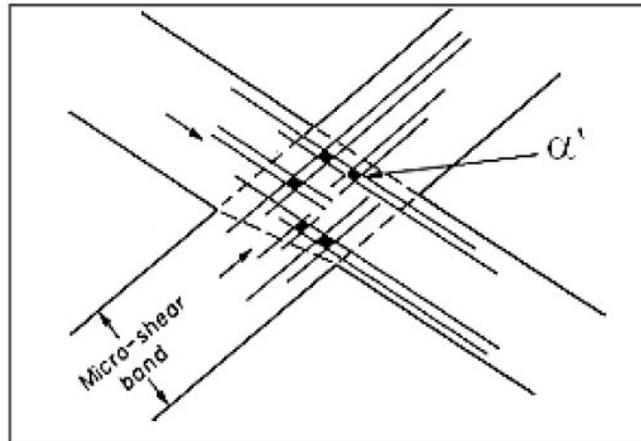


FIGURE II.7 – Morphologie de la martensite de déformation [17]

Dans ce dernier cas, la martensite ϵ (amagnétique) apparaît dans les bandes de glissement, puis à partir d'un écrouissage suffisant, la martensite α' se forme à l'intersection de deux bandes de glissement (figure II.5) [21].

La transformation martensitique de l'austénite par déformation est souvent caractérisée par un critère de température M_{d30} : température pour laquelle une déformation vraie de 30% provoque la formation de 50% de martensite en volume. D'après Angel cite par [21] la température M_{d30} peut être estimée par la formule suivante :

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

Avec M_{d30} en °C. Le volume de martensite formée dépend de l'amplitude de la déformation plastique, de la température, de la taille des grains et de la composition chimique du matériau [21].

II.3.4 Evolution de la teneur des phases martensitiques de déformation

La quantité de martensite formée est tributaire de : (i) la composition chimique de l'acier inoxydable austénitique, (ii) la déformation (son mode, son taux et sa vitesse) et (iii) la température. La proportion des différentes phases (austénite γ , martensite ϵ et martensite α') dans l'acier inoxydable austénitique est fonction de l'histoire thermomécanique antérieure et de la déformation plastique (figure II.8). L'étude de l'évolution des phases α' et ϵ durant un essai de traction monotone sur l'acier 304 a dévoilé que la phase ϵ apparaît dès le début de déformation et atteint un maximum à 5% de déformation. En revanche, la formation de la phase α' détectée ne commence qu'à partir de 20% de déformation plastique et elle continue jusqu'à la rupture. De même, sous l'effet d'une déformation multiaxiale tel qu'en laminage, la martensite α' apparaît plutôt à environ 15 % de déformation [17].

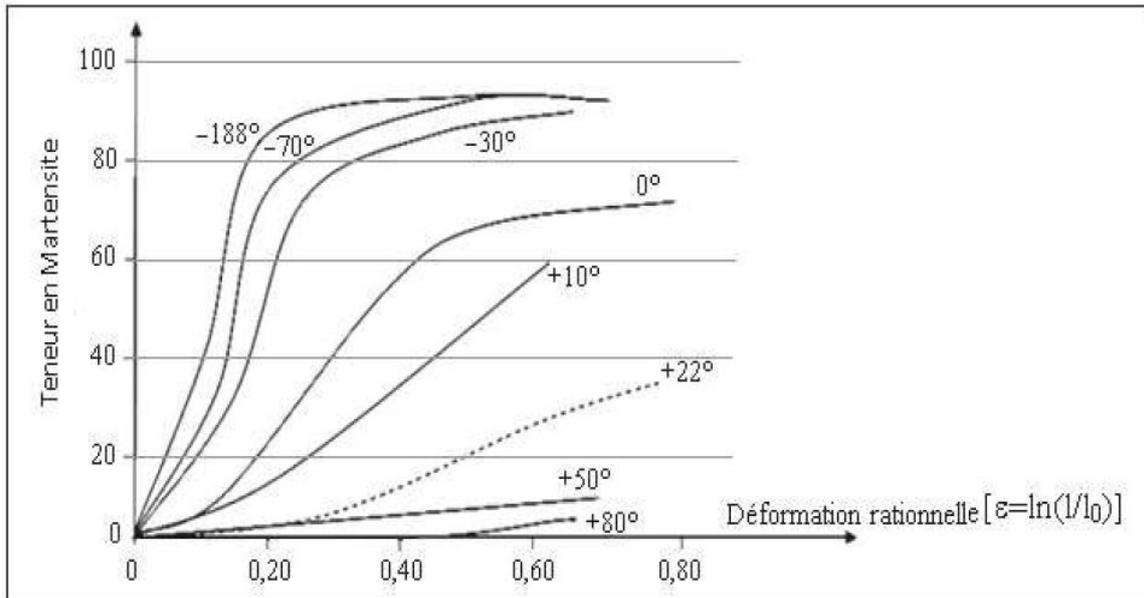


FIGURE II.8 – Tracé qualitatif de la formation à différentes température de martensite dans un acier austénitique 304 en fonction de la déformation rationnelle [18]

II.4 Laminage

Le laminage est un procédé mécanique qui consiste à déformer un métal, plastiquement, en réduisant son épaisseur et en augmentant sa longueur ainsi que sa largeur à l'aide de cylindres dits d'entraînement, animés d'un mouvement de rotation autour d'axes fixes, entre lesquels le métal est entraîné par frottement, l'écartement entre les deux cylindres étant inférieur à l'épaisseur initiale du métal à déformer (figure II.9) [22]. h_0, b_0 : épaisseur, largeur initiales. h, b : épaisseur, largeur finales.

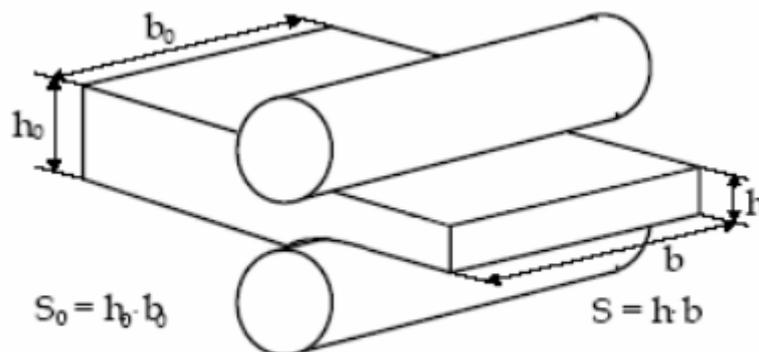


FIGURE II.9 – la déformation plastique dans un laminoir [22]

En ce qui concerne le laminage à froid, on pense naturellement à un laminage réalisé à la température ambiante ou à basse température, on considère souvent que le laminage à froid est structurellement réalisé. Cependant, une telle définition n'est pas suffisante et pour le métallurgiste, le laminage à froid est celui réalisé dans un domaine de température où il y a absence de diffusion importante des éléments en solution solide, absence de précipitation et enfin absence de recristallisation pendant et après la déformation [18].

II.4.1 Modification de la texture cristalline

Le laminage à froid modifie la texture du métal de deux façons figure II.10 [18] :

- il provoque un changement de forme de l'ensemble des grains du métal,
- il modifie l'orientation cristalline de chacun des grains.

Pendant le laminage, les grains s'allongent dans la direction de laminage tandis que dans la direction perpendiculaire au plan de laminage, la dimension des grains diminue. Le laminage à froid transforme un empilement de grains plus au moins équiaxes en un empilement de strates peu épaisses et très longues. Structuralement, l'existence de telle ou telle texture "lignée" est souvent responsable plus ou moins directement de défauts constatés sur les produits finis laminés, recuits ou non [18].

Le laminage à froid n'allonge pas que le grain du métal, il allonge également les porosités et les phases déformables qui se trouvent, après déformation, alignées avec les inclusions dans la direction du laminage [18].

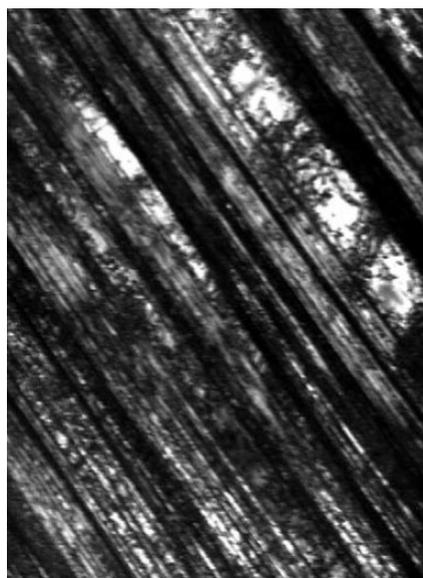


FIGURE II.10 – Microstructure lamellaire de déformation d'un acier inoxydable austénitique laminé à froid (image prise par MET) [18]

II.4.2 Modification des propriétés macroscopiques

II.4.2.1 Propriétés physiques

Toutes les propriétés sensibles à la perfection de la structure cristalline sont modifiées par laminage à froid. C'est le cas de la densité par exemple et des propriétés électriques et magnétiques. Le laminage à froid augmente généralement la densité des métaux. Il augmente la résistivité électrique. Pour les métaux ferromagnétiques, l'écroissage accroît l'aimantation rémanente [18].

II.4.2.2 Propriétés mécaniques

D'une façon générale, le laminage à froid a pour effet d'accroître la résistance du matériau à la déformation (limite élastique, résistance à la rupture, dureté, résistance au fluage) au détriment des propriétés caractérisant la ductilité (allongement à la rupture, résilience). Le module d'élasticité est généralement peu modifié par l'écroissage [18].

II.4.2.3 Propriétés chimiques

L'écroissage à froid augmentant l'énergie interne du matériau, il augmente donc sa susceptibilité à la corrosion. L'écroissage peut également agir indirectement sur les phénomènes de corrosion, soit par l'intermédiaire de contraintes internes (corrosion sous tension), soit par suite de la présence de ségrégations ou précipités formés sur la structure écroie [18].

II.4.2.4 Résistance à la corrosion

L'influence de l'écroissage et des contraintes résiduelles sur le phénomène de corrosion sous contrainte des aciers inoxydables austénitiques est un sujet qui a fait l'objet de plusieurs études. Les résultats sont encore très controversés, ou du moins sont loin de quantifier l'effet de l'écroissage, nettement en ce qui concerne la phase d'amorçage des fissures [18].

Cependant, il existe plusieurs résultats significatifs qui montrent que l'écroissage par traction n'a apparemment aucune influence sur la courbe de fissuration de l'alliage Z3CND17-12 (316L) dans le $MgCl_2$ 44% à 154°C [18].

Sur le plan industriel, les traitements mécaniques de surfaces tels que le grenailage, le sablage ou le brossage introduisent des contraintes résiduelles de compression intenses et retardent ainsi, voire même empêche, l'amorçage et la probation des fissures [18].

Chapitre III

Corrosion des aciers inoxydables austénitiques

III.1 Introduction

Les hommes se sont trouvés confrontés à des problèmes de corrosion depuis apparemment fort longtemps. Ainsi, les Romains avaient identifié et résolu certains problèmes de corrosion dans la construction navale en bois (l'exemple des clous en acier plantés à travers une rondelle d'appui en cuivre, au VI^e siècle avant J.-C. ; clous et rondelles en cuivre au III^e siècle avant J.-C. Les Romains ne savaient pas le pourquoi ni de cette corrosion, ni de sa solution, mais ils avaient néanmoins trouvé la solution)[23].

Au XX^e siècle, les problèmes de corrosion ont vu leur importance grandir considérablement, spécialement durant les quatre dernières décennies. Par les coûts qu'elle occasionne, la corrosion a alors pris un poids économique qui ne peut plus être négligé [23], la perte de l'acier est estimée au quart de la production annuelle mondiale, ce qui présente environ 150 millions de tonnes par an ou encore 5 tonnes par seconds [24], les pays industrialisés consacrent environ 5 % de leurs revenus à la prévention contre elle et à l'entretien ou au remplacement de produits endommagés ou détruits par ce phénomène [15].

Le développement des besoins de résistance à la corrosion a entraîné le développement d'un très grand nombre de matériaux qui n'existaient pas auparavant, en particulier, d'alliages métalliques et plus précisément les aciers inoxydables [23].

Le mot corrosion vient du mot latin Corrodere qui signifie attaquer, ronger ou user, elle est définie scientifiquement par la dégradation du matériau ou de ses propriétés par une interaction physico-chimique avec l'environnement [24], Cette interaction est souvent de nature électrochimique qui implique un transport d'espèces chimiques accompagnée d'un transfert d'électrons à travers le système de corrosion régit par la différence de potentiel entre le métal et le solvant polaire [25].

Dans ce chapitre nous allons détailler l'aspect électrochimique, les types courants de corrosion qui touchent les aciers inoxydables ainsi que la résistance de ces derniers contre ce défectueux phénomène.

III.2 Réactions responsables de la corrosion

La nature électrochimique de la corrosion est liée par essence à la structure atomique et électrique de la matière. On sait en effet que cette dernière est constituée de particules élémentaires porteuses de charges électriques, les ions et électrons, et de particules électriquement neutres, les atomes et les molécules [26].

La phase métallique solide comprend ainsi (figure III.1) :

- des ions métalliques M^{n+} disposés suivant un empilement compact rigide : c'est le réseau cristallin [26] ;
- des électrons de conduction e^- , libres de se déplacer n'importe où dans le volume du métal. Ces électrons libres se comportent comme un gaz baignant les ions immobiles du réseau cristallin. Ce sont eux qui confèrent à la phase métallique les propriétés d'emploi usuelles des métaux, et en premier lieu leur très grande conductibilité électrique[26].

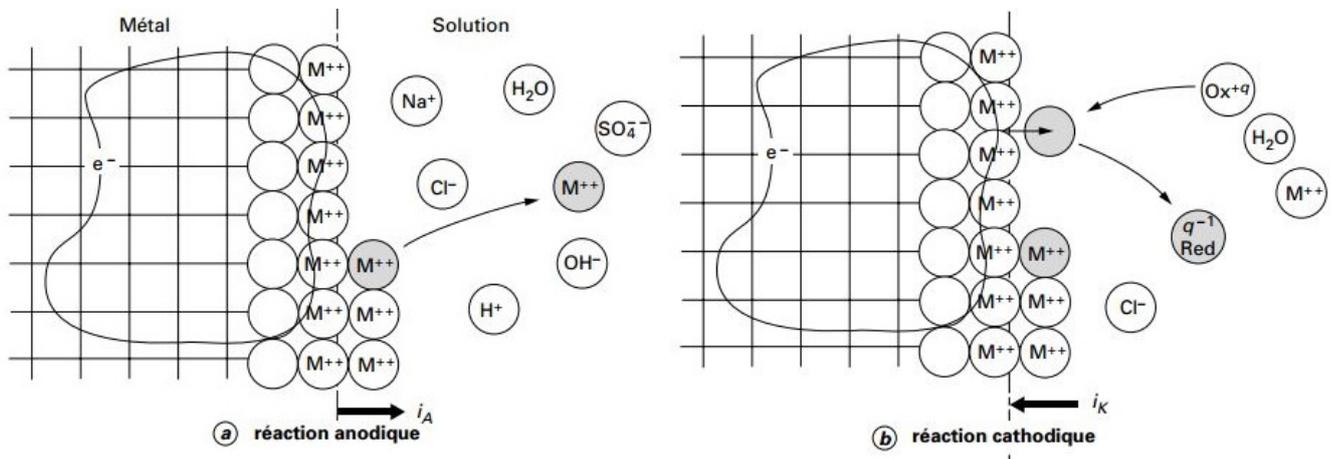


FIGURE III.1 – Structure atomique et électrique de l'interface métal-solution [26]

La phase aqueuse est un liquide, c'est-à-dire un empilement compact fluide qui comprend :

- des molécules neutres, eau et composés divers non dissociés ;
- des ions positifs (cations) ou négatifs (anions) ; c'est la mobilité de ces ions qui confère à l'eau sa conductibilité électrique[26].

Les ions métalliques M^{n+} sont des constituants à la fois de la phase métallique et de la phase aqueuse. À l'interface entre les deux phases, ils peuvent donc passer indifféremment d'une phase à l'autre. Ce transfert correspond à un transport de charges électriques, et donc à un courant électrique passant d'une phase à l'autre (figure III. 1 a)[26].

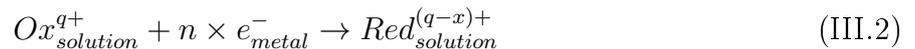
Les électrons libres ne sont pas par contre des constituants de la phase aqueuse. Un électron libre ne peut donc pas passer directement dans cette phase. Il ne peut le faire que s'il est fixé sur une des particules élémentaires de la phase aqueuse. Cette particule verra alors sa charge électrique diminuée d'une charge élémentaire. En termes de chimie, cette opération correspond à une réduction de l'espèce chimique correspondante. Là encore, ce transfert de charges électriques correspond à un courant électrique circulant d'une phase à l'autre (figure III. 1 b)[26].

En électrochimie, on appelle par définition courant anodique un courant circulant dans le sens métal \rightarrow solution et courant cathodique un courant circulant en sens inverse. Les réactions sont dites anodiques ou cathodiques selon qu'elles correspondent à un courant respectivement anodique ou cathodique. Les réactions anodiques correspondent en termes de chimie à des oxydations, et les réactions cathodiques à des réductions[26].

La corrosion d'une phase métallique nécessite quant à elle le passage en solution de tous les constituants du métal, les ions et les électrons. Elle fait intervenir au minimum deux réactions distinctes et indépendantes, une réaction anodique, l'oxydation du métal, qui est la suivante[26] :



Et une réaction cathodique, le transfert d'électrons avec réduction simultanée d'un constituant de la solution [26].



Les espèces Ox^{q+} peuvent être les ions H_3O^+ , forme hydratée du proton H^+ :



Ou l'oxygène dissous dans l'eau qui peut constituer un système oxydant en milieu aéré :



La corrosion d'un métal dans un liquide non métallique nécessite donc que ce liquide puisse comporter des composants porteurs de charges électriques, c'est-à-dire des ions. Ceci signifie que seuls des électrolytes peuvent s'avérer des liquides corrosifs pour les métaux[26].

Les diagrammes Potentiel-pH (diagrammes de Pourbaix) ont une grande utilité pour la compréhension des phénomènes électrochimiques, en particulier, dans le cadre de l'analyse du comportement des interfaces métalliques en situation de corrosion [26].

Ils déterminent les domaines de stabilité des différentes phases solides stables et leur sens de réaction possible. Dans le cas du système fer-eau le domaine de corrosion (existence de Fe^{2+} et Fe^{3+}) est très important et il est lié aux concentrations des ions métalliques ; comme il illustré ci-dessous (figure III. 2), le domaine d'immunité (où le métal reste inerte avec une cinétique de corrosion infiniment lente) est le domaine d'existence du $Fe_{(s)}$ et le domaine de passivation

(passivité où des espèces adsorbées à l'interface métal/solution forment une couche d'oxydes ou d'hydroxydes stables) est le domaine d'existence de $Fe_2O_3(s)$ [26].

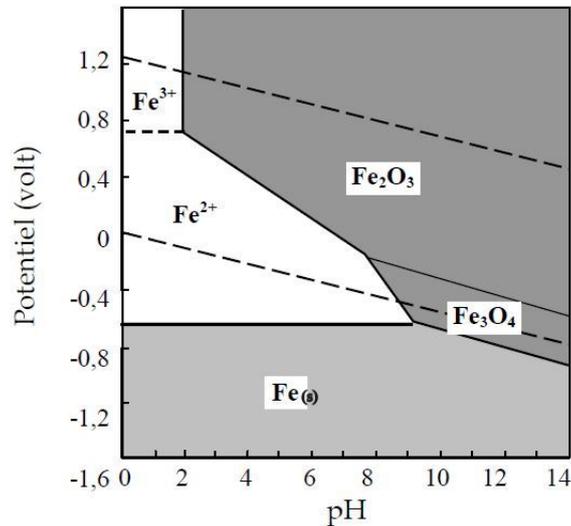


FIGURE III.2 – Diagramme Potentiel–pH du fer ($T = 25^{\circ}C$). (concentration des espèces ioniques dissoutes Fe^{2+} et $Fe_{3+} = 10^{-6}mol.l^{-1}$) [27]

III.3 Corrosion des aciers inoxydables austénitiques

Le terme inoxydable ne veut pas dire inaltérable, passivité ne signifie pas immunité donc les aciers inoxydables peuvent être le siège d'une corrosion essentiellement localisée dans des conditions spéciales. Un acier conservé dans le vide ou ayant une surface parfaitement isolée reste stable indéfiniment. Si l'isolation est imparfaite, la surface du métal en contact avec le milieu ambiant peut dans certains cas subir des modifications. Dans ces conditions en effet le métal n'est en général plus stable, il devient sensible à la corrosion qui se manifeste sous des aspects très variés. Cette corrosion dépend à la composition de l'environnement (teneur en O_2 , pH, température ...), à la composition et la microstructure de l'acier, aussi aux modes d'emploi et la durée d'emploi [25]. Les types de corrosion qui peuvent toucher les aciers inoxydables austénitiques sont :

III.3.1 La corrosion uniforme

La corrosion uniforme ou généralisée correspond à une détérioration uniforme du métal à une vitesse de dissolution suffisamment basse. Elle est bénéfique à l'acier inoxydable car les produits de corrosion précipitent à la surface du métal et le protège [25]. La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque l'alliage métallique est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc [25].

Avec ce type de corrosion, on peut exprimer la corrosion par la perte de masse m (g) en fonction du temps à partir de la loi de Faraday :

$$m(g) = \frac{A i_{corr} t}{nF} \quad (III.5)$$

Avec :

- A : la masse atomique du métal de valence n ,
- t (en s) : le temps,
- F : la constante de Faraday qui est égal à 96 500 C,
- i_{corr} : la densité du courant de corrosion en (A/cm^2),
- m (en g) : la perte de masse pour un échantillon dont la surface est de $1cm^2$.

Si l'on connaît la masse volumique $\rho(g/cm^3)$ du matériau, on peut en déduire la réduction d'épaisseur appelée aussi vitesse de corrosion Δe (mm/an) par la formule :

$$\Delta e(mm/an) = \frac{Km}{S\rho t} \quad (III.6)$$

Avec :

- K une constante qui avec les unités choisies vaut sensiblement $8.76.10^4$ [27],
- S (en cm^2) la surface exposée.

III.3.2 La corrosion intergranulaire

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui précipité lors d'un traitement thermique.

Pour les aciers inoxydables austénitiques, le cas le plus fréquent de corrosion intergranulaire pour ces aciers est consécutif à un traitement thermique à température moyenne (600 à 800°C selon sa teneur en carbone) pouvant être dû à une opération de soudage et qui provoque une précipitation de carbures de chrome $Cr_{23}C_6$ aux joints de grains qui sont des zones particulières [15]. Ces zones séparent les grains d'orientation cristallographique différente et constituent, de ce fait, des sites favorables à la précipitation de carbures, de phases intermétalliques ou à la ségrégation d'éléments solutés. Cette précipitation entraîne dans son voisinage une diminution importante de la teneur en chrome susceptible de former un oxyde passivant. Les aciers inoxydables présentant cette caractéristique sont dits sensibilisés.

La corrosion intergranulaire qui peut en résulter se rencontrera dans les milieux où le potentiel de corrosion de l'acier se situe à une valeur pour laquelle il existe une différence marquée de comportement entre les zones déchromées et la matrice.

Comme l'illustre la figure III. 3, le système comporte trois zones distinctes :

- le carbure de chrome, grâce à son potentiel noble, sera la cathode (domaine I) ;

- la zone déchromée dont la passivité ne peut plus exister (domaine II) sera l'anode ;
- le cœur du grain dont la teneur en chrome n'a pas été modifiée correspond à l'état de la matrice à l'état recuit (adouci) pour les alliages fer-chrome ou à l'état hypertrempe pour les alliages fer-chrome nickel (molybdène)-(domaine III).

La précipitation des carbures de chrome étant régie par la diffusion du chrome et du carbone, l'état de sensibilisation d'un acier inoxydable austénitique dépendra non seulement de la température de traitement mais aussi du temps de maintien [4].

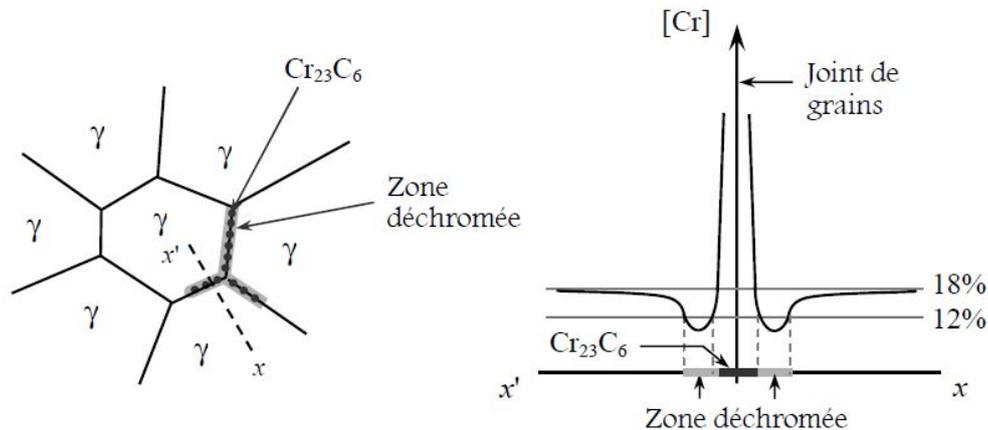


FIGURE III.3 – Représentation de la déchromésation aux joints de grains par suite de la précipitation des carbures de chrome [17]

Un des remèdes à la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques est de les allier à des éléments fortement carburigènes afin de piéger le carbone sous forme de carbures stables [23]. La désensibilisation est possible par un traitement thermique de dissolution des $M_{23}C_6$ ce qui réhomogénéise, par diffusion, la concentration en chrome et provoque la recombinaison du carbone avec le titane ou niobium sous forme de carbures de type MC [2, 9].

III.3.3 Corrosion par piqûres

C'est un type de corrosion localisée (figure III. 4), qui se traduit à la surface du métal par la formation de trous étroits, et qui peuvent progresser rapidement en profondeur. L'origine des piqûres est liée à la présence d'hétérogénéité, qui en surface, détermine la formation de piles locales [28].

La corrosion par piqûres se produit principalement dans les milieux neutres chlorurés. Elle peut s'observer dans des eaux de différentes natures : eaux de ville, eaux industrielles et surtout eau de mer. Si les chlorures constituent l'origine principale de la corrosion par piqûres, d'autres espèces agressives peuvent être mises en cause dans ce phénomène. Pour l'essentiel, il s'agit des autres halogénures, mais aussi d'espèces soufrées [27].

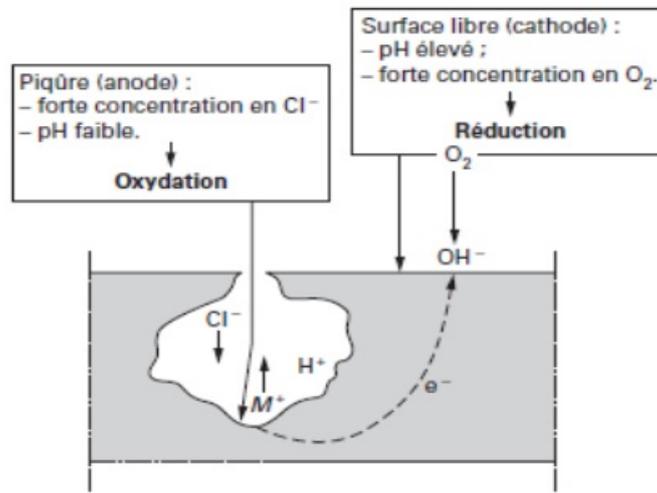


FIGURE III.4 – Propagation d’une piqûre en milieu chloruré [27]

Si l’agressivité du milieu augmente avec la teneur en chlorures ou autres espèces, la température joue également un rôle essentiel par son caractère aggravant.

Pour les aciers inoxydables austénitiques et austénito-férritique les éléments (chrome, Molybdène et aussi l’azote) jouent un rôle important dans la résistance à la corrosion par piqûres, et pour quantifier cet effet les chercheurs métallurgistes ont développé la notion d’Indice de résistance à la corrosion par piqûres, PRE (Pitting Resistance Equivalent).

Cet indice est défini par :

$$PRE(ouPREN) = \%Cr + 3,3 \times \%Mo + K \times \%N \quad (III.7)$$

Avec K un coefficient compris entre 10 et 30, la valeur la plus couramment utilisée étant 16 [27].

III.3.4 Corrosion par crevasse

La corrosion caverneuse ou par crevasse est un phénomène d’attaque rapide dans des zones confinées. Pour pouvoir fonctionner comme site de corrosion, une crevasse doit être suffisamment large pour permettre la pénétration des corrodant, mais aussi suffisamment enfermée pour assurer que les corrodants restent dedans. La présence d’un dépôt à l’interface métal/solution peut constituer une zone d’aération différentielle qui entraîne des attaques corrosives localisées sous le dépôt (figure III. 5)[17].

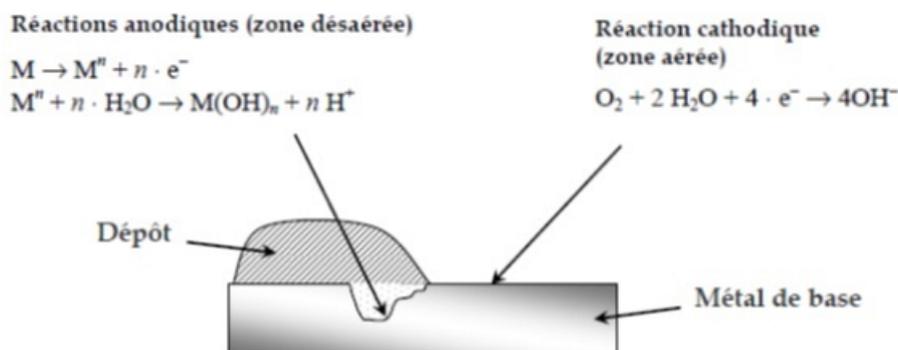
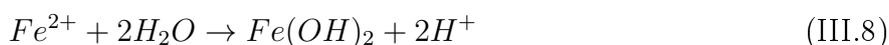


FIGURE III.5 – Corrosion par effet de crevasse [17]

Le processus d'altération est dû à une acidification progressive du milieu dans la crevasse. La dissolution du métal par la réaction (III. 1) entraîne une augmentation de la concentration en ions ferreux à cause du transport difficile vers l'extérieur. Lorsque la limite de solubilité est atteinte dans la crevasse, les ions Fe^{2+} s'hydrolysent et précipitent selon la réaction :



La conséquence directe de la réaction (III. 8) est la formation d'ions H^+ qui, en présence de chlorures qui génèrent de l'acide chlorhydrique et diminuent le pH. Ainsi, le pH dans la crevasse est très faible (souvent inférieur à 1) ce qui favorise la rupture du film passif. La tenue à la corrosion du métal sera donc directement liée au pH minimum, appelé pH de dépassivation auquel il résistera [17].

III.3.5 Corrosion sous contrainte

On désigne par « corrosion sous contrainte » la formation de fissures (figure III. 6) qui démarrent après une période d'incubation plus ou moins longue et qui ensuite peuvent se propager très rapidement et provoquer la mise hors service des appareils par fissuration. Ce phénomène, particulièrement dangereux, se produit par effets combinés de 3 paramètres[29] :

- la température : la corrosion sous contrainte se développant rarement en dessous de $50^\circ C$
- les contraintes appliquées ou résiduelles subies localement par la pièce
- la corrosivité du milieu : présence de Cl^- , H_2S ou milieux caustiques $NaOH$

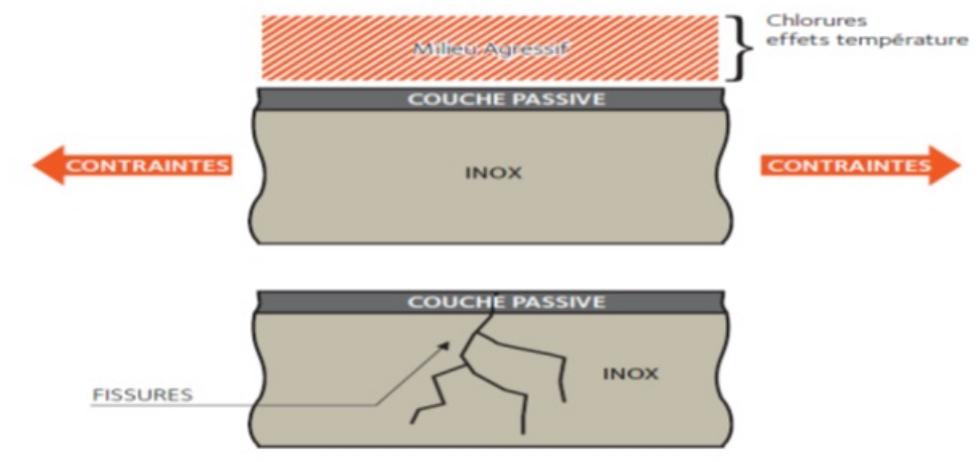


FIGURE III.6 – Morphologie de la corrosion sous contrainte [29]

La structure cubique faces centrées des aciers austénitiques peut présenter un risque dans ce type de configuration. En effet, elle favorise un mode de déformation planaire qui peut générer des concentrations de contraintes localement très fortes, cela est particulièrement vrai pour les aciers austénitiques classiques à 8% de nickel. Une augmentation du nickel au-delà de 10% sera bénéfique [29].

III.4 Résistance des aciers inoxydables austénitiques à la corrosion

La résistance à la corrosion par les aciers inoxydables austénitiques dépend de la composition chimique et microstructurale de l'interface métal/solution et elle se base sur le phénomène de la passivité.

III.4.1 Passivité

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant [26].

Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 11 %. Autrement dit, il existe un effet de seuil au-delà duquel le phénomène de passivité peut exister et au-dessous

duquel il est impossible. De plus, si la couche passive devait être détruite localement par suite d'un endommagement accidentel (rayure par exemple), elle possède la propriété de pouvoir se reconstituer dans un grand nombre de milieux, ce qui traduit la propriété d'auto-passivation de l'alliage métallique dans ce milieu [30].

Le modèle le plus couramment employé pour illustrer la formation du film de passivité est celui proposé par Okamoto. Dans ce modèle, schématisé sur la Figure III. 7, l'eau joue un rôle important sur le processus de passivation. Les molécules d'eau proches de la surface métallique se déprotonnent et les anions OH^- et O_2^- sont produits afin d'obtenir l'électro-neutralité dans cette région. Les cations métalliques M^{n+} , essentiellement Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cr^{3+} (qui ont la propriété de s'oxyder facilement au contact de l'air à cause de leur affinité avec l'oxygène), s'associent avec les anions OH^- et O_2^- pour former respectivement des hydroxydes et des oxydes. Ceci entraîne l'évolution progressive d'une structure « métal/eau liée » $H_2O - M - H_2O$ vers un hydroxyde OH-M-OH puis un oxyde O-M-O (Figure III. 7)[28].

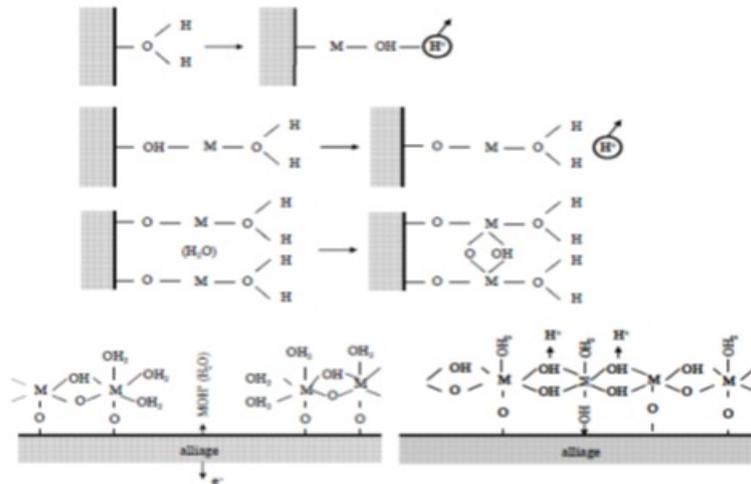


FIGURE III.7 – Représentation schématique de la formation du film passif d'un acier inoxydable par déprotonation de l'eau [28]

Le film passif obtenu est en structure bicouche, caractérisé par l'existence d'un champ électrique. Les couches sont différenciées par leur taux d'hydratation. Ainsi, la couche interne, en contact avec l'alliage, est composée d'oxydes. La couche externe, en contact avec l'électrolyte, est essentiellement composée d'hydroxydes et est la plus hydratée par la présence de molécules d'eau liée à la surface (figure III .8)[28].

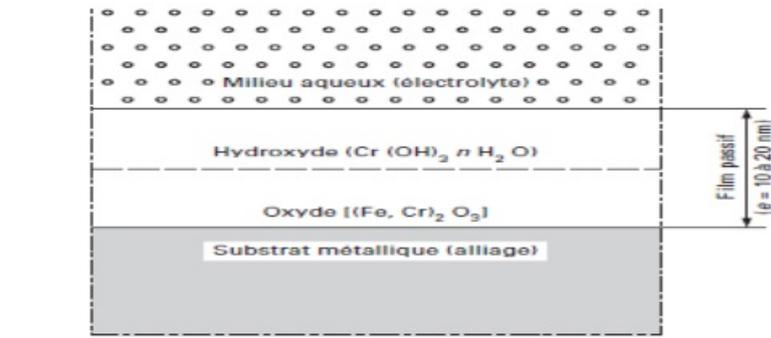


FIGURE III.8 – Modèle bicouche du film passif [30]

La stabilité et les propriétés protectrices du film d'oxydes relèvent de facteurs structuraux et de la différence de potentiel entre le métal et la solution. Or, aux états passifs les plus stables correspond des films d'oxydes hydratés de nature amorphe, alors que les films cristallins type $(Fe, Cr)_2O_3$ se caractérisent par une concentration en cations Cr^{3+} plus faible. L'effet amorphisant du chrome aux fortes teneurs est révélé très efficace pour une grande aptitude à la passivation. Une teneur massique en molybdène supérieure à 2% permet d'améliorer la régénération du film passif dans le cas de rupture, ainsi que l'aptitude à la passivation de l'acier inoxydable [24].

Les films minces d'oxydes formés dans les couches passives présentent une stabilité dans un domaine de pH sensiblement plus large que celui des oxydes massifs qui figure dans les diagrammes de Pourbaix. C'est le cas du film d'oxydes formé sur les aciers inoxydables austénitiques. Aux potentiels élevés, le film passif des aciers inoxydables se déstabilise à cause du changement de degré d'oxydation du chrome ; Cr_2O_3 devient CrO_3 qui se dissocie facilement en ions chromates (CrO_4^{2-}) solubles dans l'eau. De plus, une altération locale du film d'oxydes passif peut apparaître suite à l'adsorption de certains ions comme les halogénures [6].

III.4.2 Rôle des éléments d'alliage dans la résistance aux différents types de corrosion par les aciers inoxydables austénitiques

Tout l'art de la lutte contre la corrosion sera de choisir un couple alliage métallique-solution de manière à ce que la nuance retenue se trouve à l'état passif dans le milieu considéré. Compte tenu de la grande variété des nuances, les aciers inoxydables austénitiques sont, en général, capables de résoudre ce problème par l'influence des éléments d'alliage tel que : le chrome qui, à une teneur minimale de l'ordre de 11 %, permet la passivité. Plus la teneur en chrome est élevée, et plus le domaine passif va s'élargir. Dans le même temps, la densité du courant anodique à l'état actif (pic de corrosion) va diminuer. Ceci est obtenu grâce à la présence d'un film passif que l'on trouve sous la forme d'oxyde complexe de type $(Fe, Cr)_2O_3$ et d'hydroxyde $Cr(OH)3nH_2O$ dans le film passif (figure III.4). Le molybdène améliore la résistance à la corrosion dans les milieux acides réducteurs ou neutres en renforçant la stabilité de couche passive et

en favorisant la repassivation. Plutôt que sous la forme d'oxyde MoO_3 , on admet aujourd'hui que le molybdène agit à l'interface film passif-solution sous la forme d'espèces hydratées complexes de type $H_4(12MoO_3, SiO_4)nH_2O$. et Le nickel n'a pas d'influence directe sur la couche passive bien que l'on constate un effet favorable notamment en milieu sulfurique. Le cuivre améliore la résistance à la corrosion en milieu acide grâce à la formation, à la surface de la couche passive, d'un film métallique obtenu à partir des cations Cu^+ et Cu^{2+} passés en solution [24, 30].

En outre, le silicium peut avoir un effet favorable dans certains milieux acides et fortement oxydants comme l'acide nitrique concentré et l'acide sulfurique concentré chaud. Au sens strict du terme, le silicium ne peut cependant pas être considéré comme un élément d'alliage car sa teneur est toujours limitée dans les aciers inoxydables [30].

Pour la prévention contre la corrosion intergranulaire des aciers inoxydables austénitiques causée par la précipitation des carbures riches en chrome à hautes températures, Il existe deux principales méthodes pour réduire le risque de cette précipitation. Une façon consiste à réduire la teneur totale en carbone de l'acier à une valeur inférieure à 0.02% ce qui retarde la sensibilisation mais ne l'empêche pas.

L'autre méthode utilisée pour éviter la corrosion intergranulaire consiste à ajouter à l'acier les éléments fortement carburigènes tel que le titane ou le niobium. Ces éléments ont une affinité pour le carbone supérieure à celle du chrome et peuvent former des carbures de type MC très stable. Ces carbures limitent la précipitation des carbures riches en chrome de type $M_{23}C_6$ ce qui laisse la matrice riche en chrome qui est responsable sur la passivation.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Chapitre IV

MATÉRIAU ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

IV.1 Introduction

Afin de comprendre le comportement électrochimique d'un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane, traité thermiquement à différentes températures et mécaniquement par laminage avec des taux de déformation différents, dans des milieux acides de différentes normalités. Des études ont eu lieu au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux de l'Ecole Nationale Polytechnique (El Harrach, Alger).

Dans cette partie nous présenterons le matériau étudié et nous regrouperons l'essentiel de notre étude expérimentale. Pour cela, nous passerons en revue les différentes techniques et équipements utilisés pour l'étude et la caractérisation de notre matériau.

IV.2 Matériau étudié

Le matériau ayant servi aux expériences de la présente étude est un acier inoxydable austénitique stabilisé au titane AISI 316Ti (Z6 CNDT 17-13 selon la norme AFNOR) qui était au départ sous forme de barreau. Les échantillons utilisés dans notre travail sont obtenus par tronçonnage à partir de ce barreau.

Sa composition chimique a été déterminée à BCL Benimered (Blida) par la méthode spectrométrie de fluorescence X. Le résultat de ces analyses est présenté dans le tableau IV.1,

Tableau IV.1 – Composition chimique de l'acier AISI 316Ti de notre étude, en % massique

Fe	C	Cr	Mo	Ni	Si	Mn	Ti	S	N
67,5	0,034	16,52	2,02	10,41	0,38	1,69	0,48	0,03	0,028

La fluorescence X est une méthode spectrale d'analyse qui exploite la fluorescence des atomes dans le domaine des rayons X, pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de l'échantillon. L'excitation des atomes est provoquée soit par un faisceau de rayon X, soit par un bombardement avec des particules, généralement des électrons. Le caractère universel du phénomène, la rapidité des mesures et la possibilité d'examiner la plupart des matériaux sans préparation préalable, expliquent le succès actuel de cette puissante méthode qui ne détruit pas l'échantillon.

IV.3 Préparation et observation métallographique

La métallographie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures, telles que les grains, les macles, et les joints de grains ainsi les différentes phases présentes. Afin de rendre ces éléments visibles à partir d'une surface polie, il est nécessaire de leur donner un contraste, soit par un relief, soit par une couche d'interférence.

IV.3.1 Préparation métallographique

Pour examiner la microstructure, la surface de l'acier subit une préparation métallographique commençant par un polissage au papier émeri de grades : 180, 400, 600, 800, 1000 puis 1200, ensuite un polissage de finition à la suspension d'alumine de $3\mu m$.

Pour l'attaque sélective nous avons utilisé plusieurs réactifs selon le besoin de l'étude. Le tableau IV.2 résume les réactifs utilisés pour révéler les éléments de la microstructure.

Tableau IV.2 – Réactifs utilisés pour révéler la microstructure.

Réactif	Composition	Paramètres	Application
1. Attaque chimique Nital	HCL : 30% HNO3 : 40% eau distillé : 30%	Durée : 30 Sec à l'ambiante	Montrer la microstructure en générale
2. Attaque électrolytique Oxalique	9 g d'acide oxalique pur dans 100 ml d'eau distillé	Tension : 6 V Cathode : acier 316L durée : 3 à 4 minutes	Montrer la microstructure en générale et les précipités
3. Attaque électrolytique HNO3	HNO3 : 50% Eau distillé : 50%	Tension : 2 V Cathode : acier 316L durée : 10 secs.	Montrer les carbures

La figure IV. 1 montre les résultats de l'attaque chimique au Nital (figure IV.1 a) et l'attaque électrolytique 10% acide oxalique (figure IV.1 b) d'un même échantillon.

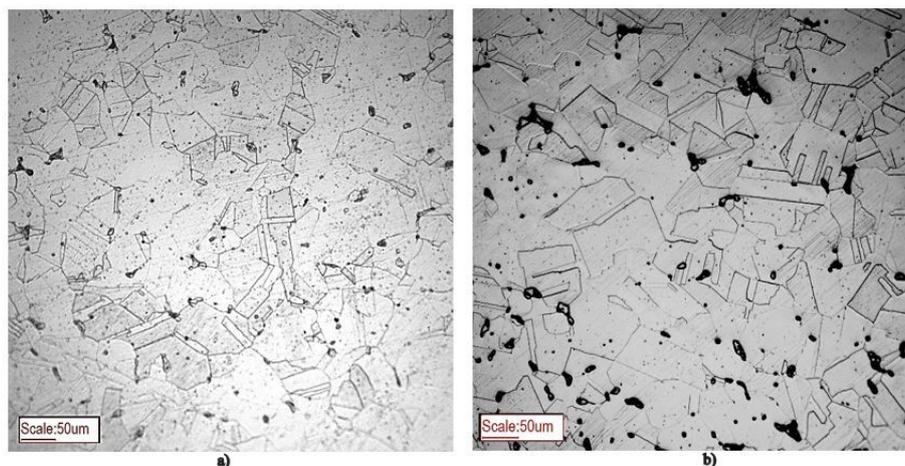


FIGURE IV.1 – Résultats de l'attaque : (a) chimique au Nital et (b) l'attaque électrolytique 10% acide oxalique d'un même échantillon.

On remarque bien que l'attaque électrolytique par l'acide oxalique donne des images plus

claires et plus parlantes avec un meilleur contraste, pour cette raison, dans la suite de l'étude juste les résultats des attaques 1 et 3 seront conservés.

IV.3.2 Observation métallographique

Les échantillons préparés sont observés grâce à un microscope optique de marque OPTIKA M-789 équipé de 4 objectifs de grossissements 5, 10, 20 et 50 fois et de deux oculaires avec un grossissement de 10 fois. L'acquisition des micrographies a été effectuée au moyen d'une caméra vidéo solidaire du microscope et reliée à un ordinateur contenant le logiciel d'acquisition (figure IV. 2).



FIGURE IV.2 – microscope optique OPTIKA M-789

IV.4 Techniques expérimentales

Afin de mieux appréhender l'effet des traitements thermiques et mécaniques sur la microstructure et la corrosion de notre acier, nous avons effectué des traitements thermiques à des températures variant entre 550°C et 1100°C ainsi que des déformations par laminage à froid pour des taux différents à partir d'une tôle mince d'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti.

IV.4.1 Traitements thermiques

Les six (6) échantillons d'acier 316Ti ont subi deux cycles thermiques ; un recuit de dissolution à 1100°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau et d'un revenu aux différentes température. Pour constater l'effet du revenu, un échantillon témoin subit uniquement le recuit de dissolution.

Les températures et temps de maintien des échantillons ayant subi un traitement thermique sont données dans le tableau IV.3 et la figure IV. 3 résume les traitements thermiques effectués.

Tableau IV.3 – les différents cycles thermiques subi par les échantillons

Echantillon	Mise en solution		Revenu	
	Température °C	Temps de maintien (h)	Température °C	Temps de maintien (h)
T0	1100	0.5	/	/
T1	1100	0.5	550	10
T2	1100	0.5	650	24
T3	1100	0.5	650	72
T4	1100	0.5	650	144
T5	1100	0.5	900	10

- le choix du palier à 1100°C assure une parfaite mise en solution de toutes les phases préexistantes et inclusions repérées dans les échantillons à l'état brut. Le traitement de mise en solution est suivi par une trempe à l'eau pour éviter la précipitation des carbures et garder l'état de mise en solution.

Après, les échantillons entrent dans le deuxième cycle thermique aux températures (550°C, 650°C et 900°C). Ces températures ont été choisi en se basant sur le diagramme T.T.P présenté dans la figure I.4.

- La température 550°C avec un temps de maintien de 10h est choisie dans la zone où il n'y a pas de précipitation ; Les conséquences de ce traitement sur la microstructure seront principalement le mouvement des joints sous activation purement thermique ;
- la température 650°C est choisie dans la zone où il y a formation des carbures de type $M_{23}C_6$ et probablement des phases métalliques ; ce traitement a été réalisé avec des maintiens à durée croissantes : 24, 72 et 144h.
- enfin la température 900°C est choisie dans la région situé en dessus de nez de précipitation des carbures de type $M_{23}C_6$ et les phases intermétalliques σ et χ .

Tous les échantillons ayant subi le traitement de revenu isotherme sont refroidi à l'air. L'enfournement des échantillons d'acier 316Ti brut découpés est réalisé dans un four NÜVE MF 120 à atmosphère oxydante (air).

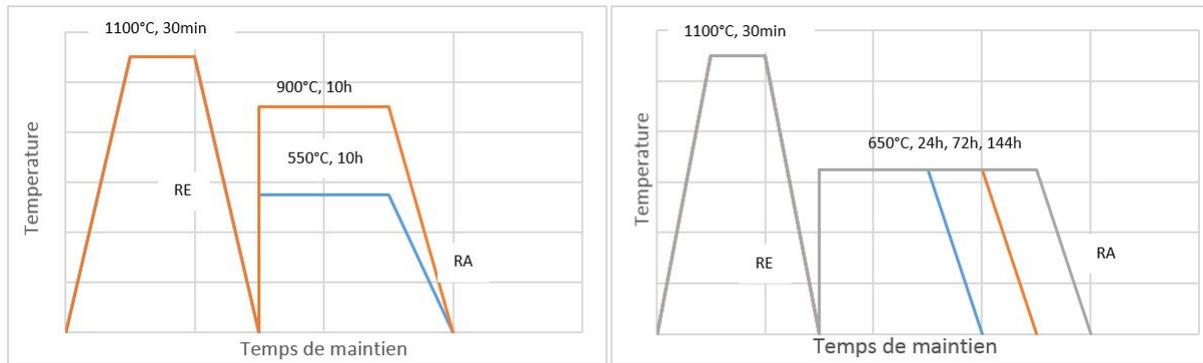


FIGURE IV.3 – Schéma des cycles des traitements thermiques (RE : Refroidissement à l’eau RA : Refroidissement à l’air)

IV.4.2 Déformation par laminage

Quatre échantillons sous forme des tôles de dimensions 20mm x 10mm x 5 mm, ont été déformés à froid par laminage et avec plusieurs taux de déformation (20, 40, 60 et 75%). Le taux de laminage est calculé par la relation suivante :

$$\% \epsilon = \frac{h_0 - h}{h_0} \quad (IV.1)$$

h_0 : épaisseur initiale. h : épaisseur finale.

Le tableau IV.4 montre les dimensions finales des échantillons après chaque taux de laminage.

Tableau IV.4 – Dimensions des éprouvettes après laminage à froid

Taux de laminage	Longueur (mm)	Largeur (mm)	Épaisseur (mm)
0%	20	10	5,4
20%	25	10,1	4,3
40%	33,25	10,15	3,25
60%	50,25	10,2	2,15
75%	80	10,3	1,35

Le laminage est un procédé de fabrication par déformation plastique. Il concerne différents matériaux principalement les métaux. Cette déformation est obtenue par compression continue au passage entre deux cylindres contrarotatifs appelés laminoir.

Dans notre travail on a utilisé un laminoir manuel disponible notre laboratoire (figure IV.4).



FIGURE IV.4 – le laminoir manuel utilisé

Afin de ne pas surchauffer notre matériau et diminuer les frottements entre l'acier et le laminoir, on immerge notre échantillon après chaque passe dans un lubrifiant (le gas-oil).

IV.4.3 Détermination de la taille des grains

IV.4.3.1 Méthode manuelle par intersection linéaire

La taille des grains est mesurée par la technique de l'interception linéaire moyenne. Une plage de grains est projetée sur un segment test dont la longueur (en mm) est connue. En comptant le nombre d'interception des joints de grains avec le segment test on peut calculer la taille moyenne de ces grains comme suit.

$$\phi = \frac{L \cdot 1000}{N \cdot G \cdot x} \quad (\text{IV.2})$$

Où :

L= la longueur du segment test (en mm)

N= le nombre d'interception

G= le grossissement utilisée

x= la fraction de la phase dont on veut mesurer la taille.

En utilisant cette formule, on mesure et on trouve les tailles moyennes des grains de la structure.

IV.4.3.2 Méthode numérique d'analyse et de traitement d'image

Pour calculer la taille des grains, on a utilisé le logiciel « image J » afin d'avoir une très bonne précision. Image J se présente sous la forme d'une fenêtre principale flottante (figure IV.5)

qui ouvre des fenêtres de données, elles sont aussi flottantes. La fenêtre principale contient les menus et les boutons des outils disponibles (sélection rectangulaire, ovale, main libre, etc...).

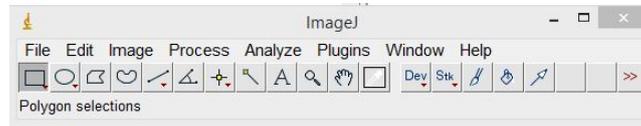


FIGURE IV.5 – fenêtre principal de logiciel image J

La plupart des opérations courantes de traitement d’images sont réalisables avec Image J : visualisation et ajustement de l’histogramme des niveaux de gris, correction d’éclairage, détection de contours. Pour calculer la taille des grains par image J, on a pris une photo représentative de l’échantillon et on a fait un traitement d’image pour la rendre plus nette. Les résultats (le nombre et la surface de chaque grain) sont donnés sous forme de tableau.

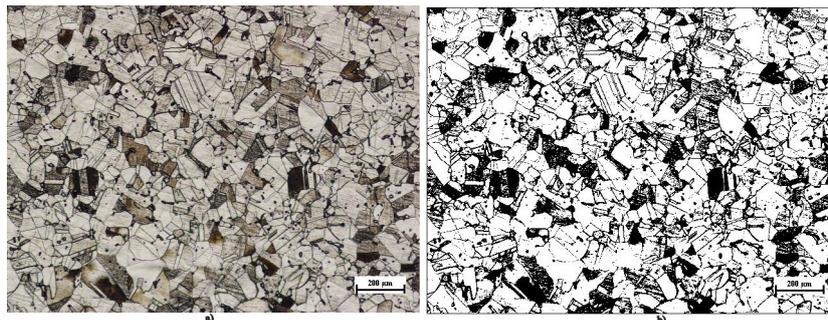


FIGURE IV.6 – microstructure de l’acier 316Ti : a) photo réelle, b) photo après traitement d’image

Area	Mean	Min	Max
1328	7.506	110	110
1329	7.506	123	123
1330	7.506	124	124
1331	7.506	104	104
1332	7.506	124	124
1333	7.506	121	121
1334	22.518	118.333	109

File	Edit	Font	Results		
Slice	Count	Total Area	Average Size	%Area	Mean
ech2.50.1.tif	1334	55620.191	41.634	2.412	106.1

FIGURE IV.7 – Résultats données par l’ImageJ

IV.4.4 Mesure de la dureté et de la microdureté

Les essais de dureté donnent la résistance à la pénétration générale du matériau tandis que, les essais de microdureté sont destinés à définir les propriétés à l'intérieur des grains, soit de la matrice, soit de ses divers constituants mais le principe est le même. L'essai décrit sur la figure IV. 8 où on utilise un pénétrateur de type Vickers en diamant. Le diamant laisse une empreinte carrée et l'on mesure la longueur de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte. Les mesures de la dureté (respectivement la microdureté) moyenne Vickers ont été effectuées sur la surface des échantillons traités, thermiquement et mécaniquement. On applique une charge normale de 30 Kgf pour la dureté (0.025 Kgf pour la microdureté) durant 15 secondes.

La dureté et la microdureté Vickers HV sont liées à la diagonale moyenne (d) de l'empreinte mesurée en μm et à la charge pondérale appliquée (F) en Kilogramme de force ; elle se calcule par la relation (IV.3) :

$$HV = \frac{1854,4 \times F}{d^2} \quad (IV.3)$$

avec :

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2} \quad (IV.4)$$

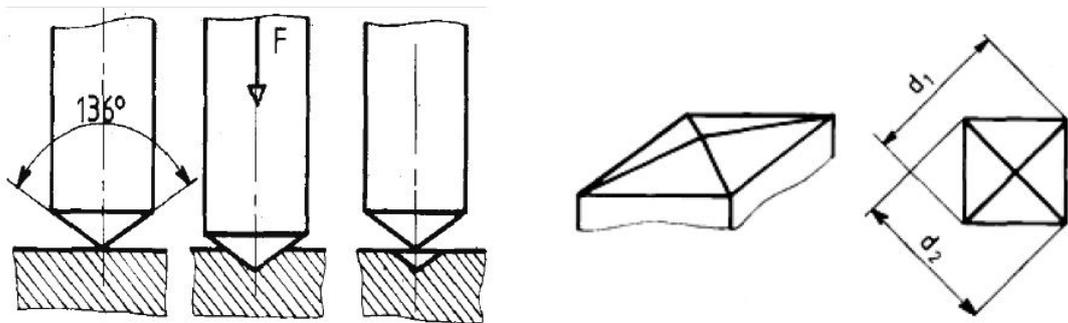


FIGURE IV.8 – Exécution et mesures de l'essai de microdureté Vickers

Pour la dureté, l'appareil utilisé est un duromètre «INNOVATEST » muni d'un indenteur et équipé d'un microscope optique au grossissement 500.

Pour la microdureté l'appareil utilisé est un microduromètre «Mitutoyo HM-100» muni d'un micro-indenteur et équipé d'un microscope optique aux grossissements 100 et 500. Nous avons effectué une grille de 60 essais (figure IV.9) sur les échantillons (B.T, T2, T4, T5 et L60%) pour qu'on puisse calculé les moyennes des microduretés des constituants de lamicrostructure (grains, joint de grains, macles, précipités...).

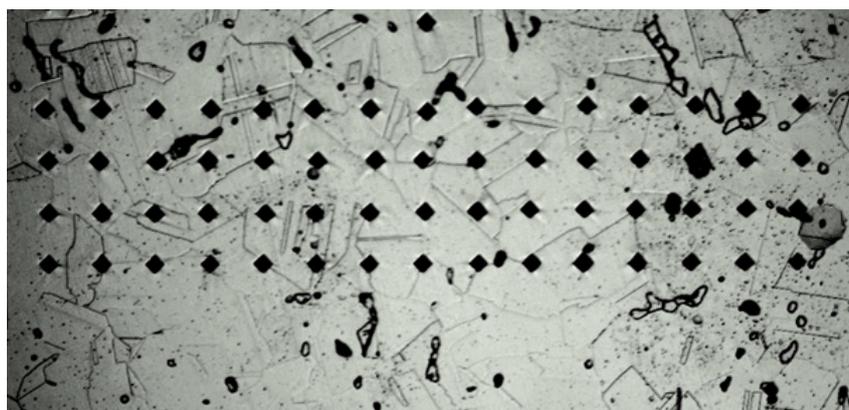


FIGURE IV.9 – Grille des empreintes

IV.4.5 Essais électrochimiques de corrosion

Les techniques électrochimiques ont pris, depuis quelques décennies, une position dominante car :

- (i) elles sont basées sur des quantités électriques (courant, potentiel) et une manipulation aisée.
- (ii) ces quantités sont directement porteuses d'information liées à la corrosion.

Le dispositif à trois électrodes (figure IV. 10) employé dans notre étude utilise un potentiostat EGG Princeton 263 qui permet le balayage de la tension depuis la zone de comportement cathodique jusqu'à la zone de comportement anodique de l'acier 316Ti dans l'intervalle $[-800\text{mV/ECS}, +1500\text{mV/ECS}]$.

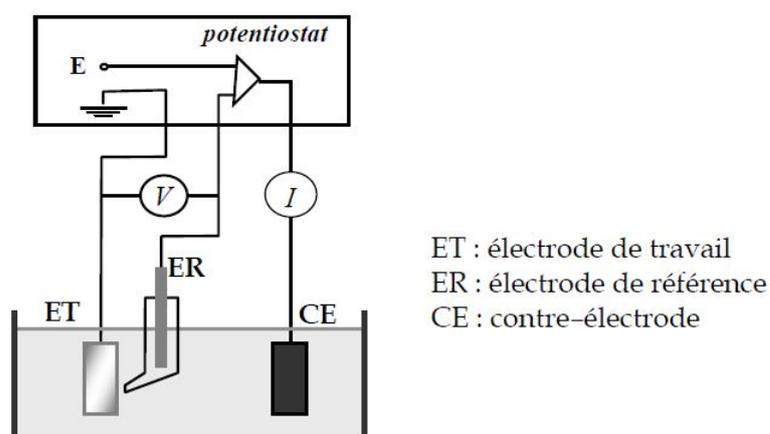


FIGURE IV.10 – Schéma du dispositif utilisé pour obtenir les valeurs de la courbe de polarisation $i = f(E)$ [17]

La figure IV.11 montre le dispositif utilisé pour ces essais. L'échantillon en acier constitue l'électrode de travail. Celle-ci est connectée à travers le potentiostat, de type EGG-Princeton

263, à l'électrode de référence. Ces deux électrodes sont plongées dans une cellule contenant l'électrolyte. La troisième électrode connectée aux deux autres est la contre électrode ou électrode auxiliaire. Celle-ci faite en graphite sert à mesurer le courant débité par l'électrode de travail.

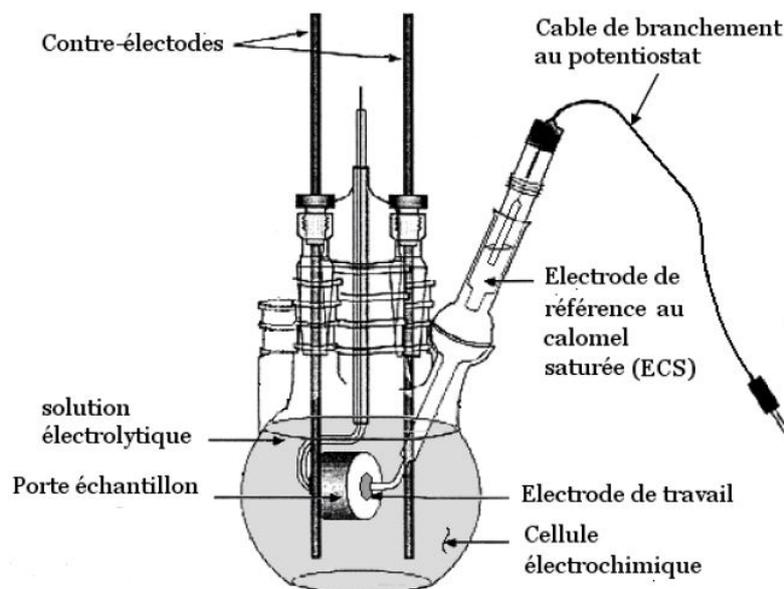


FIGURE IV.11 – Montage de la cellule électrochimique [17]

La cellule électrochimique contient 200 ml de solution H_2SO_4 sous une agitation de 250 trs/min assurée par un agitateur magnétique, à la température ambiante. Les solutions utilisées pour les essais électrochimiques ont été préparé à partir d'une solution mère d'acide sulfurique avec les caractéristiques suivantes :

Pureté : 96 - 98%.

MW : 98.07g/mol

Densité : 1.84

Normalité : 36.4N.

Deux solutions de normalités 0.75 (pH = 0.74) et 1.5N (pH = 0.3), et de volume 200 ml chacune ont été préparées pour réaliser les essais de corrosion de l'acier 316Ti. Les pH des deux solutions ont été mesurés par un pH-mètre électronique model HANNA 211.

IV.4.6 Méthodes d'exploitation des résultats électrochimiques

Pour déterminer le potentiel de corrosion (E_{cor}) et la densité de courant de corrosion ($i_{corr.}$) et ainsi la vitesse de corrosion (v_{cor}), 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 la tension, lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée.

La courbe $I = f(E)$ donne la séquence des phénomènes résultat d'une combinaison des processus anodique et cathodique à l'interface métal/solution. Elle est la seule accessible à l'ex-

périence. L'impossibilité de calculer i_{corr} à l'aide de la seule valeur de E_{corr} qui est un potentiel mixte, conduit à exploiter la forme de la courbe courant-tension à l'échelle semi-logarithmique (courbe $\log|i| - E$) par deux méthodes : la 1ère méthode est une méthode d'extrapolation, la 2ème est une méthode locale seulement au point E_{corr} .

IV.4.6.1 Extrapolation des droites de Tafel

La vitesse de corrosion peut être déterminée par l'équation de Butler-Volmer :

$$i = i_{cor} \exp\left(\frac{E}{\beta_{a,M}}\right) - i_{cor} \exp\left(\frac{E}{\beta_{c,M}}\right) \quad (IV.5)$$

avec : $b_i = 2.303\beta_i$

β_a et β_c sont les coefficients de transfert.

b_a et b_c sont les pentes de tafel.

En tracé semi-logarithmique, la courbe de polarisation fait apparaître des portions linéaires dites « branches de Tafel » correspondant aux processus de transfert de charges. Le courant de corrosion I_{corr} est donc obtenu par l'intersection des droites de Tafel et de la verticale tracée en E_{corr} comme l'illustre la figure IV.12.

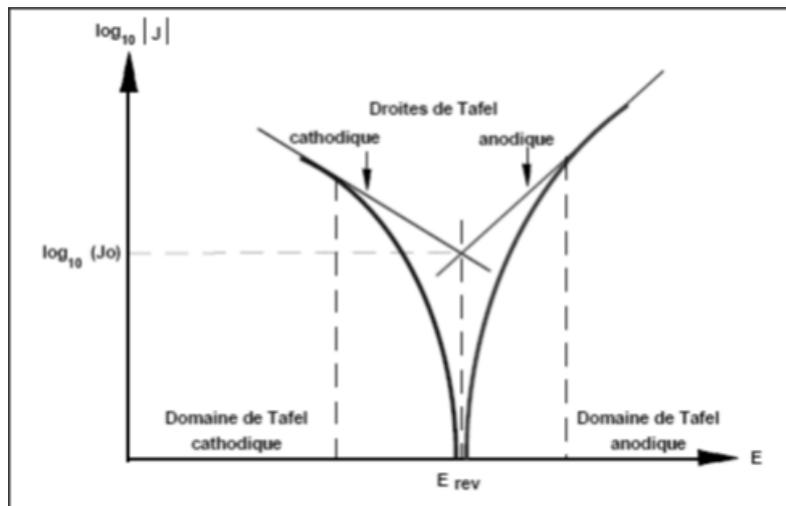


FIGURE IV.12 – Extrapolation des droites de Tafel[31]

Au potentiel de corrosion, le courant vaut $I = I_{cor}$ et la vitesse de corrosion $v_{cor} = \frac{I_{cor}}{nFA}$
 Soit :

$$v_{cor} = \frac{i_{cor}}{nF} \quad (IV.6)$$

IV.4.6.2 Polarisation linéaire

Cette technique permet de déterminer de la valeur du courant de corrosion à partir de la résistance de polarisation R_p , pente de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du point $I = 0$:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dI}\right)_{I=0} \quad (\text{IV.7})$$

La connaissance des coefficients b_a et b_c permet d'établir la relation (IV.), dite de Stern et Geary :

$$I_{cor} = \frac{1}{2.3R_p} \left(\frac{b_a b_c}{b_a + b_c}\right) \quad (\text{IV.8})$$

Chapitre V

EXPLOITATION DES RÉSULTATS

V.1 Introduction

Des études réalisées sur le comportement électrochimique de l'acier 316Ti ayant subi des traitements mécaniques et thermiques sont présentées dans cette partie.

Pour faciliter la lecture nous avons présenté le tableau V. 1 qui indique les échantillons et leurs notations

Tableau V.1 – Les échantillons, leur notations et les abréviations

Symbole	Signification
B.T	Echantillon brut transversal
B.L	Echantillon brut longitudinal
T.0	Echantillon ayant subi une mise en solution à 1100°C suivie d'une trempe à l'eau
T.1	Echantillon ayant subi une mise en solution à 1050°C suivie d'un recuit à 550°C pendant 10h
T.2	Echantillon ayant subi une mise en solution à 1050°C suivie d'un recuit à 650°C pendant 24h
T.3	Echantillon ayant subi une mise en solution à 1050°C suivie d'un recuit à 650°C pendant 72h
T.4	Echantillon ayant subi une mise en solution à 1050°C suivie d'un recuit à 650°C pendant 144h
T.5	Echantillon ayant subi une mise en solution à 1050°C suivie d'un recuit à 900°C pendant 10h
L20%	Echantillon ayant subi une déformation plastique à froid (laminage) avec $\epsilon = 20\%$
L40%	Echantillon ayant subi une déformation plastique à froid (laminage) avec $\epsilon = 40\%$
L60%	Echantillon ayant subi une déformation plastique à froid (laminage) avec $\epsilon = 60\%$
L75%	Echantillon ayant subi une déformation plastique à froid (laminage) avec $\epsilon = 75\%$
A.Ch	Attaque chimique
A.E	Attaque électrolytique

V.2 Résultats de l'observation métallographique

Afin d'analyser l'évolution de la microstructure avant et après un traitement thermique ou mécanique, les échantillons d'acier 316Ti ont été observés au microscope optique par la procédure décrite au paragraphe IV. 3. 2.

L'ensemble des micrographies sont présentées sous forme des planches dans les figures V.1, V.2, V.3, V.4 et V.5 avec les deux grossissements 200 et 500.

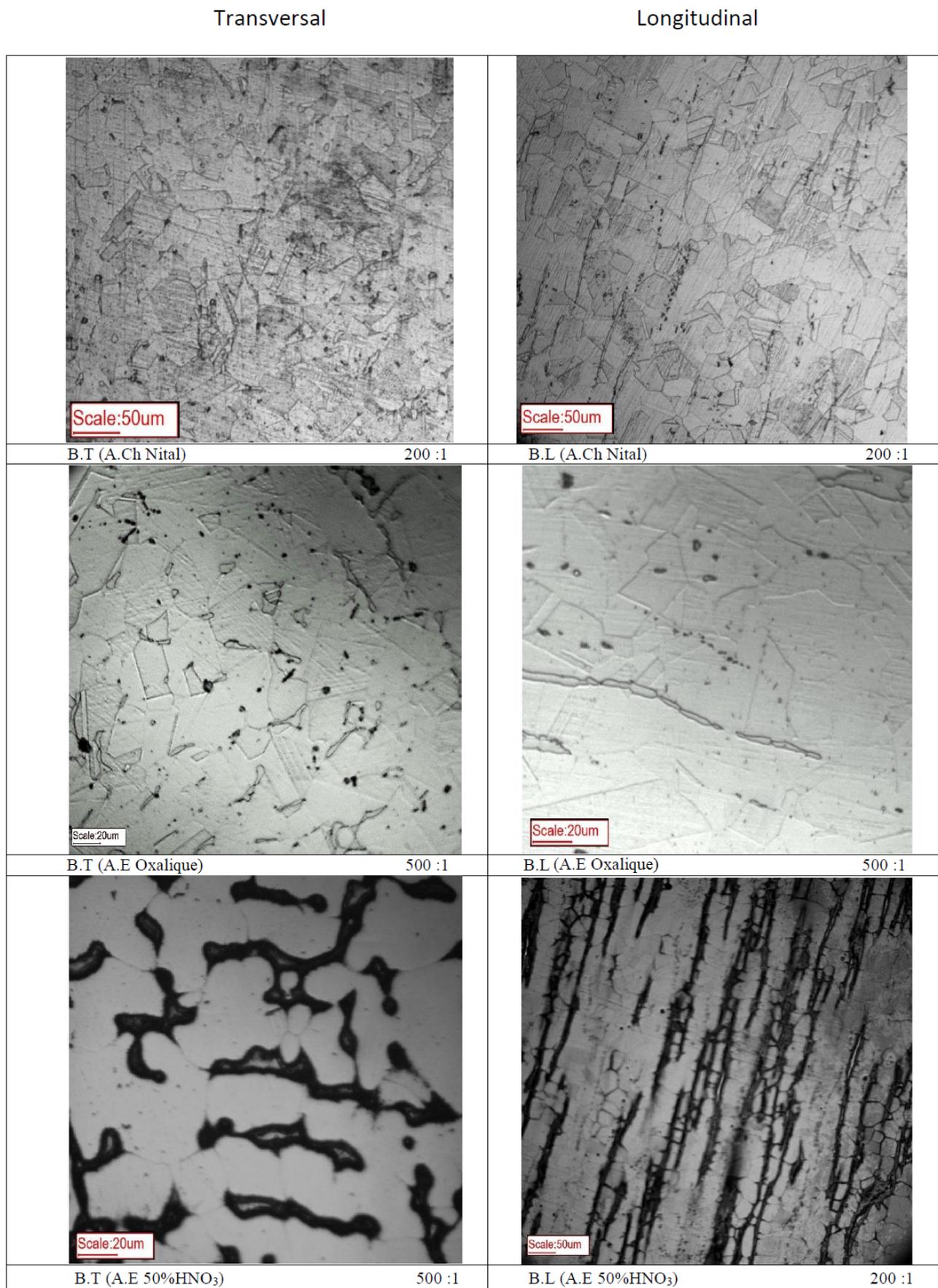


FIGURE V.1 – Micrographies des échantillons bruts (transversal et longitudinal)

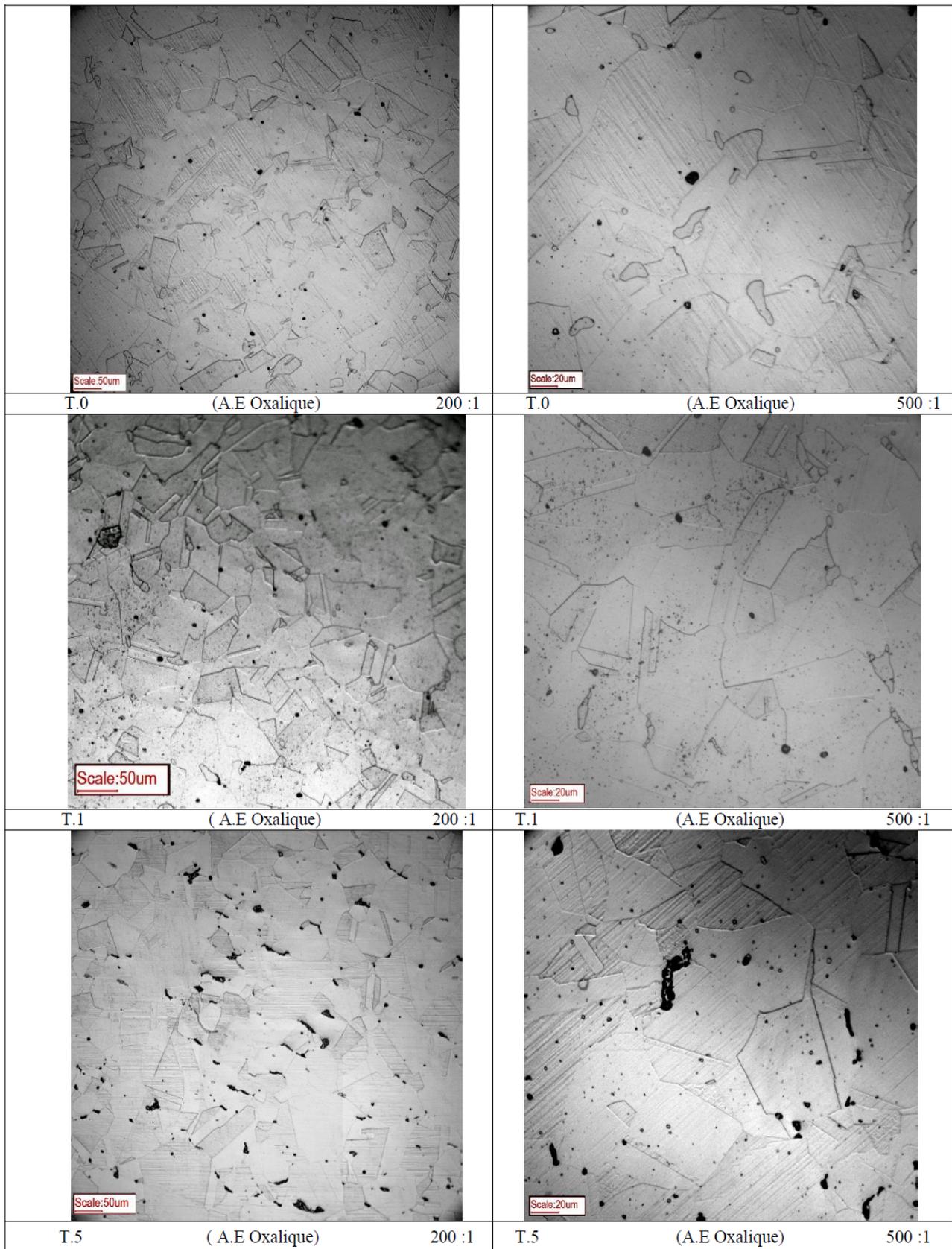


FIGURE V.2 – Micrographies des échantillons traités thermiquement T0(1100°C 30'), T1(1100°C 30'+ 550°C 10h) et T5 (1100°C 30'+ 900°C 10h)

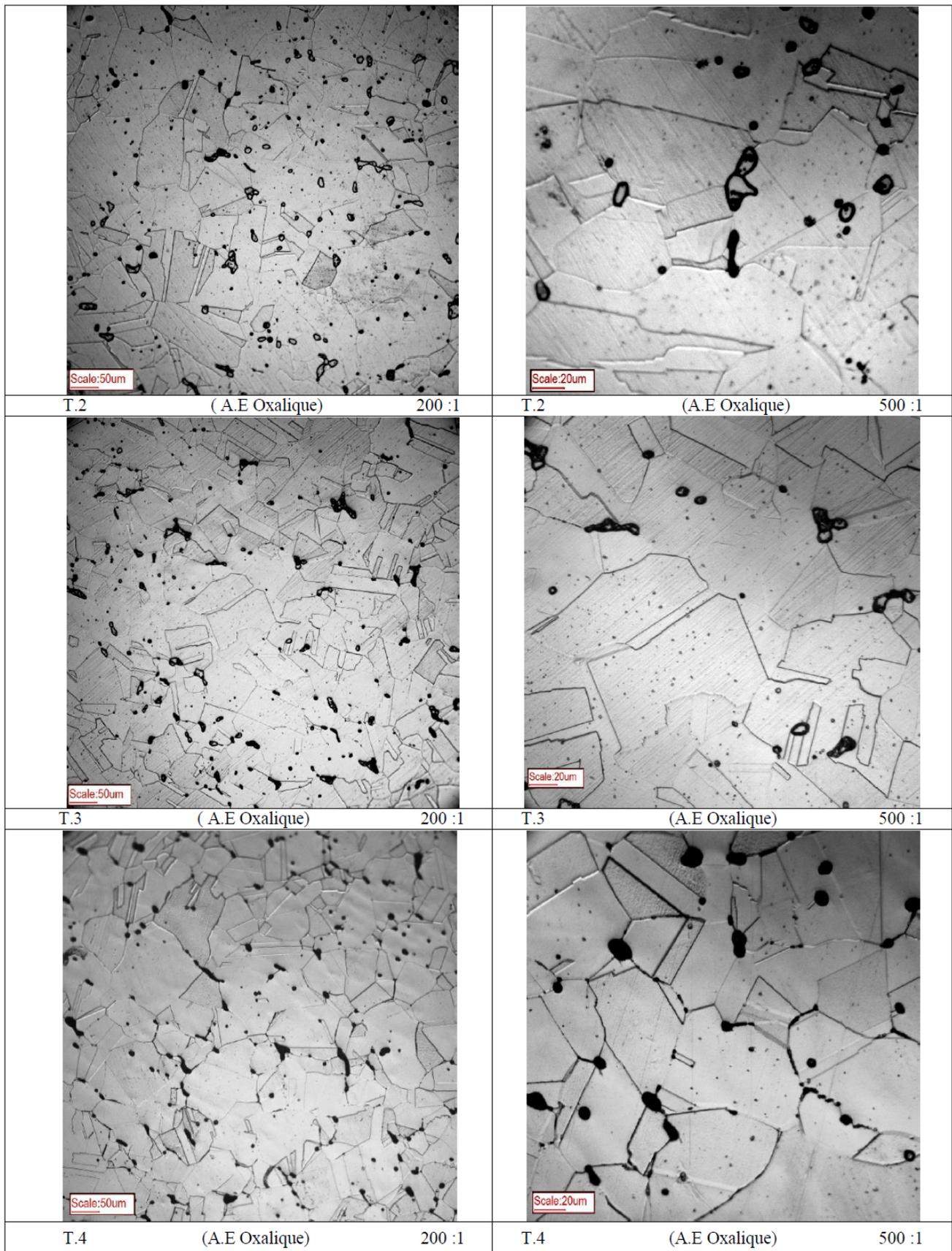


FIGURE V.3 – Micrographies des échantillons traités thermiquement T2 (1100°C 30'+ 650°C 24h), T3 (1100°C 30'+ 650°C 72h) et T4 (1100°C 30'+ 650°C 144h)

Déformés à froid direction du laminage →

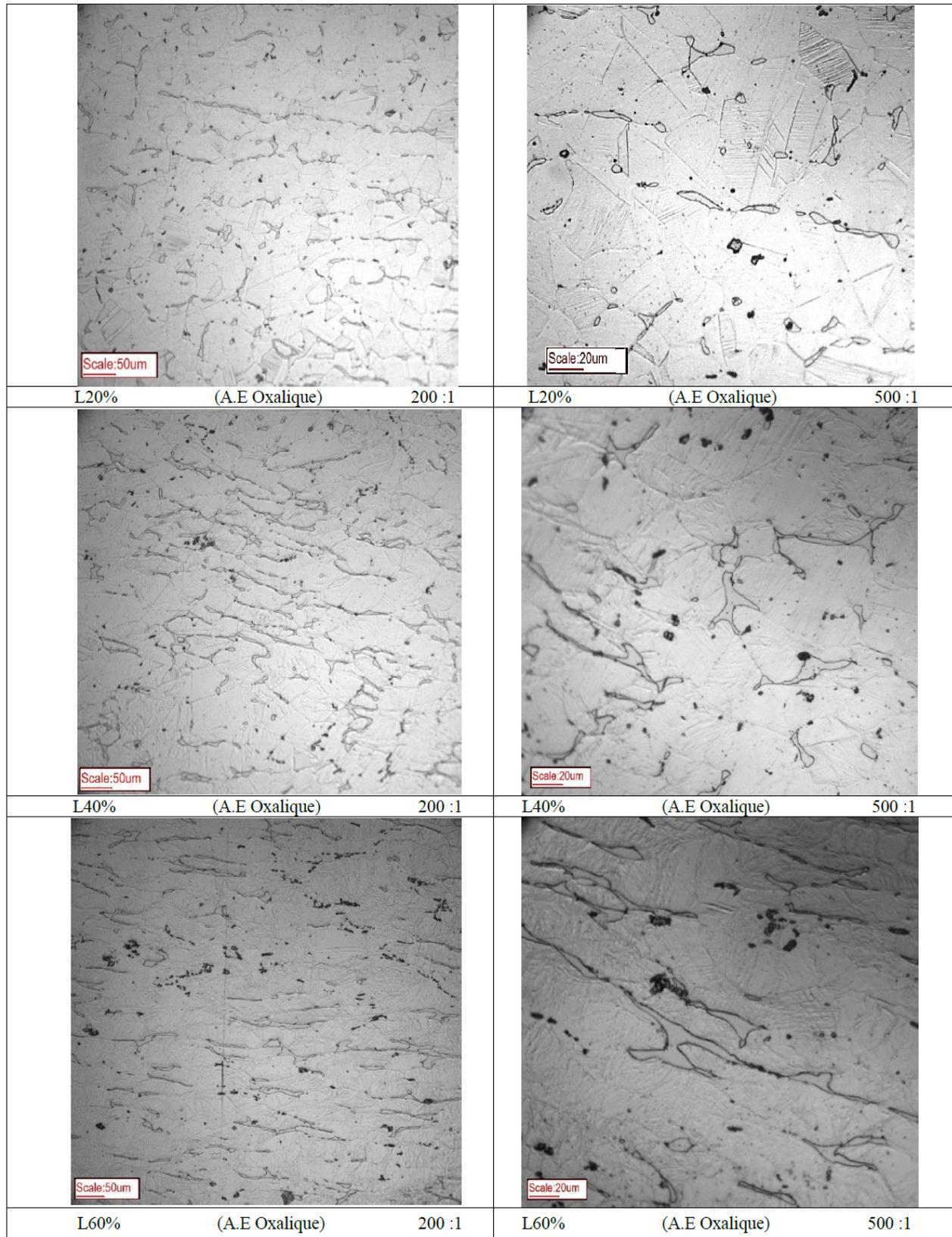


FIGURE V.4 – Micrographies des échantillons traités mécaniquement (L20 %, L40% et L60%)

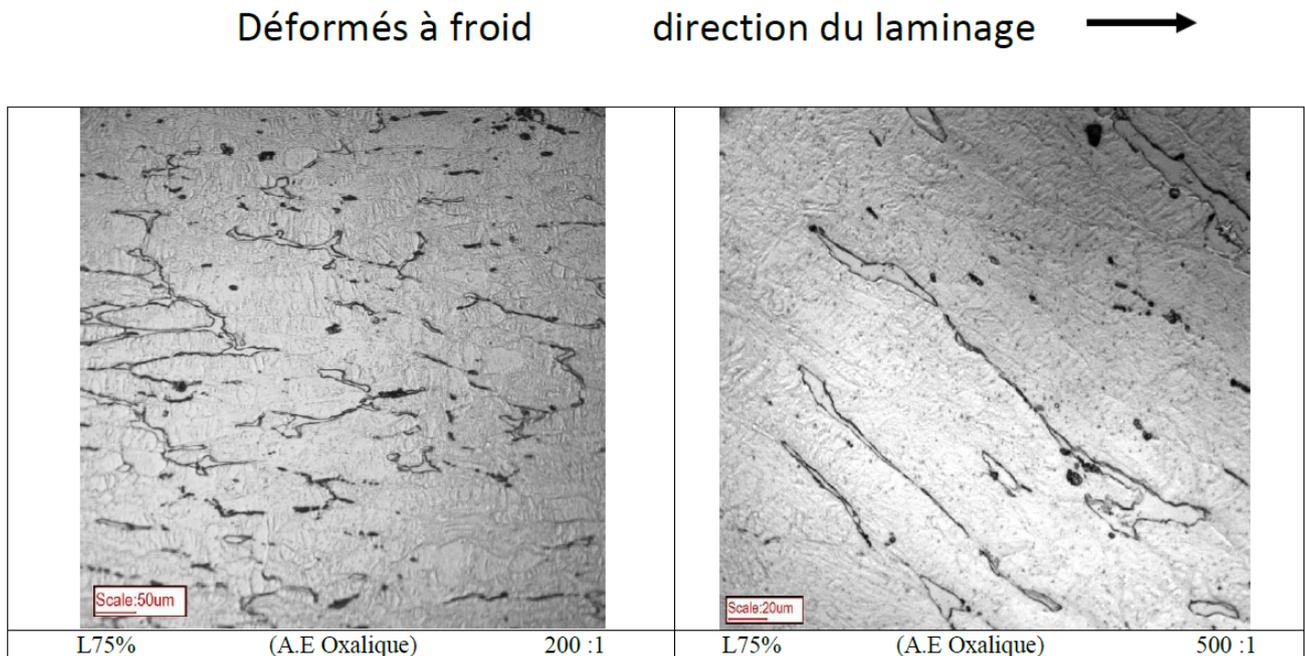


FIGURE V.5 – Micrographies de l'échantillon traité mécaniquement L75%

V.2.1 Etat brut

La figure V.1 montre les microstructures des échantillons bruts (transversal (BT) et longitudinal (BL)) de l'acier inoxydable 316Ti, qui montrent des microstructures formées de grains polyédriques maclés avec la présence des précipités sous forme de veines dans la microstructure de l'échantillon (B.L) et sous forme de granulés pour l'échantillon transversal. Le phénomène de veinage observé peut être lié à la présence des phases de titane ($TiC, TiN, Ti_4C_2S_2$) qui sont des composés très stables. Notons qu'ainsi que ces veines, les inclusions prennent naissance au moment de la mise en œuvre du matériau.

V.2.2 Etats traités thermiquement

Les figures V.2 et V.3 montrent l'évolution de la microstructure après les cycles thermiques décrits au paragraphe VI.4.1.

A partir de la figure V.2, l'échantillon T0 a conservé la structure maclée mais avec une augmentation visible de la taille des grains austénitiques. Cette augmentation est due au mouvement des joints de grain (diffusion lacunaire), accompagnée d'une dissolution partielle des précipités de titane à cause de leur différence de stabilité.

Pour l'échantillon T1 (1100°C, 30' + 550°C, 10h), sa microstructure est similaire à celle de l'échantillon T0 (mis en solution puis trempé à l'eau) avec une diminution de la taille des grains. Cette diminution est la conséquence du revenu, après la trempe à l'eau.

Quant à l'échantillon T5 (1100°C, 30' + 900°C, 10h), sa microstructure est formée de grains

maclés de taille moyenne inférieure à celle de l'échantillon T0 avec une distribution de précipités fins et autres grossiers. Les précipités fins se placent dans la masse des grains alors que ceux grossiers se retrouvent aux joints de grains. Selon la littérature, ces précipités pourraient être des carbures de type MC qui sont en début de leur coalescence [8].

En revanche la détermination exacte des types des phases précipitées nécessite l'utilisation des techniques de caractérisation fines en l'occurrence de la microscopie électronique, la diffraction locale....

Pour les microstructures des échantillons ayant chacun subi un des cycles thermiques T2 (1100°C, 30' + 650°C, 24h), T3 (1100°C, 30' + 650°C, 72h) et T4 (1100°C, 30' + 650°C, 144h) présentées dans la figure V.3, nous remarquons bien l'apparition de précipités fins dans la matrice et au niveau des joints de grains après les premières 24 heures. Ces précipités peuvent être des carbures de type MC et/ou $M_{23}C_6$ qui précipitent préférentiellement au niveau des joints de grains.

Au-delà de 72h, nous constatons l'apparition d'autres précipités grossiers au niveau des joints double et triple. Ces précipités sont, suivant la littérature, des phases intermétalliques (probablement les phases σ et χ) [8].

Après un maintien de 144h, les carbures de type MC et $M_{23}C_6$ coalescent et grossissent alors que leur proportion surfacique diminue. nous ne remarquons pas une grande différence entre les tailles des grains des trois échantillons (T2, T3, T4), qui reste plus grande que celle de l'échantillon brut.

Afin de caractériser d'avantage la microstructure, des essais d'indentation ont été effectués sur des trames fins. Ils ont permis d'amener des informations supplémentaires sur la précipitation des différents précipités et phases intermétalliques. Les détails sont fournis au paragraphe V.4.2.

A la lecture de nos résultats microstructuraux, certaines phases intermétalliques ne sont pas prévues par le diagramme TTP (cité dans la figure I.4 au paragraphe I.3.4). Ceci est à mettre sur le compte de la différence entre les compositions chimiques (natures et concentrations) des aciers utilisés.

V.2.3 Etats traités mécaniquement

Les microstructures des échantillons laminés sont présentées dans les figures V.4 et V.5 ; nous observons que les grains d'austénite s'allongent dans le sens de la direction de laminage, au fur et à mesure que le taux d'écroutissage augmente. Cette direction est très nette pour les taux de 60% et 75%. A l'intérieur des grains écrouis, apparaissent des faisceaux de lignes parallèles (bandes de glissement) dont le nombre croît avec la déformation plastique. Ces bandes sont en fait des marches dues au processus de glissements intervenus. L'écroutissage de l'acier provoque la formation de la martensite induite par distorsion du réseau de l'austénite.

Le comportement du matériau au cours du laminage, indique clairement que la matrice austénitique est beaucoup plus sensible aux effets de la déformation, que les phases précipitées qui ne fait que suivre l'écoulement du laminage. Ceci est dû aux caractéristiques mécaniques différentes.

V.3 Évolution de la taille des grains

Pour calculer les diamètres moyennes des grains, nous avons utilisé les méthodes décrites aux paragraphes IV.4.3.1 et VI.4.3.2. Pour la méthode numérique (ImageJ), nous avons utilisé des micrographies prises par un microscope à lumière polarisée qui permet d'avoir un meilleur contraste car il met en évidence les différents éléments de la microstructure.

La figure V.6 illustre les microstructures des échantillons (B.T, T.1, T.2, T.3 et T.5) prises par le microscope à lumière polarisée.

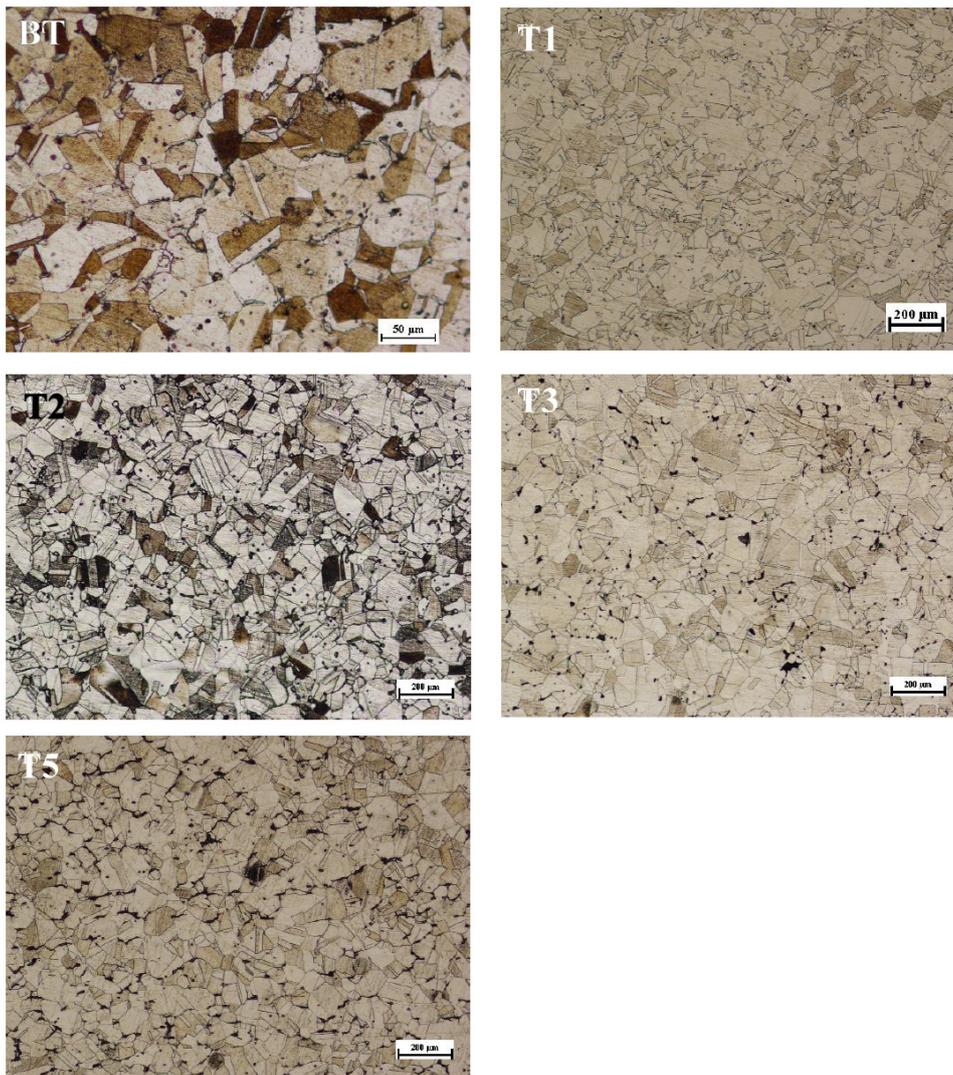


FIGURE V.6 – Microstructure prises par microscope à lumière polarisée

Les résultats obtenus par les deux méthodes linéaire et numériques sont proches comme le montre le tableau V.2, pour cela juste les résultats de la méthode manuelle (segments interceptes) seront utilisés et sur l'ensemble des échantillon, la figure V.7 représente l'histogramme de l'évolution de la taille des grains avant et après les traitements thermiques.

Pour les échantillons laminés, la détermination de la taille des grains était délicate vu les difficultés rencontrées lors de l'exploitation des micrographies. En effet, même les microstructures prises par le microscope optique à lumière polarisée ne nous ont pas permis de différencier les joints des grains de la matrice.

Tableau V.2 – Tailles des grains obtenus par les deux méthodes numérique et manuelle

Echantillon	Taille moyenne de grain par méthode manuelle (μm)	Taille moyenne de grain par méthode numérique (μm)
Brut	15.62	17.35
T1 (1100°C 30' + 550°C 10h)	52.91	64.52
T2 (1100°C 30' + 650°C 24h)	69.21	65.47
T3 (1100°C 30' + 650°C 72h)	69.60	64.86
T5 (1100°C 30' + 900°C 10h)	76.11	70.95

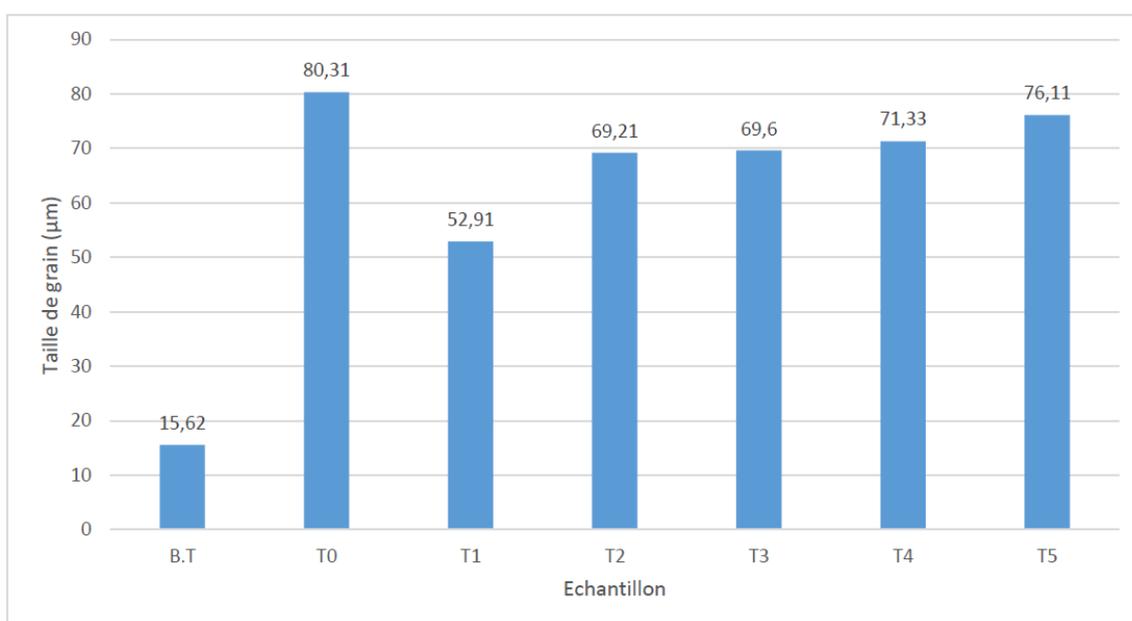


FIGURE V.7 – L'évolution du diamètre moyen des grains avant et après les traitements thermiques

Les grains austénitiques de l'acier 316Ti brut subissent un grossissement de l'ordre de cinq lors du maintien de mise en solution à la température 1100 °C. En effet, à cette température correspond une grande cinétique de diffusion des joints de grains due à un apport suffisant en

énergie d'origine thermique. Ce grossissement est aussi dû à la dissolution des carbures qui bloquent la croissance du grain austénitique.

En entrant dans le cycle thermique de revenu où les températures sont inférieures à celle du premier cycle (dissolution + tremp), nous constatons une diminution de la taille des grains dû à l'apparition des nouveaux grains d'une taille plus fine qui grossit à fur et à mesure que la température de revenu augmente (germination et croissance de l'austénite).

nous constatons aussi qu'au cours de maintien à la température 650°C, la croissance des grains est considérablement ralentie, ce qu'on pourra expliquer par le phénomène d'ancrage dû à une formation des précipités au niveau des joints de grains qui retardent et perturbent la cinétique de mouvement de ces derniers à cause de leurs propriétés mécaniques différentes.

Pour les échantillons traités mécaniquement, le volume des grains se modifie à priori peu suite au laminage. En effet, seule la morphologie évolue selon le taux de laminage car les échantillons n'ont pas subi de traitement ultérieur.

V.4 Dureté et microdureté

V.4.1 Dureté

Le tableau V.3 présente les valeurs de dureté avant et après les traitements thermiques ou mécaniques. Rappelons qu'il s'agit d'une mesure globale.

Tableau V.3 – Dureté des échantillons

Echantillons	Dureté moyenne (HV30)
B.T	110,60
T0	116,70
T1	105,50
T2	107,00
T3	109,53
T4	114,13
T5	102,83
L20%	243,03
L40%	324,83
L60%	351,00
L75%	353,40

La figure V.8 illustre l'effet de la température et du temps de maintien à 650°C sur la dureté.

Pour les résultats de dureté, nous avons pris en considération les phases pénitentiels mentionnées dans le diagramme TTP (cité dans la figure I.4).

Nous constatons que le traitement de mise en solution suivi d'une trempe provoque une augmentation sensible de la dureté. En effet la trempe provoque un durcissement causé par la distorsion du réseau et la formation d'une surface sous contraintes.

Après le deuxième cycle du traitement thermique, nous remarquons une diminution de la dureté. Ceci est dû à la stabilité de l'échantillon causée par le relâchement des contraintes résiduelles provoquées par la trempe [13].

Au cours de maintien à la température 650°C, nous notons une augmentation de la dureté causée probablement par la précipitation des carbures de type $M_{23}C_6$ et MC au sein de la matrice et aux joints de grains. Ces carbures fins et durs se coalescent au cours de maintien et forment des carbures plus gros. La formation des phases intermétalliques (qui pourrait être les phases σ et χ) aux niveau des joints doubles et triples durcis encore plus l'acier 316Ti [32].

Une augmentation de la température de revenu à 900°C provoque un adoucissement dû à la coalescence des précipités de carbures de types MC qui appauvrissent la matrice en carbone et donc diminue la dureté[33]

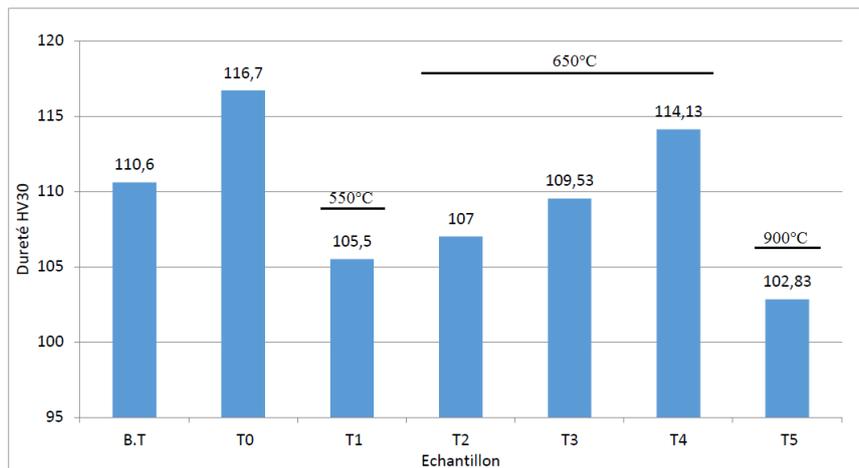


FIGURE V.8 – Effet de température sur la dureté

La figure V.9 illustre l'évolution de la dureté lors de traitement mécanique par laminage, il est clair que la dureté augmente avec le taux de déformation. Cette augmentation est due d'un coté à l'augmentation de la densité de dislocations avec le taux d'écroutissage et d'autre coté à la formation de la martensite induite par distorsion du réseau. En effet, la sous-structure cristallographique de l'acier écroui se manifeste par la création et la multiplication des défauts linéaires. Ceux-ci évoluent depuis une distribution désordonné vers une des sous-structures organisées jusqu'à obtenir des cellules comparables à des joints de grains. Ce réarrangement des défauts peut expliquer la stabilisation de la dureté après un taux de déformation supérieur à 60% [18].

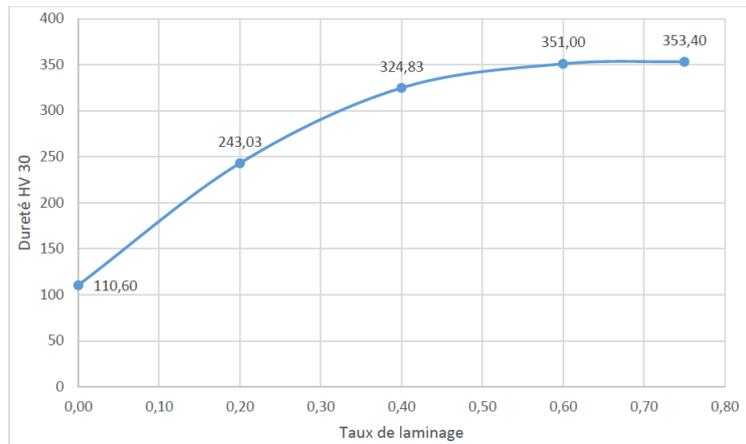


FIGURE V.9 – Effet du taux de laminage sur la dureté

V.4.2 Microdureté

La microdureté moyenne réalisée sur chaque microstructure peut révéler des informations importantes concernant les grains, les joints de grains et les sites de précipitation des carbures ou des phases intermétalliques.

Pour donner des résultats appréciables, on réalise une grille de 60 empreintes pour suivre l'évolution de la microdureté sur le relief de la surface et aussi pour détecter l'effet de différents traitements thermiques ou mécaniques.

Les échantillons ayant subi les mesures de microdureté sont : l'état brut transversal (B.T), traités thermiquement (T2, T4 et T5) et l'échantillon déformé par laminage (L60%).

Les résultats pour chaque échantillon sont présentés sous forme des micrographies montrant la grille des empreintes accompagnées des courbes qui représente l'évolution de microdureté locale selon l'élément de la microstructure.

Les figures V.10, V.11 et V.12 illustrent les résultats obtenus pour l'échantillon T5 (1100°C 30' + 900°C 10h). On trouve les autres résultats dans l'annexe A.

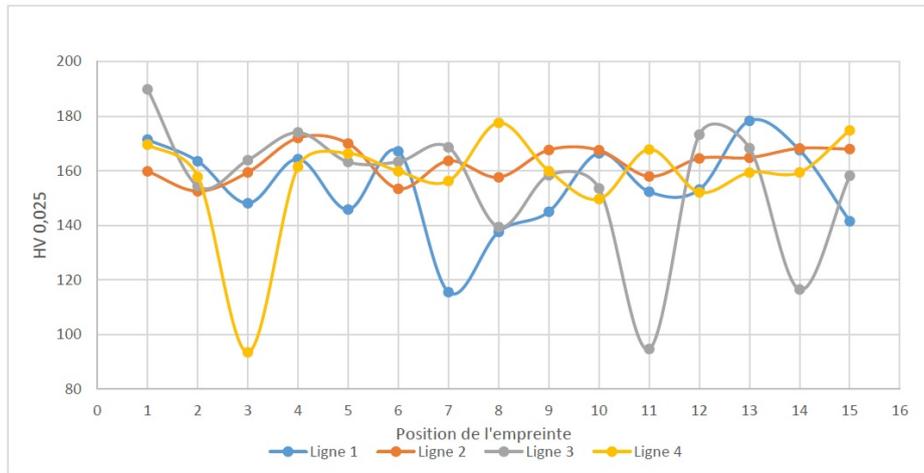


FIGURE V.10 – Variation de la microdureté en fonction de la position de l’empreinte pour l’échantillon T5

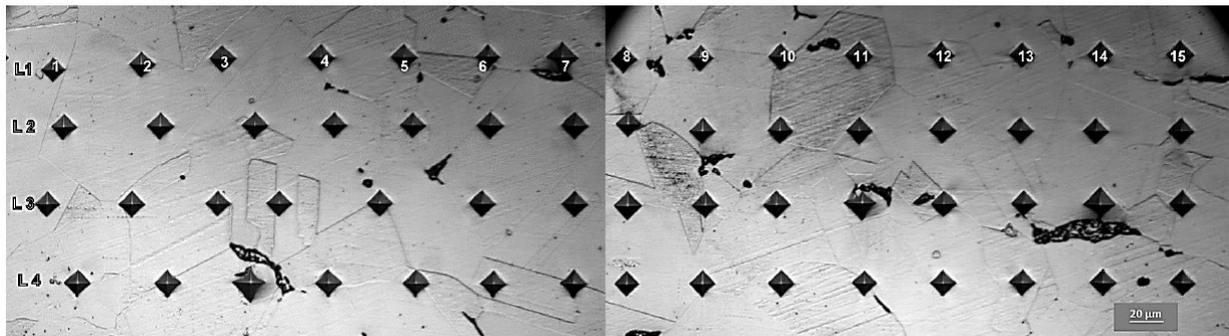


FIGURE V.11 – Grille d’empreintes réalisés sur l’échantillon T5

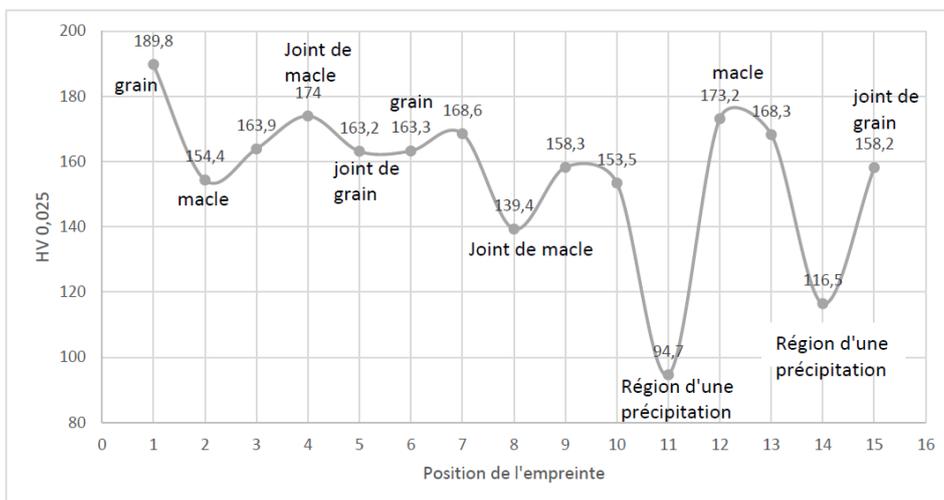


FIGURE V.12 – Identification des éléments de la microstructure sur la ligne 3 des empreintes

Les histogrammes présentés dans les figures V.13 et V.14 donnent les valeurs de microdureté moyenne des différentes constituants de la microstructure des cinq échantillons : à l'intérieur du grain, aux joints de grain, sur une macle ou joint de macle et sur les précipités.

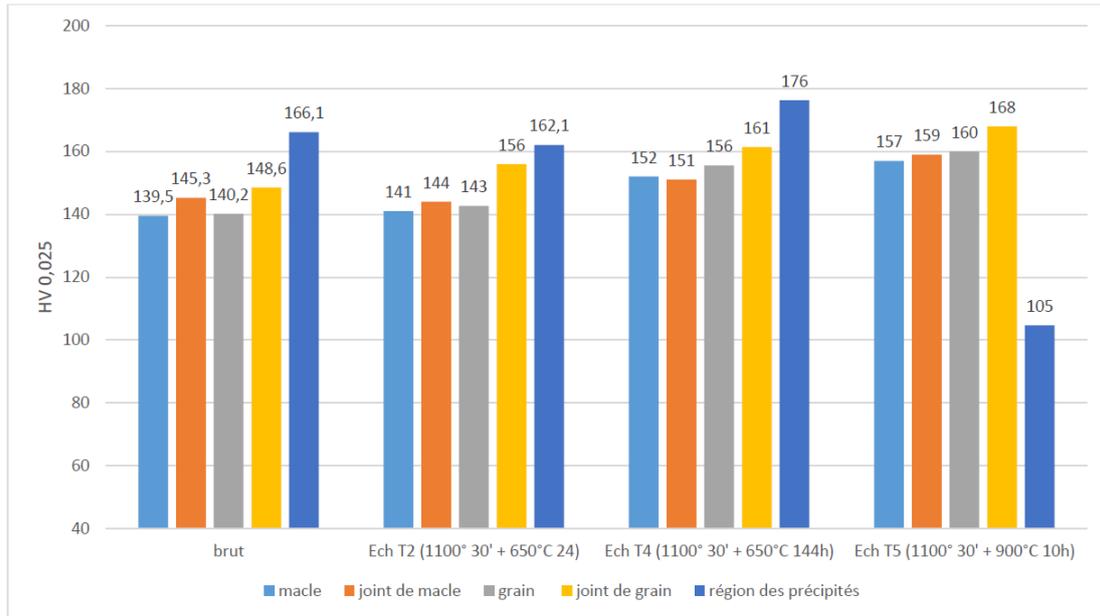


FIGURE V.13 – Evaluation de la microdureté localisée moyenne en fonction de l'élément microstructural et du cycle thermique mené à l'acier 316Ti.

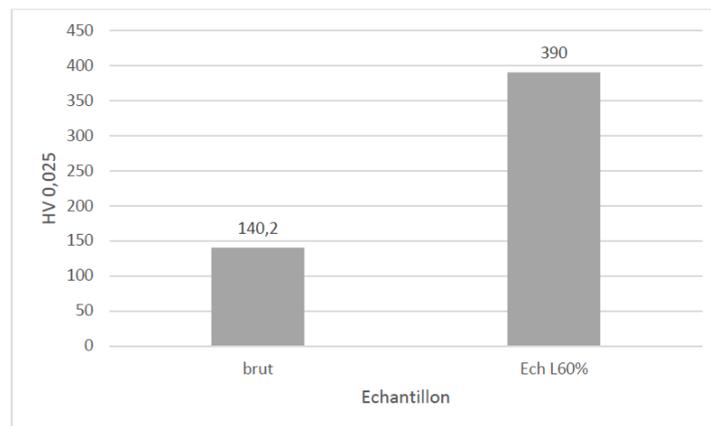


FIGURE V.14 – Evaluation de la microdureté moyenne après le traitement mécanique par laminage à 60% mené à l'acier 316Ti.

Pour l'échantillon brut nous remarquons que les joints de grains sont des régions plus dures que la matrice à cause de leur concentration élevé en défauts. Les joints de macles présentent une microdureté voisine aux joints de grains. Les valeurs les plus élevés de la microdureté correspondent aux indentations situées sur les précipités qui sont probablement des phases de

titane connus par leur grande dureté [32].

Après un traitement de mise en solution suivie d'un revenu à 650°C pendant 24h, les joints de grains subissent un durcissement dû à la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ qui ont eu lieu dans cette zone. Par contre nous remarquons une faible augmentation de la microdureté des grains et des macles à cause de faible taux de précipitation des carbures fins et durs de type MC qui sont dispersés au sein des grains.

Pour les précipités, lors de l'application de notre méthode de mesure de microdureté, méthode qui consiste en la réalisation d'une grille d'empreintes périodique qui permet de suivre l'évolution de la microdureté en fonction des éléments de la microstructure ; Le nombre de valeurs obtenu est apparu non exhaustif (indentation sur un unique précipité). C'est pourquoi il s'est avéré nécessaire d'effectuer une mesure complémentaire sélective de ces précipités. Les nouvelles mesures obtenues sont élevés ce qui correspond aux caractéristiques mécaniques des carbures $M_{23}C_6$ et MC. Il faut noter que ces valeurs sont apparues supérieures à l'unique valeur du premier essai, ce qui indique que cette indentation ne correspond pas à un précipités de type $M_{23}C_6$ ou MC. Ce point singulier reste à déterminer par des méthodes de caractérisation plus précise (MET, MEB).

Pour un traitement à la même température (650°C) avec un maintien de 144h, les joints de grains et les joints de macles continuent à durcir du fait de l'augmentation de taux de précipités des carbures et des phases intermétalliques (qui sont suivant le diagramme T.T.P cité dans la figure I.4, les phase σ et χ). Nous observons aussi une augmentation de la microdureté des grains qui pourrait être liée à la précipitation des carbures MC fins et durs au sein de la matrice.

Pour les précipités, les valeurs de la microdureté sont élevés ce qui favorise l'hypothèse que ces précipités sont des carbures de type $M_{23}C_6$ ou des phases intermétallique (σ et χ) et qui sont suivant la littérature très durs [32].

L'échantillon T5 ayant subi un revenu à 900°C pendant 10h présente un durcissement des joints de grains dû à la précipitation des carbures de type MC au niveau de ces joints, les grains aussi subissent une augmentation de la microdureté ce qui peut être liée encore à la présence des précipités fins des carbures MC qui sont dispersé au sein de la matrice, certains grains présente une faible microdureté causé probablement par la distribution non uniforme des carbures MC et le début de coalescence de ces carbures.

Au stade de cette étude, les résultats de microdureté à cette température (900°C 10h) ne semble pas correspondre à ceux obtenus par la dureté. Une caractérisation systématique par indentation permettrait de déterminer la contribution des différents éléments de la microstructure, à la dureté.

En ce qui concerne les précipités (coalescence des carbures), on observe une diminution importante de leur microdureté alors que la littérature nous informe que les carbures MC sont connus par leur dureté élevé.

D'une part, nous savons que la coalescence des carbures MC provoque un appauvrissement

en carbone de la matrice et surtout de la zone proche de ces carbures. Cette zone appauvrie sera donc plus douce que le reste de la matrice. D'autre part, la micrographie des empreintes montre que la taille de ces derniers est supérieure à celle des précipités coalescés. Et donc, nous expliquons la diminution de la microdureté des précipités par le fait qu'en réalité nous avons mesurés les valeurs d'un ensemble (précipité + zone appauvrie en carbone), ces valeurs sont ainsi inférieures aux valeurs des précipités coalescés.

Nous pouvons ajouter que l'évolution, parfois inhomogène, des filiation de microdureté peut s'expliquer par le nombre de points mesurés (nombre de lignes et intervalles de mesure). L'autre aspect concerne la probabilité d'impacter les éléments recherché dans la microstructure.

Pendant le laminage les éléments de la microstructure stockent de l'énergie de déformation sous forme de défauts ce qui provoque un durcissement important comme le montre l'histogramme de la figure V.14. Aussi la transformation partielle de l'austénite métastable de l'acier 316Ti déformé à froid génère des phases martensitiques qui, de par leur grande dureté contribue au durcissement des échantillons écrouis [17].

Nous pouvons remarquer que les valeurs de la microdureté varient considérablement ce qui signifie une déformation non uniforme de tout l'échantillon.

V.5 Résultats des essais électrochimiques

V.5.1 Potentiel libre

Les mesures des potentiels d'abandon (libres) renseignent sur le caractère plus ou moins noble de l'acier et rendent compte de l'évolution en fonction du temps du potentiel d'équilibre du métal dans la solution en l'absence de polarisation, et jusqu'à la stabilisation.

La détermination des potentiels d'abandon nous aide à définir l'intervalle de balayage pour les expériences électrochimiques de polarisation. Les potentiels libres ont été déterminé pour les quatre (04) échantillons : brut, T4 (1100°C 30' + 650°C 144h), T5 (1100°C 30' + 900°C 10h) et laminé à 60% (L60%) dans la solution de H_2SO_4 de 1.5N (pH = 0.3).

La figure V.15 montre les courbes de l'évolution des potentiels libres en fonction de temps (15 à 18h).

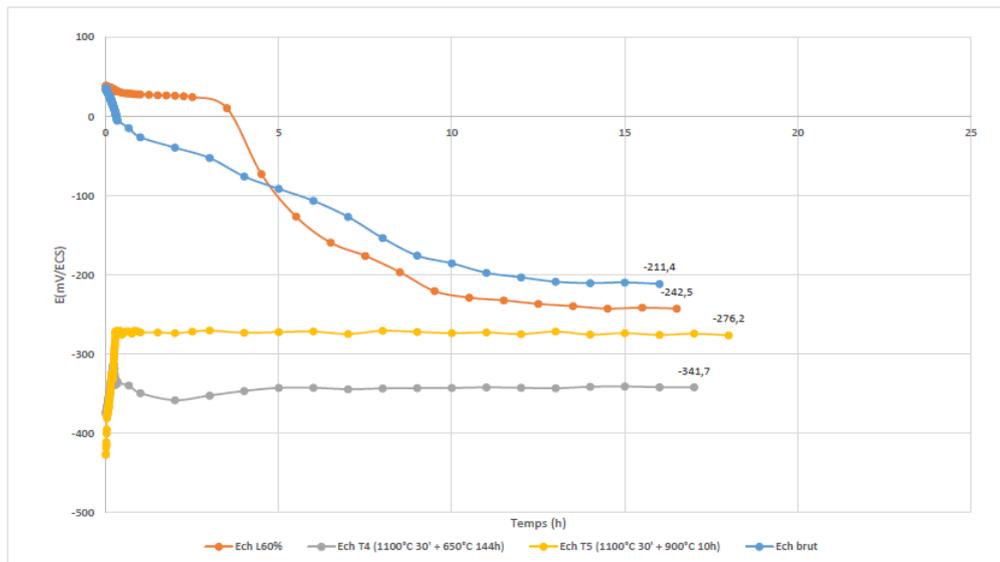


FIGURE V.15 – Évolution des potentiels libres en fonction de temps

V.5.2 Données des essais électrochimiques

Les figure V. 16 jusqu'à V. 18 illustrent les courbes de polarisation obtenues avant et après les traitements thermiques (figure V.17) et mécaniques (figure V.18), à différentes concentrations de la solution H_2SO_4 (0.75N de pH = 0.74 et 1,5N de pH = 0.3) aérée et agitée à raison de 250 tours par minute à la température ambiante.

Les courbes de polarisation montrent l'existence de trois domaines distincts pour tous les échantillons et pour les deux concentrations :

- **Domaine actif** : une zone de croissance de la densité de courant avec l'augmentation de potentiel, la corrosion devient active (corrosion uniforme)
- **Domaine passif** : une zone de courant faible, le métal est passif (la corrosion est négligeable). La présence de ce domaine peut être expliquée par l'existence d'un film passif sur la surface de l'échantillon formé par les oxydes de chrome. Il est clair que pour tous les échantillons le domaine passif s'étend jusqu'à un certain point critique (E_t) potentiel de transpassivation, où la densité de courant commence à augmenter rapidement.
- **Domaine transpassif** : une zone de croissance de la densité de corrosion, commence après le potentiel de transpassivation, la corrosion peut à nouveau s'amorcer.

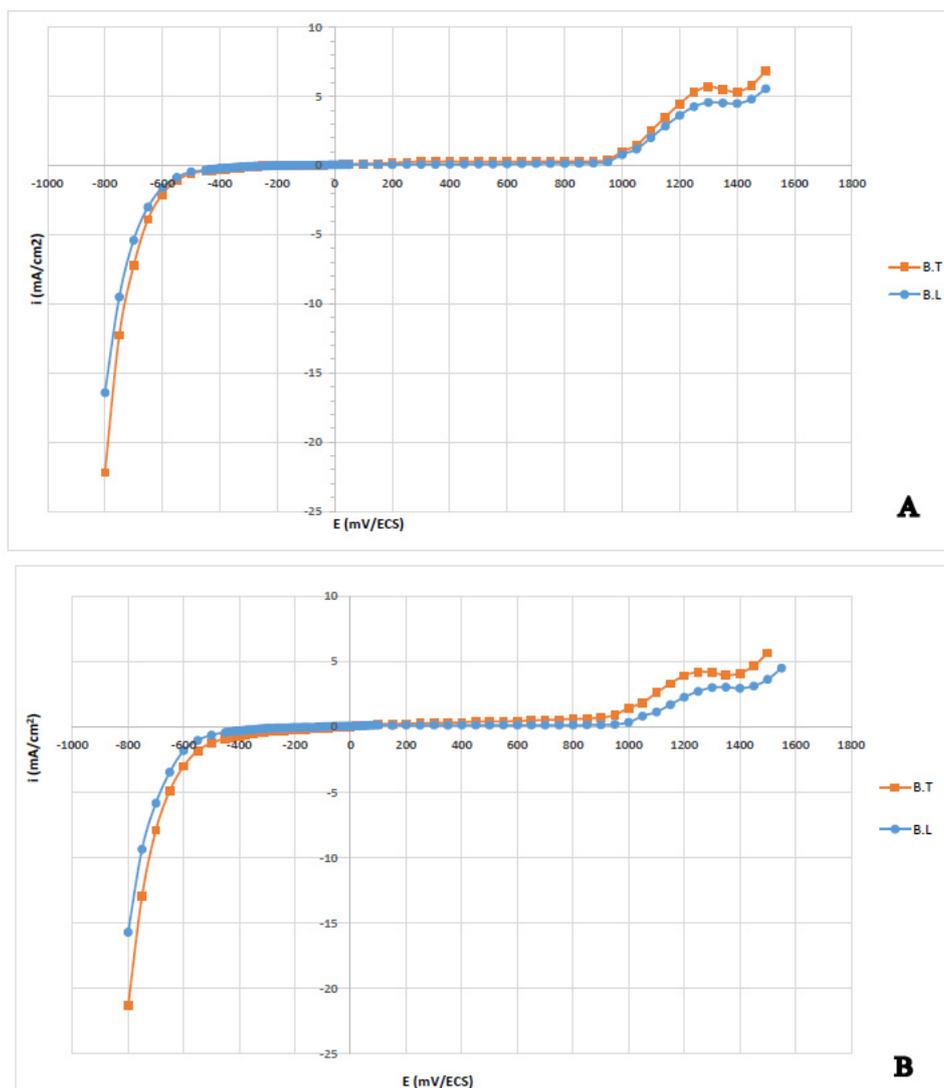


FIGURE V.16 – Courbes (i - E) de polarisation potentiostatique des échantillons brut de l'acier 316Ti dans la solution H_2SO_4 ((A) 0.75N , pH = 0.74) et ((B) 1.5N , pH = 0.3)

La figure V.16 montre les courbes de polarisation d'échantillon brut (transversal (B.T) et longitudinal (B.L)) dans les deux solution de H_2SO_4 de concentration 0.75N (1-a) et 1.5N (1-b), les deux courbes ont la même allure avec un large domaine de passivation qui varie entre -400 mV/ECS à 900 mV/ECS.

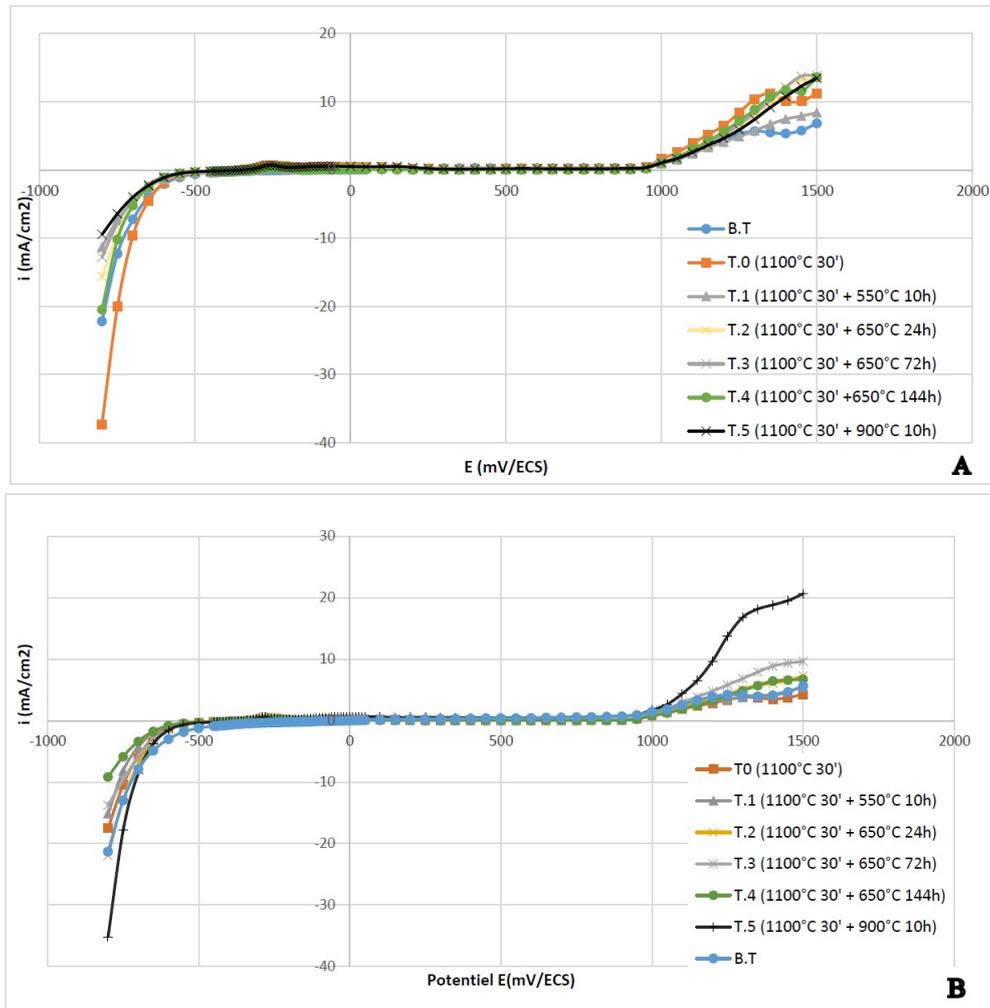


FIGURE V.17 – Courbe (i-E) de polarisation potentiostatique des échantillons traités thermiquement de l’acier 316Ti dans la solution H_2SO_4 (0.75N , pH = 0.74 (A)) et (1.5N , pH = 0.3 (B))

Après les traitements thermiques les courbes de polarisations gardent pratiquement la même allure avec un palier de passivation qui démarre de -550mV/ECS jusqu’à environ 900mV/ECS.

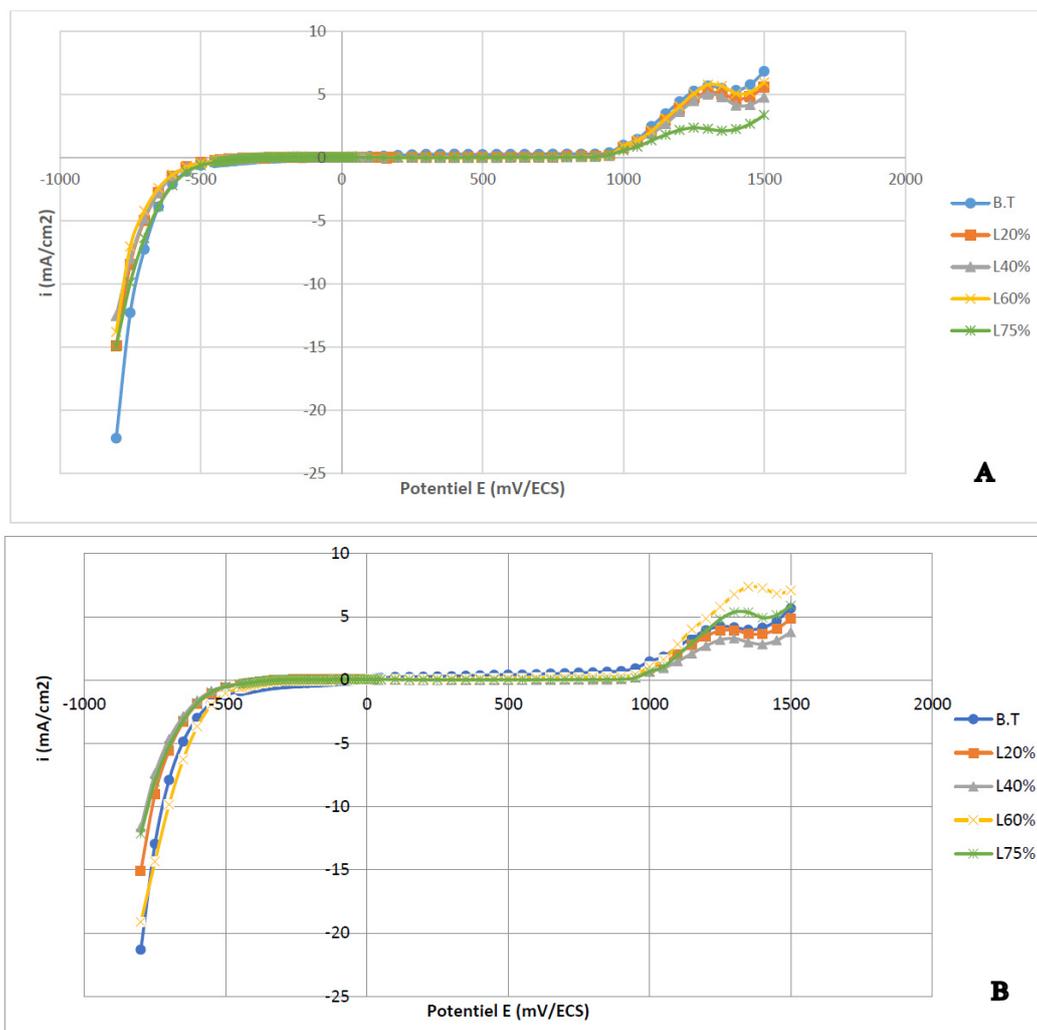


FIGURE V.18 – Courbes (i–E) de polarisation potentiostatique des échantillons traités mécaniquement par laminage de l’acier 316Ti dans la solution H_2SO_4 (0.75N , pH = 0.74 (A)) et (1.5N , pH = 0.3 (B))

La figure V.18 illustre les courbes de polarisation des échantillons déformés à froid par laminage, nous remarquons toujours la présence d’un large domaine de passivation -450mV/ECS, 900mV/ECS et un comportement transpassif marqué par une allure en escalier.

V.5.3 Exploitation des données électrochimiques

Pour une bonne exploitation des résultats des essais électrochimiques nous allons présenter l’influence de chaque paramètre de notre étude séparément.

V.5.3.1 Influence des traitements thermiques

Afin de mieux exploiter les données électrochimiques, il est indispensable de passer aux tracés de courbe $\log |i|$ -E. Les figures V. 19 et V. 20 comprennent les courbes de polarisation en coordonnées semi logarithmiques des échantillons traités thermiquement dans les deux solutions

de H_2SO_4 (0.75N de pH = 0.74 et 1.5N de pH = 0.3).

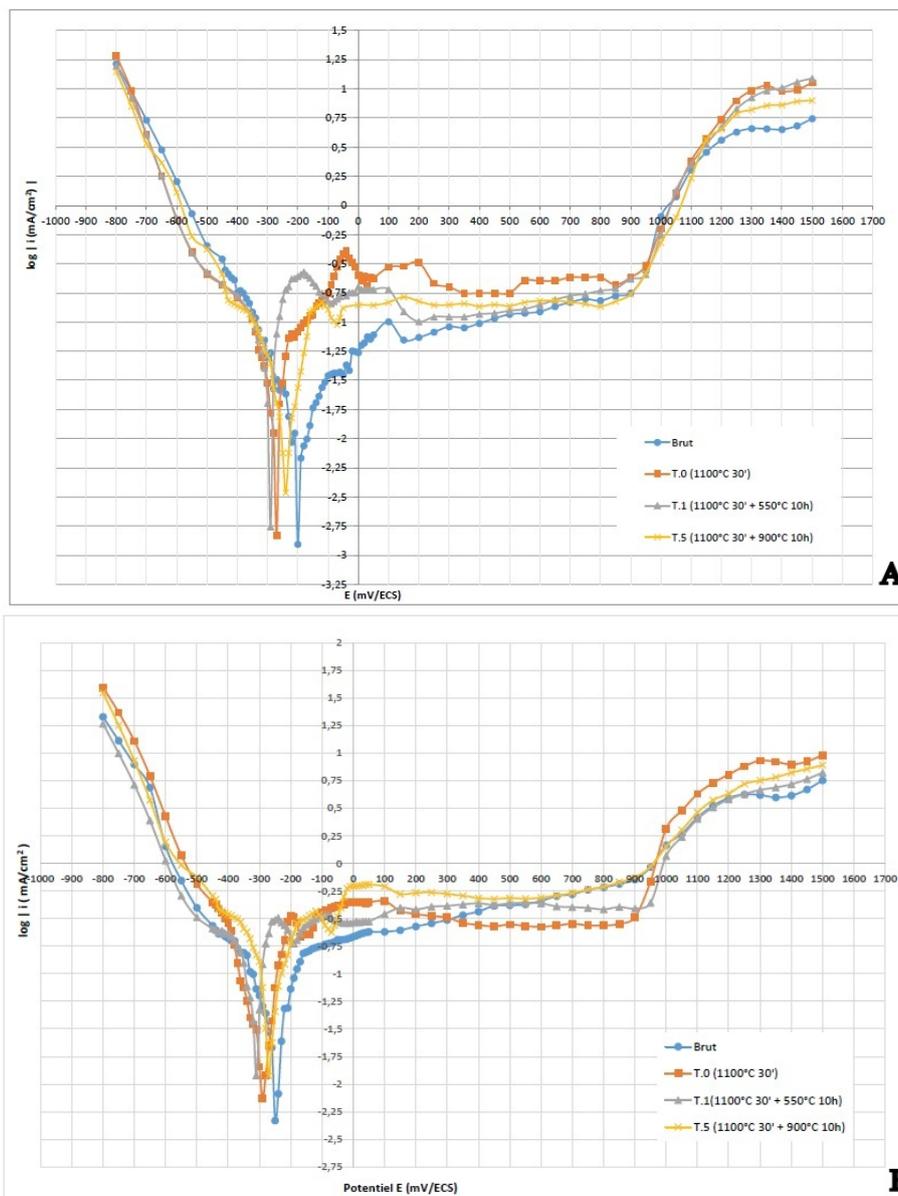


FIGURE V.19 – Superposition des courbes de polarisation en coordonnées semi logarithmiques des échantillons traités thermiquement dans la solution H_2SO_4 (0.75N , pH = 0.74 (A)) et (1.5N , pH = 0.3 (B))

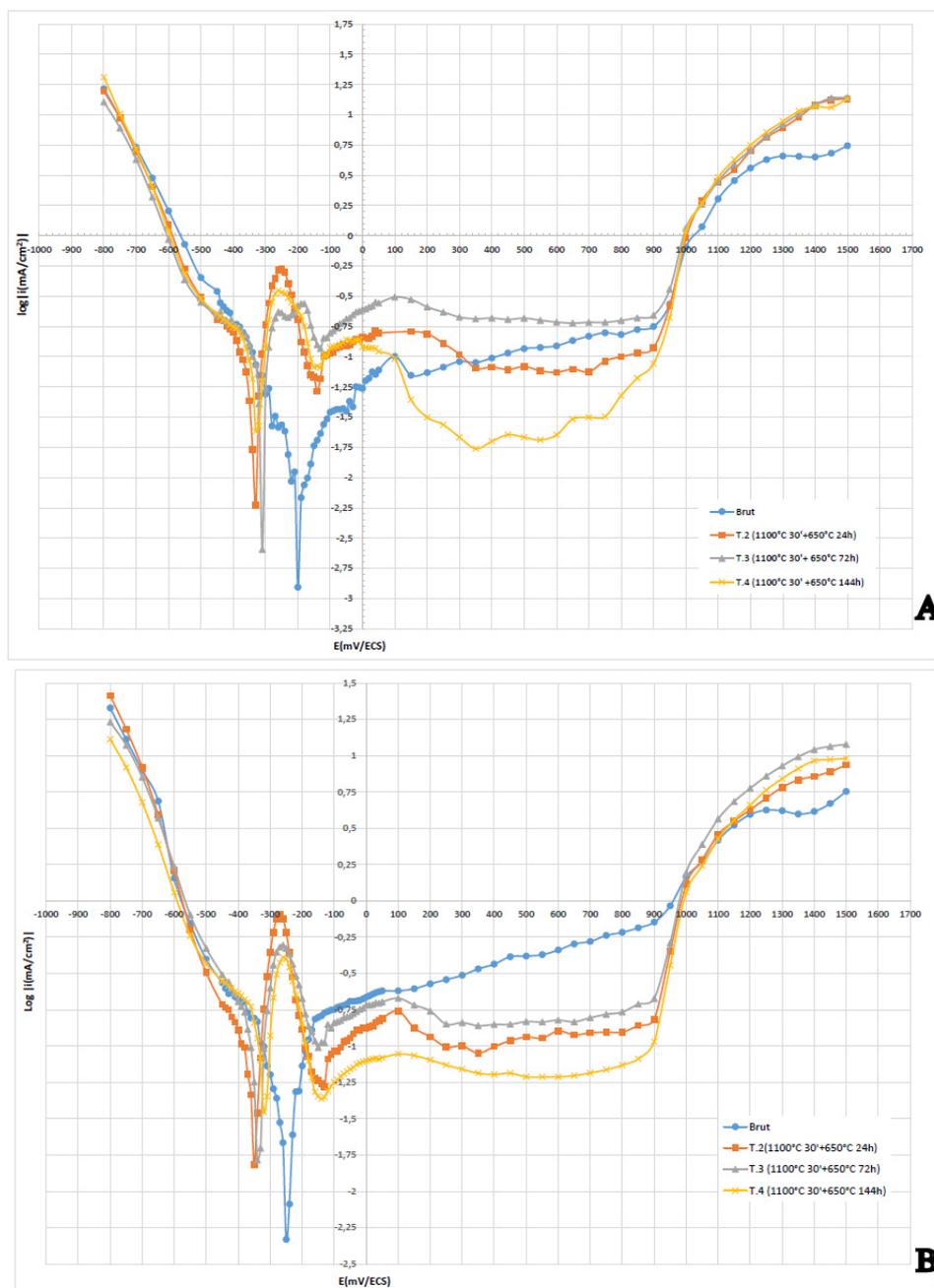


FIGURE V.20 – Superposition des courbes de polarisation en coordonnées semi logarithmiques des échantillons traités thermiquement dans la solution H_2SO_4 (0.75N , pH = 0.74 (A)) et (1.5N , pH = 0.3 (B))

Les figures V. 19 et V. 20 présentent les courbes obtenues pour les échantillons qui ont subi un traitement de mise en solution suivi d’une trempe et d’un revenu à différents températures et temps de maintien.

On constate une allure similaire dans la région du comportement cathodique, une présence d’un large palier de passivation et un comportement anodique particulier pour chaque échantillon. Les échantillons montrent une augmentation de la densité de courant anodique dans la zone transpassive.

Les méthodes expliquées au paragraphe V.I.4.6 ont été appliquées aux courbes V. 19 et V. 20 et permettent d'obtenir les grandeurs électrochimiques des tableaux V. 4 et V. 5.

Tableau V.4 – Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316Ti traité thermiquement dans la solution H_2SO_4 0.75N de pH = 0.74

Etat de l'échantillon	E_{cor} (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		V_{cor} (mm/an)	E_p (mV/ECS)
		i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	R_p (ohm/cm2)	I_{corr} estimé ($\mu A/cm^2$)		
Etat Brut	-205	6,50	1820	7,43	0,0754	150
T.0 (1100°C 30')	-264	13,4	725	15,44	0,15544	20
T.1 (1100°C 30' + 550°C 10h)	-286	9,31	602	11,38	0,10788	-80
T.2 (1100°C 30' + 650°C 24h)	-336	15,24	314	18,58	0,176784	-140
T.3 (1100°C 30' + 650°C 72h)	-314	35,3	219	39,17	0,40948	-130
T.4 (1050°C 30' + 650°C 144h)	-328	37,6	256	41,19	0,43616	-130
T.5 (1100°C 30' + 900°C 10h)	-242	6,9	1090	9,8	0.08004	-50

Tableau V.5 – Résultats des essais potentiostatiques de l'acier 316Ti traité thermiquement dans la solution H_2SO_4 1.5N de pH = 0.3

Etat de l'échantillon	E_{cor} (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		V_{cor} (mm/an)	E_p (mV/ECS)
		i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	R_p (ohm/cm2)	I_{corr} estimé ($\mu A/cm^2$)		
Etat Brut	-246	8,92	2310	7,42	0,103472	150
T.0 (1100°C 30')	-284	15,26	769	16,73	0,177016	-170
T.1 (1100°C 30' + 550°C 10h)	-302	11,35	936	13,39	0,13166	-160
T.2 (1100°C 30' + 650°C 24h)	-351	41,3	267	45,00	0,47908	-130
T.3 (1100°C 30' + 650°C 72h)	-339	88	210	83,90	1,0208	-150
T.4 (1100°C 30' + 650°C 144h)	-319	95,2	164	99,91	1,10432	-140
T.5 (1100°C 30' + 900°C 10h)	-268	10,82	1156	8,53	0,125512	-70

Les courbes suivantes illustrent l'évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de la température de revenu (figure V.21) et en fonction de temps de maintien à la température 650°C(figure V.22).

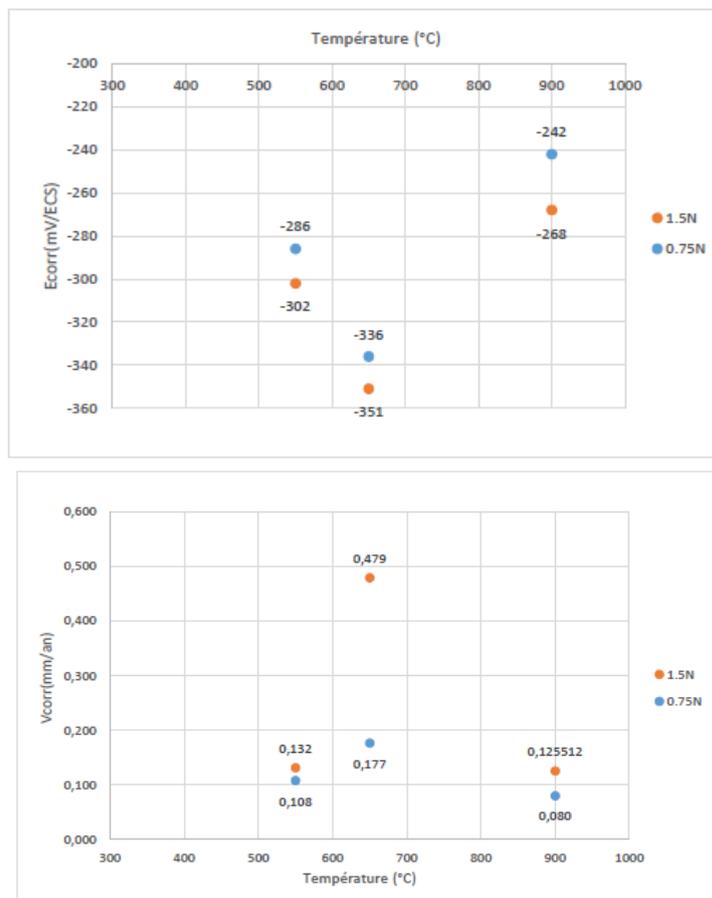


FIGURE V.21 – Évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de température de revenu dans les deux solution de H_2SO_4

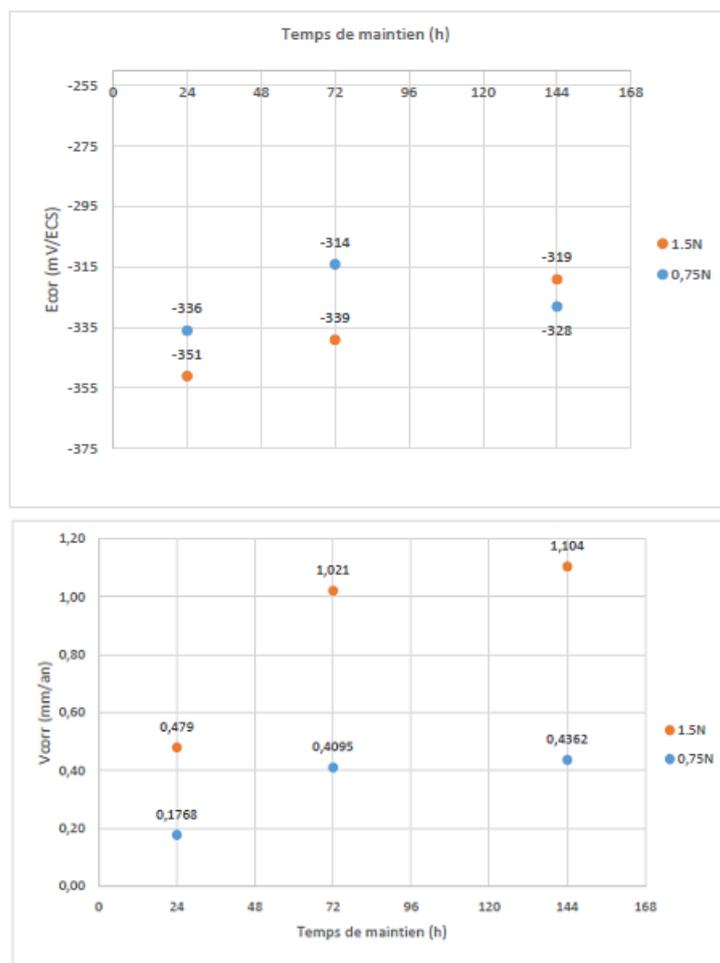


FIGURE V.22 – Évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de temps de maintien à $650^\circ C$ dans les deux solutions de H_2SO_4

Par comparaison avec l'état initial, le calcul des paramètres électrochimiques des essais réalisés dans les deux solutions de H_2SO_4 sur les échantillons traités thermiquement révèle une augmentation de la densité de courant de corrosion après la mise en solution et donc une vitesse de corrosion plus importante, ce qui peut être expliquée par l'effet de la trempe qui permet d'avoir une structure métastable thermodynamiquement avec la présence des contraintes résiduelles ce qui diminue la résistance à la corrosion de l'acier 316Ti. Cette augmentation de vitesse de corrosion est accompagnée d'une diminution logique de potentiel de corrosion.

Au cours de deuxième cycle thermique, l'échantillon T.1 traité à $550^\circ C$ pendant 10h présente un comportement proche de celui mis en solution (T.0) avec une légère diminution de la vitesse de corrosion (et augmentation de potentiel de corrosion). Le comportement de l'échantillon T.1 résulte d'une part du fait que le traitement thermique à $550^\circ C$ pendant 10h ne provoque aucune précipitation comme le montre le diagramme TTP (figure I.4) et donc l'acier conserve sa résistance à la corrosion. D'autres part par l'effet de revenu qui cause la relaxation des contraintes provoqué par la trempe.

Par contre le traitement thermique effectué à 650°C pendant 24h a provoqué une augmentation de la vitesse de courant de corrosion et donc une sensibilisation du matériau. Cette sensibilisation correspond à la précipitation de carbures $M_{23}C_6$ aux joints de grains. La précipitation de ces carbures appauvrit en chrome les zones proches des joints de grains ce qui rend la passivation plus difficile. Ces zones deviennent donc actives, alors que le cœur des grains reste passif et par conséquent la formation d'une pile de corrosion [23].

Après prolongement de revenu au-delà de 72 heures, la vitesse de corrosion devient plus importante, ce qui peut être liée à l'augmentation de taux de précipitation intergranulaire des carbures $M_{23}C_6$ et aussi la formation des phases intermétalliques (qui pourrait être σ et χ) qui provoquent un appauvrissement en chrome au niveau des joints des grains et donc diminuent la résistance à la corrosion de l'acier.

L'examen des microstructures des échantillons traités thermiquement à 650°C montrent bien une précipitation intergranulaire après un maintien de 24h, cette précipitation devient plus marquante pour des durées plus élevées (72h et 144h) avec la formation des phases intermétalliques.

Nous remarquons que l'augmentation de la vitesse de corrosion entre l'échantillon traité à 650°C pendant 72h (3jours) et celui pendant 144h (6jours) est moins significative que celle entre un maintien de 24h et 72h. On peut justifier cette différence par l'effet des précipités des carbures de titane qui limite la formation des carbures $M_{23}C_6$ riches en chrome [34].

Pour le comportement électrochimique de l'acier 316Ti ayant subi un traitement thermique à 900°C pendant 10h, nous constatons un comportement électrochimique proche de celui de brut ce qui est du à l'absence des carbures $M_{23}C_6$ et les phases intermétalliques riches en chrome. Il faut noter que la présence des précipités de carbures de type MC ne diminue pas la résistance à la corrosion de l'acier 316Ti vu que ces carbures n'appauvrissent pas les grains en chrome. Ces carbures sont dits phases stabilisants vu qu'ils limitent la formation des carbures riches en chrome $M_{23}C_6$ qui sont néfaste pour la tenue à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques [34].

V.5.3.2 Influence des traitements mécaniques

La figure V.23 montre que les courbes de polarisation en coordonnées semi logarithmiques du 316Ti aux différents taux de laminage ont la même allure. Les tableaux V.6 et V.7 résument les paramètres électrochimiques calculés en utilisant les techniques décrites au paragraphe I.V 4.6 pour les échantillons déformés à froid par laminage.

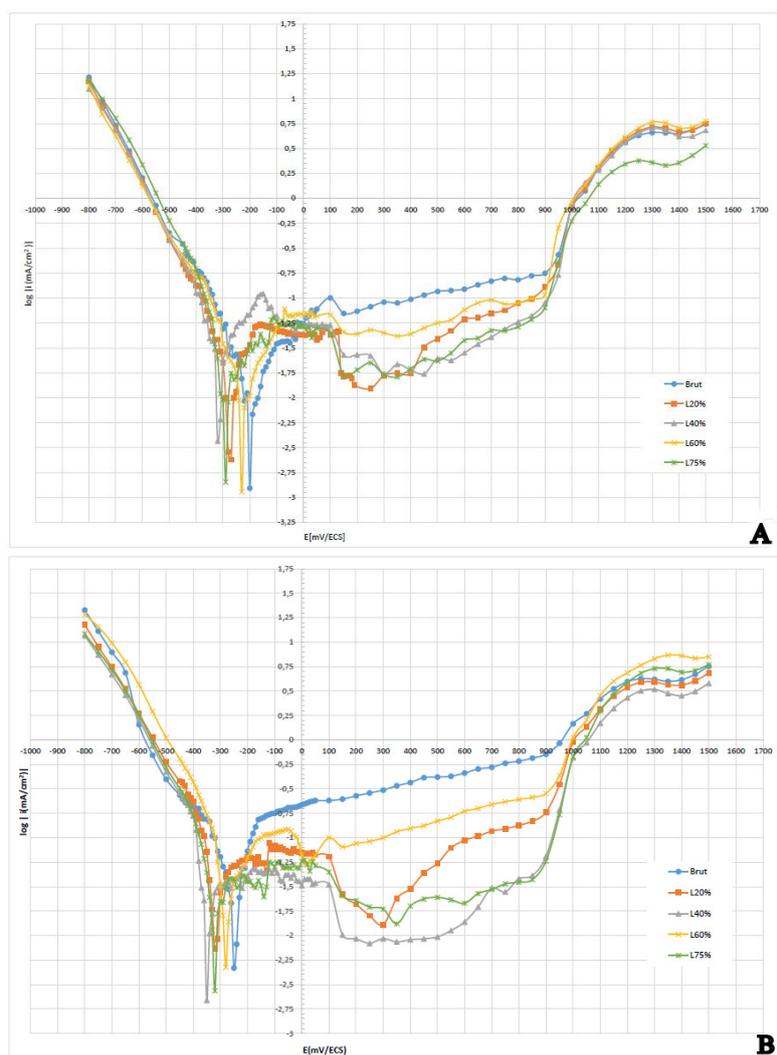


FIGURE V.23 – Superposition des courbes de polarisation en coordonnées semi logarithmiques des échantillons traités mécaniquement dans la solution H_2SO_4 ((A)0.75N , pH = 0.74) et ((B) 1.5N , pH = 0.3)

Tableau V.6 – Résultats des essais potentiostatiques de l’acier 316Ti traité mécaniquement dans la solution H_2SO_4 0.75N de pH = 0.74

H ₂ SO ₄ 0,75N pH : 0.74	E _{cor} (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		V _{cor} (mm/an)	E _p (mV/ECS)
		i _{cor} (μA/cm ²)	R _p (ohm/cm ²)	i _{corr} estimé (μA/cm ²)		
Etat Brut	-205	6,50	1820	7,43	0,0754	150
Laminage 20%	-280	9,37	623	10,56	0,108692	-130
Laminage 40%	-319	17,32	814	23,91	0,200912	-150
Laminage 60%	-233	8,25	1357	10,03	0,0957	-50
Laminage 75%	-294	11,36	1125	12,96	0,131776	-90

Tableau V.7 – Résultats des essais potentiostatiques de l’acier 316Ti traité mécaniquement dans la solution H_2SO_4 1.5N de pH = 0.3

Etat de l'échantillon	E_{cor} (mV/ECS)	Méthode par extrapolation	Méthode par la Résistance de polarisation		V_{cor} (mm/an)	E_p (mV/ECS)
		i_{cor} ($\mu A/cm^2$)	R_p (ohm/cm2)	i_{corr} estimé ($\mu A/cm^2$)		
Etat Brut	-246	8,92	2310	7,42	0,103472	150
Laminage 20%	-319	20,1	752	24,15	0,23316	-130
Laminage 40%	-355	26,33	1030	33,95	0,305428	-130
Laminage 60%	-280	11,6	1120	9,63	0,13456	20
Laminage 75%	-326	16,23	956	18,72	0,188268	-140

Les courbes présentés dans la figure V.24 illustrent l'évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de taux de laminage.

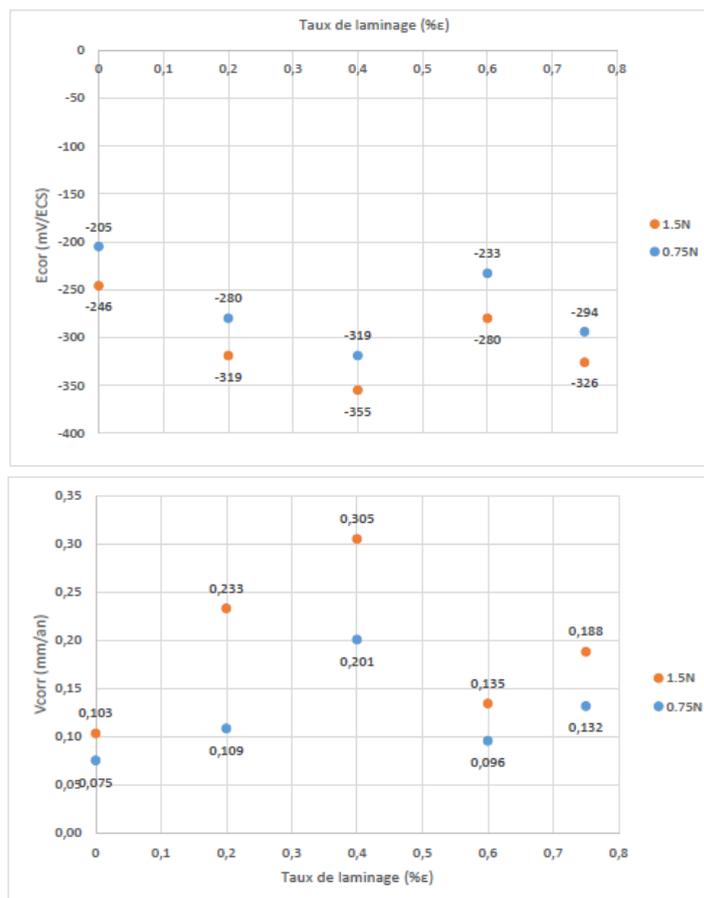


FIGURE V.24 – Évolution de potentiels de corrosion et de la vitesse de corrosion en fonction de taux de laminage.

D'après les résultats présentés dans les tableaux V.6 et V.7 nous avons une diminution de potentiel en fonction de taux de laminage jusqu'à 40%. nous constatons aussi une augmentation de la vitesse de corrosion ce qui signifie un affaiblissement de la tenue à la corrosion de l'acier 316Ti pendant la déformation à froid. Cette diminution peut être liée à la création des défauts et des dislocations qui sont des sites potentiels de corrosion. En outre, une transformation partielle de l'austénite en martensite peut entraîner la diminution de la tenue à la corrosion par la formation de micropiles locales entre la martensite et l'austénite [35].

Pour les taux de laminage supérieurs à 40%, nous avons constaté une diminution de la vitesse et une augmentation de potentiel de corrosion, ce qui signifie une amélioration de la tenue à la corrosion après un taux de déformation supérieur à 40%.

Cette amélioration est due au réarrangement des dislocations et des défauts de structures sous l'effet des contraintes [35]. Ces dislocations commencent à s'arranger en une structure cellulaire et se concentrent au bord de ces cellules pour former des parois. L'intérieur des cellules se trouve donc pauvre en dislocation et donc plus résistant à la corrosion [18].

Ces résultats sont à mettre en relief avec les mesures de dureté où nous avons une augmentation de la densité de dislocations jusqu'à un taux de laminage supérieur à 40%.

V.5.3.3 Influence de la concentration

Les figures V.21, V.22 et V.24 montrent que lorsque la concentration de la solution H_2SO_4 augmente ce qui augmente la concentration de l'électrolyte en ions d'hydrogène. Ceci influe sur le comportement du matériau et modifie les données électrochimiques tel que la vitesse et le potentiel de corrosion. Les figures V.25, V.26 et V.27 montrent l'effet de concentration sur les courbes de polarisation des échantillon brut, traité à 650 C pendant 24 h et laminé à 60%.

Nous remarquons que l'augmentation de la concentration rend l'acier moins noble en diminuant le potentiel de corrosion pour tous les échantillons, la vitesse augmente au fur et à mesure l'augmentation de la concentration, ainsi que le potentiel de passivation devient inférieur. En effet la concentration de l'acide en ions d'hydrogène augmente la cinétique de corrosion car ces derniers représentent les ions capteurs d'électrons cédés par le métal suivant la réaction de réduction de ces ions (réaction cathodique).

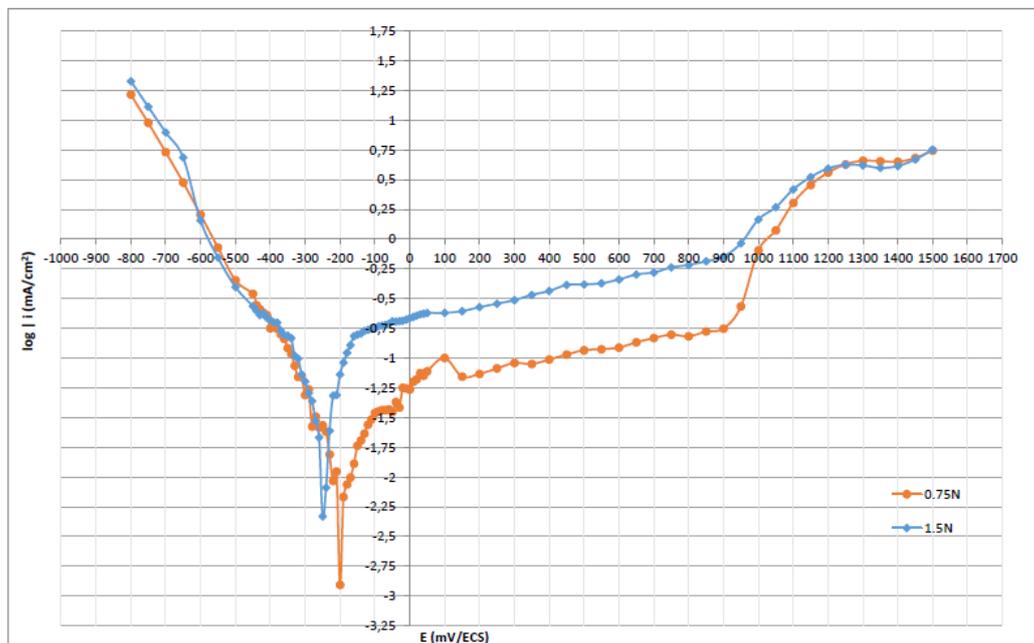


FIGURE V.25 – Effet du pH sur le comportement électrochimique de l’acier 316Ti à l’état brut

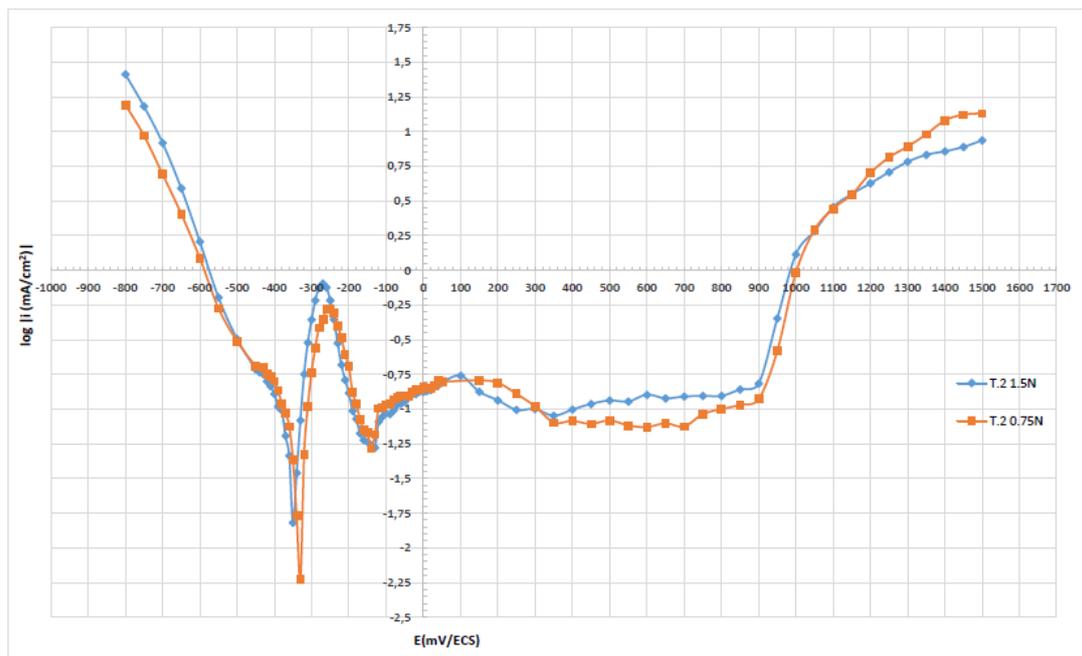


FIGURE V.26 – Effet du pH sur le comportement électrochimique de l’acier 316Ti traité à 650°C pendant 24 heures

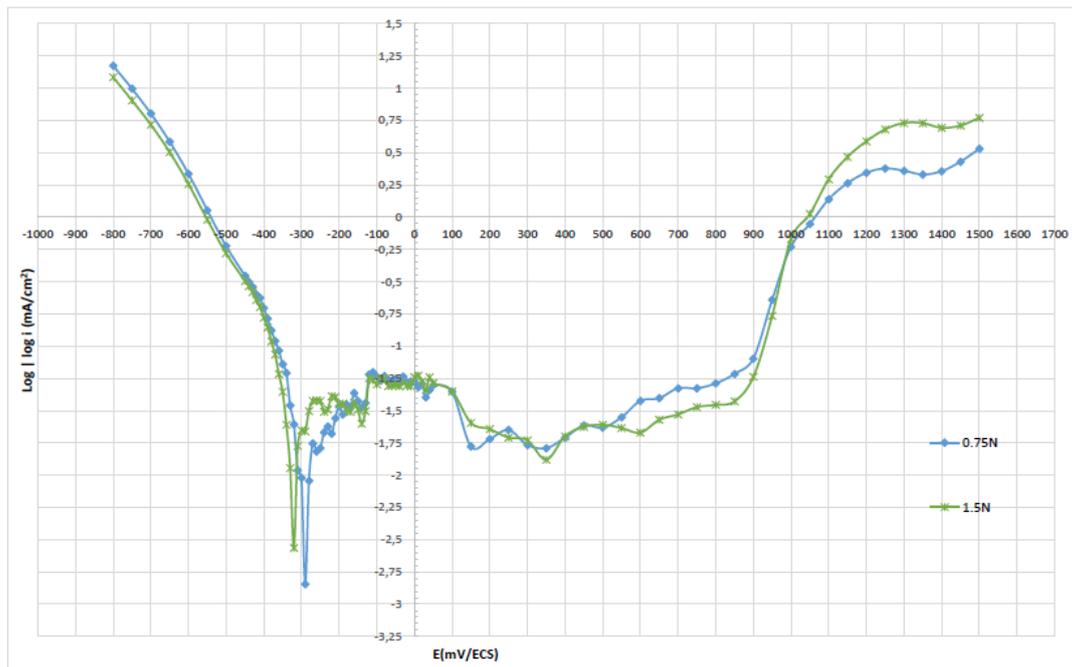


FIGURE V.27 – Effet du pH sur le comportement électrochimique de l'acier 316Ti laminé à 60%

Conclusion générale

Des traitements thermiques à différentes températures et temps de maintien ainsi que des traitements mécaniques par laminage, ont été menés sur l'acier inoxydable austénitique AISI 316Ti.

L'étude métallographique a montré que les traitements thermiques influencent différemment la microstructure des échantillons. En effet, un traitement de mise en solution de 30' provoque la dissolution complète des inclusions et celle partielle des précipités des différentes phases observées dans l'état brut.

Cette dissolution est accompagnée d'une augmentation sensible de la taille des grains.

Après le revenu à 550°C, l'examen de la microstructure de l'échantillon ne révèle aucune précipitation vu que ce traitement est hors domaine de formation de précipités comme indiqué dans le diagramme TTP pris comme référence. La dureté mesurée montre un adoucissement de notre acier dû à la relaxation des contraintes provoquées par l'hypertrempe.

Pour le traitement thermique à 650°C, la taille des grains obtenus pour l'échantillon traité pendant 144 heures est légèrement différente par rapport à celle obtenue pour l'échantillon traité pendant 24 heures. En outre la microdureté révèle un durcissement de grains et de joints des grains provoqué par la précipitation des carbures et des phases intermétalliques qui augmente en taux avec le temps de maintien. Ces précipités perturbent la cinétique de mouvement des joints de grains (phénomène d'ancrage) laissant la taille des grains inchangée au cours de maintien.

Nous avons constaté aussi que la pente de l'augmentation de la vitesse de corrosion diminue au cours de maintien ce qui revient à l'effet des carbures de types MC et qui limitent la précipitation des carbures $M_{23}C_6$ à cause de la grande affinité du titane au carbone ce qui diminue la cinétique de précipitation des carbures riche en chrome $M_{23}C_6$.

En augmentant la température de revenu à 900°C, les carbures de type MC grossissent par coalescence et provoquent un appauvrissement en carbone de la matrice ce qui diminue la dureté de l'échantillon.

L'écroissage provoqué par laminage amène à un allongement des grains dans le sens de déformation avec l'apparition des bandes de glissement. Cet allongement augmente avec le taux de déformation et touche à la fois les grains et les phases précipités. Les mesures de la dureté indiquent un durcissement continue avec le taux de déformation jusqu'à 60% où la dureté se stabilise par effet de réarrangement cellulaire de dislocations.

L'étude électrochimique a été effectuée dans la solution H_2SO_4 à deux concentrations, 0.75N de pH = 0.74 et 1.5N de pH = 0.3. Les résultats montrent un comportement similaire pour les échantillons brut, T0 (1100°C 30'), T1 (1100°C 30' + 550°10h) et T5 (1100°30' + 900°10h) dû à l'absence des précipités provoquant un appauvrissement en chrome (les carbures $M_{23}C_6$ et les phases intermétalliques σ et χ).

Pour les échantillons ayant subi un revenu à 650°C, nous avons constatés une augmentation

de la vitesse de corrosion due à la présence des précipités des carbures de types $M_{23}C_6$ riche en chrome et des phases intermétalliques (σ et χ) qui apparaissent après un maintien de 72 heures.

Ces carbures et phases intermétalliques appauvrissent en chrome les régions proches des lieux de leurs précipitations (les triplets et les joints de grains). En effet ces régions provoquent la sensibilisation de l'acier 316Ti en formant des zones de concentration en chrome différentes.

Le comportement électrochimique des échantillons déformés par laminage présente une diminution de la tenue à la corrosion au cours de déformation jusqu'à 40% causé par la formation de la martensite et la création des défauts et des dislocations qui sont des sites potentiels de corrosion. L'amélioration de la tenue à la corrosion après un taux de déformation de 40% est due au réarrangement des dislocations et des défauts de structures sous l'effet de contraintes.

L'augmentation de concentration de la solution H_2SO_4 rend cette dernière plus acide et donc plus agressive vis-à-vis le matériau. En guise de perspectives, une étude exhaustive en température et en durée permettrait de cerner les différentes phases intermétalliques susceptibles de se former. L'étude des propriétés mécaniques et électrochimique sera aussi complétée. L'utilisation de techniques d'investigation fines permettrait de localiser et d'identifier ces phases et d'en déduire leur influence vis-à-vis du comportement électrochimique du matériau.

L'objectif à terme est de pouvoir contrôler la microstructure de ces aciers stabilisés au titane afin de les rendre performants dans l'utilisation industrielle.

Annexe

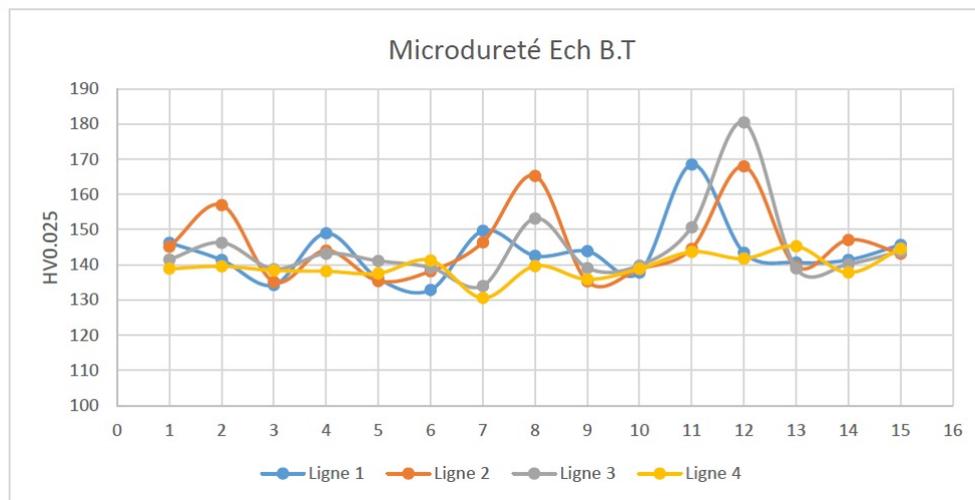


FIGURE V.28 – Variation de la microdureté en fonction de la position de l’empreinte pour l’échantillon brut

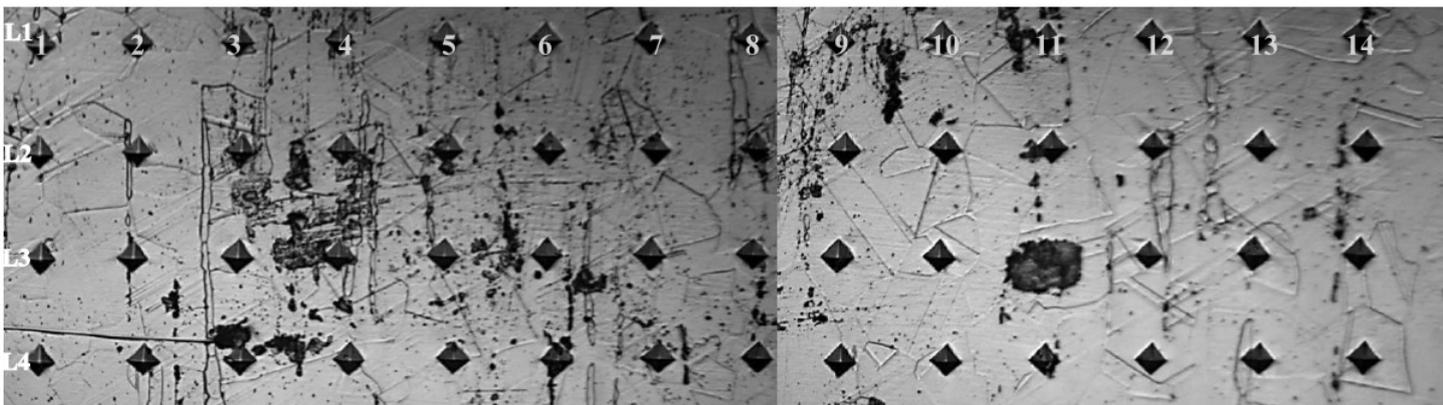


FIGURE V.29 – Grille d’empreintes réalisés sur l’échantillon brut

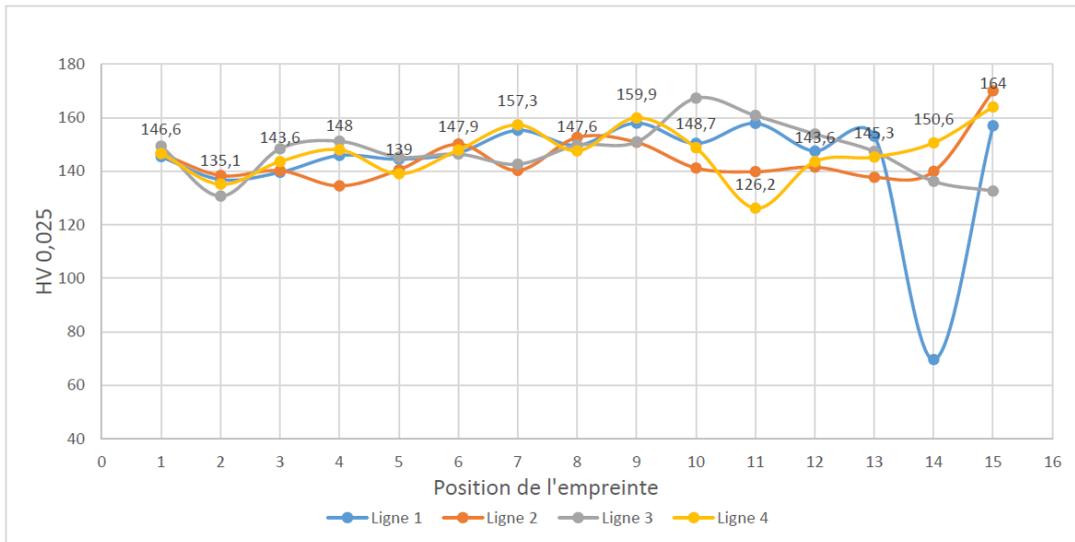


FIGURE V.30 – Variation de la microdureté en fonction de la position de l’empreinte pour l’échantillon T2 (1100°C 30’ + 650°24h)

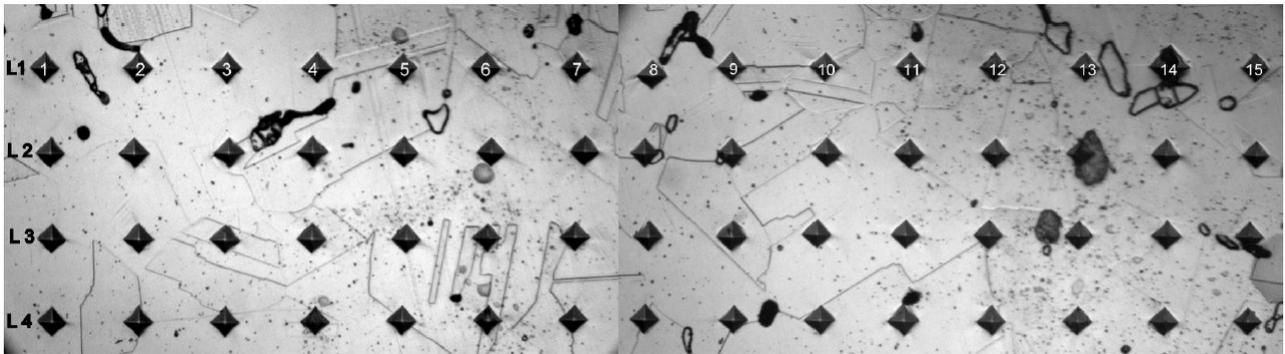


FIGURE V.31 – Grille d’empreintes réalisés sur l’échantillon T2 (1100°C 30’ + 650°24h)

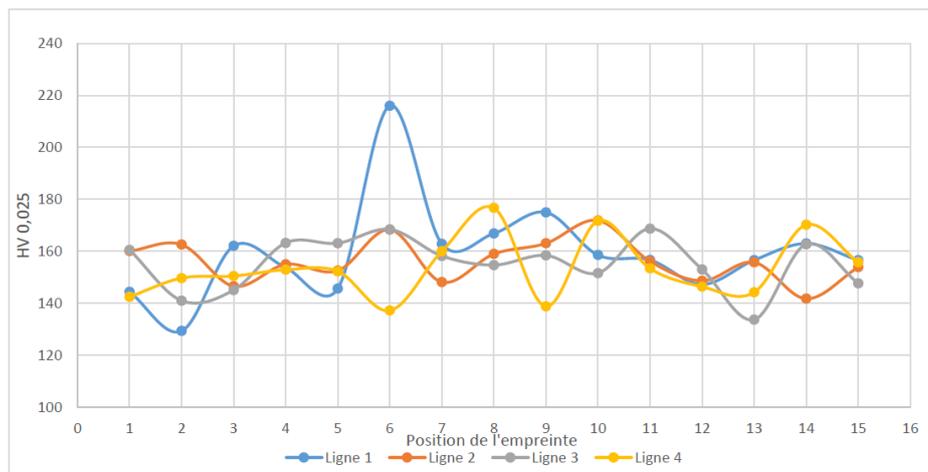


FIGURE V.32 – Variation de la microdureté en fonction de la position de l’empreinte pour l’échantillon T4 (1100°C 30’ + 650°144h)

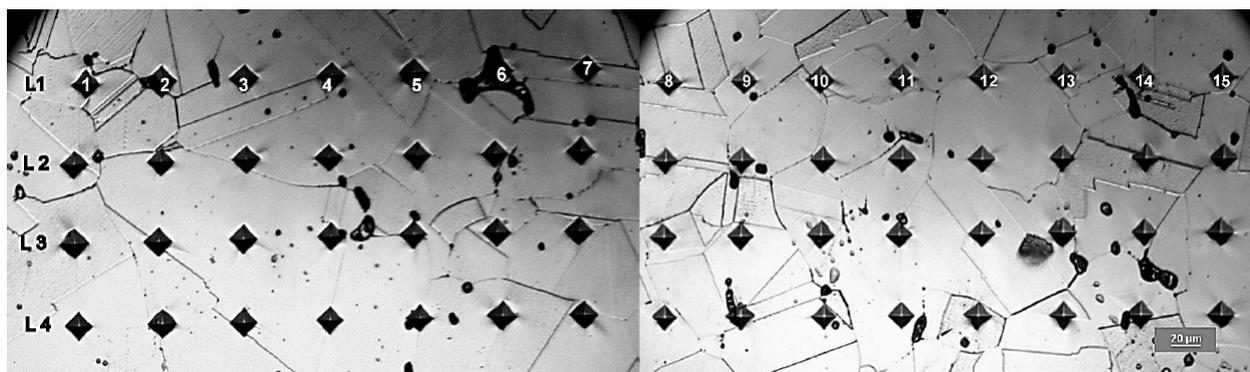


FIGURE V.33 – Grille d’empreintes réalisés sur l’échantillon T4 (1100°C 30’ + 650°144h)

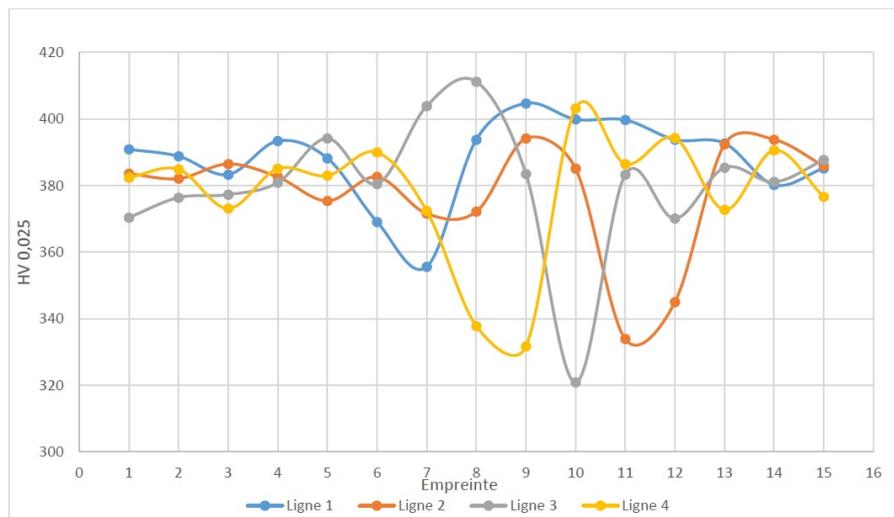


FIGURE V.34 – Variation de la microdureté en fonction de la position de l’empreinte pour l’échantillon L60%

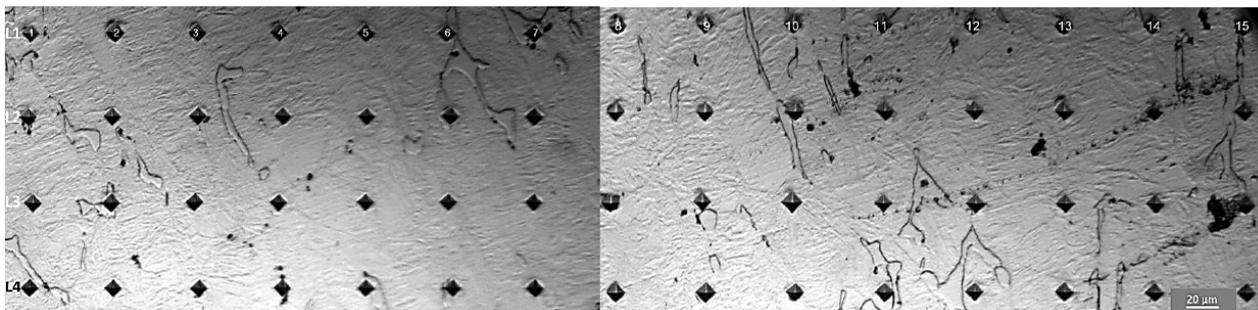


FIGURE V.35 – Grille d’empreintes réalisés sur l’échantillon L60%

Bibliographie

- [1] Z.AMY. Caractérisation de l'acier inoxydable **X5CrNi18-10** et étude de son oxydation à température, Mémoire de magister, Université MOULOUD MAMMERI TIZI-OUZOU, 2013.
- [2] M. DURAND-CHARRE. La microstructure des aciers et des fontes. SIRPE éditeur, 2003.
- [3] ASM Handbook : Alloy Phase Diagrams, ASM International Vol.3, 1992.
- [4] GUY DAVID. Les aciers inoxydables. propriétés-mise en œuvre-emploi-normes. Lavoisier, P(3-13), 1990.
- [5] CUNAT.P. J. Aciers inoxydables : critères de choix et structure, m4540. Techniques de L'Ingénieur, 2001.
- [6] J. PHILIBERT. Métallurgie, du minerai au matériau. Éditions Dunod, 2e édition, 2002.
- [7] G. MAEDER J. BARRALIS. Métallurgie, élaboration, structures-propriétés, normalisation. Les précis AFNOR/Nathan, 2002.
- [8] P. R. RIOS A. F.PADILHA. Decomposition of austenite in austenitic stainless steels. ISIJ International, Vol. 42, No. 4, 2002.
- [9] A.GALERIE L.ANTONI. Corrosion sèche des métaux, m4224. Technique de l'ingénieur, P1-10, 2001.
- [10] K.BRADLEY S.DUNN. Nickel. La revue spécialisée du nickel et de ses applications, 2012.
- [11] J.E. SPRUIELL A.S. GROT. Microstructural stability of titanium-modified type 316 and type 321 stainless steel. METALLURGICAL TRANSACTIONS Vol.6, 1975.
- [12] F. MCGUIRE. Stainless Steels for Design Engineers. ASM International, 2008.
- [13] A.CASAROLI M.BONIARDI. Stainless steels. Groupou Lucefin Research and Development, 2014.
- [14] H.SASSOULAS. Traitements thermiques des aciers inoxydables. Technique de l'ingénieur, 1997.
- [15] D. CALLISTER. Fundamentals of Materials Science and Engineering. John Wiley Sons, Inc., 2001.

- [16] A.BOUABDELLAH. etude de la restauration et de la recristallisation d'un acier inoxydable austénitique (316l) déformé par lminage, Mémoire de PFE, Ecole Nationale Polytechnique, 2011.
- [17] H.HACHEMI. Etude de l'évolution de la structure des macles dans un acier inoxydable austénitique (316l) en fonction de traitements thermomécaniques, Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique 2012.
- [18] F.ATMANI. Comportement électrochimique d'un dépôt pvd du titane sur l'acier inoxydable austénitique aisi 316l laminé à froid, en milieu physiologique simulé., Mémoire de magister, Ecole Nationale Polytechnique, 2005.
- [19] F.HAESSNER. Recrystallisation of metallic materials. F Ed Stuttgart, 1978.
- [20] G BERANGER P. LACOMBE, B. BAROUX. Les aciers inoxydables. les éditions de physique, 1990.
- [21] C.KPODEKON. Effet du pré-écrouissage sur la durée de vie des aciers austénitiques de type 304l, Thèse de doctorat, INSA de Rouen, 2010.
- [22] R.LEROUX R.CAZAUD. Métallurgie, mise en forme et traitements. DUNOD, 1986.
- [23] J.CROLET. Métaux et alliages passivables règles de choix et emplois types, m153. Techniques de L'Ingénieur, P(1-20), 2000.
- [24] D.LANDOLT. Traité des matériaux Vol12 Corrosion et chimie de surfaces des métaux. Presse Polytechniques et universitaires Romandes, 2007.
- [25] G.BERANGER H.MAZILLE. Corrosion des métaux et alliages. Hermes Science Publications, 2002.
- [26] G.BERANGER J.L CROLET. Corrosion en milieu aqueux des métaux et alliages, m150. Techniques de L'Ingénieur, 2000.
- [27] P.J CUNAT. Aciers inoxydables propriétés. résistance à la corrosion. Techniques de L'Ingénieur, 2000.
- [28] S.MARCELIN. Etude de la corrosion cavernueuse d'un acier inoxydable martensitique : utilisation d'une cellule à couche mince, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse (INP Toulouse), 2012.
- [29] A.METTAL. Les aciers inoxydables et la corrosion. Paris, 2005.
- [30] P.J.CUNAT. Aciers inoxydables propriétés. résistance à la corrosion. Techniques de L'Ingénieur, 2000.
- [31] M.MENAS C.BENBOUZA. Etude de l'influence de la microstructure de l'acier inoxydable austénitique 304 sur son comportement en fatigue-corrosion, Mémoire de PFE, Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, 2014.

- [32] B. WEISS R. STICKLER. Phase instabilities during high temperature exposure of 316 austenitic stainless steel. Metallurgical transiction, Vol3, 1972, 851-866.
- [33] V. MOURA A.YAE KINA. Influence of stabilization heat treatments on microstructure, hardness and intergranular corrosion resistance of the aisi 321 stainless steel. J Mater Sci, 2008.
- [34] A. PARDO M.C. MERINO. Influence of **Ti**, **C** and **N** concentration on the intergranular corrosion behaviour of aisi 316**Ti** and 321 stainless steels. Science Acta Materialia, Elsevier Ltd., 2007.
- [35] F.HELLAL H.KADDOUR. Effet de contrainte sur le comportement électrochimique de l'acier austénitique 316l en milieu salin. 4eme conference internationale sur le soudage, Annaba, 2014.