

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

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique

DÉPARTEMENT DE METALLURGIE

PROJET DE FIN D'ETUDES

En vue de l'obtention de

Diplôme d'Ingénieur d'Etat en génie des matériaux

**Etude de l'influence de la microstructure de
l'acier inoxydable austénitique 304 sur son
comportement en fatigue-corrosion**

Proposé et encadré par :

Pr. HELLAL F.

Réalisé par :

- BENBOUZA Chamseddine

- MENAS Mohamed

Promotion juin 2014

ملخص

لرصد تأثير البنية المجهرية على الفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي 304 على سلوك الصدأ و التعب / الصدأ ، أجريت سلسلتين من الاختبارات على عينات خام، عينات صفحت و عينات عولجت حراريا.

الاختبار الأول هو الاستقطاب الكهروكيميائي في حامض الكبريت ذو تركيزات مختلفة، و الاختبار الثاني هو التعب بالانثناء ذو ثلاث نقاط في محلول حمض الكبريت ذو تركيز معين.

تعديل البنية المجهرية للفولاذ المقاوم للصدأ الأوستنيتي 304 عن طريق العلاج الميكانيكي (التصفيح) سمحت بإثبات أن الاضطرابات التي أنشئت خلال هذا التشوه يلعب دورا سلبيا، سواء على سلوك التآكل، أو تآكل / تعب، بالمقابل البنية المجهرية للعينات المعالجة حراريا مدة حياتها زادت في اختبار التعب بنسبة معتبرة مما يؤكد فرضية تضخم الحبوب يؤخر بدء وانتشار الشقوق، في حين ارتفاع سرعة التآكل بسبب كربيد الكروم الذي يعزز التآكل بين الخلايا الحبيبية

الكلمات الرئيسية: الفولاذ الأوستنيتي المقاوم للصدأ، 304، والاستقطاب الكهروكيميائية والتآكل و التعب ، وطبيعتها ، عدد الدور ، التشقق.

Résumé

Pour suivre l'influence de la microstructure de l'acier inoxydable austénitique 304 sur son comportement en corrosion et en fatigue corrosion, deux séries d'essais ont été effectuées sur des échantillons bruts, laminés et traités thermiquement. Le premier essai est la polarisation électrochimique dans l'acide sulfurique de différentes concentrations, le deuxième essai est la fatigue par flexion à trois points dans une solution d'une concentration donnée.

La modification de la microstructure de l'acier par des traitements mécaniques (le laminage) a permis de montrer que les défauts créés au cours de cette déformation jouent un rôle néfaste, que ce soit sur son comportement en corrosion ou en fatigue corrosion, par contre pour les microstructures traitées thermiquement, leur durée de vie en fatigue a augmenté d'une façon significative, ce qui confirme l'hypothèse que le grossissement de grains retarde l'amorçage et la propagation des fissures, alors que leur vitesse de corrosion a augmenté à cause de la formation des carbures $Cr_{23}C_6$ qui favorisent la corrosion intergranulaire.

Mots clés : acier inoxydable austénitique, AISI 304, polarisation électrochimique, fatigue corrosion, normalité, nombre de cycle, fissure.

Abstract

To study the effect of the microstructure of the austenitic stainless steel 304 on its corrosion behavior and corrosion fatigue, two series of tests were carried on as received, heat treated and rolled samples. The first test is the electrochemical polarization in sulfuric acid at different concentrations; the second test is fatigue by three-point bending in a solution of a given concentration.

The modification of the microstructure of the steel by mechanical treatment (rolling) has shown that the defects created during this stress play a negative role, as well on its corrosion as on its fatigue corrosion behavior. When they are heat treated, their fatigue life increased by a significant way which confirms the assumption that the grain coarsening delays initiation and propagation of cracks, while their corrosion rate increased because of the effect of Cr_{23}C_6 carbides that induces intergranular corrosion.

Keywords: austenitic stainless steel, AISI 304, electrochemical polarization, corrosion fatigue, normality, cycle number, crack

Remerciements

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

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

Nous exprimons notre très sincère reconnaissance à Monsieur H.SEDJAL, pour ses aides précieuses pour le travail qu'il 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 A.KASSER, de nous avoir fait l'honneur d'être membre de notre jury.

Nous n'oublions pas de remercier tous les enseignants du département de métallurgie de l'ENP, pour avoir participé à notre formation.

BENBOUZIA ET MENAS.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail A la flamme qui éclaire ma vie
et me guidé vers le droit chemin,*

À Ma très chère mère, Hafida.

*A mon très cher père, Mohamed, pour son soutien sans
limite*

Sa patience et ses sacrifices.

*A mes frères : Hakim et sa femme et sa petite fille Nadine,
Rachid, Adel et Djalel.*

A ma sœur: Soumia.

A toute ma famille.

*A tous mes amis et mes collègues : koussaïla, Djalel, Doudou,
Riad, Salim, Fateh, hamza et Youssef.*

*A tous ceux qui sont présents dans le cœur et absents dans
les lignes.*

Chamseddine

Dédicace

Je dédie ce travail :

*A la personne la plus chère dans cette terre : ma mère
NADIA*

A mon père HASSEN

A mon oncle ALI

*A ma sœur RATIBA ainsi que mes deux, frères
NACERDINE et HAMIDOUCHÉ*

*A ma grande mère WARDIA ainsi qu'à la mémoire de mes
grands-parents AHMED, SADIA ET KACI*

*A mon oncle RACHID et tantes, NOUARA, WARDIA,
MESSOUDA, MELKHER, ZAZI, NACIRA, RAZIKA et
leurs familles*

A tous mes amis

Moh

Liste des figures

Figure I.1 : variétés allotropiques du fer pur	10
Figure I.2 : diagramme d'équilibre binaire de l'alliage fer-chrome	11
Figure I.3 : diagramme d'équilibre binaire de l'alliage fer-nickel	12
Figure I.4 : diagramme d'équilibre binaire de l'alliage nickel-chrome	12
Figure I.5 : diagramme d'équilibre ternaire de l'alliage fer-chrome-nickel	13
Figure I.6 : le diagramme de Schaeffler	14
Figure I.7 : diagrammes Température-Temps-Précipitation des aciers a) AISI 316 , b) AISI 304	15
Figure I.8 : l'influence du carbone sur les digrammes TTP de l'acier AISI 304	16
Figure I.9: la séquence de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans l'acier 304	18
Figure I.10 : principaux types d'aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel (molybdène) dérivés de la nuance de base AISI 304 (DIN : X5CrNi18-10).	19
Figure II.1 : propagation d'une piqûre en milieu chloruré	25
Figure II.2 : représentation de la déchromatisation aux joints de grains par suite de la précipitation de carbures de chrome	27
Figure II.3 : joints de grains d'un acier inoxydable sensibilisé	27
Figure II.4 : représentation schématique du film passif des aciers inoxydables.	28
Figure II.5 : courbes individuelles $i_A = f(E)$ et $i_K = g(E)$ et globale $i = h(E)$ de polarisation en fonction de la différence de potentiel métal-solution	30
Figure II.6 : courbes de polarisation individuelles de la réaction anodique $i_A = f(E)$ et de la réaction cathodique $i_K = g(E)$	31
Figure II.7 : courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique : H_2SO_4) : $i_A = f(E)$	32
Figure II.8 : Points de fonctionnement d'un métal (état actif)	34
Figure II.9 : Points de fonctionnement d'un métal (état passif)	34
Figure II.10 : points de fonctionnement d'un acier inoxydable en milieu acide chloruré et non chloruré	35
Figure III.1 : chargement d'une éprouvette de fatigue à contrainte imposée	36
Figure III.2 : courbe de Wöhler	37
Figure III.3 : amorçage et propagation des fissures de fatigue dans un acier inoxydable austénitique	38
Figure III.4 : variation de la longueur de la fissure de fatigue en fonction de nombre de cycles de chargement appliqués	40

Figure III.5 : variation de la vitesse de fissuration, da/dN , en fonction de la variation du facteur d'intensité de contrainte, pour les métaux. On distingue trois régimes : 1) régime caractéristique du seuil de propagation ;2) régime de paris ;3) régime d'accélération (avant la rupture)	40
Figure IV.1 : enrobage à froid.....	46
Figure IV.2 : polisseuse à deux plateaux.....	46
Figure IV.3 : schéma de la procédure suivie pour l'attaque électrolytique.....	47
Figure IV.4 : les cycles suivis dans les traitements thermiques	49
Figure IV.5 : four métallographique.....	49
Figure IV.6 : le principe de l'opération du laminage	50
Figure IV.7 : laminoir manuel.....	51
Figure V.1 : microscope optique par acquisition d'image	52
Figure V.2 : fenêtre principal de logiciel image J	52
Figure V.3 : microstructure de l'acier 304 : a) photo réelle, b) photo après traitement d'image, c) photo donnée par image J.....	53
Figure V.4 : principe de la microdureté Vickers	55
Figure V.5 : microduromètre.....	56
Figure V.6 : potentiostat.....	57
Figure V.7 : cellule électrochimique a trois électrodes	57
Figure V.8 : extrapolation des droites de Tafel	58
Figure V.9 : pH mètre	59
Figure V.10 : principe de la flexion a trois points.....	59
Figure V.11 : dispositif de fatigue-corrosion	60
Figure VI.1 : la microstructure de l'acier AISI 304 a) échantillon B ; b) échantillon BT ; c) échantillon T650, t0,5 ; d) échantillon T650, t1 ; e) échantillon T650, t4 ; f) échantillon T650, t16 ; g) échantillon T750, t1 ; h) échantillon T750, t16 ; i) échantillon L15 ; j) échantillon L45	62
Figure VI.2 : graphe montrant la variation de la taille des grains en fonction du temps du maintien.....	64
Figure VI.3 : graphe montrant la variation de la taille des grains en fonction de la température du maintien.....	65
Figure VI.4 : graphe montrant la microdureté des grains et les joints de grains pour les différents échantillons	67
Figure VI.5 : évolution de la microdureté en fonction de temps du maintien à 650°C.....	67
Figure VI.6 : évolution de la microdureté en fonction de temps du maintien à 750°C.....	68
Figure VI.7 : évolution de la microdureté en fonction du taux de laminage.....	69

Figure VI.8 : graphe $i=f(E)$ pour les différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique $N = 0,5$	70
Figure VI.9 : graphe $i=f(E)$ pour les différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique $N = 1,5$	70
Figure VI.10 : graphe $i=f(E)$ pour les différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique $N = 2,5$	71
Figure VI.11 : détermination de E_c et i_c par la méthode de Tafel	72
Figure VI.12 : influence de la concentration sur le courant de corrosion	73
Figure VI.13 : influence de taux du laminage sur le courant de corrosion	74
Figure VI.14 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon B a) après 136800 cycles; b) après 151200 cycles ; c) après 165600 cycles ; d) après 194400 cycles ; e) après 208800 cycles ; f) après 223200 cycles ; g) après 237600 cycles; h) après 266400 cycles ; i) après 360000 cycles	76
Figure VI.15 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon brut	77
Figure VI.16 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T650, t16 a) après 302400 cycles; b) après 316800 cycles ; c) après 331200 cycles ; d) après 345600 cycles ; e) après 360000 cycles ; f) après 374400 cycles	78
Figure VI.17 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T650, t16	78
Figure VI.18 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T750, t16 a) après 489600 cycles; b) après 504000 cycles ; c) après 518400 cycles ; d) après 532800 cycles ; e) après 547200 cycles ; f) après 561600 cycles ; g) après 576000 cycles	79
Figure VI.19 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T750, t16	80
Figure VI.20 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L15 a) après 86400 cycles; b) après 100800 cycles ; c) après 115200 cycles ; d) après 129600 cycles	81
Figure VI.21 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L15	81
Figure VI.22 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L45 a) après 57600 cycles; b) après 72000 cycles ; c) après 86400 cycles ; d) après 100800 cycles ; e) après 115200 cycles ; f) après 129600 cycles	82
Figure VI.23 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L 45	83
Figure VI.24 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles les différents échantillons	84

Figure VI.25 : graphe représentatif du nombre de cycle nécessaire pour l'amorçage de la fissure en fonction de la taille des grains	84
Figure VI.26 : graphe représentatif de l'apparition de la fissure en fonction de taux de laminage	85
Figure VI.27 : la vitesse de propagation en fonction de facteur d'intensité de contraintes pour les échantillons traités thermiquement comparés au brut.....	86
Figure VI.28 : la vitesse de propagation en fonction de facteur d'intensité de contraintes pour les échantillons laminés comparés au brut	87

Liste des tableaux

Tableau I.1 : composition chimique de quelques aciers inoxydables austénitiques.	3
Tableau IV.1 : la composition chimique de l'acier 304	45
Tableau IV.2 : les propriétés mécaniques de l'acier 304	45
Tableau IV.3 : les paramètres utilisés pour l'attaque électrolytique	47
Tableau V.1 : la surface de chaque grain calculée par le logiciel	54
Tableau VI.1 : la surface et le diamètre moyens des grains pour les échantillons traités thermiquement.....	63
Tableau VI.2 : la surface et le diamètre moyens des grains pour l'échantillon laminé à 15%	65
Tableau VI.3 : La microdureté des grains et les joints de grains pour des différents échantillons.....	66
Tableau VI.4 : les valeurs de E_c et i_c des différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique de différentes normalités	72
Tableau VI.5 : les valeurs de pH	74
Tableau VI.6 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon brut	76
Tableau VI.7 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T650, t16	78
Tableau VI.8 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T750, t16	80
Tableau VI.9 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon la L15	81
Tableau VI.10 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L45	82

Table des matières

Introduction

Introduction	1
--------------------	---

Étude bibliographique

I. Généralités sur les aciers inoxydables austénitiques	3
I.1. La composition chimique des aciers inoxydables austénitiques	4
I.1.1. Les éléments alphas	4
I.1.2. Les éléments gamma	5
I.2. La microstructure des aciers inoxydables austénitiques	6
I.2.1. Les grains	6
I.2.2. Les macles	7
I.2.3. Les carbures	7
I.2.4. Les phases intermétalliques	9
I.3. Diagrammes des phases.....	9
I.3.1. Phase de référence	9
I.3.2. Diagrammes binaires.....	10
I.3.3. Diagrammes ternaires	13
I.4. Les notions de chrome et de nickel équivalents	13
I.5. Cinétique précipitation des carbures et les phases intermétalliques dans les aciers austénitiques	14
I.5.1. L'influence du carbone sur les diagrammes TTP.....	15
I.5.2. La séquence de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans l'acier 304	16
I.6. Etude des aciers inoxydables austénitiques AISI 304	18
I.6.1. Les applications des aciers AISI 304	19
I.6.2. Traitements thermiques des aciers inoxydables 304	20
I.6.3. La mise en œuvre mécanique de l'acier AISI 304.....	21
II. La corrosion des aciers inoxydables	22
II.1. Définition	22
II.2. Origines de la corrosion	23

II. 3. Les différents types de corrosion	24
II.3.1. La corrosion uniforme	24
II.3.2. La corrosion localisée	24
II.4. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques	27
II.5. Interprétation électrochimique	29
III. La fatigue.....	35
III.1. Définition de la fatigue	36
III.2. Mécanismes de ruine par fatigue	37
III.3. La fatigue corrosion.....	38
III.4. Vitesse de fissuration dans le cas de fatigue et la fatigue corrosion.....	39
III.5. Facteurs qui influencent sur le comportement en fatigue et en fatigue corrosion.....	41
III.5.1. Influence du matériau.....	41
III.5.2. Influence du rapport de contraintes.....	41
III.5.3. Influence de la fréquence	41
III.5.4. Influence de l'environnement	42
III.5.5. influence de l'entaille.....	42
Conclusion.....	43

Techniques expérimentales

Introduction	44
IV. Matériau et techniques expérimentales	44
IV.1. Le matériau utilisé	44
IV.2. Préparation métallographique.....	45
IV.2.1. Le découpage	45
IV.2.2. L'enrobage	45
IV.2.3. Le polissage	46
IV.2.4. Attaque électrolytique.....	47
IV.3. Traitement thermique	48
IV.3.1. traitement d'hypertrempe.....	48
IV.3.2. Traitement de revenu	48
IV.4. Déformation par laminage	50
V. Techniques de caractérisations	51

V.1. L'observation microscopique	51
V.2. Détermination de la taille des grains.....	52
V.3. La microdureté.....	54
V.4. Essai de polarisation électrochimique.....	56
V.4.1. Préparation des solutions	56
V.4.2. Essai de corrosion	56
V.4.3. Mesure de pH.....	58
V.5. Essai de fatigue-corrosion.....	59

Résultats et interprétations

Introduction	61
VI.1. La microstructure des différents échantillons	61
VI.2. La taille des grains.....	63
VI.2.1. Influence des traitements thermiques	63
VI.2.2. Influence des traitements mecaniques	65
VI.3. La microdureté.....	66
VI.3.1. Influence des traitements thermiques	67
VI.3.2. Influence des traitements mécaniques	69
VI.4. Les essais électrochimiques sans contraintes	69
VI.4.1. Influence de la concentration.....	72
VI.4.2. Influence du traitement thermique.....	73
VI.4.3. Influence de taux de laminage	73
VI.4.4. Mesure de pH.....	74
VI.5. Essai de fatigue corrosion.....	75
VI.5.1. Influence du diamètre des grains sur l'amorçage des fissures.....	84
VI.5.2. Influence du laminage sur l'amorçage des fissures	85
VI.5.3. La vitesse de propagation des fissures	86

Conclusion générale

Conclusion générale	88
---------------------------	----

Références bibliographiques

Références bibliographiques	89
-----------------------------------	----

Introduction

Introduction

Les aciers inoxydables sont utilisés dans des applications importantes comme matériau de construction dans divers environnements agressifs tels que dans le transport, l'industrie chimique, le dessalement et le traitement de l'eau et dans l'industrie pétrolière en raison de son excellente résistance à la corrosion générale, adéquate à des propriétés mécaniques à haute température, de facilité de mise en œuvre et de soudabilité.

La résistance supérieure à la corrosion de l'acier inoxydable est due à la présence d'une couche passive d'oxyde formée naturellement sur la surface de l'acier, compacte et plus ou moins parfaite. Ce film passif est riche en chrome. Ces films passifs, cependant, sont souvent susceptibles de dégradation localisée sur le site du défaut dans des milieux agressifs, provoquant des piqûres de corrosion qui détériorent la structure. Ces milieux accélèrent la dissolution active de l'alliage, retardent l'établissement de la passivité et surtout provoquent une destruction locale de la couche de passivité.

Il existe une grande variété d'aciers inoxydables, leur caractéristique commune est leur teneur en chrome $> 11.5 \%$. Les aciers inoxydables sont utilisés pour leur résistance à la corrosion, à l'oxydation et leur bel aspect extérieur, qualités découlant de la présence du chrome. Une classification selon leur structure serait préférable :

- **ferritiques** contenant 12 à 13 % Cr et très peu de carbone ;
- **martensitiques** avec 12 à 17 % Cr et 0.1 à 1.0 % C;
- **austénitiques** contenant 17 à 25 % Cr et 8 à 20 % de Ni ;
- **les alliages duplex** avec 23 à 30 % Cr et 2.5 à 7 % Ni et addition de Ti et Mo ;
- **les alliages à durcissement par précipitation** qui ne peuvent pas avoir une base austénitique ou martensitique, avec des additions de Cu, Ti, Al, Mo, Nb ou N.

La métallurgie physique de ces aciers commerciaux se base sur l'étude des trois diagrammes binaires Fe-Cr, Fe-Ni, et Cr-Ni, et du diagramme ternaire Fe-Cr-Ni.

L'objectif de notre travail est l'étude de l'influence de la microstructure de l'acier inoxydable austénitique 304 sur son comportement en fatigue-corrosion, lors d'une éventuelle utilisation pour la fabrication des citernes de transport ou des réservoirs de stockage de produits chimiques ou biologiques. Ce travail fait partie d'un projet de recherche en cours, au Laboratoire de Science et Génie des Matériaux, de l'ENP.

Pour cela on a fait subir à notre métal, qui se présente sous forme de tôle, des traitements thermiques et mécaniques, et suivi son comportement vis-à-vis de la corrosion simple puis de la fatigue-corrosion, pour déterminer la meilleure microstructure correspondant à l'usage voulu.

Ce mémoire est composé de trois parties :

La première partie dans laquelle sont présentées les caractéristiques des aciers inoxydables d'une façon générale et l'acier AISI 304 d'une façon particulière, leurs traitements thermiques et les phénomènes de fatigue, de corrosion avec ses différentes formes.

Introduction

La deuxième partie est consacrée à la description du matériau, des méthodes et des outils expérimentaux de caractérisations utilisés au cours de ce travail.

La troisième partie consiste en la présentation des résultats obtenus avec des discussions.

Enfin, nous terminons notre travail par une conclusion générale.

Première partie
Étude
bibliographique

I. Généralités sur les aciers inoxydables austénitiques

Les aciers inoxydables austénitiques possèdent une bonne résistance à la corrosion, ainsi que de bonnes propriétés mécaniques depuis la température de l'azote liquide jusqu'à 650°C environ. Ils ont une forte capacité d'érouissage et sont ductiles. Par ailleurs, ils sont soudables par tous les procédés conventionnels. Ils constituent donc des matériaux de structure particulièrement intéressants et sont très largement employés dans le transport, l'industrie chimique et l'industrie de l'énergie.

Les aciers inoxydables austénitiques ont deux caractéristiques métallurgiques principales :

- Ils contiennent suffisamment de chrome pour leur conférer un caractère inoxydable.
- Ils contiennent suffisamment d'éléments gammagènes, comme le nickel, pour leur conférer leur structure cubique à faces centrées. Ils s'agissent de solutions solides obtenues par hypertrempe depuis une température de l'ordre de 1100°C.

Le Tableau suivant récapitule les compositions chimiques de différentes nuances d'aciers inoxydables austénitiques. La nuance 316 se différencie de la nuance 304 par l'ajout de 2.5% de molybdène. Cet ajout permet d'augmenter les caractéristiques mécaniques ainsi que la résistance à la corrosion. Les nuances 321 et 347 sont stabilisées par des éléments carburigènes. Le sous type L signifie « low carbon » et indique que l'acier contient moins de 0.03% de carbone. Le sous type L(N) signifie de plus que la teneur en azote est contrôlée et donc supérieure à celle des aciers bas carbone simples. Par opposition aux aciers bas carbonés, on notera parfois H « high carbon » un acier qui possède une teneur en carbone supérieure à 0.03% [1].

Tableau I.1 : composition chimique de quelques aciers inoxydables austénitiques [1].

	C	N	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Ti	Nb	S	P
	max	max	min-max	min-max	min-max	max	max	max	min-max	min-max	max	max
304	0.080		17-20	9-12		2	1	1			0.030	0.040
304 L	0.030		17-20	9-12		2	1	1			0.030	0.040
304 L(N)	0.035	0.080	18.5-20	9-10		2	1	1			0.030	0.040
316	0.080		16-19	10-14	2.25-2.75	2	1	1			0.030	0.040
316L	0.030		16-19	10-14	2.25-2.75	2	1	1			0.030	0.040
316L(N)	0.035	0.080	17-18.2	11.5-12.5	2.25-2.75	2	1	1			0.030	0.040
347	0.080		17-20	9-13		2	1	1		8%C-1.00	0.030	0.040
321	0.100		17-20	9-13		2	1	1	5%C-0.75		0.030	0.040

I.1. La composition chimique des aciers inoxydables austénitiques

Le fer est le composant principal des aciers inoxydables austénitiques pour lequel on rajoute les éléments additionnels.

Les éléments additionnels sont divisés en deux familles : les éléments alphas (silicium, aluminium, chrome, molybdène, tungstène, titane, niobium) et les éléments gamma (nickel, manganèse, azote, carbone, cuivre, cobalt). Certains éléments ont des effets plus importants que d'autres, notamment l'azote et le carbone dont l'effet gamma est environ trente fois plus puissant que celui du nickel.

I.1.1. Les éléments alphas

➤ Le chrome (Cr)

Élément de base de tous les aciers inoxydables qui offre la résistance à la corrosion par la formation d'un film passif en se combinant avec l'oxygène et augmente la résistance à la corrosion (sauf en milieu sulfurique) et la résistance à l'oxydation à chaud. Lorsqu'il est associé avec le molybdène et le nickel, il confère de bonnes propriétés mécaniques à des températures allant jusqu'à 500°C.

➤ Le molybdène (Mo)

C'est un élément alpha qui, ajouté à raison de quelques pourcents, améliore la qualité du film passif, en particulier en milieux chlorurés et acides, à l'exception des solutions nitriques bouillantes.

Le molybdène augmente la résistance au fluage des aciers au chrome. Il diminue la fragilité au revenu. Il améliore sensiblement la résistance à la corrosion intergranulaire et la piqure. Il confère une plus grande sensibilité à la décarburation et au phénomène d'oxydation pour des températures entre 1000 et 1100°C. De plus, il augmente la résistance mécanique à chaud.

Plusieurs chercheurs ont étudié l'effet du Mo sur les aciers inoxydables et ont montré que la présence du Mo augmente la résistance à la corrosion par piqure et la résistance à la corrosion sous contrainte [2].

➤ Le silicium (Si)

C'est un élément également alpha, il augmente la résistance à la corrosion et améliore les propriétés d'emploi à haute température ce qui lui confère une bonne résistance à l'oxydation à chaud dans le cas de l'acide nitrique mais diminue la résistance à la fissuration lors du soudage.

➤ Le vanadium (V)

Il est un fort stabilisateur de ferrite. Avec la présence du nickel, il augmente la résistance mécanique [3].

➤ **Le titane (Ti)**

Doit être utilisé à une teneur qui dépasse le quadruple de la teneur en carbone. Il évite l'altération des structures métallurgiques lors du travail à chaud, en particulier lors des travaux de soudure.

➤ **Le niobium (Nb)**

C'est un élément alphasène, il se combine avec le carbone dans les aciers inoxydables et forme les carbures pour s'opposer à la corrosion intergranulaire.

I.1.2. Les éléments gammagènes

➤ **Le nickel (Ni)**

Au-delà de 6 à 8 %, sa présence se traduit par un effet gammagène et l'acier devient austénitique à toutes températures. Il élargit ainsi le domaine d'existence de l'austénite. Il favorise la mise en œuvre par déformation plastique, améliore la résistance à la corrosion, en particulier la résistance à la corrosion sous tension, il affine le grain et améliore la ductilité.

Le nickel a une influence favorable sur la trempabilité, la résistance au choc et la ténacité des calamines [4].

➤ **Le manganèse (Mn)**

Bien que classé comme élément gammagène, a un rôle alphasène pour des teneurs supérieures à 7 %, rend ainsi difficile la transformation de l'austénite en martensite dans les aciers Cr-Ni et lors des sollicitations mécaniques aux basses températures.

➤ **Le carbone (C)**

Il stabilise la structure austénitique introduit pour accroître les propriétés mécaniques de l'acier (dureté, charge à la rupture, fluage...), particulièrement sous l'effet des traitements thermiques, le carbone joue cependant un rôle néfaste vis-à-vis de la résistance à la corrosion (précipitation de carbures de chrome lorsque la teneur en carbone dépasse 0,03% conduisant à la corrosion intergranulaire). Ceci a encouragé le développement de nuances d'aciers inoxydables à très faible teneur en carbone inférieur à 0,03% (type L).

➤ **L'azote (N)**

Stabilisateur d'austénite, associé à une basse teneur de carbone, l'azote permet d'atteindre des limites d'élasticité élevées sans diminuer la résistance à la corrosion intergranulaire. Il a une influence bénéfique sur la résistance à la corrosion par piqûres et la résistance à la corrosion par crevasse par précipitation du nitrure de chrome Cr_2N moins riche en chrome que $Cr_{23}C_6$ provoquant un moindre appauvrissement en chrome au voisinage des joints de

grains. L'azote augmente aussi la résistance à la traction et diminue la ductilité des aciers inoxydables austénitiques [5].

➤ **Le soufre (S)**

À des teneurs de l'ordre de 0,2 %, il améliore considérablement l'usinabilité (tournage, fraisage, perçage, etc.) mais cela se fait au détriment de la résistance à la corrosion par piqûres.

➤ **Le cuivre (Cu)**

Il est additionné aux aciers austénitiques dans des cas particuliers pour améliorer la résistance à la corrosion ou pour accroître l'aptitude à la frappe à froid, le cuivre aide aussi à la lutte contre la corrosion bactérienne. En outre le cuivre améliore l'usinabilité des aciers inoxydables austénitiques [6].

I.2. La microstructure des aciers inoxydables austénitiques

La microstructure fait partie des connaissances fondamentales nécessaires pour interpréter le comportement des aciers inoxydables austénitiques.

I.2.1. Les grains

Un grain est un monocristal, c'est-à-dire qu'il existe une continuité du réseau cristallin et de son orientation dans tout le grain. Les grains adjacents de la même phase ayant des orientations différentes sont séparés par une surface immatérielle appelée joint de grain. Les réseaux s'étendent avec toute leur régularité jusqu'au joint. Le changement d'orientation d'un grain à l'autre est brutal dans la plupart des aciers inoxydables. Il se produit sur quelques rangées atomiques, soit une épaisseur de l'ordre de 0,1 à 1 nm. Un joint de grain est défini dans l'espace par la désorientation du réseau cristallin du grain par rapport à celui de son voisin et par l'orientation du joint par rapport au grain. Dans la région du joint certains atomes sont déplacés de leur position normale dans le réseau, ce qui engendre une grande quantité de défauts analysables en lacunes et en dislocations ; ainsi, de l'énergie est accumulée.

Les propriétés du joint de grain sont très affectées par le changement d'orientation d'un grain à son voisin. Si l'amplitude des angles est faible, soit une valeur inférieure de trois à dix degrés environ, les défauts s'organisent en un réseau bidimensionnel de dislocations appelés sous-joints dont le comportement à la déformation ou à la corrosion est celui des dislocations mises en jeu. Si l'amplitude est plus forte, les défauts sont plus nombreux mais restent très localisés sur une zone de quelques rangées atomiques. Une telle zone interagit avec les défauts cristallins. C'est une source ou un puits pour les dislocations mobiles et pour les défauts ponctuels engendrés au cours d'une déformation plastique. Les énergies libres d'excès associées à des joints à forte désorientation sont souvent du même ordre de grandeur. C'est l'énergie à prendre en compte dans le cas des joints quelconques de forte désorientation.

L'énergie du joint se répartit en deux composantes, une énergie de déformation du réseau et une énergie chimique provenant de la rupture des liaisons. Le joint de grain classique accumule une forte énergie chimique due à la rupture de toutes les liaisons et pratiquement aucune contrainte.

I.2.2. Les macles

Les macles sont un cas particulier de joint pour lequel les orientations cristallographiques des deux cristaux sont symétriques l'une de l'autre. Il y a concordance parfaite entre les réseaux de part et d'autre du joint, seule la séquence d'empilement a changé au niveau du joint. Le joint de macle a une très faible énergie puisqu'il n'y a ni rupture de liaisons ni déformation du réseau.

I.2.3. Les carbures

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

➤ Les carbures de type $M_{23}C_6$

Les carbures de chrome de type $M_{23}C_6$ sont les principaux carbures à se former dans l'acier inoxydable 304. Ils se forment entre 450 et 700 °C (elle dépend de la teneur en carbone). Ils sont plutôt localisés aux joints de grains et sur les défauts cristallins aux températures les plus hautes. Les précipités dans les joints sont en relation d'orientation avec un des grains. La valeur du paramètre de maille du carbure est autour de $a = 1,062$ nm et celle de l'austénite 0,358 nm soit un rapport de 3. Il en résulte des relations de semi-cohérence plus ou moins facile en fonction de la composition de l'acier qui influe sur les paramètres de la maille. Les relations d'orientations sont: $\{1\ 1\ 1\}$ précipité // $\{1\ 1\ 1\}$ austénite.

Les précipités germent de façon intragranulaire sur des dislocations ou les joints de macles dans la gamme de températures 450-700 °C. Des morphologies très dentées sont observées avec des constructions dendritiques. De telles arborescences plates s'étalent le long de la surface d'un joint de grain. Les précipités prennent la forme de plaquettes triangulaires ou hexagonales dans les joints de macles cohérents ou encore de lattes dans les joints de macles incohérents.

Les carbures $M_{23}C_6$ sont des sites potentiels de corrosion localisée. La présence d'une teneur même faible en carbone peut induire leur formation aux joints de grains et leur croissance est liée à la vitesse de diffusion du chrome. La formation d'une zone associée

appauvrie en chrome induit localement une sensibilité à la corrosion. Pour l'éviter, la méthode la plus simple est d'empêcher la formation des carbures de chrome en abaissant la teneur en carbone à une valeur très basse et/ou en ajoutant des éléments très carburigènes qui forment des précipités TiC, NbC (aciers stabilisés).

Une autre possibilité consiste à optimiser la nuance de façon à conserver une faible proportion de ferrite répartie en îlots, par addition d'un élément alphasène comme le molybdène. La ferrite concentre les éléments alphasènes et l'austénite concentre le carbone, la précipitation se fera aux interfaces ferrite-austénite, mais elle sera moins gênante qu'une précipitation intergranulaire. Lorsque la corrosion s'installe aux joints de grains, elle se propage le long du réseau qu'ils constituent et favorise la propagation des fissures [7].

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

➤ Carbures 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 ($a = 1.082$ nm).

Une addition d'azote tend à favoriser la précipitation des carbures M_6C en détriment des $M_{23}C_6$, car le premier type est capable de dissoudre plus d'azote que le second.

➤ Carbures 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.2.4. Les phases intermétalliques

Les phases intermétalliques apparaissent à certains intervalles de températures. Ces phases provoquent souvent la réduction de la ductilité, la ténacité et la résistance à la corrosion. Elles provoquent la corrosion intergranulaire. On distingue notamment les phases suivantes :

➤ La phase σ

La présence de nickel, de manganèse et essentiellement de chrome induit la formation de phase σ . Cette phase a la réputation d'être très fragilisante. Elle adopte différentes morphologies suivant la température de maintien et la composition de l'acier, soit une précipitation en cellules lamellaires, soit des précipités massifs intergranulaires, soit des grandes aiguilles ou plaquettes intragranulaires. Elle se précipite aux joints de grains dans les aciers austénitiques.

Le mode de germination de cette phase est très controversé et les mécanismes très dépendants de la composition de l'alliage. Pour résumer quelques opinions, il semble que la précipitation dans les aciers austénitiques soit presque toujours précédée de la formation de carbure $M_{23}C_6$. La phase σ précipite directement seulement si la teneur en chrome dépasse 18 % et si la teneur en carbone est très faible (le cas de l'acier 304) [7].

➤ La phase chi (χ)

C'est une phase intermétallique de structure cubique centré : $(Fe\ Ni)_{36}C_{18}Mo_4$, $Cr_6Fe_{18}Mo_5$ $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$, elle précipite souvent dans l'intervalle de température entre 700 et 900°C au niveau de joints grain.

Cette phase influe sur la résistance à la résistance par piqûre et la ténacité des aciers inoxydables [8].

➤ La phase laves R

Cette phase de structure hexagonale : Fe_2Mo , Fe_2Ti , Fe_2Nb , se précipite en petite quantités à des températures comprise entre 550 et 650°C. Elle se forme dans les sites intergranulaires et elle réduit la résistance à la corrosion par piqûre [8].

I.3. Diagrammes des phases

I.3.1. Phase de référence

Avant d'examiner les différents diagrammes d'équilibre, il est nécessaire de rappeler les variétés allotropiques du fer pur, schématisées sur la Figure I.1. Il possède trois variétés de structure cristalline entre 0° C et la température de fusion. Entre l'ambiante et 910°C, le fer a une structure cubique centrée, c'est le fer α . A partir de 910 °C, il se transforme en fer γ dont la

structure est cubique à faces centrées et une nouvelle transformation intervient à 1400 °C jusqu'à 1538°C pour donner le fer δ dont la structure est cubique centrée [9].

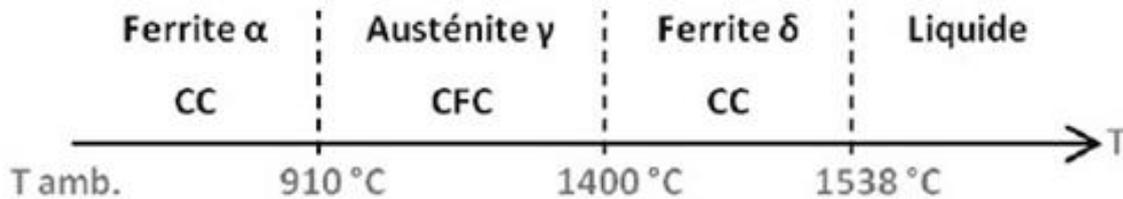


Figure I.1 : variétés allotropiques du fer pur [9]

I.3.2. Diagrammes binaires

Le système Fe-Cr est la base de tous les aciers inoxydables. Le chrome étant un élément alphasène, a tendance à rétrécir la boucle γ avec un maximum de solubilité à 12 % Cr dans l'austénite à 1000° C. L'austénite ne se présente qu'entre 830 et 1390° C.

L'addition de carbone et d'azote, qui sont des éléments fortement gammagènes, étend la zone γ et par suite accroît la solubilité du Cr dans l'austénite. La zone γ est particulièrement étendue, une teneur de 0.2 % (C + N) étend la limite de solubilité du Cr de 13 à 27 %.

La portion du système Fe-Cr montre l'existence de la phase σ de structure tétragonale avec 30 atomes par maille. Cette phase se forme très lentement à une température limitée entre 600 et 800° C. Sa composition dans l'alliage binaire est très limitée (46 à 53 % Cr). A 520° C, il existe un palier eutectoïde avec une assez lente réaction. La phase σ peut être évitée par refroidissement rapide.

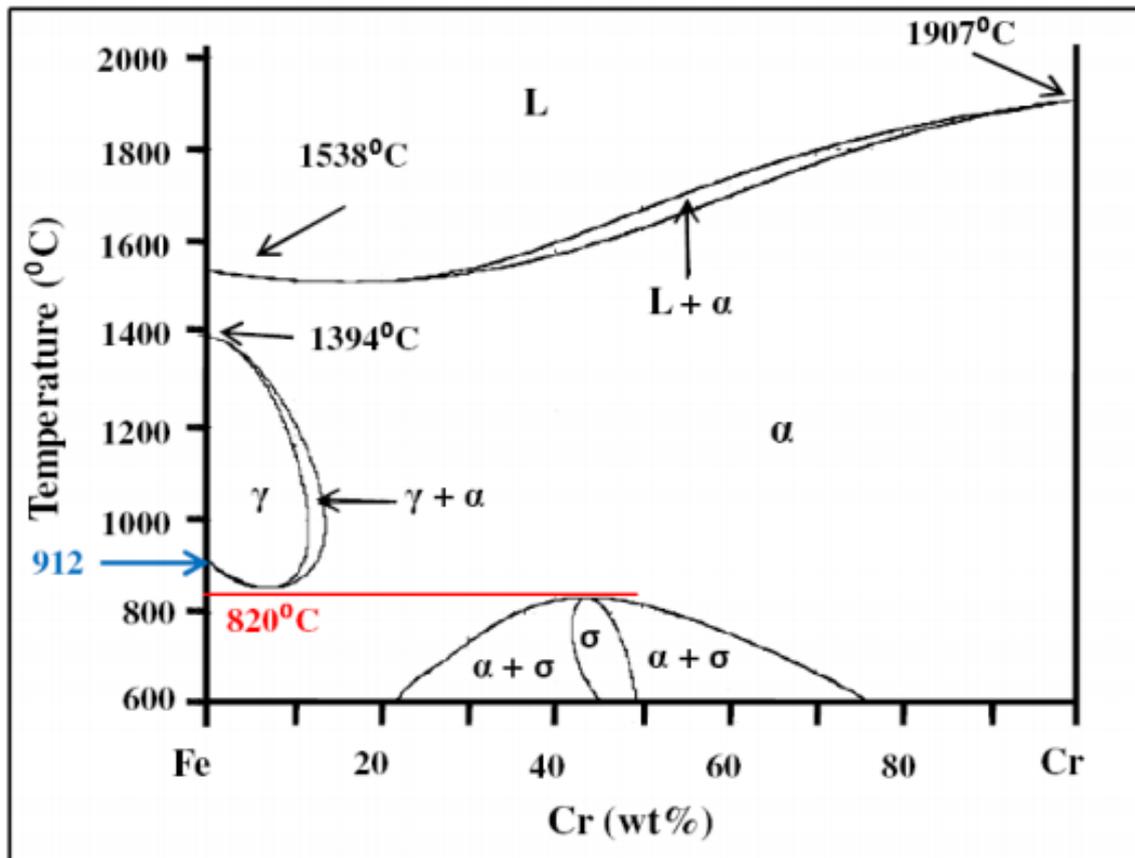


Figure I.2 : diagramme d'équilibre binaire de l'alliage fer-chrome [10]

Le système Fe-Ni est actuellement accepté au-dessus de 450°C. Le maximum de solubilité du Ni dans le fer se présente entre 400 et 500°C.

Le Ni étant un élément gammagène, à 30% Ni il étend la phase γ de 500 °C à 1450 °C. La transformation de l'austénite au refroidissement est très lente, une vitesse de refroidissement très rapide provoquerait une transformation martensitique des alliages Fe-Ni.

Cependant, l'allure du diagramme de phase Fe-Ni au-dessous de 450°C est encore sujette à discussions. La preuve en est la précipitation que peut former la phase Fe-Ni (structure tétragonale à faces centrées à des températures < 400°C).

Les phases en équilibre des alliages riches en Fe à cette température sont γ et Fe-Ni. Aussi, l'équilibre du côté des hautes teneurs en Ni est discuté.

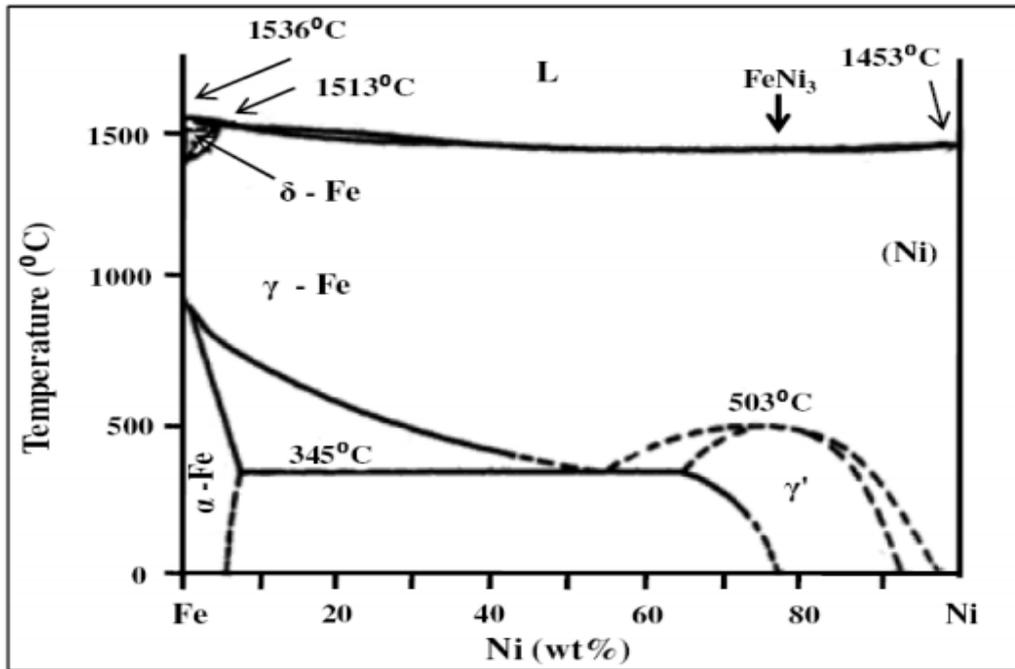


Figure I.3 : diagramme d'équilibre binaire de l'alliage fer-nickel [10]

Le système Cr-Ni montre une transformation allotropique du Cr. Les 2 phases α et γ peuvent être conservées à température ambiante par trempe à 1250°C. Concernant les aciers inoxydables, l'allure fondamentale de ce diagramme est la large étendue de la zone γ pour des teneurs en Cr > 50 % il peut dissoudre en structure CFC de Ni à 1350 °C.

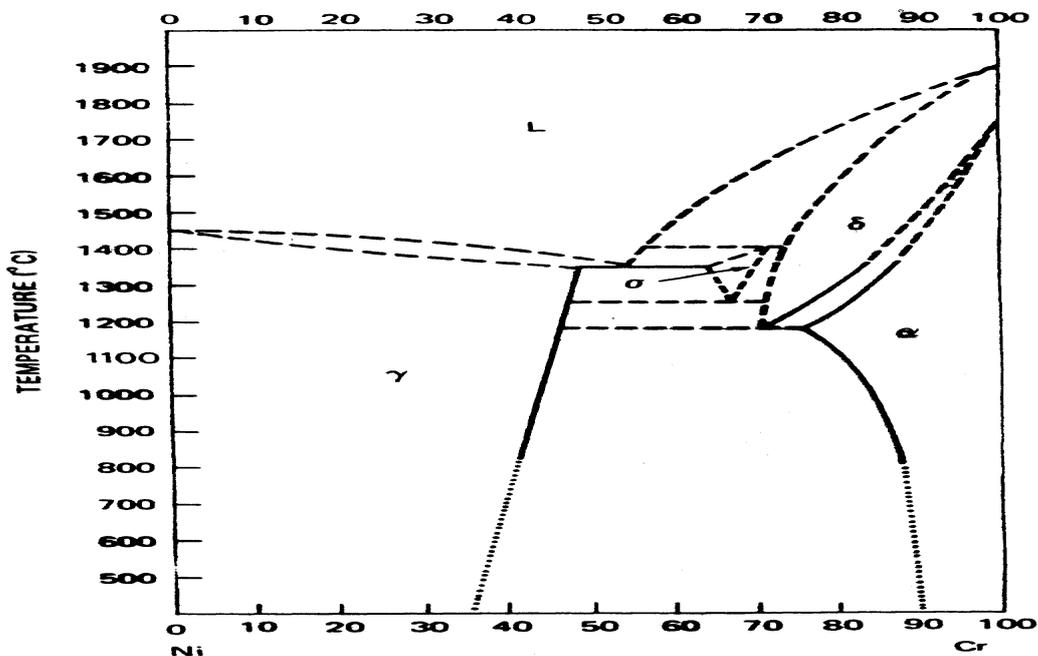


Figure I.4 : diagramme d'équilibre binaire de l'alliage nickel-chrome [10]

I.3.3. Diagrammes ternaires

Les incertitudes dans les trois systèmes binaires se reportent dans le diagramme ternaire Fe-Cr-Ni. Aussi, du fait de la lenteur des réactions, le diagramme d'équilibre des phases ne peut pas être toujours utilisé pour prédire les structures qui pourraient être en présence dans les alliages commercialisés.

La figure suivante représente une section des diagrammes ternaires Fe-Cr-Ni (à 650 °C).

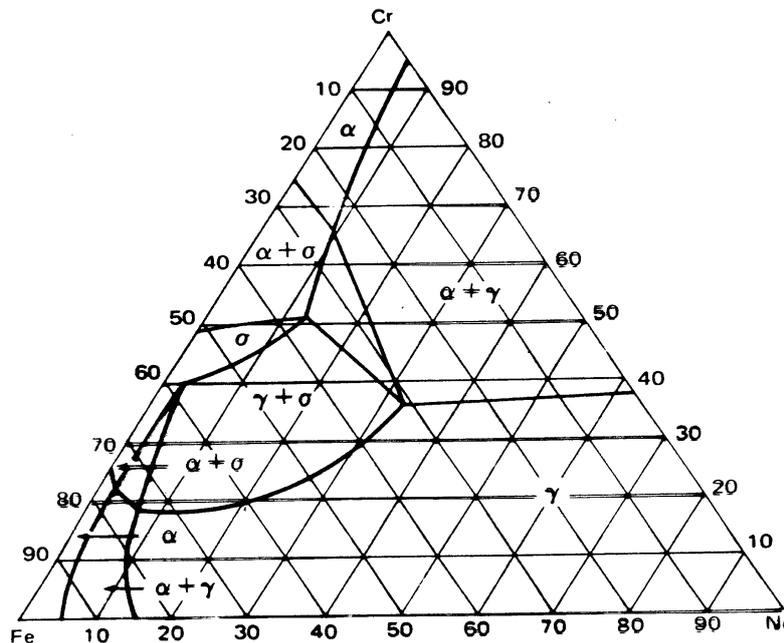


Figure I.5 : diagramme d'équilibre ternaire de l'alliage fer-chrome-nickel [10]

Bien que la phase γ constitue la majeure partie du diagramme de phase Fe- Cr- Ni, sa vitesse de formation au dessous de 500°C est si lente qu'elle ne constitue pas un facteur déterminant sur les propriétés des aciers inoxydables utilisés à ces températures [10].

I.4. Les notions de chrome et de nickel équivalents

L'idée de distinguer entre éléments α gènes ou γ gènes a conduit Schaeffler en 1949 à proposer un diagramme pour prédire la structure de l'acier en fonction du pourcentage en chrome (Cr) et nickel (Ni) équivalent (figure I.6).

Ces équivalents sont déterminés par des formules citées en dessous en fonction des différents éléments d'alliage. Chaque élément est affecté d'un coefficient qui représente son pouvoir α gène ou γ gène. Les coefficients d'équivalence sont définis par rapport au chrome et au nickel auxquels sont attribués arbitrairement le coefficient 1.

$$\text{Cr eq (\% massique)} = \% \text{ Cr} + 1,5\% \text{ Mo} + 0,48 \% \text{ Si} + 2,3 \% \text{ V} + 1,75 \% \text{ Nb} + 2,5 \% \text{ Al}$$

Etude bibliographique

$$\text{Ni eq (\% massique)} = \% \text{ Ni} + \% \text{ Co} + 0,1 \% \text{ Mn} - 0,01 \% \text{ Mn}^2 + 18\% \text{ N} + 3$$

Ces équivalents permettent de déterminer à la température ambiante la structure d'un acier inoxydable à l'aide de diagramme de Schaeffler, qui détermine les domaines de l'austénite, de la ferrite ou de la martensite.

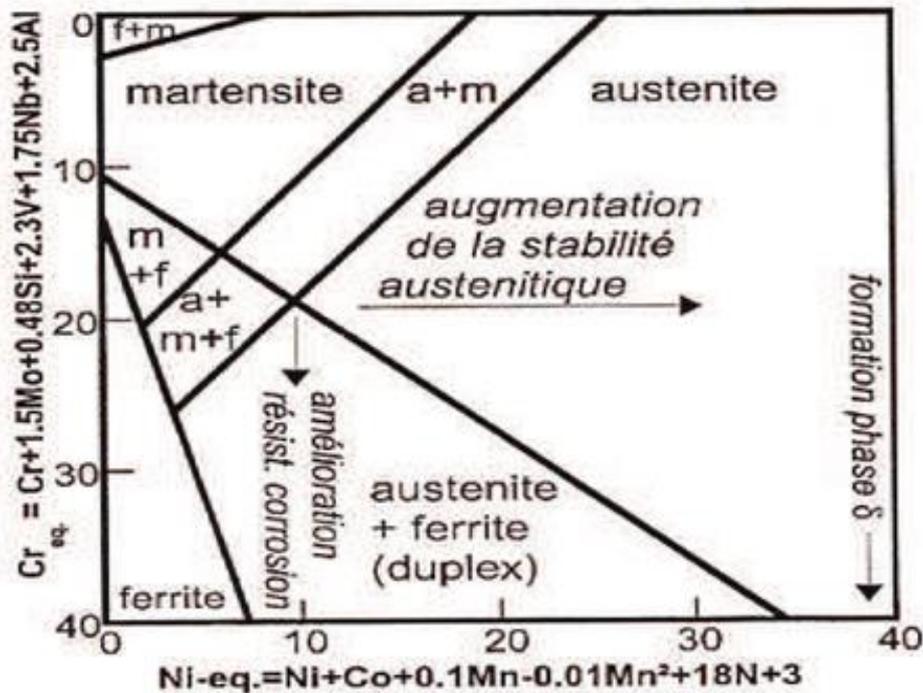


Figure I.6 : le diagramme de Schaeffler [11]

Dans ce diagramme, en ordonnée, on porte l'équivalent chrome représentatif des éléments alphas, et en abscisse l'équivalent nickel, représentatif des éléments gamma. La position du point représentatif ainsi défini permet de prévoir la structure du métal déposé et sa teneur.

Le diagramme de Schaeffler, montre que pour un équivalent en nickel nettement supérieur à l'équivalent en chrome, l'alliage sera donc 100% austénitique et inversement, un équivalent en chrome prépondérant déterminera une structure 100% ferritique [11].

I.5. Cinétique précipitation des carbures et les phases intermétalliques dans les aciers austénitiques

Sur l'aspect quantitatif de la cinétique de la précipitation dans les aciers austénitiques, on dispose de peu de résultats expérimentaux. Le seul point bien établi concerne le début d'apparition du précipité. Ces résultats sont représentés sur des diagrammes temps-température-début de précipitation (courbes T.T.P.). Dans la figure I.7, nous avons rassemblé

les résultats relatifs à des aciers à 18 % Cr-10 % Ni avec 2 % Mo (aciers du type 316) ou sans Mo (type 304). On constate l'excellent accord entre les résultats des divers auteurs. Le nez de la précipitation se situe entre 700 et 900°C, domaine de température dans lequel les premières particules se forment.

L'évolution, en fonction du temps, de la quantité de précipités formés n'est connue que de manière qualitative à partir des méthodes d'extraction de phase de variation de densité, de résistivité ou de dilatométrie.

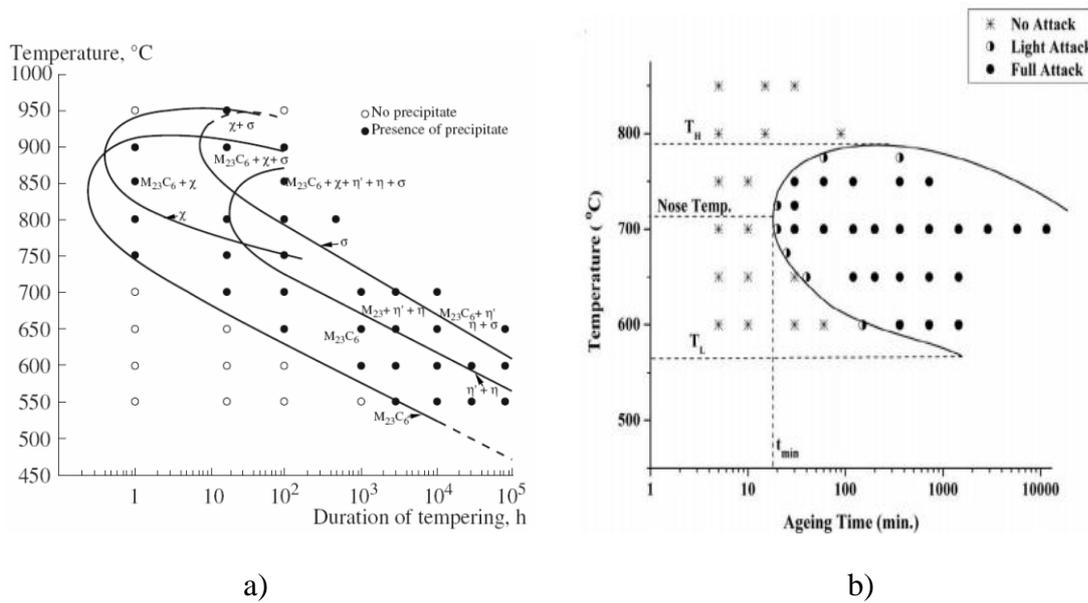


Figure I.7 : diagrammes Température-Temps-Précipitation des aciers a) AISI 316 [12], b) AISI 304 [13]

I.5.1. L'influence du carbone sur les digrammes TTP

Bien entendu le carbone joue un rôle essentiel. L'augmentation de sa teneur accélère la précipitation, comme on le voit en comparant le décalage des nez de précipitation pour un acier du type 304 (18 Cr- 10 Ni et 0,05 % C) et 304L (0,021 % C), Il a été également noté que l'élévation de la température de remise en solution accélère la précipitation. Nous pensons que l'enrichissement en carbone autour des joints de grains qui en résulte peut avoir un rôle important sur la cinétique et aussi sur l'apparition des précipités de forme dendritique.

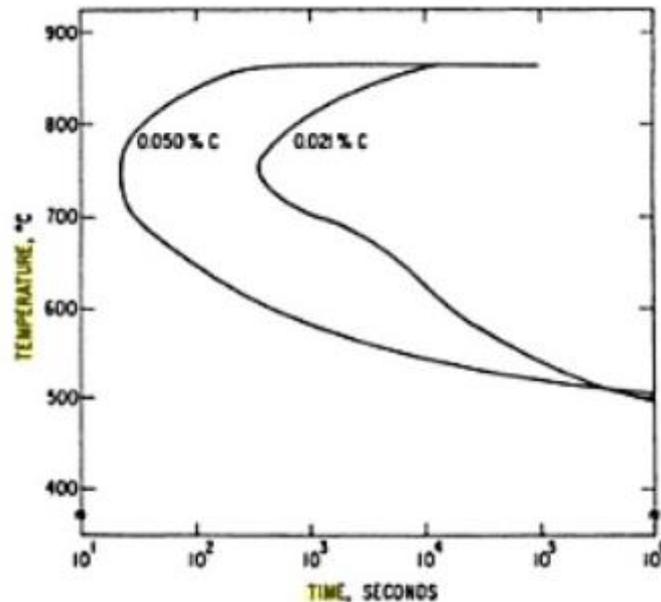


Figure I.8 : l'influence du carbone sur les digrammes TTP de l'acier AISI 304[14]

I.5.2. La séquence de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans l'acier 304

Le composé $M_{23}C_6$ peut précipiter sur tous les défauts du réseau cristallin, on le trouve dans la matrice, les joints de macles cohérents et incohérents et enfin, dans les joints des grains où il se forme le plus vite et le plus aisément.

➤ Précipitation de $M_{23}C_6$ dans la matrice

Plusieurs types de précipités de morphologie différente sont observés :

- Des précipités répartis au hasard dans la matrice et qui en croissant prennent des formes parallélépipédiques plus ou moins allongées dans des directions $\langle 110 \rangle$, les faces des précipités étant des plans (111).
- Des précipités alignés et accolés coin contre coin dans les directions $\langle 110 \rangle$ de l'austénite.
- Dans certains cas il se développe une forme particulière de précipités en lanières très allongées et minces.

➤ Précipitation de $M_{23}C_6$ dans les joints de macles cohérents

Dans les joints de macles cohérents les précipités prennent le plus souvent la forme de plaquettes triangulaires, très minces limitées par des directions $\langle 110 \rangle$; leur plan est parallèle au plan (111) de l'austénite.

Ces précipités ont besoin pour germer de défauts, marches ou dislocations sur le plan de macle, ce qui explique que leur germination est tardive et suivie d'une croissance rapide. Par

suite de la relation unique d'orientation les précipités peuvent se joindre entre eux pour former de larges plaquettes d'une précipitation presque continue.

➤ **Précipitation de $M_{23}C_6$ dans les joints de macles incohérents**

La précipitation est presque aussi rapide que dans les joints de grains favorisent eux-mêmes ; les précipités ont la forme de lattes, d'épaisseur faible 100-500 °Å, qui s'étendent de part et d'autre de la partie incohérente de la macle, parallèlement au plan de macle (111).

➤ **Précipitation de $M_{23}C_6$ dans les joints de grains**

De nombreux travaux ont décrit la morphologie de la précipitation de $M_{23}C_6$ dans les joints de grains, en particulier en raison de l'influence de cette précipitation sur les phénomènes de corrosion intergranulaire dans les aciers inoxydables. Les techniques déjà signalées ont été largement utilisées :

- Microscopie électronique à balayage.
- Microscopie électronique sur lames minces.
- Examen de répliques avec extraction, faites à partir de coupes métallographiques, ou le plus souvent de surfaces de rupture.

Ce qui frappe au premier abord est la grande diversité des morphologies observées et, en conséquence, la difficulté à comprendre l'évolution dans le temps de ces diverses formes en termes de germination (sites, nombre de germes) croissance ultérieure et éventuellement coalescence.

Tout en nuancant nos conclusions à cause de la remarque précédente, selon laquelle il n'y a pas forcément dans tous les cas un lien clair entre évolution de la morphologie et types de mécanismes mis en jeu, on peut, à notre avis, ramener à deux grands types toutes les morphologies observées aussi bien d'après l'expérience qu'en consultant l'abondante bibliographie traitant le sujet.

Le premier type est la forme dendritique que l'on reconnaît aux branchements multiples des précipités, leur étendue spatiale pouvant atteindre des dimensions importantes : plusieurs microns, voire dizaines de microns.

Le deuxième type est la forme polyédrique pour laquelle les précipités, qui sont plus ou moins nombreux sur une même facette de joint, poussent tous avec la même géométrie et éventuellement, soit se rejoignent entre eux pour former une plaque quasi continue, soit croissent relativement isolés et provoquent une migration des joints [14].

La figure suivante résume la séquence de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ en fonction du temps de maintien.

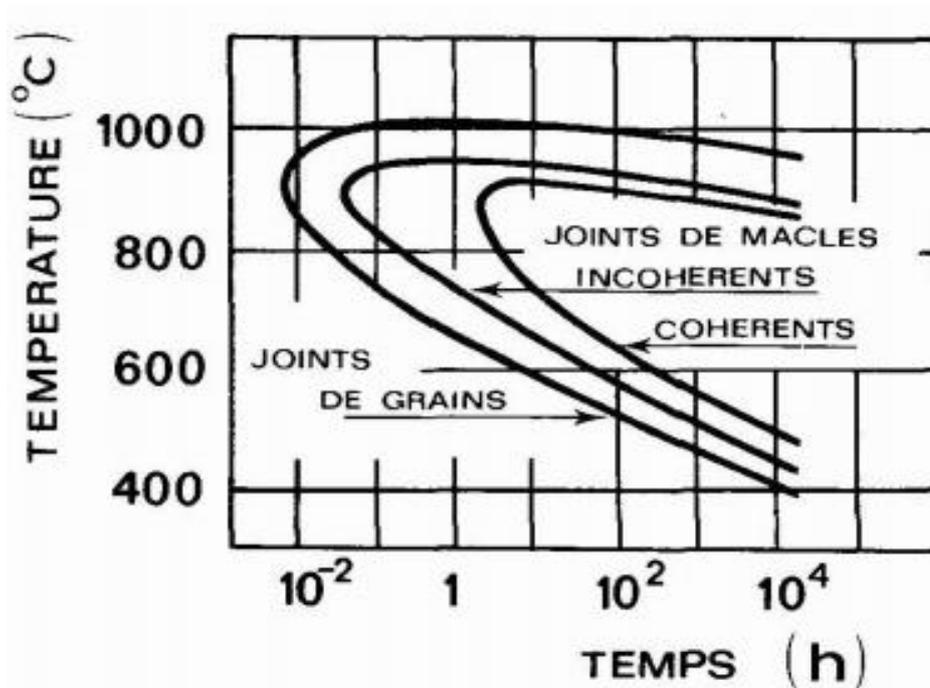


Figure I.9: la séquence de précipitation des carbures $M_{23}C_6$ dans l'acier 304 [14]

I.6. Etude des aciers inoxydables austénitiques AISI 304

L'acier inox AISI 304 (DIN 1.4301 - X 5 Cr-Ni 18 10) est le nuance des aciers austénitiques, sa résistance chimique est très élevée, sa ductilité est comparable à celle du cuivre ou du laiton, il est amagnétique, et aussi ses caractéristiques mécaniques sont élevées. Les teneurs en éléments d'addition tournent autour de 18 % de chrome et 10 % de nickel. La teneur en carbone est très basse et la stabilité améliorée par des éléments tels que le titane ou le niobium. Il est très mauvais conducteur de la chaleur. Le pliage à la presse ou à la molette ne présente pas de difficulté particulière. L'emboutissage nécessite des machines deux fois plus puissantes que celles qui servent pour l'acier doux. Le meilleur moyen pour souder les aciers inoxydables, est le soudage avec métal d'apport austénitique. Tous les procédés traditionnels sont utilisables, soudage à l'arc à l'électrode enrobée, le soudage à l'arc submergé, les procédés sous atmosphère inerte comme le TIG et le MIG, le soudage plasma. Le flux d'argon ou d'hélium autour de l'arc électrique empêche l'oxydation du bain de fusion ainsi que pendant le transfert du métal d'apport [15].

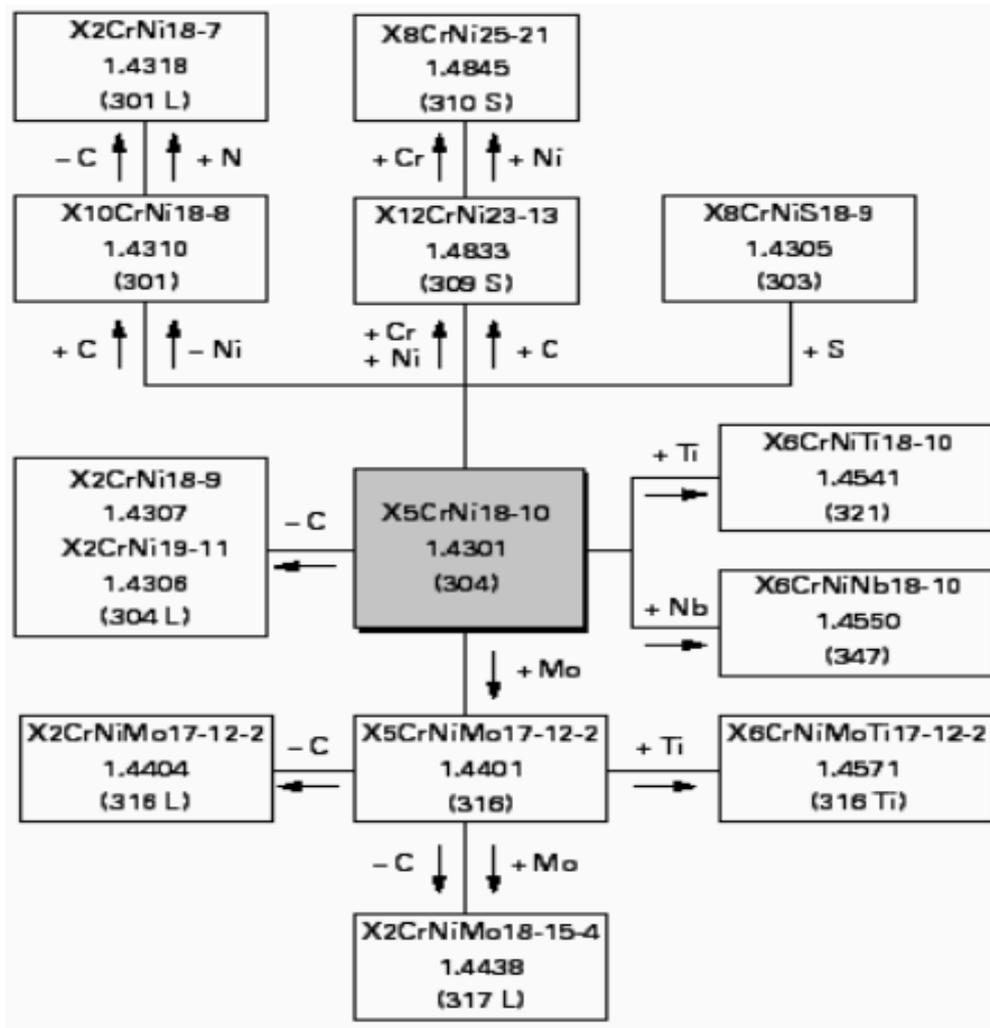


Figure I.10 : principaux types d'aciers inoxydables austénitiques au chrome-nickel (molybdène) dérivés de la nuance de base AISI 304 (DIN : X5CrNi18-10) [15].

I.6.1. Les applications des aciers AISI 304

L'application des aciers 304 est très vaste, on cite par exemple :

- récipients pour les produits laitiers
- Appareils domestiques
- Eviers
- Cadres métalliques pour le bâtiment
- Plateaux de service et coutellerie
- Cuisine domestique et équipement collectivité
- Equipements laitiers
- Structures soudées
- Tubes décoratifs
- Systèmes d'échappement

I.6.2. Traitements thermiques des aciers inoxydables 304

Les aciers inoxydables AISI 304 peuvent subir différents traitements thermiques afin de leur conférer leurs propriétés d'usage : caractéristiques mécaniques ou résistance à la corrosion.

➤ **Traitement d'hypertrempe**

Ce type de traitement peut être classé dans les traitements d'homogénéisations. Il consiste à un maintien à haute température (de 1000 à 1100°C) suivi d'un refroidissement rapide.

Ce traitement a pour but d'obtenir à température ambiante une phase austénitique homogène ou tous les éléments sont en solution solide.

Lors du chauffage de ces aciers permettant d'obtenir une phase homogène, on cherche à mettre en solution dans la matrice austénitique de précipitations telles que la ferrite, la phase σ , les carbures de chrome...etc. qui auraient pu se produire pendant les opérations de formage à froid et à chaud et le soudage.

Cette dissolution exige un couple temps-température minimal qui ne doit pas être franchi car cela pourrait générer une croissance des grains non souhaitable puisque les propriétés mécaniques sont meilleures pour les structures possédant des grains austénitiques plus fins.

Ce traitement permet aussi d'adoucir l'acier dans le cas où le traitement suit une opération de formage à froid et en plus la recristallisation si le formage à froid a entraîné un écrouissage supérieur à 15 ou 20 %.

Le refroidissement suffisamment rapide du métal permet de garder la phase austénitique à l'ambiante, pourtant cette phase n'est pas stable thermodynamiquement, l'austénite est dans un état dit métastable et peut se transformer en phase martensitique sous l'action d'une déformation plastique.

➤ **Traitement anti ferrite**

Certaines nuances d'acier austénitique sont sujettes à une solidification partielle en phase ferritique. Le traitement anti ferrite a pour but de limiter la teneur en ferrite hors équilibre due aux surconcentrations locales on éléments alphagènes, qui se manifestent pendant la solidification (ségrégation). Cette phase est généralement préjudiciable à la tenue à la corrosion et cause une fragilité de l'acier.

Pour éliminer ce type de ségrégation, on utilise un traitement d'homogénéisation à une température entre 1150 et 1200°C pendant lequel la diffusion achève son activité, suivi d'un refroidissement suffisamment lent jusqu'à la température d'hypertrempe pour transformer en austénite toute la ferrite mis hors d'équilibre par la baisse de température [16].

➤ Transformation martensitique des aciers AISI 304 due au refroidissement

La structure austénitique dans ces alliages est parfaitement stable à haute température, mais à la température ambiante, cette structure se trouve dans un état métastable. L'austénite n'est pas la phase d'équilibre et peut se transformer en une autre phase dite martensitique.

Pour caractériser la stabilité de l'austénite dans ce cas-là, on utilise souvent le critère de la température M_s , qui correspond à la température à laquelle la martensite apparaît lors du refroidissement. Pour calculer M_s d'un acier, nous avons retenu la formule de Pickering (en pourcentage massique) :

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

Cette température, indépendante de la vitesse de refroidissement, est de l'ordre de -60°C pour l'acier 304 [17].

I.6.3. La mise en œuvre mécanique de l'acier AISI 304

La mise en forme de ces aciers impliquent une certaine déformation, qui peut être à froid ou à chaud.

➤ Traitement mécanique

La déformation à froid, ou transformation à froid, est une opération qui consiste en une variation de forme des métaux dans le domaine plastique. Ce formage plastique comprend le formage par traction, par emboutissage, par laminage, etc., généralement caractérisé par la réduction de section de ces métaux à la température ambiante.

➤ Traitement thermomécanique

Sous la désignation de formage à chaud, on sous-entend la déformation d'un matériau dans un domaine de températures comprises entre la température de recristallisation et la température du solidus, domaine dans lequel la résistance à la déformation existe. En général, on attribue aux aciers inoxydables une plus faible déformabilité.

La déformation à chaud peut se produire par différents mécanismes selon la composition chimique et le type du réseau cristallin de l'acier inoxydable AISI 304. La résistance à la déformation d'un acier inoxydable croît avec sa teneur en éléments d'alliage [18].

➤ Transformation martensitique par écrouissage

Sous l'effet de la déformation à froid (laminage, emboutissage), les aciers inoxydables austénitiques peuvent être le siège de transformation de l'austénite en martensite α' , au-dessus de la température M_s selon la composition massique des éléments d'alliage.

La quantité de martensite formée dépend de la composition chimique de l'acier inoxydable austénitique, du mode de sollicitation, de la vitesse de déformation et naturellement de la température.

Dans le cas d'un acier inoxydable du type 304, la transformation martensitique, à température ambiante, est induite par écrouissage ; elle donne soit une transformation directe de la phase austénitique γ en martensite α' , soit formation d'une phase intermédiaire hexagonale compacte appelée martensite ε non ferromagnétique.

Des études cristallographiques ont mis en évidence la quantité de phase ε formée en fonction de l'écrouissage qui passe par un maximum correspondant au début de la formation importante de phase α' et joue donc le rôle de phase intermédiaire.

Lorsque le taux de déformation augmente, les défauts d'empilement, formés par le glissement des dislocations partielles, se rassemblent en bandes de glissement. La microdiffraction électronique montre que ces bandes de glissement sont le siège de la transformation $\gamma \rightarrow \varepsilon$.

Pour un taux de déformation plus élevé, on observe l'apparition des premières lattes de martensite α' qui se forment préférentiellement à l'intérieur des plaquettes de martensite ε .

La martensite α' est répartie dans le réseau CFC sous forme d'îlots aux croisements des bandes de cisaillement qui se présentent en fautes d'empilement et lattes de martensite. Le nombre et la taille de ces îlots augmentent progressivement en fonction de la déformation.

On utilise généralement le critère de température M_{d30} , qui correspond à la température pour laquelle on forme 50 % de martensite après une déformation plastique de 30 %. Pour calculer M_{d30} , nous avons retenu la formule d'Angel (en pourcentage massique) [17] :

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

II. La corrosion des aciers inoxydables

II.1. Définition

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.

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

II.2. Origines de la corrosion

Le comportement à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques en service dépend d'une multitude de facteurs qui peuvent être classés en quatre groupes:

1^{er} Groupe : composition chimique de l'environnement

- Teneur en O₂
- pH
- température
- Pression
- Addition d'inhibiteurs
- Concentration des réactifs

2^{eme} Groupe : composition chimique et microstructure du matériau

- Composition de l'alliage
- Procédé d'élaboration
- Impuretés et inclusions
- Traitements thermiques
- Traitements mécaniques

3^{eme} Groupe : facteurs dépendent des modes d'emploi

- Etat de surfaces
- Forme des pièces
- Sollicitations mécaniques
- Procédés d'assemblage

4^{eme} Groupe : facteurs dépendent du temps

- Vieillessement
- Tensions mécaniques (contraintes, fatigue... etc.)
- Température
- Modification des revêtements protecteurs [18].

II. 3. Les différents types de corrosion

On rencontre régulièrement certains types de corrosion des aciers inoxydables, on peut les classer comme suit :

II.3.1. La corrosion uniforme

La corrosion uniforme constitue la dissolution quasi uniforme de tous les points constitutifs de la surface d'un matériau qui sont attaqués sensiblement à la même vitesse par le milieu corrosif. La conséquence de la corrosion uniforme est une diminution régulière de l'épaisseur par opposition aux différentes formes de corrosion localisée que nous examinerons dans les paragraphes suivants.

La corrosion uniforme se rencontre le plus fréquemment lorsque l'acier inoxydable est en contact avec des acides tels que : l'acide sulfurique, l'acide nitrique, l'acide phosphorique, etc.

Avec ce type de corrosion, on peut exprimer la corrosion par la perte de masse m (g) en fonction du temps sous la forme de la relation :

$$\Delta m = \frac{M}{nF} i_c \Delta t \text{ (loi de faraday)}$$

Avec

- m (g) : la perte de masse pour un échantillon dont la surface est de 1 cm^2
- M (g/mol) : la masse atomique du métal de valence n
- i_c (A/cm²) : la densité du courant de corrosion
- t : (s) le temps
- n : la valence du métal
- F : le faraday qui est égal à $96\,500 \text{ C/mol}$

II.3.2. La corrosion localisée

➤ La corrosion par piqûres

Il s'agit d'une corrosion localisée. En surface, on ne voit qu'un petit point, mais en dessous, il y a une cavité bien plus importante. Ceci entraîne à terme la perforation de la pièce et sa fragilisation.

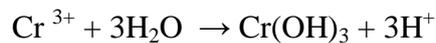
La formation de piqûres est un phénomène d'autant plus redouté qu'il surprend l'utilisateur : celui-ci a pensé à la corrosion généralisée, il pense être protégé, et la trace extérieure de corrosion est quasiment indétectable.

La piqûre commence toujours par une rupture locale du film passif (l'oxyde protecteur formé sur le métal) souvent au droit d'hétérogénéités du métal près desquelles le film est moins

Etude bibliographique

stable, par exemple inclusions de type sulfure pour les aciers inoxydables. Ensuite, la propagation est entretenue par deux phénomènes :

- l'intérieur de la piqûre est dépassivé et contient un milieu désaéré, alors que l'extérieur est passivé et en milieu aéré. Il se crée donc un effet de pile entre l'intérieur et l'extérieur, il s'agit en fait d'une corrosion galvanique localisée.
- La réduction de l'oxygène à l'extérieur de la piqûre, sur le métal passif, alimente l'oxydation du métal à l'intérieur, ce qui produit des cations métalliques. Lorsque la concentration en cations augmente se produit une réaction d'hydrolyse pour les aciers inoxydables :



On voit que cette réaction d'hydrolyse libère de l'acidité. La production de cations H^+ va entraîner la migration d'anions à l'intérieur de la piqûre afin de rétablir la neutralité électrique, généralement des chlorures, agressifs pour le métal. L'addition de ces deux phénomènes entraîne donc la formation d'un milieu acide et concentré en chlorures, qui à son tour accélère la propagation de la piqûre. Pour les aciers inoxydables, des milieux de $\text{pH} = 0$ et de concentration en chlorures d'une mole par litre ont pu être ainsi identifiés dans les piqûres, alors que le milieu externe était proche de la neutralité ($\text{pH} = 7$) et peu chargé en chlorures.

Cependant, au bout d'un certain temps, la corrosion ne s'accélère plus car la cinétique devient contrôlée par la diffusion-migration des anions provenant de l'extérieur, alors que les chemins à parcourir s'allongent en raison de la croissance de la piqûre.

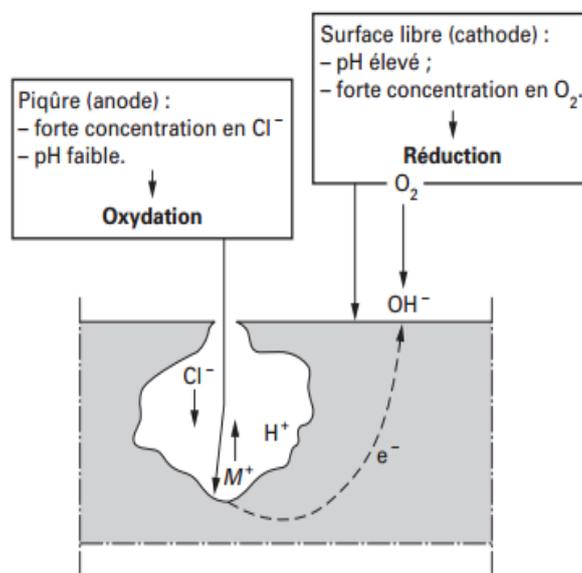


Figure II.1 : propagation d'une piqûre en milieu chloruré [18]

➤ La corrosion intergranulaire (CIG)

C'est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui précipitent 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. Elles séparent des 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 II.2, 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 hyperefflué 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 [18].

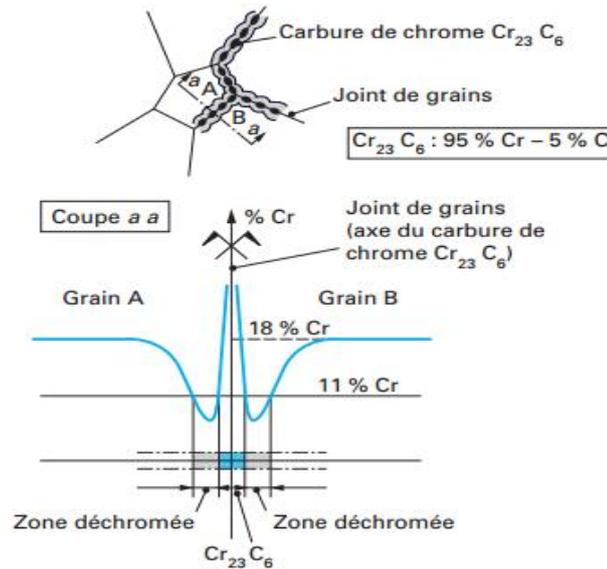


Figure II.2 : représentation de la déchromatisation aux joints de grains par suite de la précipitation de carbures de chrome [18]

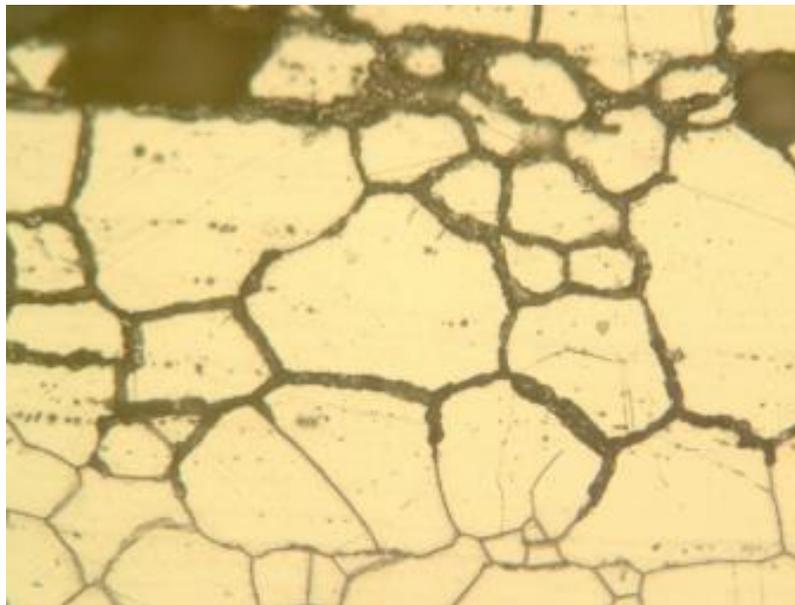


Figure II.3 : joints de grains d'un acier inoxydable sensibilisé [18]

II.4. Résistance à la corrosion des aciers inoxydables austénitiques

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal / milieu. D'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique. La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent, en pratique, sous une multitude d'aspects, parfois inattendus.

Etude bibliographique

Le phénomène de passivité présente une très grande importance dans la mesure où il constitue la base du mécanisme de résistance à la corrosion des aciers inoxydables. Le phénomène de passivité se caractérise par la présence d'un film très mince (épaisseur de l'ordre de 10 à 20 nm), appelé film passif ou couche passive, à la surface de l'alliage métallique qui rend sa vitesse de corrosion négligeable. Le film passif, fortement solidaire du substrat métallique, empêche ou rend insignifiant le contact entre l'alliage et les agents plus ou moins agressifs du milieu environnant. Pour que le phénomène de passivité puisse s'établir, et se maintenir, il est nécessaire que l'alliage fer-chrome ait une teneur minimale en chrome de l'ordre de 11,5 %. 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. Plusieurs travaux ont été réalisés sur la nature du film passif formé sur l'acier inox (Surtout de types 304 et 316L), dans des milieux neutres ou légèrement alcalins. Ces études montrent que le film passif est généralement formé par :

- Une couche interne d'oxyde de chrome, Cr_2O_3
- Une couche externe d'oxyde de fer. Cette couche dépend du potentiel appliqué lors de l'étude électrochimique. Pour de faibles potentiels, l'oxyde de fer est sous forme Fe_3O_4 (FeO , Fe_2O_3). A des potentiels élevés, l'oxyde de fer est sous forme Fe_2O_3 et FeOOH .
- Une couche d'oxyde du nickel (NiO) en quantité moins élevée que celle trouvée dans du nickel massif contribue également à la formation du film passif. Milosev et Strehblow ont également montré qu'une couche mince de Cr_2O_3 est immédiatement formée, à la surface de l'acier inox, par contact avec l'air. C'est cette couche qui majoritairement protège l'acier du milieu environnant [18].

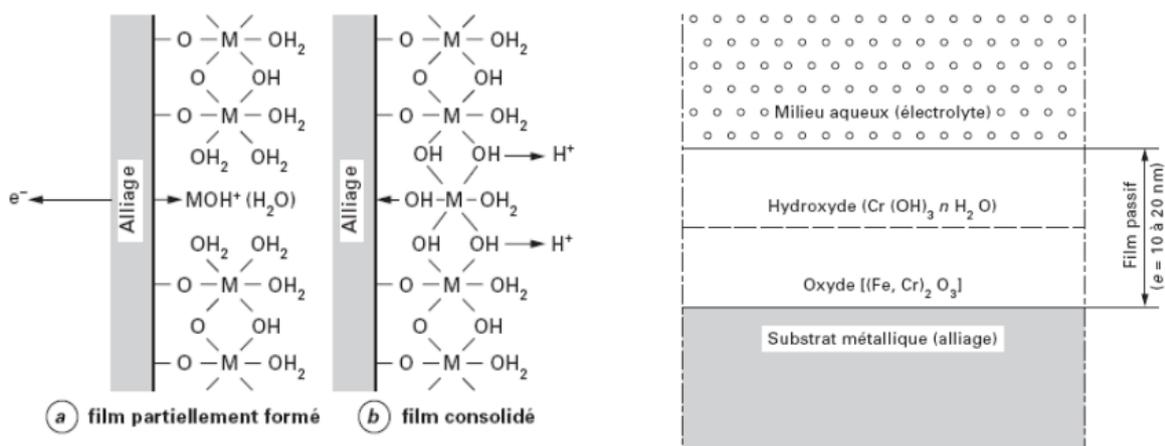


Figure II.4 : représentation schématique du film passif des aciers inoxydables [18].

II.5. Interprétation électrochimique

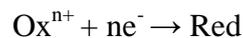
En milieux aqueux, la corrosion est un phénomène électrochimique qui met en présence un alliage métallique et un électrolyte, c'est-à-dire un milieu liquide capable de conduire l'électricité. Elle se traduit par le passage d'ions métalliques en solution.

La nature électrochimique de la corrosion en milieux aqueux d'un métal M de valence z qui se corrode est le siège de deux réactions simultanées :

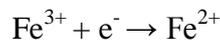
- La réaction anodique d'oxydation qui correspond à la dissolution du métal dans la solution (électrolyte) avec libération d'électrons :



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



Dans le cas du fer, il s'agit de la réduction de l'ion métallique Fe^{3+} en un ion métallique Fe^{2+} de valence inférieure :



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

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

- E_K pour la réaction cathodique ;

- E_A pour la réaction anodique d'oxydation.

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



Si à l'aide d'une source extérieure, on impose un potentiel E différent du potentiel d'équilibre E_K , on provoque soit une réaction anodique si E est inférieur à E_K ($E < E_K$), soit une réaction cathodique si E est supérieur à E_K ($E > E_K$). Les réactions anodique (A) et cathodique (K) se traduisent par des densités de courant électrique anodique (i_A) et cathodique (i_K) évoluant en fonction de la différence de potentiel entre le métal ou alliage et la solution aqueuse. La courbe résultante ou courbe globale $i = f(E)$, obtenue en faisant varier de manière

Etude bibliographique

continue le potentiel (E), est la somme algébrique des courbes individuelles de polarisation relatives à l'oxydation et à la réduction (figure II.5). La valeur absolue de la densité de courant d'échange varie avec le métal ou l'alliage, son état de surface, la concentration des espèces Ox^{n+} et Red, et également avec la température.

Le potentiel d'équilibre E_A de la réaction de dissolution anodique représente le potentiel pris par le métal ou l'alliage par rapport à la solution. Pour qu'un métal ou alliage puisse se corroder, il faut qu'il existe dans la solution un oxydant tel que le potentiel d'équilibre E_K de sa réaction cathodique de réduction soit plus élevé que le potentiel d'équilibre de la réaction anodique de dissolution, c'est-à-dire que $E_K > E_A$. Dans le cas contraire ($E_K < E_A$), un processus de corrosion ne peut pas s'établir (figure II.6). Le raisonnement basé sur les deux potentiels d'équilibre E_A et E_K reste théorique, car la complexité des alliages métalliques et des solutions ne permet pas un accès direct à ces potentiels ou aux courbes de polarisation individuelles. Par contre, la courbe globale, qui est la résultante des courbes individuelles, peut être déterminée expérimentalement (figure II.5). Le point E_C pour lequel la densité de courant totale est nulle ($i_A = -i_K$) est dit potentiel de corrosion dans le milieu considéré. La densité du courant de corrosion au point E_C est :

$$i_C = i_A = |i_K|$$

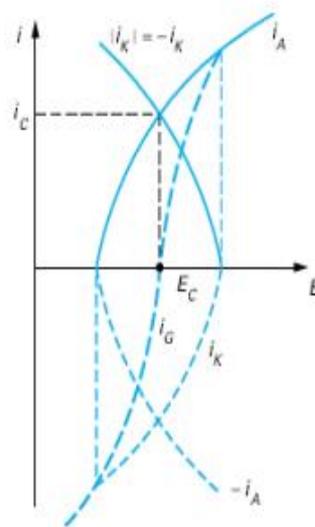


Figure II.5 : courbes individuelles $i_A = f(E)$ et $i_K = g(E)$ et globale $i = h(E)$ de polarisation en fonction de la différence de potentiel métal-solution [13]

Etude bibliographique

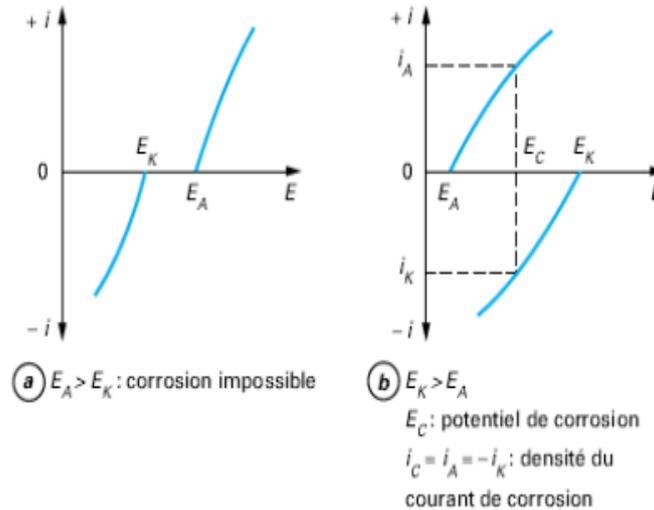


Figure II.6 : courbes de polarisation individuelles de la réaction anodique $i_A = f(E)$ et de la réaction cathodique $i_K = g(E)$ [18]

Lorsqu'on s'éloigne du potentiel de corrosion E_C en imposant une différence de potentiel positive $E - E_C > 0$, la réaction de dissolution ou réaction anodique d'oxydation l'emporte et la densité de courant anodique i_A augmente.

Pour certaines caractéristiques de la solution, la courbe de polarisation anodique $i = f(E)$ des alliages métalliques a la forme caractéristique de la figure II.7. Elle présente un maximum pour $E = E_p$. Pour $E_{th} < E < E_p$, il y a dissolution selon la réaction :

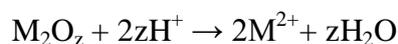


Pour $E_p < E < E_{pp}$; (E_{pp} représentant le potentiel de passivation), on observe la réaction :



Qui se produit simultanément avec la précédente. La formation de l'oxyde M_2O_z freine la dissolution du substrat métallique et on note corrélativement une diminution de la densité de courant.

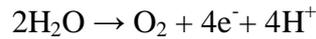
Pour $E_{pp} < E < E_{tp}$; (E_{tp} représentant le potentiel de transpassivation), la densité de courant reste constante, ce qui signifie que l'alliage métallique se passive spontanément dans le milieu considéré. Dans cet état stationnaire, les réactions se déroulant à l'interface substrat métallique / couche passive sont identiques aux deux précédentes et à l'interface couche passive/solution, la réaction traduisant la dissolution de la couche passive est de type :



Par contre, la densité de courant résiduel i_r est très faible, voire négligeable.

Etude bibliographique

Pour $E > E_{tp}$, la densité de courant augmente de nouveau (transpassivité) et il se produit une réaction (oxydation de l'eau) de type :



Qui entraîne la destruction de la couche passive. Selon la position relative des courbes élémentaires de polarisation des réactions anodique et cathodique, trois cas peuvent se présenter.

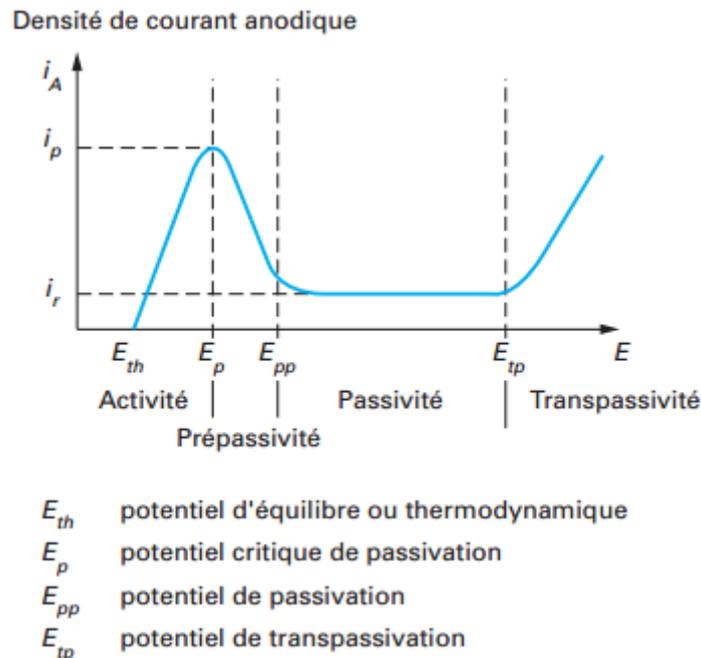


Figure II.7 : courbe anodique de polarisation d'un acier inoxydable en milieu acide (acide sulfurique : H_2SO_4) : $i_A = f(E)$ [18]

a) Le potentiel de corrosion E_C (figure II.8), est défini par l'intersection de la courbe anodique et de la courbe cathodique de polarisation. Si le métal est plongé dans la solution, la densité du courant de corrosion est i_C . Dans ce cas, le film passif préalablement formé va être détruit car un état passif stable ne peut être maintenu.

b) Au potentiel critique de passivation E_p , la densité du courant cathodique est supérieure à la densité du courant critique de passivation i_p (figure II.9). Le métal ou l'alliage métallique se passive spontanément (auto passivation) dans le milieu considéré.

On est en présence d'un état passif stable. C'est le cas des aciers inoxydables dans un grand nombre de solutions.

c) Le pouvoir oxydant de la solution joue également un rôle important. Dans le cas d'un alliage métallique passivable, tel qu'un acier inoxydable (figure II.10), l'accroissement de la teneur en oxydant augmente d'abord la densité du courant de corrosion à l'état actif (courbe cathodique K_1), puis la rend négligeable à l'état passif (courbe cathodique K_2).

Par contre, si la concentration de l'oxydant augmente encore (courbe cathodique K3), le point de fonctionnement se trouve dans le domaine transpassif et on observe alors une rupture localisée de la couche passive.

L'interprétation électrochimique du phénomène de corrosion permet notamment d'expliquer la corrosion et la résistance à la corrosion uniforme des métaux purs et des alliages métalliques se présentant sous la forme de solutions solides homogènes. En effet, chaque point de la surface métallique joue alternativement le rôle d'anode (corrosion ou dissolution du métal) et le rôle de cathode (réduction de l'espèce oxydante présente dans la solution). L'enlèvement de métal est alors réparti uniformément sur la surface. C'est le phénomène de corrosion uniforme.

En pratique, un alliage métallique n'est pas, en toute rigueur, assimilable à une solution solide homogène. L'alliage métallique présente des hétérogénéités physiques (joints de grains) et chimiques (ségrégations, inclusions et précipités).

Les caractéristiques électrochimiques de ces hétérogénéités, notamment leur potentiel d'équilibre E_A (figure II.6), sont différentes de celles du substrat métallique de base. Il s'ensuit la création de piles locales entraînant la formation de microanodes lorsque E_K est supérieur à E_A ($E_K > E_A$) et de microcathodes lorsque E_A est supérieur à E_K ($E_A > E_K$). Les microanodes sont le siège d'une dissolution (anodique) de l'alliage métallique et les microcathodes sont le siège d'une réduction (cathodique) de l'espèce oxydante présente dans la solution. Si les hétérogénéités sont suffisamment petites et quasi uniformément réparties, la corrosion est statistiquement uniforme.

Dans le cas des alliages métalliques industriels, la conception d'un appareil, les conditions de mise en œuvre et de service peuvent donner naissance à des surfaces cathodiques et anodiques de plus ou moins grandes dimensions et engendrer des phénomènes de corrosion localisée. L'origine de ces phénomènes peut être multiple. Les phénomènes de corrosion cavernueuse résultent le plus souvent de la création d'un espace confiné dès la conception d'un appareil. Les phénomènes de corrosion sous contrainte peuvent être évités par un choix judicieux de la nuance d'acier inoxydable en fonction de la solution avec laquelle elle sera en contact. La démarche est similaire en ce qui concerne la corrosion intergranulaire qui peut être évitée en s'abstenant de tout traitement thermique dit « sensibilisant » ou, s'il n'est pas possible de s'en affranchir, de choisir un acier inoxydable austénitique à bas carbone ou un acier inoxydable austénitique stabilisé [18].

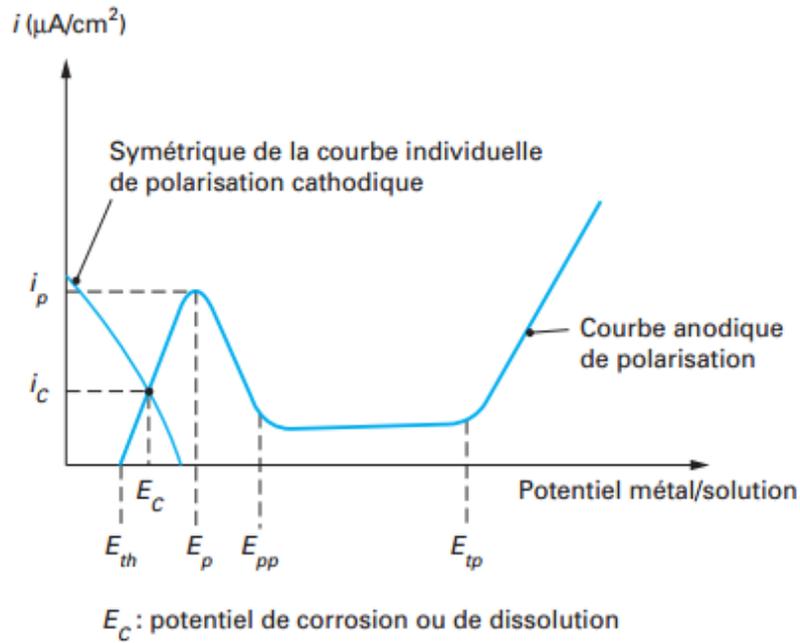


Figure II.8 : Points de fonctionnement d'un métal (état actif) [18]

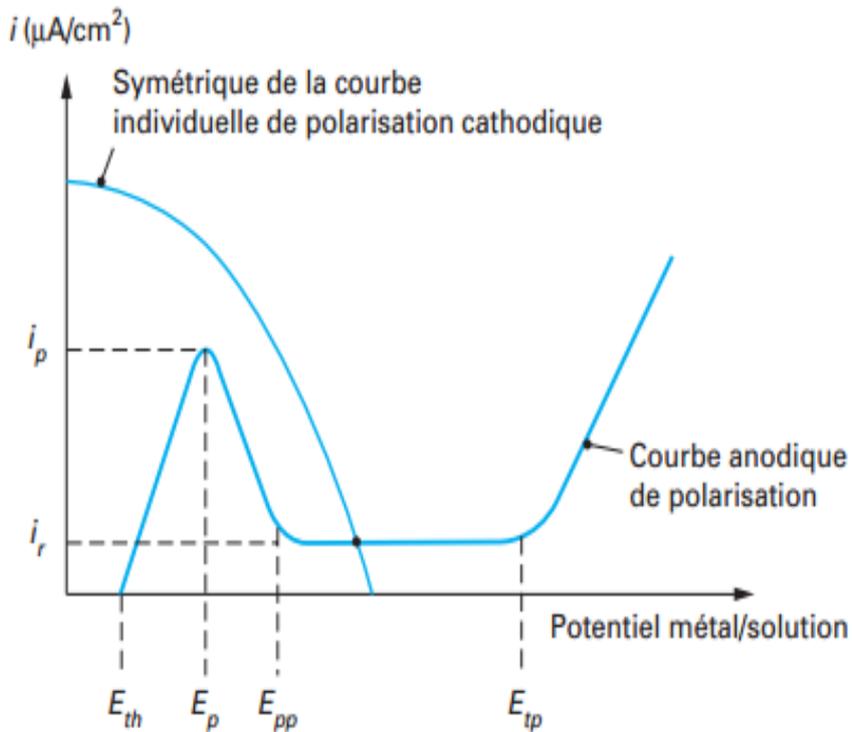


Figure II.9 : Points de fonctionnement d'un métal (état passif) [18]

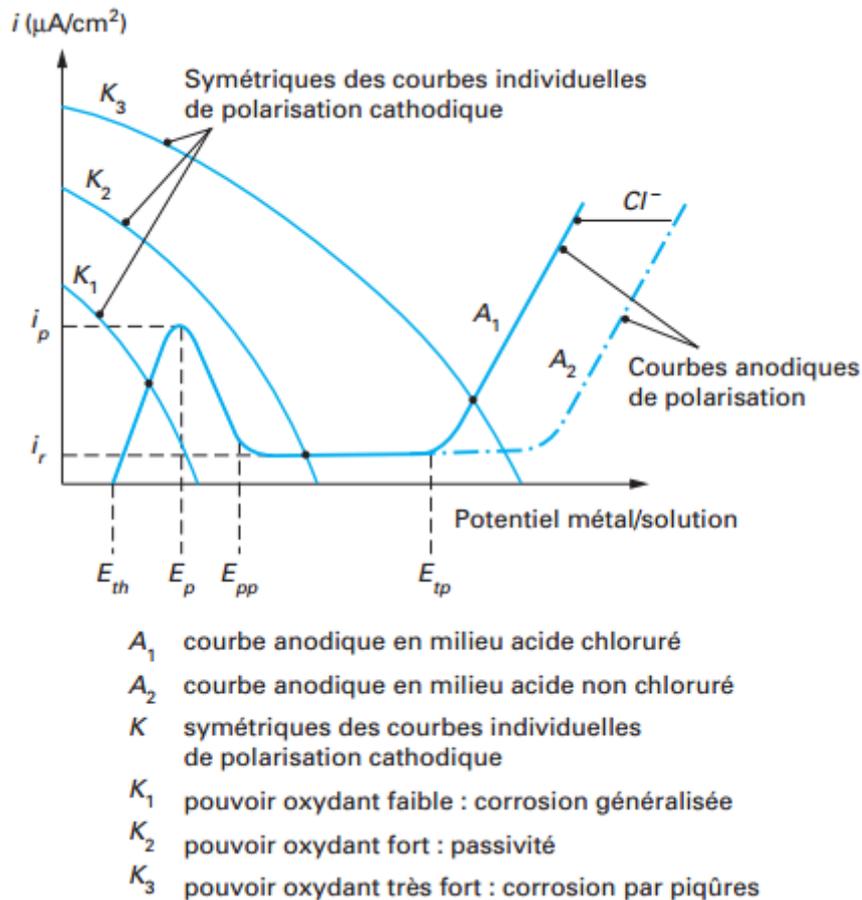


Figure II.10 : points de fonctionnement d'un acier inoxydable en milieu acide chloruré et non chloruré [18]

III. La fatigue

Parmi les défaillances d'origine mécanique, on considère que plus de 90% des défaillances sont dues à un phénomène redoutable : la rupture par fatigue. Celle-ci se produit sans prévenir, sans dissipation notable d'énergie et peut causer des dégâts considérables, en particulier sur des pièces tournantes. La fatigue est l'exposition à un chargement cyclique non monotone, qui comporte des phases de chargement et de déchargement (voire de chargement en sens inverse). La fatigue peut être due à plusieurs causes : une vibration normale ou anormale, des contraintes d'origine thermique (gradients de température variables dans les temps, incompatibilité de dilatation thermique...) en plus des chargements en service qui peuvent être très sévères (amortisseurs par exemple).

Une simplification supplémentaire sera adoptée en considérant que le type de chargement (traction, flexion, torsion...) et les directions principales de ce chargement sont constantes durant l'essai de fatigue.

On considère donc un chargement du type de celui présenté sur la Figure III.1. On note σ_{\min} la contrainte minimale et σ_{\max} la contrainte maximale du cycle. La contrainte alternée σ_a , et la

contrainte moyenne σ_m , ainsi que le rapport de charge R , sont donnés par les formules suivantes :

$$\sigma_a = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/2, \quad \sigma_m = (\sigma_{\max} + \sigma_{\min})/2, \quad \text{et } R = \sigma_{\min} / \sigma_{\max}$$

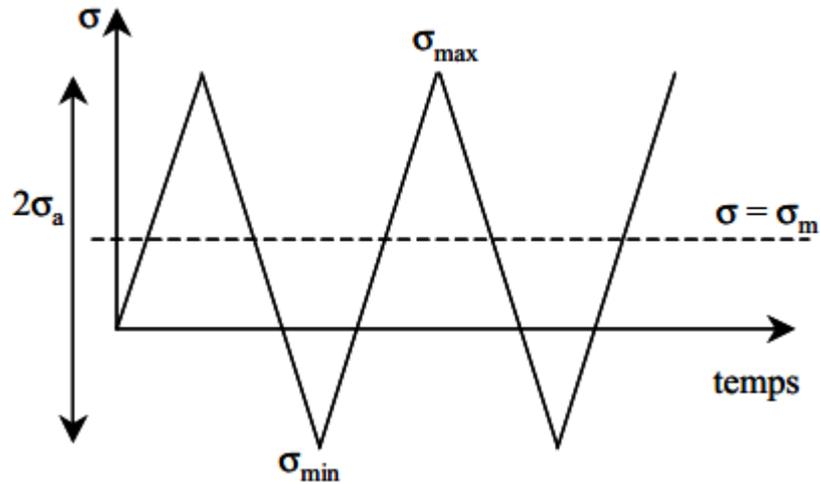


Figure III.1 : chargement d'une éprouvette de fatigue à contrainte imposée

III.1. Définition de la fatigue

La fatigue est définie comme étant la dégradation ou la rupture d'un matériau provoquée par chargement cyclique. Même si les contraintes appliquées sont inférieures à la limite d'élasticité, une sollicitation cyclique peut également provoquer l'apparition et la propagation des fissures à la surface des pièces grâce au glissement des plans cristallins. La fissure se propage ensuite dans un plan perpendiculaire à la contrainte principale majeure, en avançant d'un incrément à chaque cycle, jusqu'à la rupture finale brutale (figure III.3). Le tracé du nombre de cycles à la rupture N_R en fonction de la contrainte maximale appliquée lors de chaque cycle (courbe de Wöhler) permet de définir la limite d'endurance σ_D , niveau de contrainte en dessous duquel le matériau étudié ne s'endommage pas par fatigue. Cette limite est très sensible à la nature des cycles de sollicitation et à l'environnement, en général largement inférieure à la limite d'élasticité R_e , voire proche de 0 pour certains matériaux. Pour les niveaux de contrainte élevée et jusqu'à $N_R=10^4$ à 10^5 cycles, dans la région de fatigue oligocyclique, chaque cycle produit une déformation plastique $\Delta\varepsilon_p$ qui s'accumule selon la loi de Manson-Coffin:

$$\Delta\varepsilon_p \cdot N_R^n = \text{Constante}, \quad \text{avec } n \approx 0,5$$

Au-delà, N_R est plutôt donné par la loi de Basquin en fonction de l'amplitude de contrainte $\Delta\sigma$ [19]:

$$\Delta\sigma \cdot N_R^a = \text{Constante}, \quad \text{avec } 0,12 \geq a \geq 0,07$$

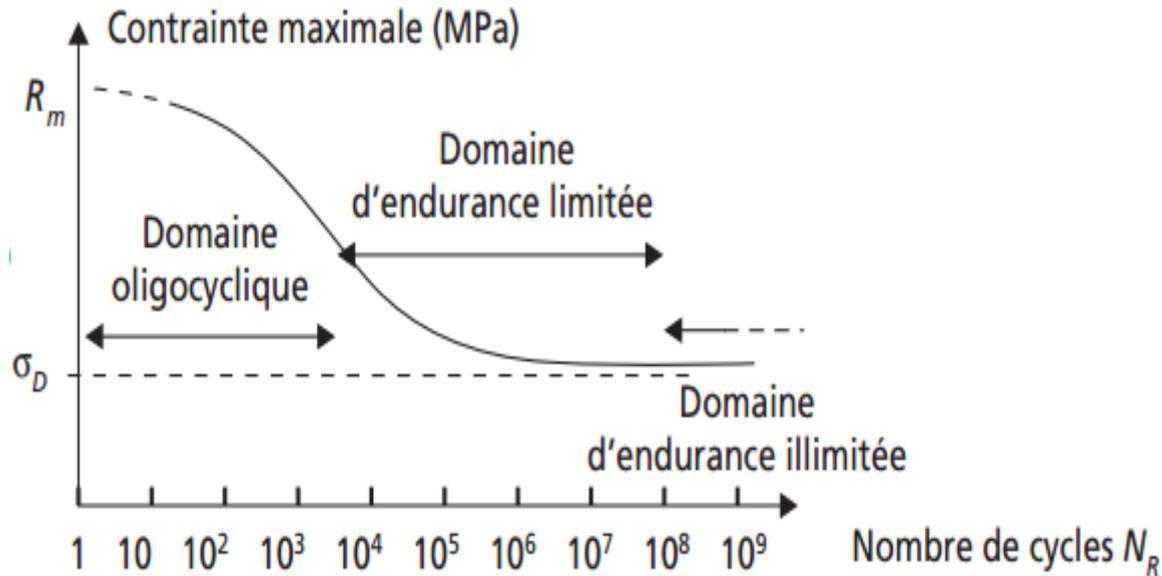


Figure III.2 : courbe de Wöhler [19]

III.2. Mécanismes de ruine par fatigue

On distingue généralement quatre étapes dans le processus de ruine par fatigue sur une éprouvette initialement non fissurée.

La première étape est l'amorçage de la fissure : Il a presque toujours lieu en surface dans les matériaux métalliques comme les aciers inoxydables ou éventuellement à une discontinuité proche de la surface (gros précipité, gros oxyde, interface entre deux couches de duretés différentes...), qui conduit localement à une forte concentration des contraintes. Le chargement mécanique ne déclenche pas la ruine immédiate de l'éprouvette mais certains grains vont se déformer de manière intense, soit parce qu'ils sont très bien orientés pour glisser et relativement peu confinés car proches de la surface, soit du fait d'une irrégularité géométrique (rayure), soit d'une manière assistée par la corrosion. Les structures de déformation (« en échelle » avec des parois de dislocations et des canaux vides de dislocation sur les métaux de structure cubique à faces centrées, en bandes dénudées de précipités pour les alliages à précipités cisillables...) forment des bandes de glissement persistantes, dans lesquelles la déformation se localise peu à peu. Le cumul de déformation cyclique donne naissance à de petites extrusions de ces bandes ou, à l'inverse, de minuscules entailles (intrusions), toutes les deux servant d'amorces de fissures de fatigue.

La deuxième étape, dite « stade I », est la propagation d'une ou plusieurs petites fissures : généralement dans les bandes de glissement persistantes ou tout au moins selon les plans de glissement de la structure cristalline. Les microfissures se propagent très lentement (de l'ordre du nm/cycle) et sont souvent arrêtées par les joints de grains qu'elles ne peuvent pas franchir facilement si le grain adjacent n'est pas favorablement orienté.

La troisième étape, dite « stade II », est la propagation d'une fissure plus longue : qui cette fois suit le plan orthogonal à la plus grande contrainte principale (positive). La fissure est beaucoup plus facile à détecter que dans l'étape précédente, elle risque en revanche de conduire rapidement à la rupture. La vitesse de propagation lors du stade II est de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{cycle}$. La fissure se propage par une succession d'éroulements (par déformation plastique) et de pincements (lors des déchargements). Des stries, caractéristiques de la rupture par fatigue, sont souvent visibles sur les surfaces de rupture. Une strie représente généralement un cycle de fatigue.

La dernière étape est la rupture finale : lorsque la section portante, qui se réduit à mesure que la fissure progresse, ne peut plus supporter le chargement appliqué, la pièce rompt, généralement de manière ductile.

La surface de rupture comporte donc une zone d'amorçage (sur une piqûre de corrosion, un gros précipité, une entaille sévère, etc...), une zone de propagation par fatigue et une zone de rupture ductile finale.

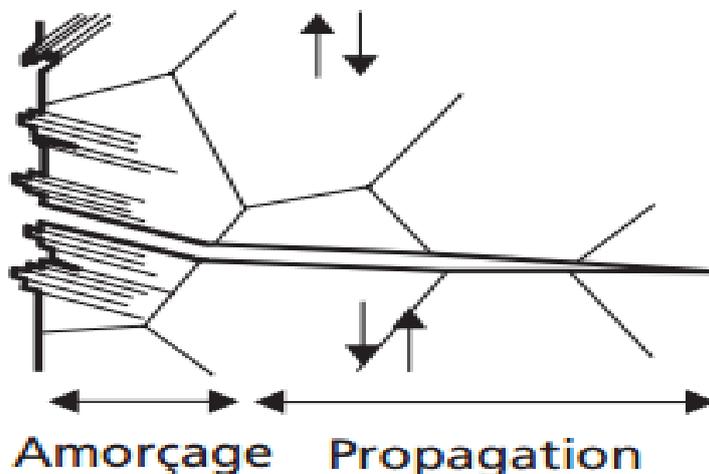


Figure III.3 : amorçage et propagation des fissures de fatigue dans un acier inoxydable austénitique [19]

III.3. La fatigue corrosion

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

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

III.4. Vitesse de fissuration dans le cas de fatigue et la fatigue corrosion

Tout matériau présente, à l'échelle microscopique, des défauts (hétérogénéités, inclusions, défauts de fabrication... etc.), et toute pièce peut présenter de; changements de section ou des états de surface plus ou moins parfaits. Or, puisque toutes ces conditions favorisent l'apparition de concentrations locales de contrainte et, par conséquent, de fissures de fatigue sous chargement cyclique, il faut bien souvent tenir compte de la possibilité d'amorce de fissures ainsi que de leur propagation éventuelle quand on calcule une structure.

C'est pourquoi les ingénieurs responsables de la conception de structures ou d'éléments soumis à des chargements cycliques doivent non seulement envisager la possibilité de formation de fissures, mais également évaluer leur vitesse de propagation, afin de s'assurer que ces fissures n'atteindront pas la longueur critique qui entraînera inévitablement la rupture brutale de la pièce. Il leur faut donc disposer à cet égard de données quantitatives qui caractérisent la vitesse de propagation d'une fissure de fatigue.

Lorsqu'une fissure principale se forme, sa Longueur (ou sa profondeur) croît en fonction de l'augmentation du nombre de cycles de chargement (figure III.4). La vitesse de fissuration, déterminée par la dérivée da/dN (où a est la longueur de la fissure et N , le nombre de cycles appliqués), croît donc sans arrêt jusqu'à la rupture finale brutale de la pièce.

Deux scientifiques américains (Paris et Erdogan) proposent, vers 1960, une façon logique de suivre l'évolution d'une fissure de fatigue par la mesure de sa vitesse de propagation. Ils émirent ainsi l'hypothèse selon laquelle il existait une relation entre la vitesse de fissuration (da/dN) et le facteur d'intensité de contrainte K , paramètre caractéristique du défaut.

Cette hypothèse s'avéra juste et fructueuse ; en effet, lorsqu'on représente, en échelle logarithmique, la variation de la vitesse de fissuration (da/dN) en fonction de ΔK (figure III.5), on constate que la courbe présente une partie linéaire qui obéit à l'équation suivante, appelée relation de Paris :

$$Da/dN = C(\Delta K)^n \quad C, n : \text{constantes de paris qui dépendent du matériau}$$

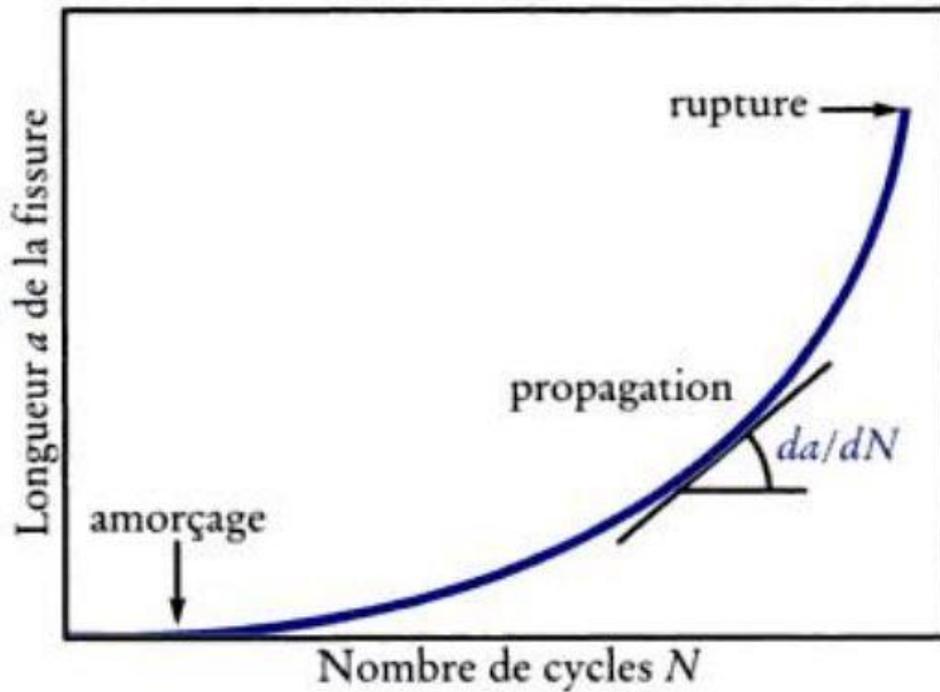


Figure III.4 : variation de la longueur de la fissure de fatigue en fonction de nombre de cycles de chargement appliqués [20]

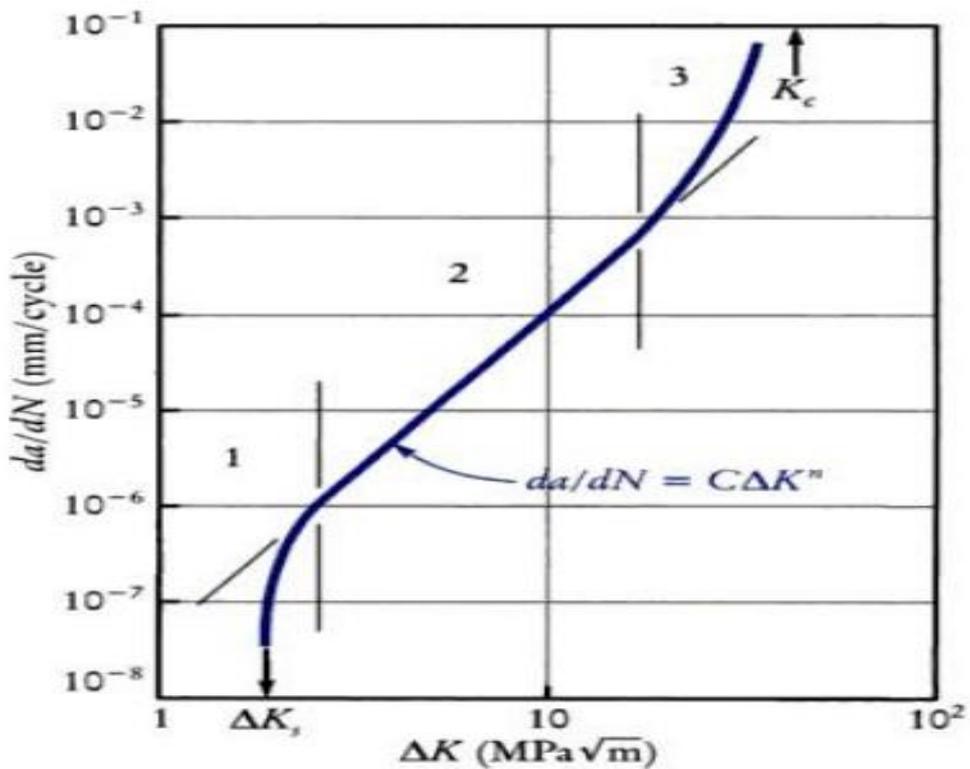


Figure III.5 : variation de la vitesse de fissuration, da/dN , en fonction de la variation du facteur d'intensité de contrainte, pour les métaux. On distingue trois régimes : 1) régime caractéristique du seuil de propagation ;2) régime de paris ;3) régime d'accélération (avant la rupture) [20]

III.5. Facteurs qui influencent sur le comportement en fatigue et en fatigue corrosion

III.5.1. Influence du matériau

Dans le cas de pièces d'essai, petites, polies et sans entaille, soumises à la flexion alternée ou à une charge axiale tout à fait réversible, il y a une très bonne corrélation entre la résistance à la fatigue à grand nombre de cycles (10^6 à 10^7) appelée aussi limite de fatigue σ_0 et la résistance ultime en traction σ_m . Pour beaucoup de types d'aciers, la limite de fatigue (amplitude) est environ égale à 50 % de la résistance à la traction, c'est-à-dire : $\sigma_0 = \frac{1}{2} \sigma_m$

Le rapport entre la résistance à la fatigue alternée σ_0 et la résistance ultime à la traction σ_m est appelé le rapport de fatigue. La majorité des résultats sont groupés entre les droites correspondant aux rapports de fatigue 0,6 et 0,35. Une autre constatation est la suivante : la résistance à la fatigue n'augmente pas de manière significative lorsque $\sigma_m > 1400$ MPa.

III.5.2. Influence du rapport de contraintes

Un des facteurs extrinsèques les plus importants ici est le rapport des contraintes R, dont la valeur détermine en fait celle de la contrainte moyenne σ_m . Plus la valeur de R est positive et élevée, plus la valeur de σ_m est grande cette contrainte moyenne agit alors en traction. Dans ce cas, pour un niveau donné d'amplitude de contrainte σ_a , la durée de vie du matériau est plus courte, car la composante statique σ_m de traction favorise l'endommagement en tête de fissure et la rupture du matériau dans la zone d'endommagement.

Pour tenir compte de l'influence du rapport des contraintes R sur la limite d'endurance, on utilise souvent la méthode proposée par Goodman. Cette méthode donne la valeur tolérable de l'amplitude de contrainte σ_a , pour un niveau de contrainte moyenne σ_m appliquée à un matériau dont la résistance à la traction est R_m , et dont la limite d'endurance σ_D (ou la limite de fatigue σ_F pour un nombre N de cycles donné.) a été déterminée pour une contrainte cyclique alternée symétrique ($\sigma_m = 0$, $R = -1$).

III.5.3. Influence de la fréquence

La fréquence des cycles n'a aucun effet sur la vitesse de fissuration da/dN si les essais de fatigue sont conduits à l'air ambiant. Dans un environnement corrosif et quand la fréquence de chargement est faible (6 Hz), la vitesse de propagation est alors environ quatre fois plus élevée que dans l'air, et ce pour une valeur donnée de ΔK . Cependant, cet effet de l'environnement s'estompe de plus en plus quand la fréquence augmente et disparaît presque pour une fréquence de 600 Hz. Ces résultats montrent bien que, dans le cas précis de cet acier allié en eau salée, il y a compétition entre l'endommagement purement mécanique dû au

chargement cyclique et l'endommagement dû au milieu corrosif. Si, durant un cycle de chargement, le milieu corrosif a le temps d'interagir avec la zone plastifiée en tête de fissure, il y a une énergie entre l'endommagement mécanique et l'endommagement dû au milieu corrosif ; c'est ce qui se produit pour une basse fréquence de chargement (6 Hz). Par contre, quand la fréquence est élevée (600 Hz), la vitesse à laquelle se propage alors la fissure ne permet pas au milieu corrosif d'exercer son influence néfaste durant un cycle de chargement.

III.5.4. Influence de l'environnement

L'environnement joue un rôle très important, puisque de nombreuses pièces soumises en service à des sollicitations cyclique sont en outre souvent plongées dans des environnements plus agressifs que l'atmosphère ambiante (eau salée ; milieux alcalins ou acides dans l'industrie chimique). Or, même si ces milieux ne sont pas assez agressifs pour entraîner une corrosion généralisée et profonde des pièces, ils provoquent néanmoins une corrosion locale (corrosion par piqure). Lorsque les éprouvettes ont subi une corrosion due à leur immersion dans la solution saline ou dans un acide avant d'être soumises à un essai de fatigue à l'atmosphère ambiante, on remarque une diminution de leur durée de vie. Cette constatation montre clairement que l'immersion avant essai engendre des piqûres de corrosion qui favorisent l'amorçage des fissures de fatigue. Lorsqu'on plonge le matériau vierge dans la solution acide au cours de l'essai de fatigue, il se produit une nouvelle diminution de sa durée de vie, ce qui indique cette fois que le milieu exerce également une influence sur la vitesse de propagation des fissures, laquelle augmente par rapport à celle atteinte au cours de l'essai à l'atmosphère ambiante. Enfin, lorsqu'on effectue l'essai de fatigue dans la solution, après que les éprouvettes y aient déjà été immergées sans contrainte, les durées de vie du matériau sont les plus courtes, car le milieu favorise l'amorçage des fissures par la formation de piqûres pendant la corrosion et augmente la vitesse de fissure au cours de l'essai.

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

III.5.5. influence de l'entaille

L'effet d'entaille n'exerce en principe aucune influence sur la vitesse de propagation de la fissure principale, à moins que le gradient de contrainte dû à l'entaille n'affecte une partie

importante de la section de la pièce et que la fissure ne se propage ainsi dans un champ de contraintes influencé par la présence de l'entaille [20].

Conclusion

Les études effectuées sur les aciers inoxydables austénitiques, la corrosion et la fatigue seront appliquées pour l'acier AISI 304, détaillées dans la partie deux.

Deuxième partie

**Techniques
expérimentales**

Introduction

Dans ce chapitre, nous exposerons les différentes techniques expérimentales et de caractérisation utilisées dans ce travail. Nous aborderons le principe de fonctionnement et le mode opératoire de chaque appareillage ainsi que les paramètres d'expérience.

Nous avons préparé pour l'observation microscopique et la microdureté dix échantillons :

- Echantillon brut (B)
- Un échantillon qui a subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau (BT)
- Un échantillon laminé à froid 15 % (L15)
- Un échantillon laminé à froid 45 % (L45)
- Un échantillon qui a subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau plus un maintien à 650°C pendant 30 min et un refroidissement à l'air ambiant (T650, t0, 5)
- Un échantillon qui a subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau plus un maintien à 650°C pendant 1 h et un refroidissement à l'air ambiant (T650, t1)
- Un échantillon qui a subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau plus un maintien à 650°C pendant 4 h et un refroidissement à l'air ambiant (T650, t4)
- Un échantillon qui a subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau plus un maintien à 650°C pendant 16 h et un refroidissement à l'air ambiant (T650, t16)
- Un échantillon qui a subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau plus un maintien à 750°C pendant 1 h et un refroidissement à l'air ambiant (T750, t1)
- Un échantillon qui a subi un recuit d'homogénéisation à 1050°C pendant 30 min suivi d'une trempe à l'eau plus un maintien à 750°C pendant 16 h et un refroidissement à l'air ambiant (T750, t16)

NB : Ces abréviations seront utilisées pour le reste de ce projet.

Parmi ces échantillons nous avons choisi six échantillons (B ; L15 ; L45 ; T650, t1 ; T650, t16 ; T750, t16) pour les essais de corrosion simple, et cinq échantillons (B ; L15 ; L45 ; T650, t16 ; T750, t16) pour l'essai de fatigue corrosion.

IV. Matériau et techniques expérimentales

IV.1. Le matériau utilisé

Le matériau, utilisé dans cette étude, est l'acier austénitique **AISI 304 (DIN 1.4301 - X 5 CrNi 18 10)**. Il a été fournis par la société **ORFEE (ex BCR)** de **BORDJ MENAIEL**, sous

forme de deux différentes tôles d'épaisseurs 1 mm pour la première et 2,6 mm pour la deuxième avec son certificat d'analyse qui comporte les différents informations sur l'acier en question.

Tableau IV.1 : la composition chimique de l'acier 304

Composition chimique (% massique)							
C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	N
0,043	1,420	0,410	0,028	0,001	18,030	8,040	0,055

Tableau IV.2 : les propriétés mécaniques de l'acier 304

Propriétés mécaniques				
$R_{p0,2\%}$ (N/mm ²)	$R_{p1\%}$ (N/mm ²)	R_m (N/mm ²)	A (%)	HRB
292,0	325,0	638,0	57	85

IV.2. Préparation métallographique

L'étude métallographique est un moyen de contrôle essentiel de la structure micrographique des matériaux métalliques.

IV.2.1. Le découpage

Dans notre PFE, nous avons utilisé un acier inoxydable austénitique sous forme de tôle.

Des petits échantillons de forme carrés (d'environ 10x10 mm²) sont découpés à l'aide d'une guillotine. Lors de l'étape de découpage, il est impératif de ne pas détériorer ou modifier la structure du matériau à examiner par un chauffage ou un écrouissage.

IV.2.2. L'enrobage

L'enrobage se fait pour faciliter le polissage et l'observation par le microscope ; Nous avons utilisé un enrobage à froid après qu'un fil électrique de cuivre a été soudé sur l'autre surface de l'échantillon pour faciliter les essais électrochimiques.

L'enrobage consiste à mettre les échantillons dans des petits moules puis, on remplit ces moules par une résine sous forme de pâte. Après un certain temps la résine se solidifie, et on obtient des échantillons enrobés figure IV.1.

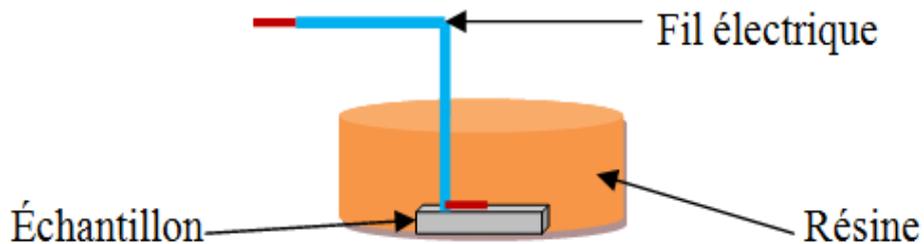


Figure IV.1 : enrobage à froid

IV.2.3. Le polissage

Les échantillons ont subi un cycle de polissage réalisé sur une polisseuse à deux plateaux de type hitech tournant à 150 et 300 tours/min (figure IV.2) sur lequel est collé un papier abrasif. Le polissage est réalisé sous lubrification continue (jet d'eau) pour éviter tout échauffement local suite au frottement, en utilisant des papiers abrasifs de différentes granulométries : 600, 800, 1000, 1200. Les papiers ont été utilisés successivement dans l'ordre décroissant de la granulométrie en prenant soin de tourner l'échantillon de 90° afin d'éliminer les rayures laissées par le polissage précédent. Sur chaque papier, on maintient en contact l'échantillon pendant 2 à 3 minutes. Pour la finition, nous avons utilisé une suspension d'alumine Al_2O_3 dispersée sur un feutre collé à un disque tournant.



Figure IV.2 : polisseuse à deux plateaux

IV.2.4. Attaque électrolytique

Pour révéler la microstructure des différents échantillons, nous avons procédé à l'attaque de la surface polie. Cette attaque peut être soit chimique ou électrolytique, selon le type d'alliage à attaquer. Dans notre cas, nous avons utilisé l'attaque électrolytique qui a pour but de révéler les joints de grains austénitiques.

L'attaque électrolytique consiste à mettre la surface à attaquer en contact avec un électrolyte puis à faire passer un courant électrique à travers l'échantillon jouant le rôle d'une anode, la cathode est reliée à un autre échantillon. La tension, le temps d'exposition et le type de l'électrolyte utilisé dépendent de l'alliage à attaquer. Nos échantillons sont en acier inoxydable austénitique 304, les paramètres utilisés sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : les paramètres utilisés pour l'attaque électrolytique

Désignation	Composition	Temps et tension
Acide nitrique (HNO ₃)	50% HNO ₃ + 50% eau distillée	De 60 à 70s sous une tension de 1,5 V

La procédure suivie est schématisée dans la figure suivante :

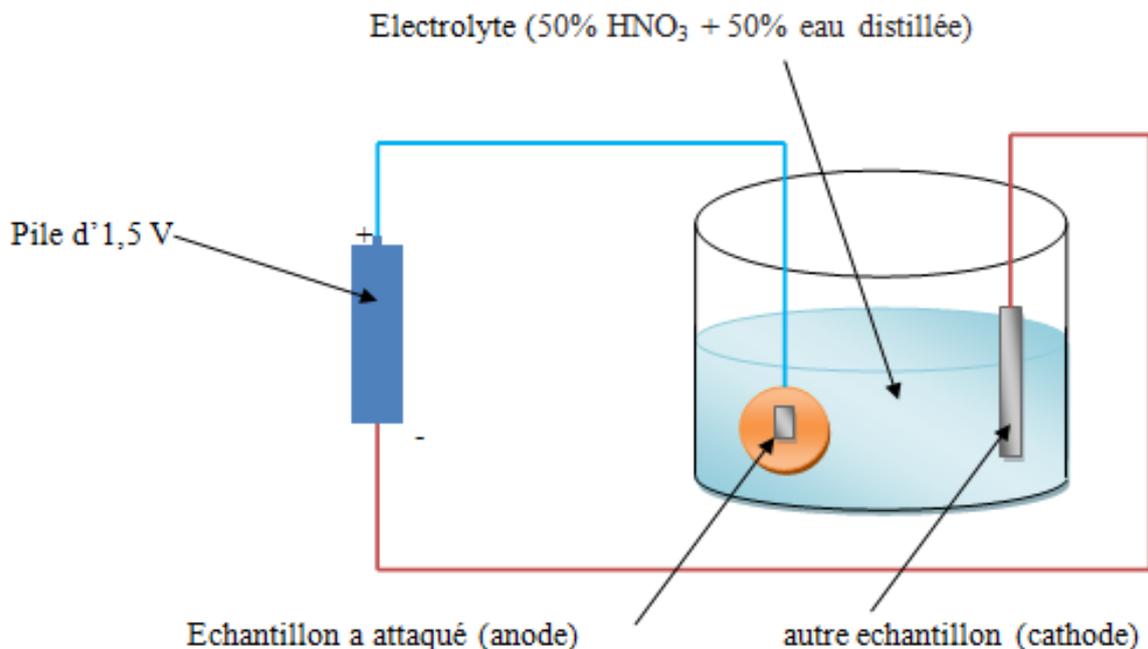


Figure IV.3 : schéma de la procédure suivie pour l'attaque électrolytique

IV.3. Traitement thermique

Nous avons effectué deux traitements thermiques pour nos échantillons :

IV.3.1. traitement d'hypertrempe

On a commencé nos traitements thermiques par un recuit d'homogénéisation qui consiste à un maintien à haute température (entre 1050 et 1100°C) pendant 30 minutes suivi d'un refroidissement rapide (trempe à l'eau).

Le but de ce traitement est d'obtenir une phase complètement homogène en diminuant l'ampleur des ségrégations et d'éliminer la ferrite résiduelle, les carbures de chrome et les phases intermétalliques.

IV.3.2. Traitement de revenu

En se basant sur le digramme TTP de l'acier 304 montré dans la figure I.7.b, on a opté pour deux différentes températures de maintien (650 et 750°C).

Pour voir l'effet de la formation des carbures et l'effet de la taille des grains sur les phénomènes de corrosion et la fatigue-corrosion, on a choisi plusieurs différents temps de maintien à ces températures pour nos échantillons :

Pour 650°C : $t = 30 \text{ min}, 1, 4 \text{ et } 16 \text{ heures}$.

Pour 750°C : $t = 1 \text{ et } 16 \text{ heures}$.

Pour lesquels on rajoute un échantillon non sensibilisé c.-à-d il est seulement maintenu a 1050°C pendant 1 heure suivi d'une trempe.

La figure suivante représente les cycles suivis dans ces traitements thermiques.

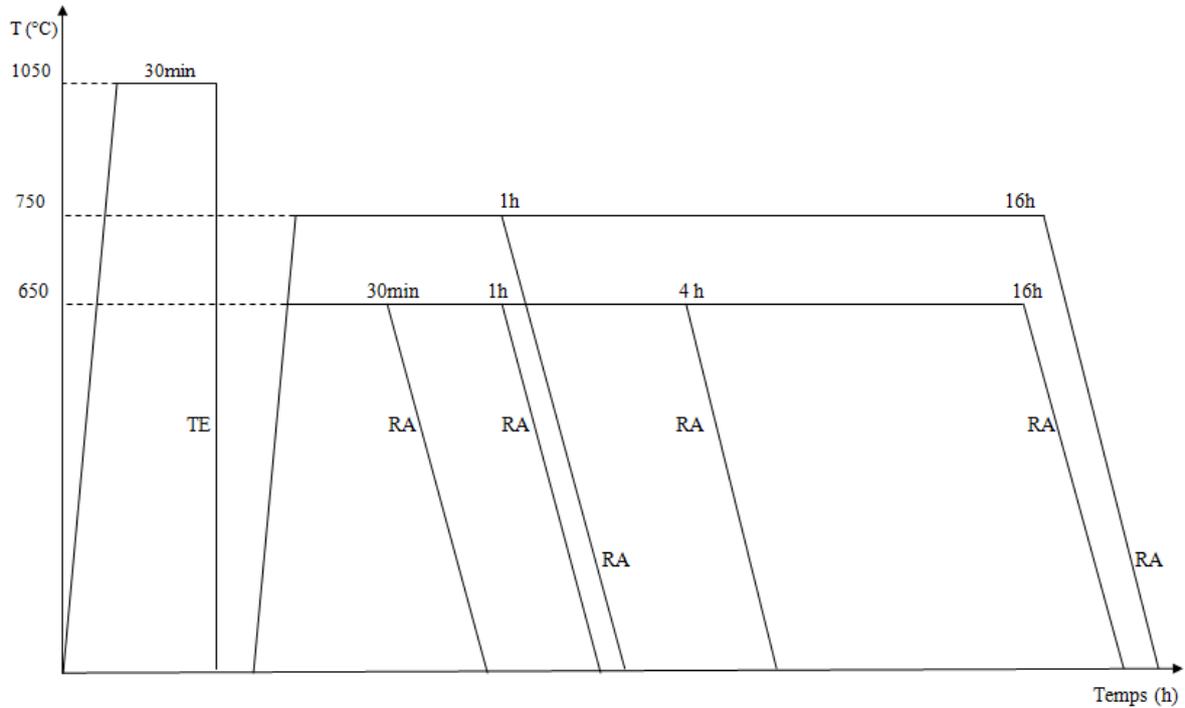


Figure IV.4 : les cycles suivis dans les traitements thermiques

TE : trempe à l'eau

RA : refroidissement à l'air

Ces traitements ont été effectués dans un four électrique par résistance de modèle «nuve MF 120» comme il est montré dans la figure suivante :



Figure IV.5 : four à moufle

IV.4. Déformation par laminage

Afin de modifier la microstructure de notre acier, on a utilisé le laminage à froid, on a réduit l'épaisseur de nos échantillons avec deux différents taux de réductions :

Une déformation de 15% afin d'avoir une structure de grains allongés sans qu'il ait une transformation martensitique, et une deuxième déformation de 45%, ou on aura une transformation martensitique.

Le laminage est un procédé de fabrication par déformation plastique. Il concerne différents matériaux comme du métal ou tout autre matériau (l'acier inoxydable). Cette déformation est obtenue par compression continue au passage entre deux cylindres contrarotatifs appelés laminoir.

Un laminoir est une installation industrielle ayant pour but la réduction d'épaisseur d'un matériau. Il permet également la production de barres profilées (produits longs).

Il existe de nombreux types de laminoirs :

- laminoir à produits plats (cannelé)
- laminoirs industriels pour les métaux
- laminoir à produits longs
- laminoirs universels (métaux)
- laminoirs à fils : fils industriels (cuivre par exemple)
- laminoirs à rouleaux coniques : pour le formage des roues pour le chemin de fer [16]

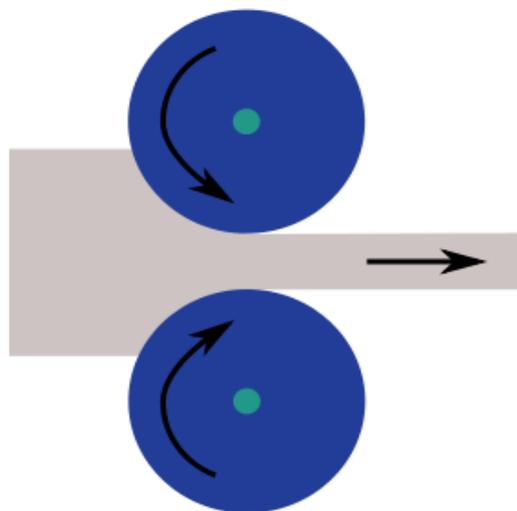


Figure IV.6 : le principe de l'opération du laminage

Dans notre travail on a utilisé un laminage à froid à l'aide d'un laminoir manuel qu'on dispose à notre laboratoire (figure IV.7).



Figure IV.7 : laminoir manuel

Pour réduire l'épaisseur d'une tôle de 2,6 à 2,2 mm ($\epsilon = 15\%$) et une autre de 2,6 à 1,4 mm ($\epsilon = 45\%$), on a effectué plusieurs passes. A l'aide d'un pied à coulisse électronique on mesurait à chaque fin de passe l'épaisseur finale.

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

V. Techniques de caractérisations

Les techniques de caractérisations que nous avons utilisées dans cette étude sont :

V.1. L'observation microscopique

Afin de mettre en évidence la microstructure de nos échantillons, nous avons effectué l'examen métallographique des surfaces polies au microscope optique.

Nous avons utilisé un microscope optique de type 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 V.1).

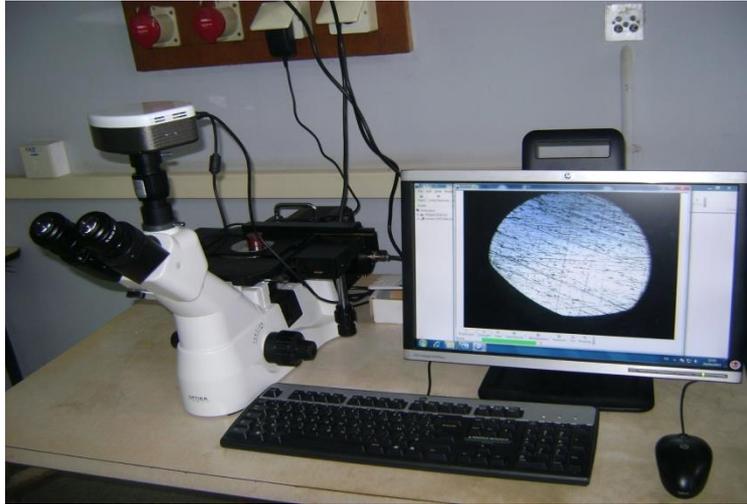


Figure V.1 : microscope optique par acquisition d'image

V.2. Détermination de la taille des grains

Pour calculer la taille des grains, on a utilisé le logiciel « image J » afin d'avoir une très bonne précision.

Image J a été initialement développé pour des applications biomédicales. Il permet par exemple de faire des analyses de gels d'électrophorèse, ou de la détection et analyse de tumeurs. Son usage s'est depuis étendu à d'autres domaines, comme la science des matériaux (détermination de tailles de grains et les fissures, traitement d'images obtenues par microtomographie X par exemple).

Image J se présente sous la forme d'une fenêtre principale flottante qui ouvre des fenêtres de données, elles aussi flottantes. La fenêtre principale contient les menus et les boutons des outils disponibles (sélection rectangulaire, ovale, main libre, etc.).

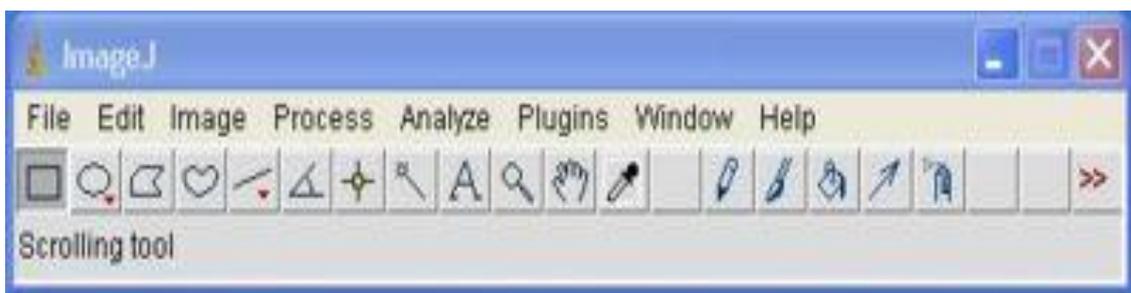


Figure V.2 : fenêtre principal de logiciel image J

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.

Des traitements issus de la morphologie mathématique sont aussi disponibles : érosion/dilatation, ligne de partage des eaux, squelettisation...

Pour calculer la taille des grains par image J, on a prit 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.

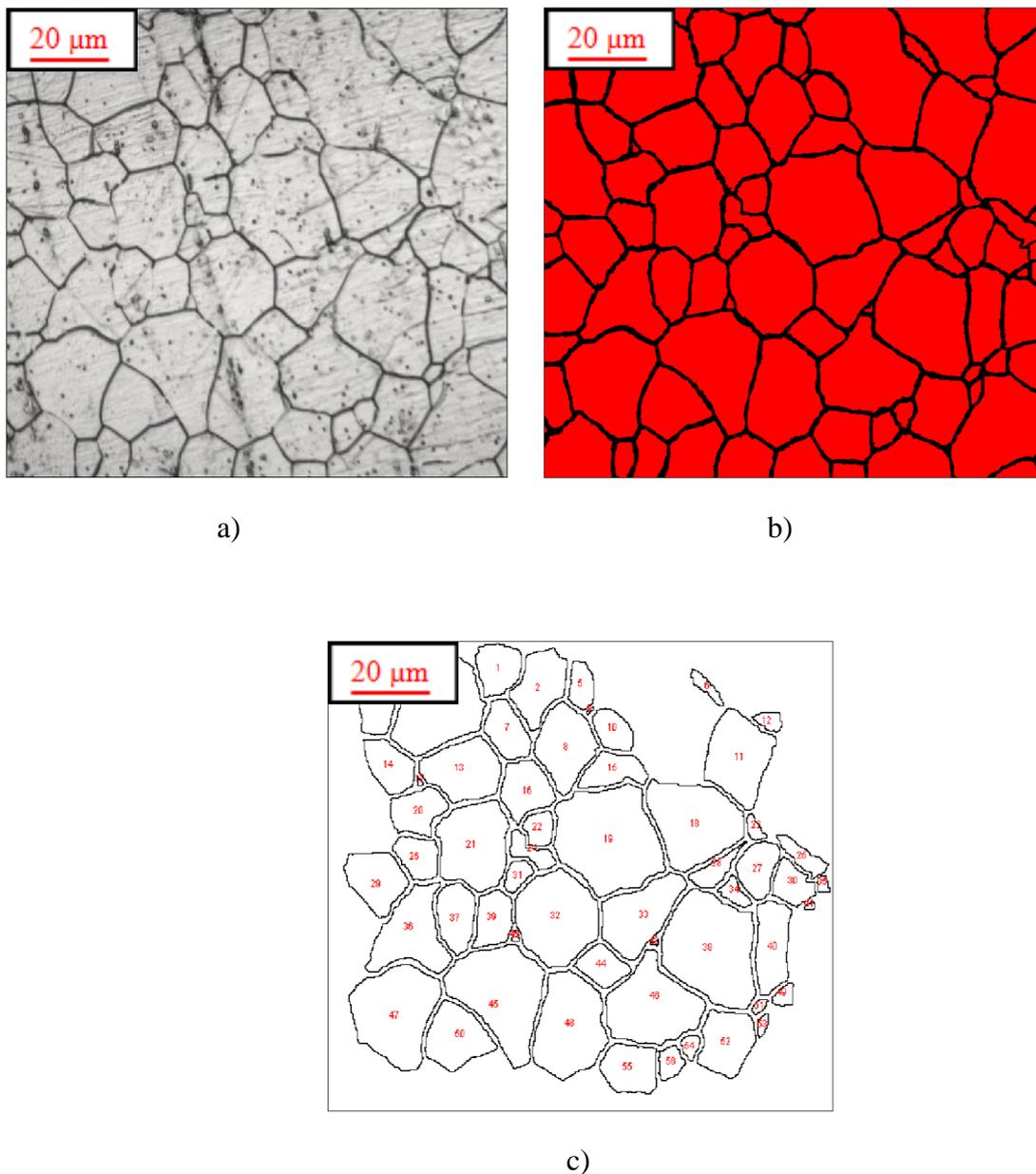


Figure V.3 : microstructure de l'acier 304 : a) photo réelle, b) photo après traitement d'image, c) photo donnée par image J

Tableau V.1 : la surface de chaque grain calculée par le logiciel

	Area		Area
1	66.143	29	97.380
2	98.958	30	45.949
3	244.180	31	21.377
4	91.780	32	214.165
5	33.998	33	146.603
6	14.357	34	17.867
7	65.827	35	5.758
8	128.263	36	150.705
9	0.828	37	75.293
10	44.135	38	290.997
11	159.934	39	61.370
12	14.159	40	94.304
13	131.891	41	2.090
14	67.444	42	2.011
15	59.162	43	0.907
16	80.973	44	51.313
17	1.104	45	255.224
18	215.388	46	204.976
19	315.963	47	233.294
20	67.878	48	208.880
21	179.733	49	11.753
22	29.305	50	111.066
23	10.412	51	5.127
24	28.871	52	101.719
25	29.541	53	6.074
26	51.471	54	11.675
27	61.804	55	82.077
28	30.804	56	22.994

V.3. La microdureté

La microdureté est un paramètre qui permet de caractériser les matériaux. Il existe plusieurs manières de déterminer la microdureté d'un matériau dont certaines font l'objet de norme précise : microdureté Brinell, Vickers, Rockwell. La mesure de la microdureté Vickers est réalisée avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle au sommet entre face égal à 136° .

Dans notre cas on a essayé de mesurer la microdureté des grains et les joints de grains, pour cela on a utilisé des échantillons attaqués.

On pointe l'empreinte au centre du grain et au joints du grain sous une charge de 50 grammes pendant 15 secondes, pour cela on a utilisé un microduremètre model «Mitutoyo HM-100» (figure V.5) équipé d'un microscope optique pour mesurer les diagonales d_1 et d_2 de l'empreinte (figure V.4).

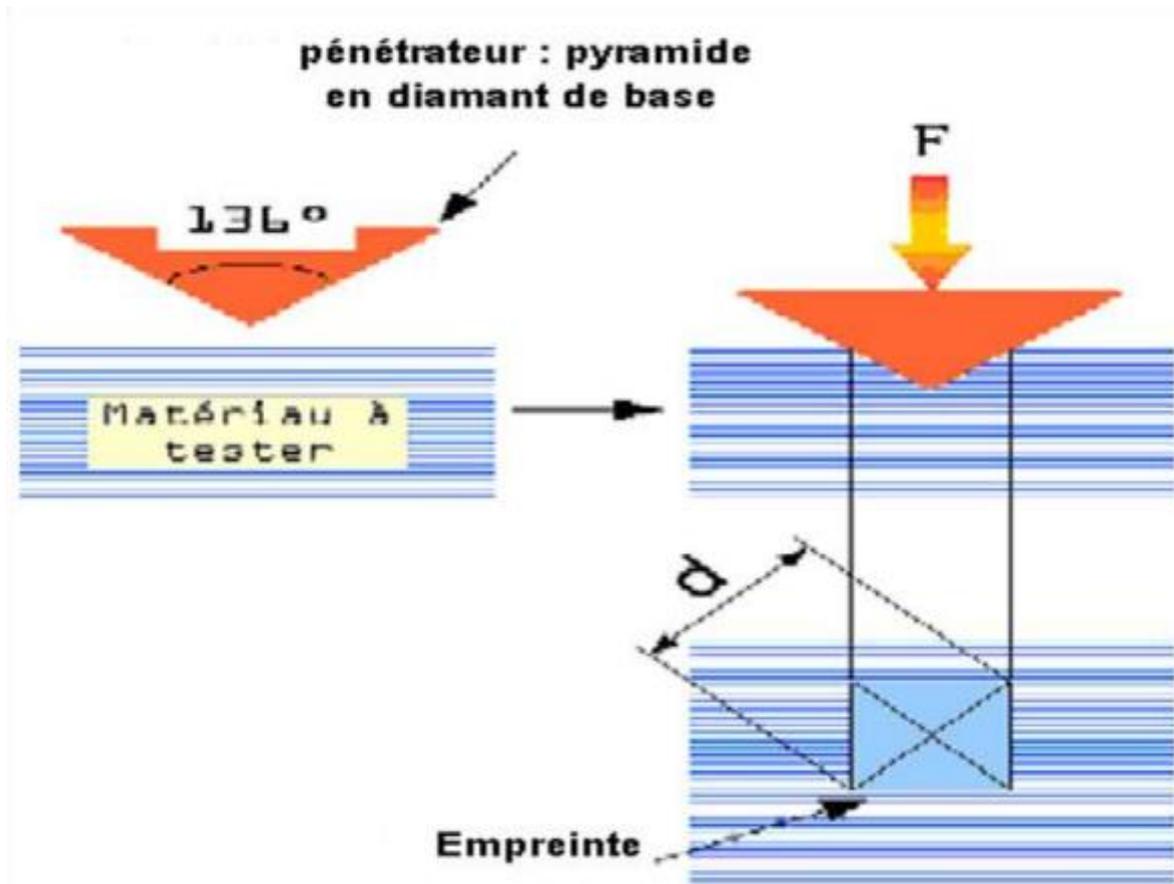


Figure V.4 : principe de la microdureté Vickers

Le microduromètre est programmé pour calculer directement la dureté Vickers à partir de formule suivante :

$$HV = \text{constante} \cdot \frac{\text{charge d'essai}}{\text{aire de l'empreinte}} = 0,102 \frac{2F \sin\left(\frac{136}{2}\right)}{d^2} = 0,189 \cdot \frac{F}{d^2}$$

- HV: dureté Vickers.
- d_1 et d_2 : mesure de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carré de l'empreinte) (mm).
- F: charge d'essai (N)
- g: accélération de la pesanteur
- Constante = $1/g = 1/9.8066 = 0.102$ et $d = (d_1 + d_2)/2$

La dureté HV, est ensuite lue directement sur l'écran de microduromètre.

Afin de minimiser les erreurs sur l'essai, on a pris plusieurs valeurs et on a calculé la moyenne.



Figure V.5 : microduromètre

V.4. Essai de polarisation électrochimique

Pour les essais de corrosion, on a suivi les étapes suivantes :

V.4.1. Préparation des solutions

Pour les essais électrochimiques, on a utilisé l'acide sulfurique qu'on dispose à notre laboratoire.

Les caractéristiques de cet acide sont :

- Pureté = 96 - 98%
- MW = 98,07 g/mol
- Densité = 1,84

La normalité de la solution mère = 36,4 N.

On a préparé à partir de cette solution, 3 différentes solution diluées de normalités : 0,5 ; 1,5 et 2,5 N, en utilisant des pipettes de différents volumes et un bécher de 250 ml.

Pour que les échantillons soient complètement immergés dans la solution, on a préparé un volume de 150 ml de solution pour chaque essai.

V.4.2. Essai de corrosion

Les essais de corrosion ont été réalisés par la méthode de polarisation. Cette technique permet de déterminer un certain nombre de grandeurs tels que le taux et le potentiel de corrosion, le potentiel de piqûration des aciers par rapport au milieu agressif considéré.

Les mesures des potentiels et l'intensité de courant de corrosion, dans les essais potentiocinétiques, fournissent des paramètres adéquats pour l'évaluation de l'influence des traitements thermiques et mécaniques sur la susceptibilité de l'acier inoxydable à la corrosion.

Nous avons utilisé un potentiostat type EGG Princeton model 332 (figure V.6) relié à une cellule électrochimique à trois électrodes : l'échantillon une électrode de référence au calomel saturé et une contre électrode au carbone (figure V.7). Contenant 150 ml de solution sous une agitation de 200 trs/min assurée par un agitateur magnétique, à la température ambiante.

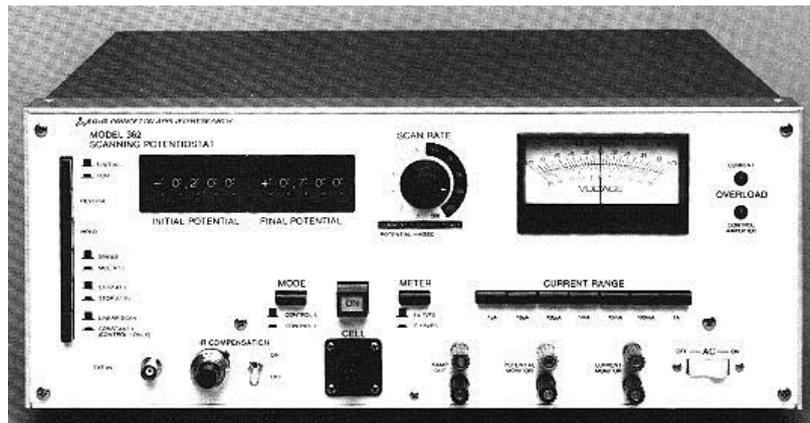


Figure V.6 : potentiostat

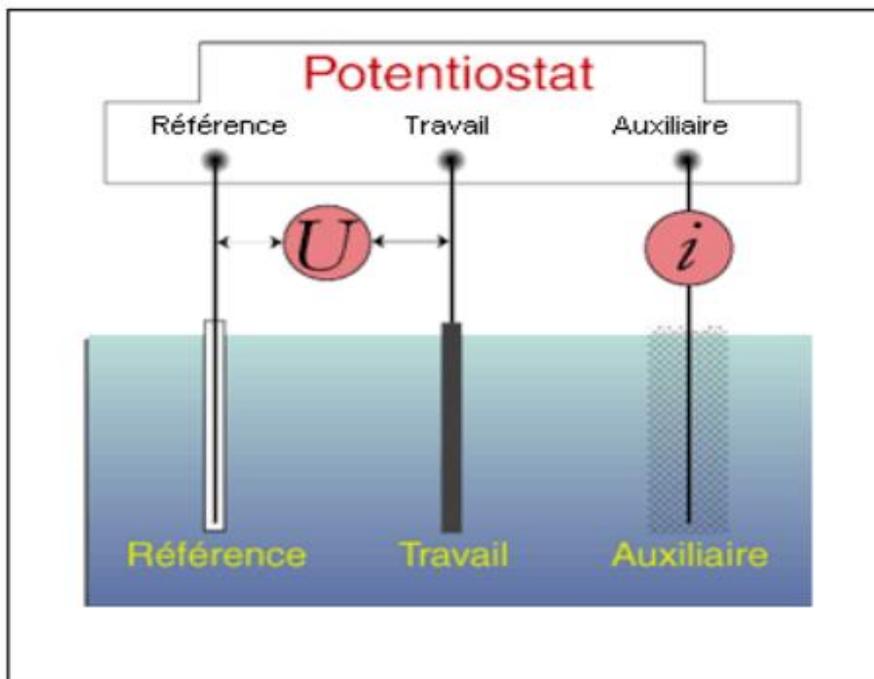


Figure V.7 : cellule électrochimique à trois électrodes

La fonction du potentiostat est de maintenir une différence de potentiel imposée fixe entre l'électrode de travail et l'électrode de référence en appliquant un courant variable entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire.

Au début de l'expérience, le métal constitue la cathode de la cellule. Le potentiel qui lui est appliqué devient de plus en plus positif si bien qu'à partir d'un certain potentiel, le métal constitue l'anode de la cellule. La vitesse de balayage choisie est de 1 mV/s sur un intervalle de [-1000, +2000] mV avec des pas de 10 mV.

La technique de polarisation nous permet de tracer la variation d'intensité de courant en fonction du potentiel pour déterminer le courant et le potentiel de corrosion (i_{cor} et E_{cor}) pour nos échantillons en utilisant la méthode de Tafel. Il convient de tracer les tangentes au courbe $\log(i) = f(E)$ obtenue dans les domaines anodique et cathodique où l'on observe un début de linéarité. L'intersection donne le courant et le potentiel de corrosion.

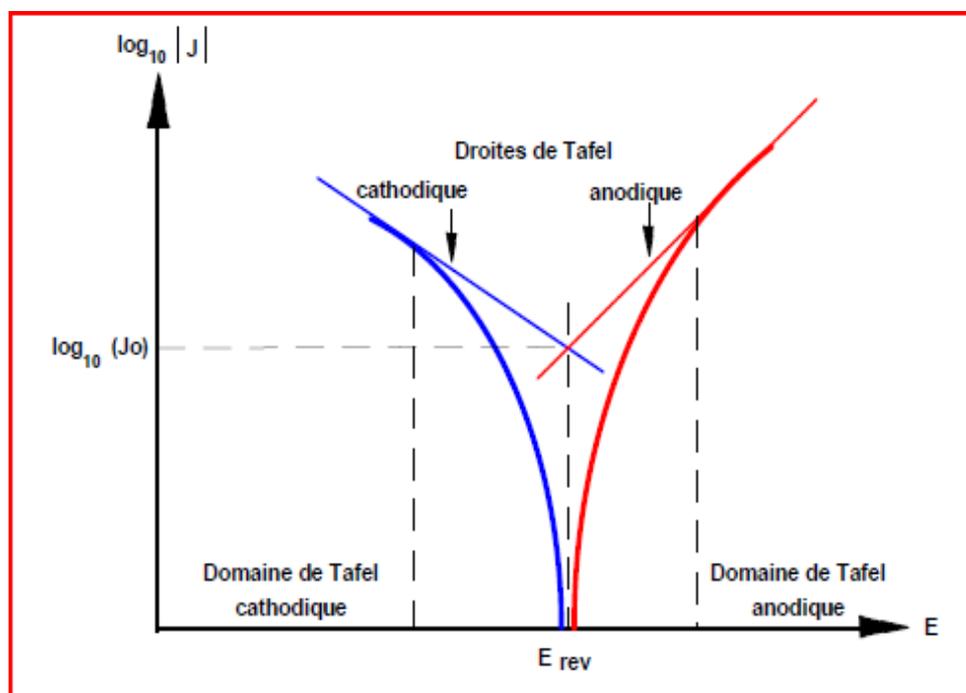


Figure V.8 : extrapolation des droites de Tafel

V.4.3. Mesure de pH

Des mesures de pH ont été effectuées avant et après chaque essai pour suivre l'évolution de l'acidité de la solution par un pH-mètre électronique model HANNA 211 (figure V.9)



Figure V.9 : pH mètre

V.5. Essai de fatigue-corrosion

Afin d'étudier la fatigue-corrosion de l'acier inoxydable austénitique 304, nous avons utilisé un essai de flexion a trois points, pour cela on a préparé des éprouvettes de dimensions de $75 \times 10 \text{ mm}^2$ et d'épaisseur 1 mm pour les échantillons brut et les échantillons traités thermiquement, 2,2 mm pour l'échantillon laminé à 15% et 1,4 mm pour l'échantillon laminé à 45%. Ces éprouvettes sont immergées dans une solution corrosive d'acide sulfurique de normalité 1,5 N, qu'on a préparé auparavant, et elles sont maintenues sur des appuis demis cylindriques.

Les éprouvettes sont soumises à une déformation élastique verticale et cyclique de flèche maximale = 1 mm, qui correspond à une contrainte égale à 78 MPa ($\sigma = 78 \text{ MPa}$) et de fréquence 2 Hz, comme il est illustré sur la figure suivante.

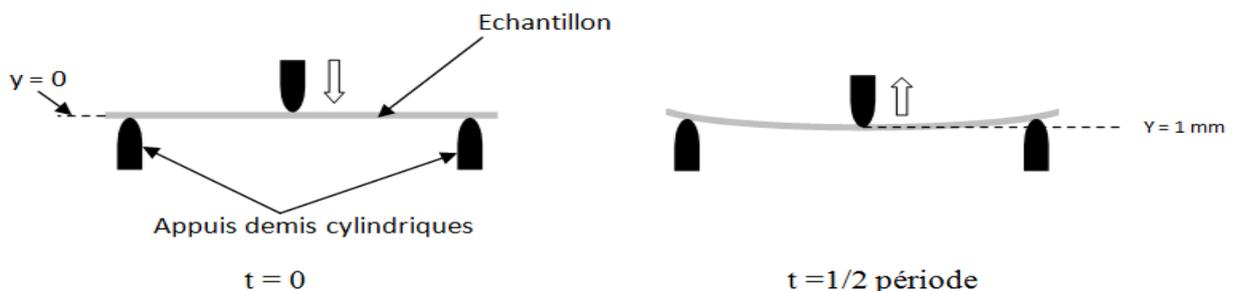


Figure V.10 : principe de la flexion a trois points

La déformation sinusoïdale est assurée par un moteur électrique qui tourne à une vitesse réglable à l'aide d'une boîte de commande.

Le dispositif conçu par monsieur H.SEDJAL et S.OUARI ex étudiant de l'ENP, est équipé d'un système arbre à came pour transformer la vitesse de rotation à une vitesse rectiligne, la figure suivante montre le principe de fonctionnement du dispositif.

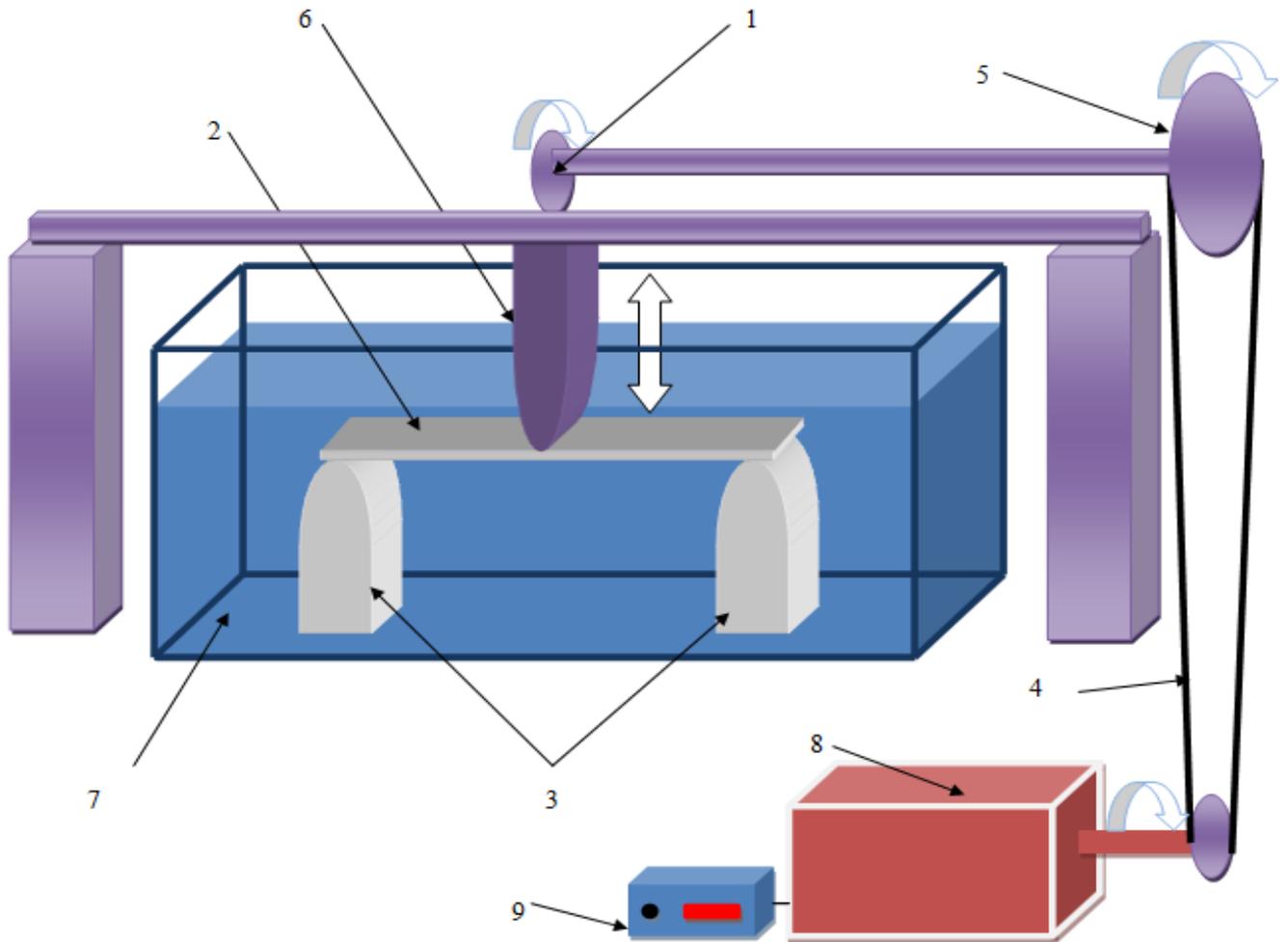


Figure V.11 : dispositif de fatigue-corrosion

- 1 : arbre à came
- 2 : échantillon en acier inoxydable
- 3 : appuis de dessous
- 4 : transmission de mouvement par courroie
- 5 : poulie de réduction de vitesse
- 6 : appui muni d'un mouvement cyclique
- 7 : solution d'essai (acide sulfurique N = 1,5 N)
- 8 : moteur électrique
- 9 : boîte de commande

Pour suivre l'apparition et l'évolution des fissures, on a effectué des observations microscopiques avec des grossissements élevés et des prises de photo, tous les deux heures.

Troisième partie

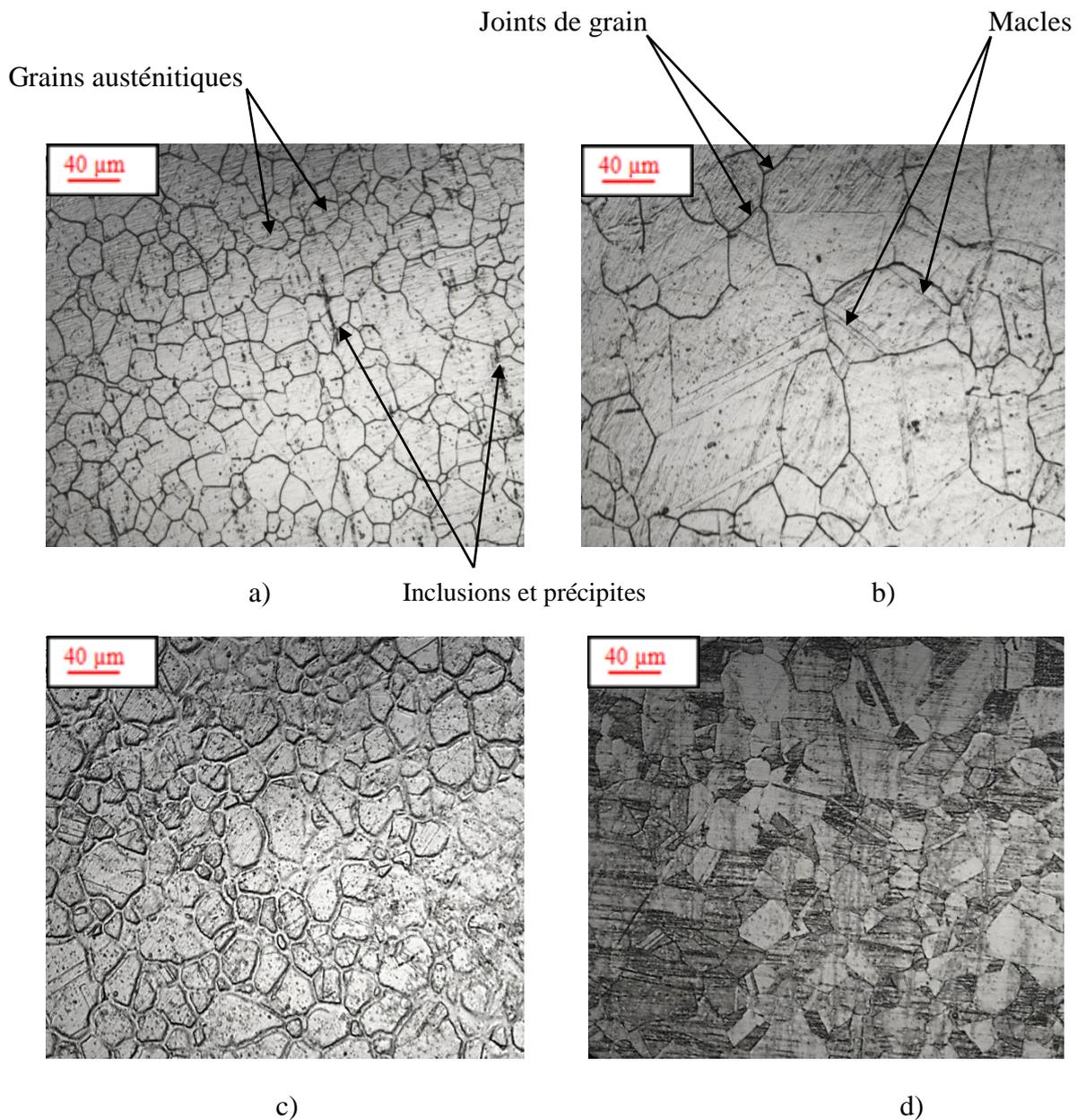
**Résultats et
interprétations**

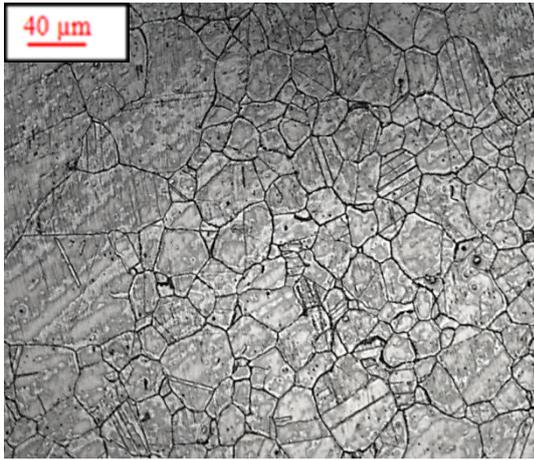
Introduction

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

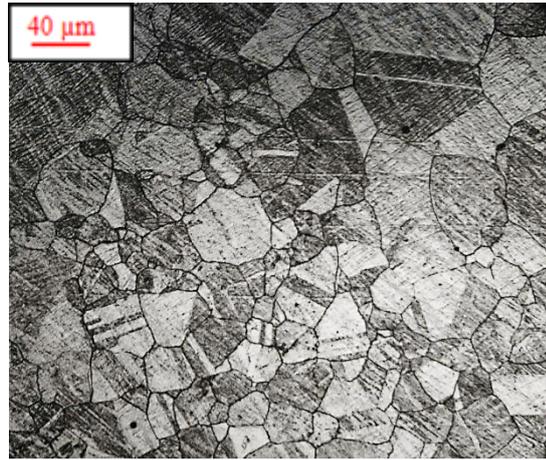
VI.1. La microstructure des différents échantillons

Les figures suivantes représentent la microstructure des échantillons après l'attaque électrolytique pour les différents traitements thermiques et mécanique, prises par un microscope optique avec un grossissement 500.

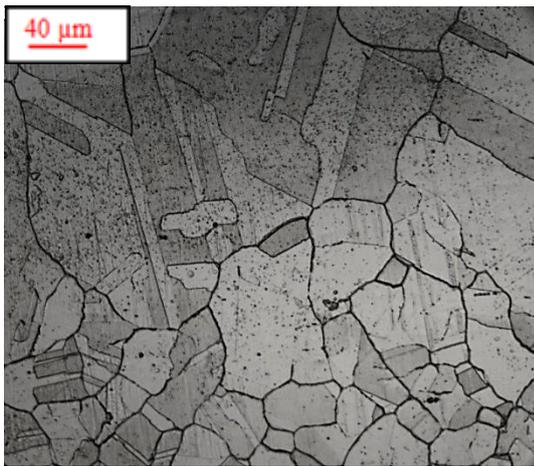




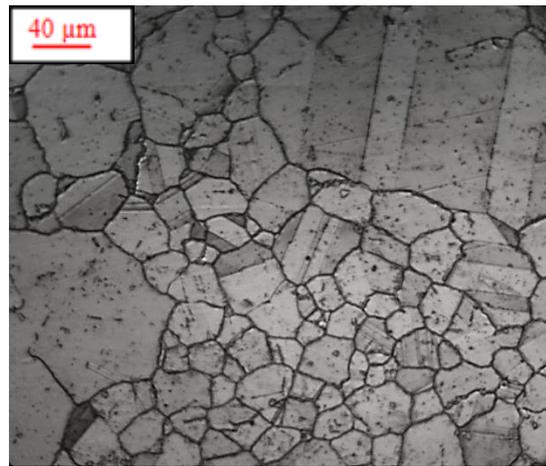
e)



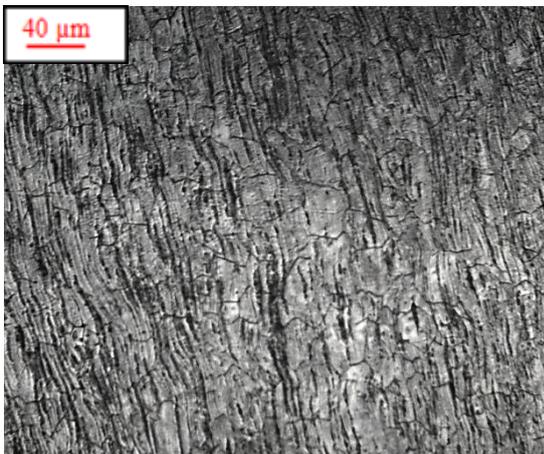
f)



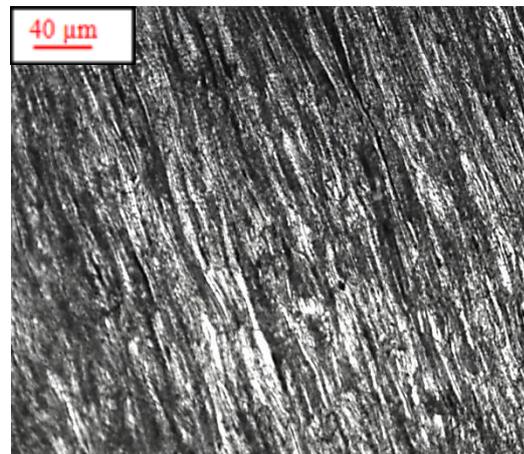
g)



h)



i)



j)

Figure VI.1 : la microstructure de l'acier AISI 304 a) échantillon B ; b) échantillon BT ; c) échantillon T650, t0,5 ; d) échantillon T650, t1 ; e) échantillon T650, t4 ; f) échantillon T650, t16 ; g) échantillon T750, t1 ; h) échantillon T750, t16 ; i) échantillon L15 ; j) échantillon L45

Résultats et interprétations

Les grains ont une structure polygonale maclée, c'est le cas de tous les aciers inoxydables austénitiques puisque cet acier sous forme de tôle mince a subi un recuit de recristallisation après le laminage à froid afin d'éliminer les anciens joints de grains écrouis et allongés et les remplacés par des nouveaux grains fins.

Des agglomérés noirs peuvent être aussi constatés qui sont probablement composés des inclusions, des carbures et de la ferrite résiduelle (figure VI.1.a) qu'on peut les éliminer par un recuit d'homogénéisation suivi d'une trempe à l'eau (figure VI.1.b).

Par contre dans les figures VI.1.i et VI.1.j qui représentent les échantillons laminés, on constate une structure a grains écrouis et allongés avec un faible taux de martensite pour l'échantillon L15, et une structure ou le taux de martensite est beaucoup plus élevé à l'échantillon L45.

VI.2. La taille des grains

La taille de grains est très influencée par les différents traitements thermiques et mécaniques.

VI.2.1. Influence des traitements thermiques

Les résultats obtenus après le calcul de la taille des grains sont représentés dans le tableau suivant :

Tableau VI.1 : la surface et le diamètre moyens des grains pour les échantillons traités thermiquement

Echantillon	Surface moyenne des grains (μm^2)	Diamètre moyen des grains (μm)
B	83	10,28
BT	1701	46,55
T650, t0.5	167	20,58
T650, t1	774	24,4
T650, t4	503	25,31
T650, t16	726	26,1
T750, t1	1730	45,95
T750, t16	1946	49,79

Une augmentation remarquable de la taille des grains après le recuit d'homogénéisation due à une grande cinétique de diffusion des joints de grains, l'acier a tendance à diminuer son énergie libre totale en réduisant la surface totale des interfaces. Ça

Résultats et interprétations

est accompagné par une réduction de nombre de grain qu'on appelle le phénomène de coalescence.

L'influence du temps du maintien sur la taille des grains est représentée sur le graphe de la figure VI.2

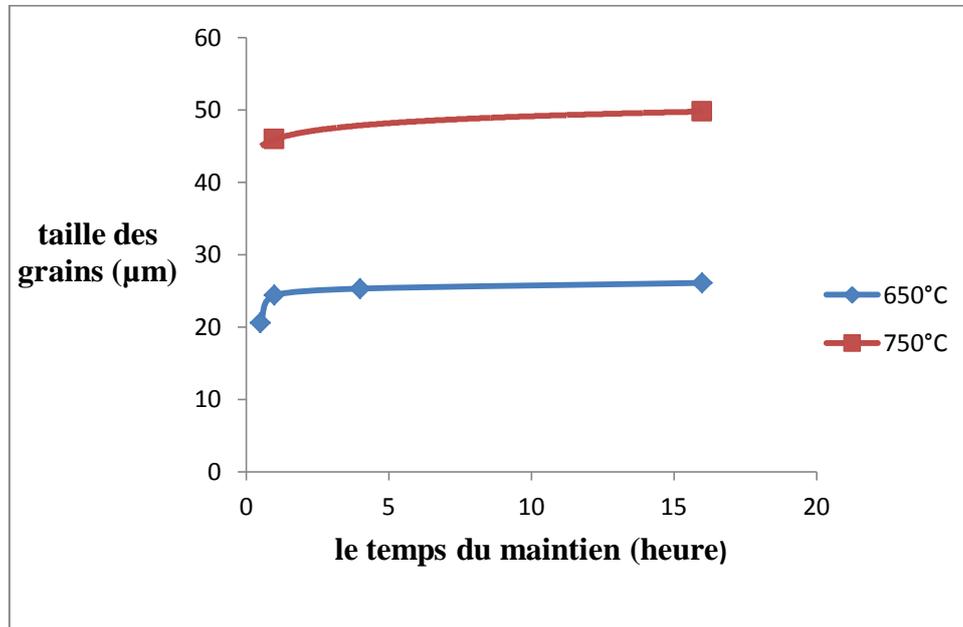


Figure VI.2 : graphe montrant la variation de la taille des grains en fonction du temps du maintien

Après le maintien des échantillons à des températures de 650 et 750°C. Une formation de nouveaux grains d'une taille plus fines est constatée qui se grossit au fur et à mesure de la durée de maintien. Après un certain temps, le grossissement de grain est considérablement ralenti qu'on pourra expliquer par le phénomène d'ancrage du à une formation des carbures aux joints de grains qui retardent le mouvement de ces derniers.

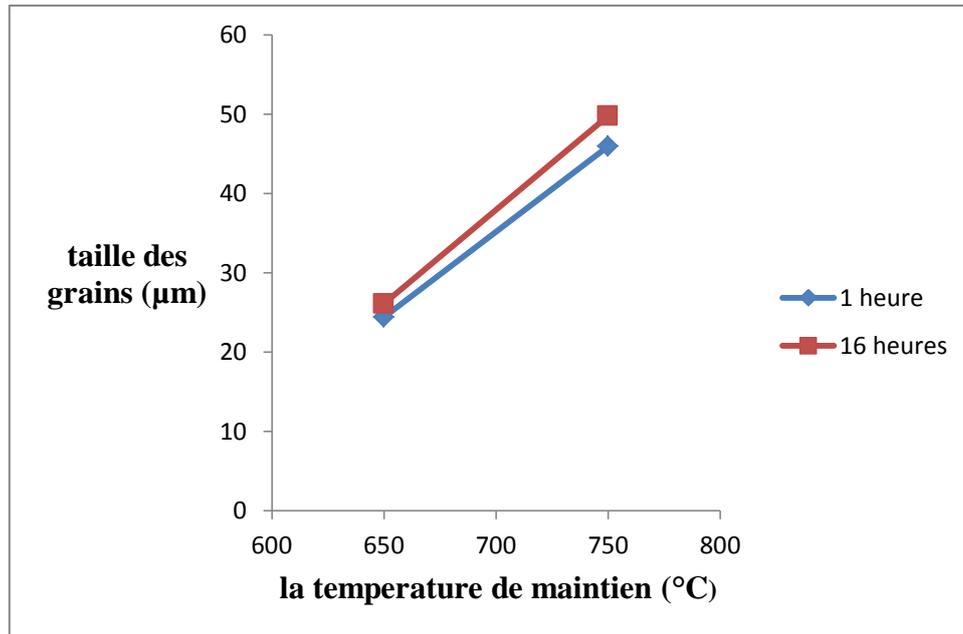


Figure VI.3 : graphe montrant la variation de la taille des grains en fonction de la température du maintien

Suite à la différence de la température de maintien, la taille des grains est beaucoup plus grande dans le cas de $T = 750^{\circ}\text{C}$ par rapport à $T = 650^{\circ}\text{C}$ à cause de l'énergie thermique qui est beaucoup plus importante dans le premier cas.

VI.2.2. Influence des traitements mécaniques

La valeur et la surface moyennes de l'échantillon L15 comparés à celles de l'échantillon brut sont rapportées sur le tableau suivant.

Tableau VI.2 : la surface et le diamètre moyens des grains pour l'échantillon laminé à 15%

Echantillon	Le taux d'allongement des grains	Surface moyenne des grains (μm^2)	Diamètre équivalent des grains (μm)
B	0	83	10,28
L15	42%	65	9,10

Une légère diminution de la taille des grains dans le cas de l'échantillon L15 est constatée après le traitement mécanique due à une consolidation des grains. Par contre pour l'échantillon L45, les grains sont tellement allongés et les joints de grains sont rapprochés de qu'en pouvait pas calculer sa taille.

VI.3. La microdureté

Le but de mesurer la microdureté est de suivre la cinétique et les sites de précipitation des carbures pour les différents échantillons traités thermiquement, et de voir l'effet d'écroutissage et le changement structural pour les échantillons laminés.

Pour avoir une bonne précision, la microdureté est calculée à partir de trois mesures dans des différents endroits.

Les résultats sont rapportés dans le tableau VI.3 puis représentés sur la figure VI.4.

Tableau VI.3 : La microdureté des grains et les joints de grains pour des différents échantillons

Echantillons	grain	Joint de grain
B	189,5	212,0
BT	158,7	168,5
T650, t0.5	171,5	198,5
T650, t1	188,0	203,3
T650, t4	158,9	178,6
T650, t16	172,9	202,7
T750, t1	188,8	203,2
T750, t16	161,2	198,5
L15	319,5	349,2
L45	425,9	

Puisque l'échantillon L45 a subi un changement structural important (transformation martensitique), on ne pouvait pas distinguer entre les grains et les joints de grains qui sont très rapprochés pour cela on a pris une valeur d'une façon générale de la microdureté.

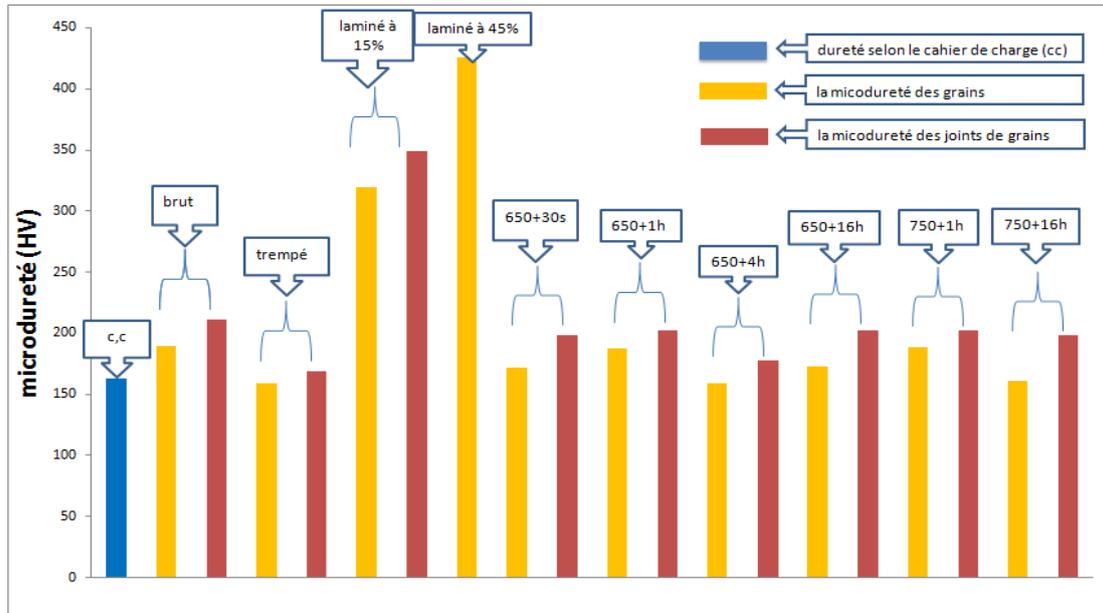


Figure VI.4 : graphe montrant la microdureté des grains et les joints de grains pour les différents échantillons

VI.3.1. Influence des traitements thermiques

Les graphes suivants représentent l'influence de temps et la température du maintien sur la microdureté des grains et les joints de grains.

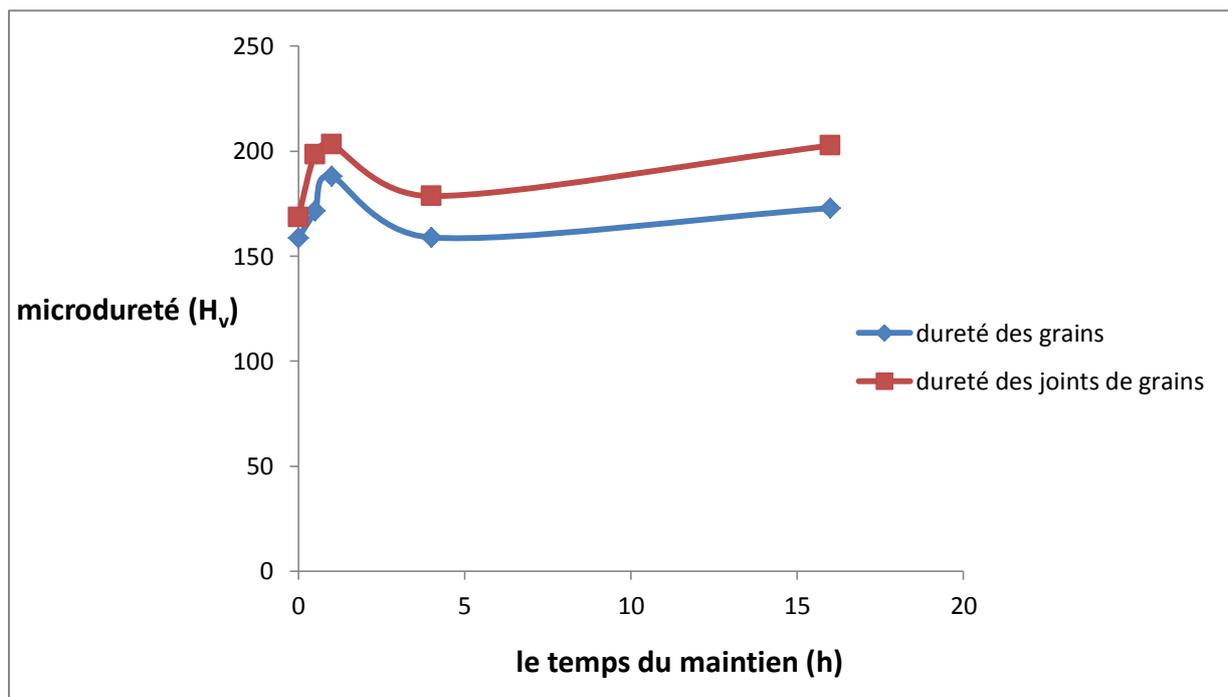


Figure VI.5 : évolution de la microdureté en fonction de temps du maintien à 650°C

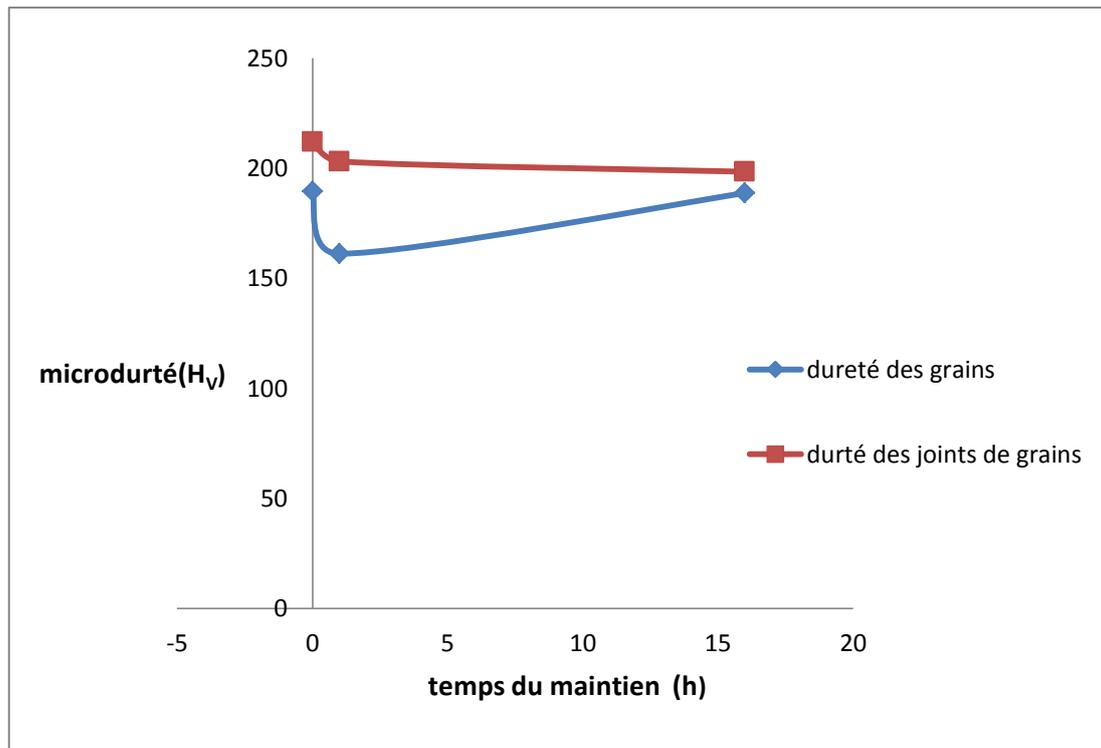


Figure VI.6 : évolution de la microdureté en fonction de temps du maintien à 750°C

Puisque les joints de grains sont des défauts cristallins et des sites préférentiels pour la précipitation des carbures comme on l'a vu à la première partie de ce PFE, donc sa microdureté est beaucoup plus élevée relativement à celles des grains pour tous les échantillons, qu'on peut constater sur la figure de dessus.

Après le recuit d'homogénéisation, la microdureté est considérablement diminuée due à l'élimination des défauts cristallins suivi du grossissement de grains suite au maintien prolongé.

La formation des carbures $M_{23}C_6$ aux joints de grains après le traitement de sensibilisation va avoir une influence sur la microdureté qui va augmenter au fur et à mesure du maintien aux températures de 650 et 750°C accompagné d'un adoucissement au voisinage de sites de formation de ces carbures, suite à un appauvrissement en éléments d'alliages tel que le carbone et le chrome qui sont des constituants durs.

VI.3.2. Influence des traitements mécaniques

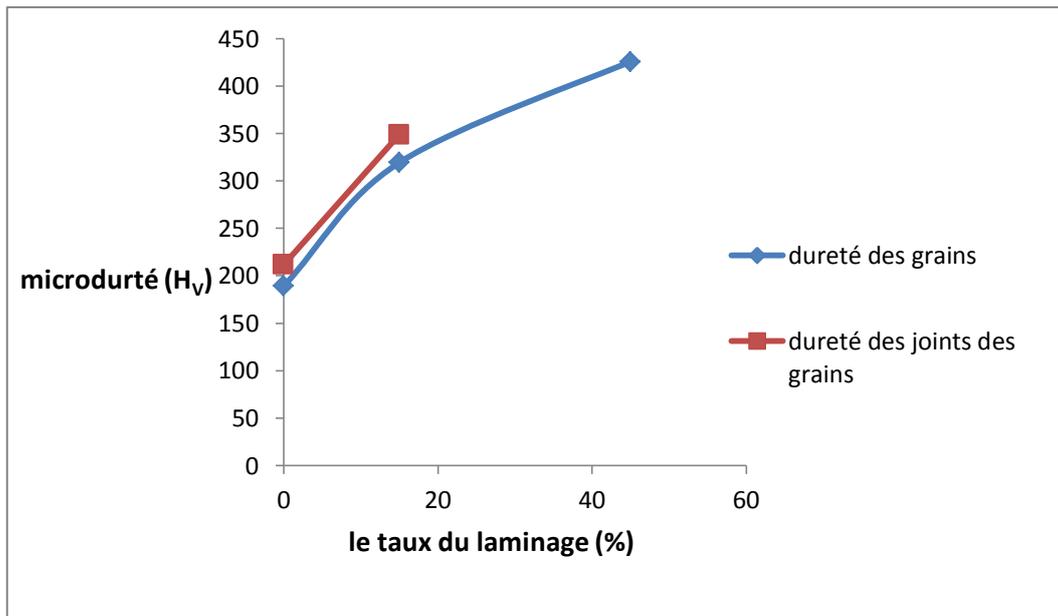


Figure VI.7 : évolution de la microdureté en fonction du taux de laminage

Une augmentation remarquable de la microdureté après le laminage due à l'apparition de défauts cristallins et au durcissement par écrouissage qui a engendré la formation d'une petite quantité de martensite pour l'échantillon L15, et une transformation importante pour l'échantillon L45.

La martensite est une phase très dure donc sa quantité joue un rôle important sur la microdureté, qu'on peut constater clairement sur les résultats de l'essai ($H_V(B) = 189,5$; $H_V(L15) = 319,5$; $H_V(L45) = 425,9$).

VI.4. Les essais électrochimiques sans contraintes

Les graphes suivants représentent les courbes de polarisation des différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique de différentes concentrations.

Résultats et interprétations

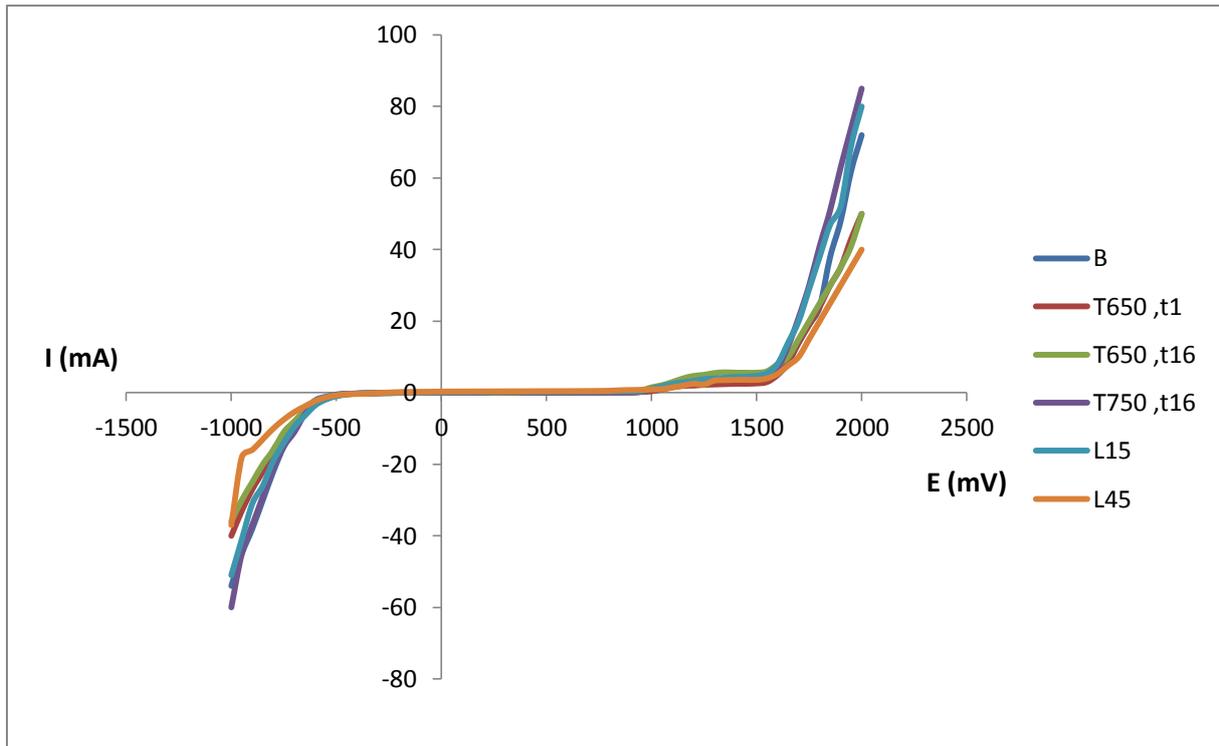


Figure VI.8 : graphe $i=f(E)$ pour les différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique $N = 0,5$

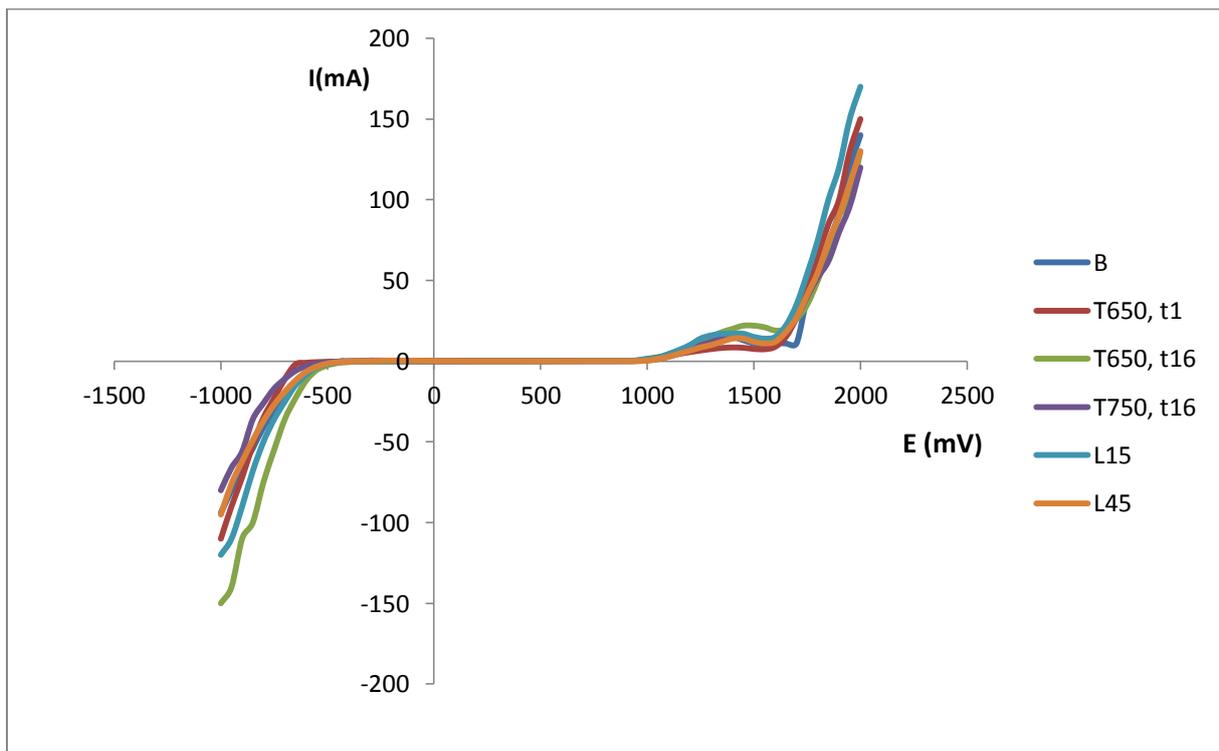


Figure VI.9 : graphe $i=f(E)$ pour les différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique $N = 1,5$

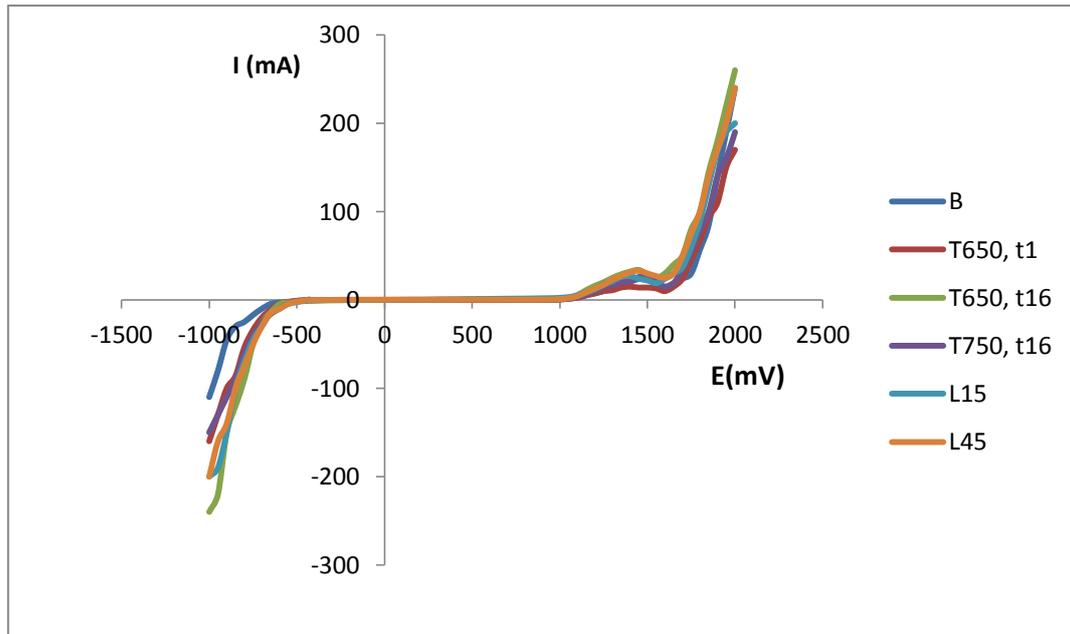


Figure VL.10 : graphe $i=f(E)$ pour les différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique N = 2,5

La polarisation de l'acier 304 dans l'acide sulfurique montre trois domaines distincts pour tous les échantillons :

Domaine actif : une zone de croissance de la densité de courant, la corrosion devient active (corrosion uniforme)

Domaine passif : une zone de courant faible, le métal est passif (la corrosion est négligeable)

Domaine transpassif : une zone de croissance, la corrosion peut de nouveau s'amorcer (corrosion par piqûres).

Puisque les aciers inoxydables sont des alliages passivable avec une teneur en chrome élevée, donc on ne pouvait pas suivre le domaine pré-passif (le pic).

Pour calculer l'intensité et le potentiel de corrosion de chaque échantillon on a utilisé la méthode de Tafel, en dessinant l'évolution de $\log |i|$ en fonction de E comme il est montré sur la figure suivante.

Résultats et interprétations

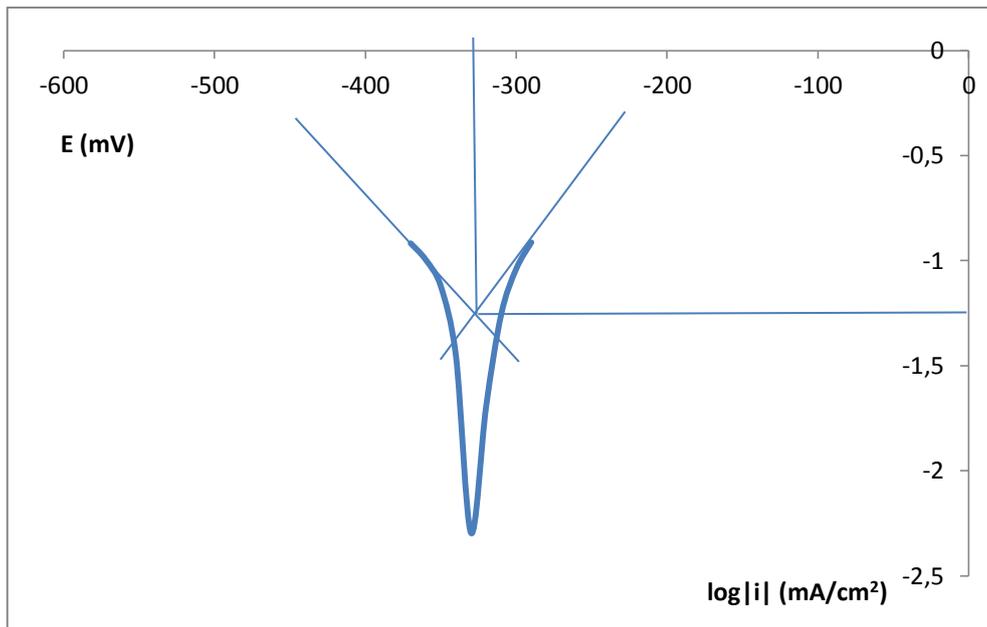


Figure VI.11 : détermination de E_c et i_c par la méthode de Tafel

Les valeurs de E_c et i_c sont rapportées pour les différents échantillons traités thermiquement dans le tableau suivant

Tableau VI.4 : les valeurs de E_c et i_c des différents échantillons immergés dans une solution d'acide sulfurique de différentes normalités

Echantillon	0,5 N		1,5 N		2,5 N	
	E_{cor} (mV)	i_{cor} (mA/cm ²)	E_{cor} (mV)	i_{cor} (mA/cm ²)	E_{cor} (mV)	i_{cor} (mA/cm ²)
B	-100	0,009	-180	0,01	-70	0,012
T650, t1	-250	0,015	-400	0,031	-180	0,039
T650, t16	-230	0,025	-360	0,05	-120	0,063
T750, t16	-260	0,039	-340	0,063	-350	0,1
L15	-180	0,01	-180	0,01	-30	0,019
L45	-50	0,012	-160	0,014	-10	0,025

VI.4.1. Influence de la concentration

L'influence de la concentration sur le courant de corrosion est représentée sur la figure suivante :

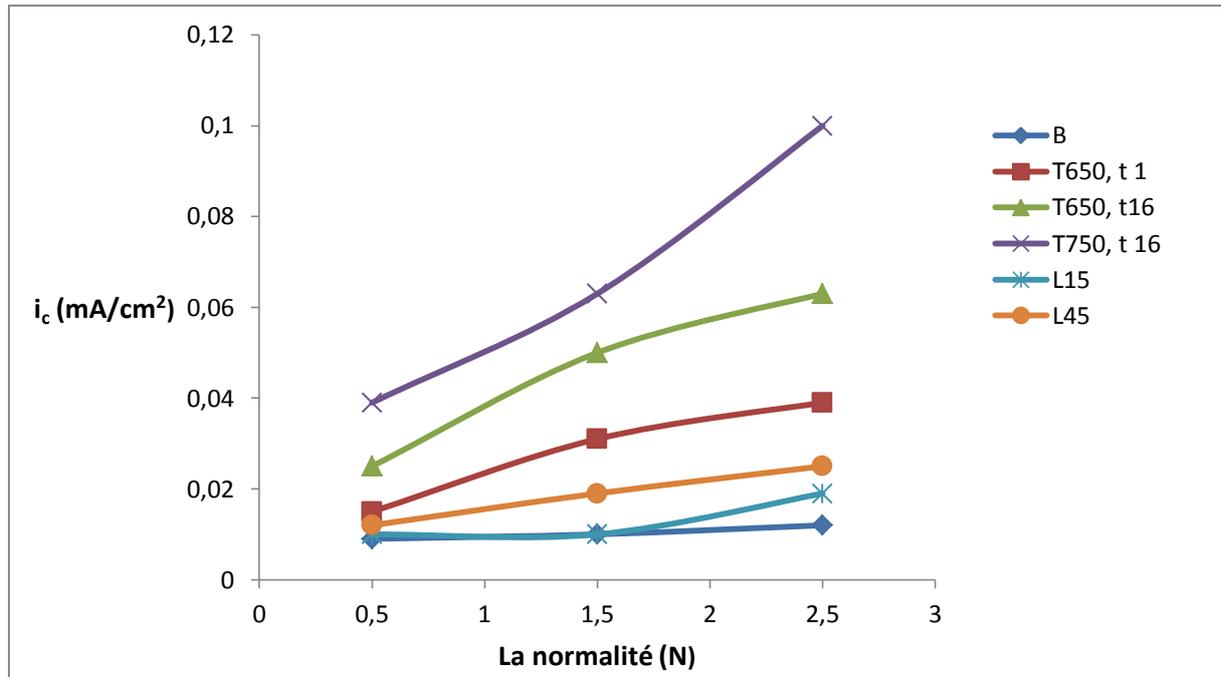


Figure VI.12 : influence de la concentration sur le courant de corrosion

D'après les valeurs trouvées, on constate que la concentration de la solution joue un rôle néfaste sur la corrosion des aciers, puisque plus la normalité est élevée plus la solution est agressive vis-à-vis le matériau, qui peut endommager le film passif par des piqûres.

VI.4.2. Influence du traitement thermique

Après les maintiens des échantillons à la température de 650 et 750°C, le courant de corrosion a augmenté d'une façon significative surtout pour les longues durées, qu'on pourra expliquer par une éventuelle formation des carbures de types $Cr_{23}C_6$ qui appauvrit la matrice en chrome, par la suite il diminue la résistance de l'acier à la corrosion (corrosion intergranulaire).

VI.4.3. Influence de taux du laminage

L'influence de taux de déformation sur le courant de corrosion est représentée sur la figure suivante :

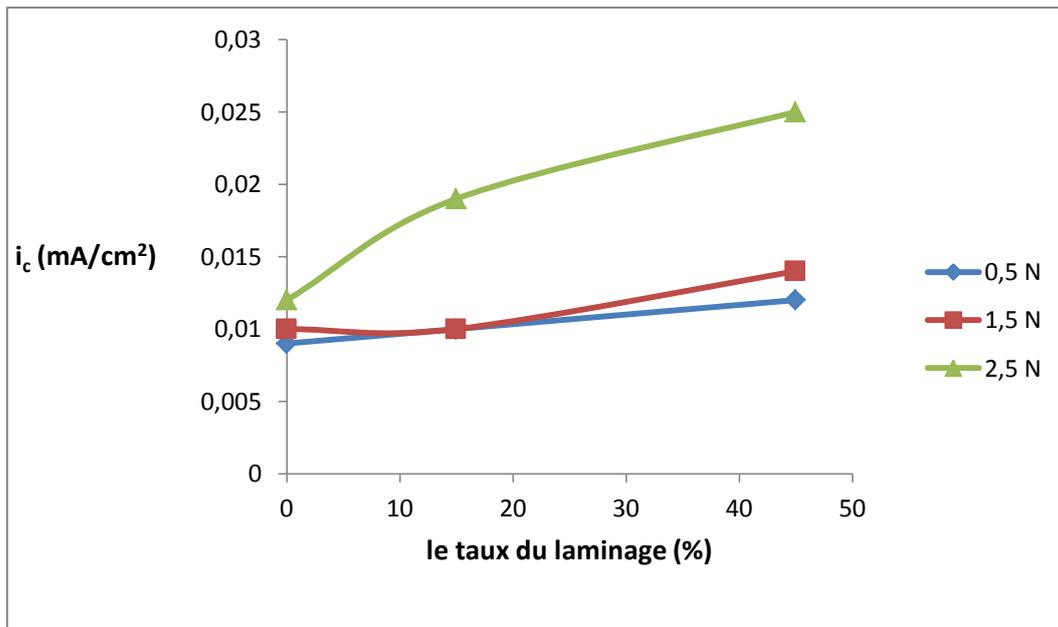


Figure VI.13 : influence de taux du laminage sur le courant de corrosion

Au cours du laminage, des défauts et des dislocations ont été créés qui sont des sites potentiels pour la corrosion, ainsi que les transformations martensitiques produites au cours de cette déformation. La martensite est connue que sa résistance à la corrosion est beaucoup plus faible par rapport aux aciers austénitiques qu'on pourra expliquer l'augmentation de courant de corrosion.

VI.4.4. Mesure de pH

Les valeurs de pH avant et après chaque essai sont représentées dans le tableau suivant :

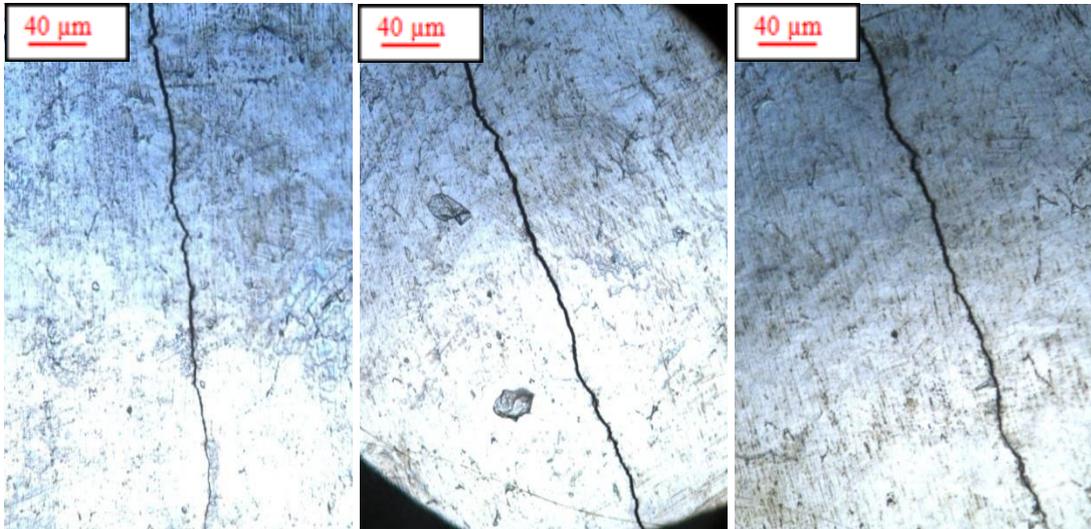
Tableau VI.5 : les valeurs de pH

Echantillon	0,5 N		1,5 N		2,5 N	
	pH avant l'essai	pH après l'essai	pH avant l'essai	pH après l'essai	pH avant l'essai	pH après l'essai
B	0,8	0,74	0,28	0,25	0,06	0,04
T650, t1	0,8	0,73	0,28	0,23	0,06	0,03
T650, t16	0,8	0,7	0,28	0,2	0,06	0,01
T750, t16	0,8	0,66	0,28	0,16	0,06	0,01
L15	0,8	0,8	0,28	0,26	0,06	0,05
L45	0,8	0,78	0,28	0,24	0,06	0,04

Une légère diminution de pH après les essais due à l'oxydation de l'eau qui dégage les ions H^+ au domaine transpassif qui augmente l'acidité de la solution.

VI.5. Essai de fatigue corrosion

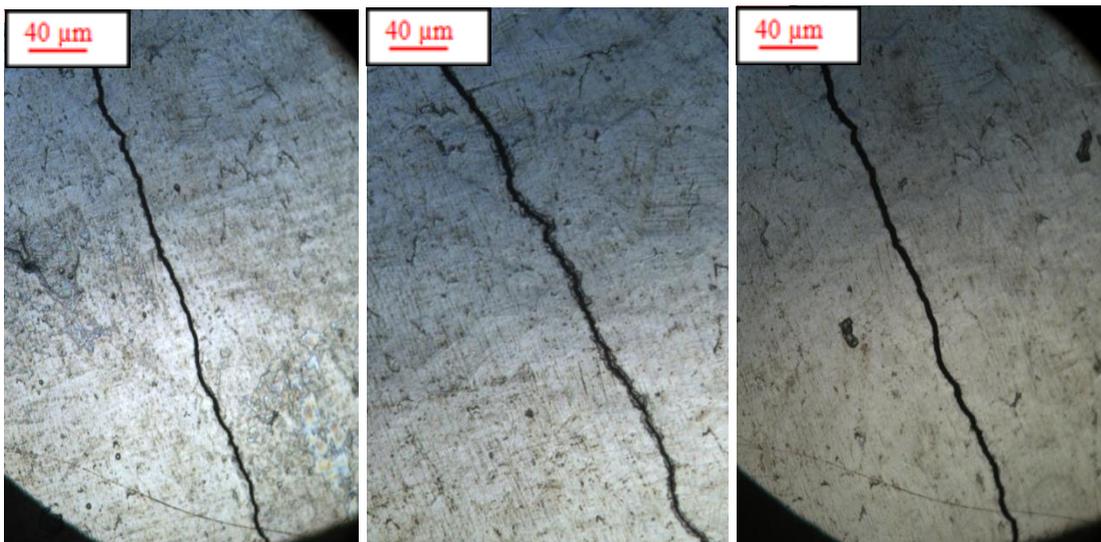
Les figures suivantes montrent l'évolution des fissures prises par un microscope optique avec un grossissement 500 puis représentées par des graphes en fonction de nombre de cycles sous une fréquence de 2 Hz.



a)

b)

c)



d)

e)

f)

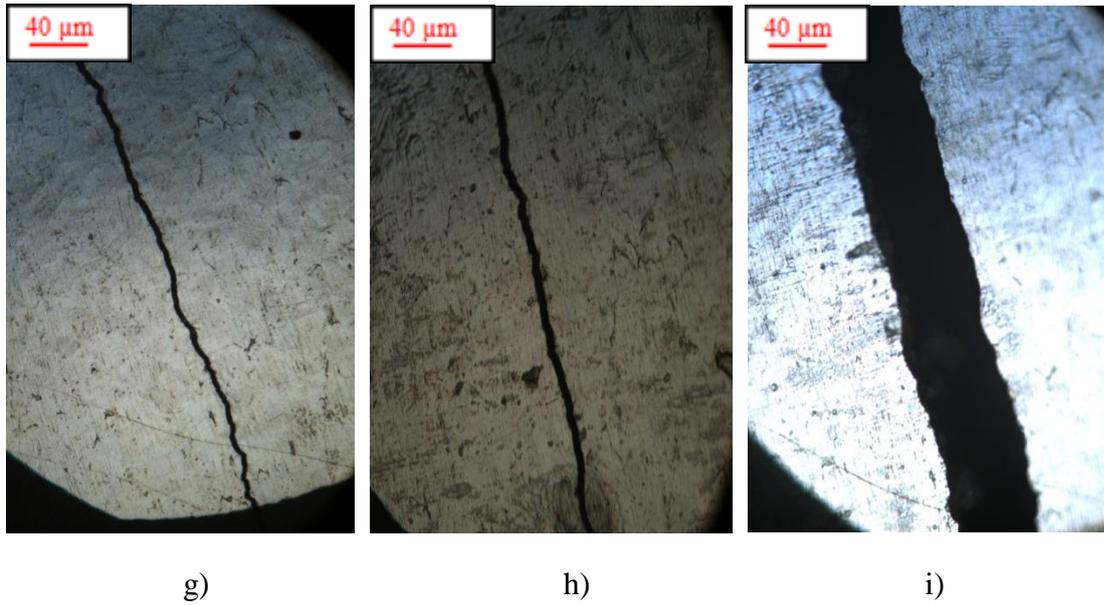


Figure VI.14 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon B a) après 136800 cycles; b) après 151200 cycles ; c) après 165600 cycles ; d) après 194400 cycles ; e) après 208800 cycles ; f) après 223200 cycles ; g) après 237600 cycles; h) après 266400 cycles ; i) après 360000 cycles

Tableau VI.6 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon brut

Nombre de cycles (N)	Largeur de la fissure (μm)
136800	2,591
151200	3,103
165600	4,533
194400	5,221
208800	6,247
223200	7,447
237600	7,95
266400	10,36
360000	67,185

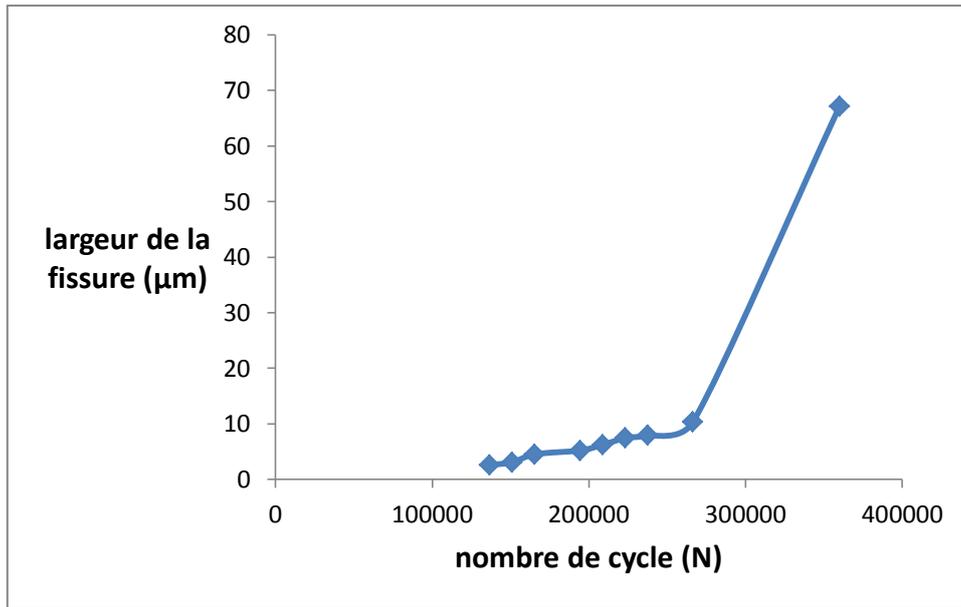
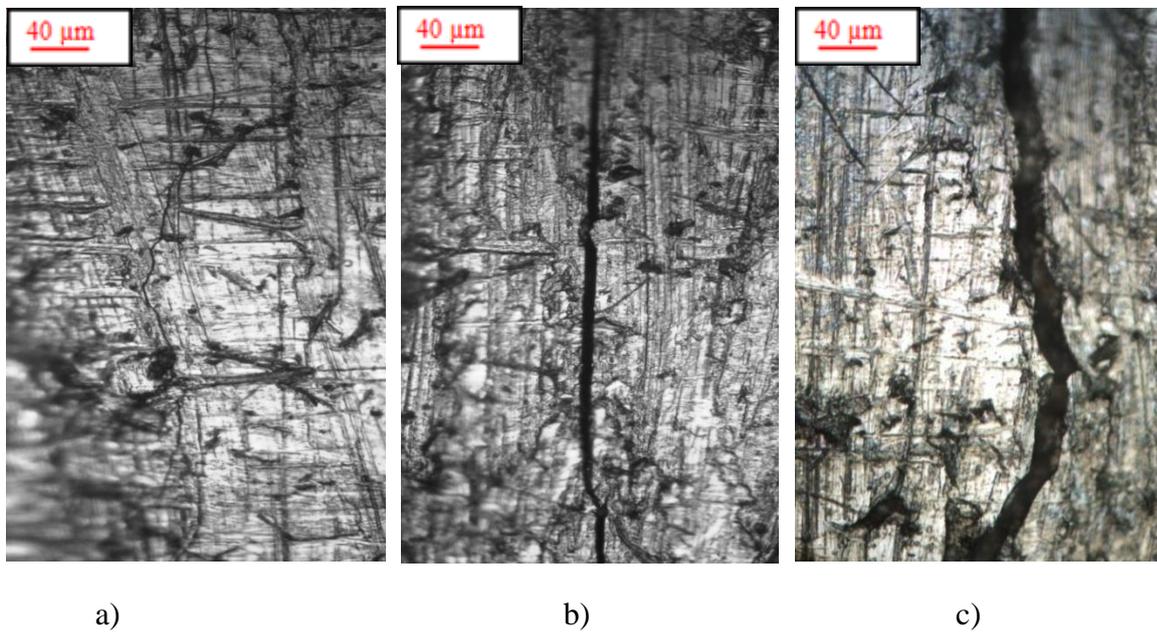


Figure VI.15 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon brut



Résultats et interprétations

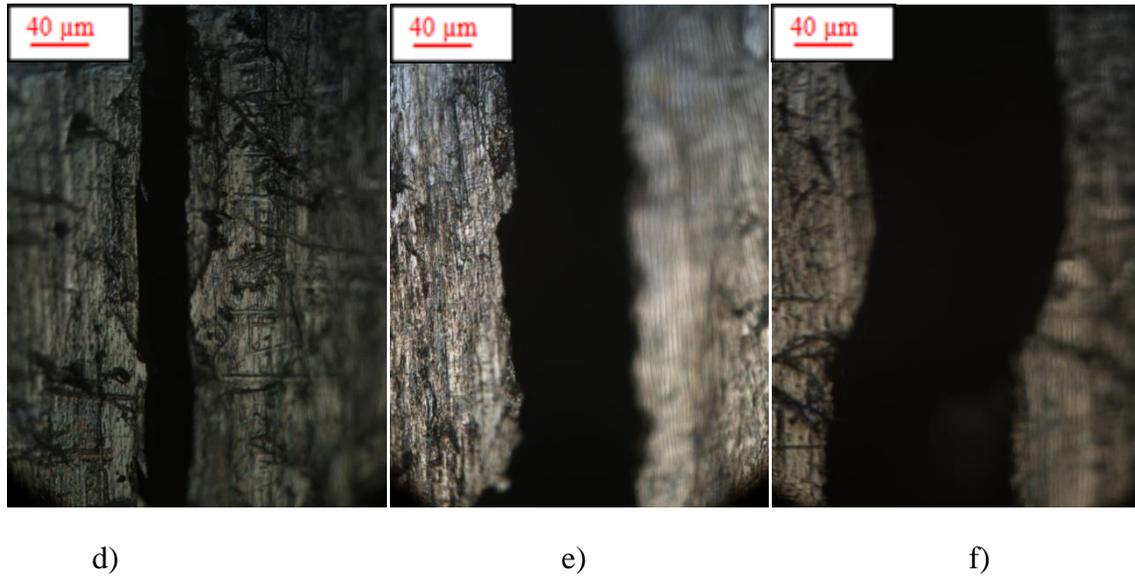


Figure VI.16 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T650, t16 a) après 302400 cycles ; b) après 316800 cycles ; c) après 331200 cycles ; d) après 345600 cycles ; e) après 360000 cycles ; f) après 374400 cycles

Tableau VI.7 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T650, t16

Nombre de cycles (N)	Largeur de la fissure (μm)
302400	0,298
316800	5,365
331200	13,511
345600	36,035
360000	89,501
374400	134,11

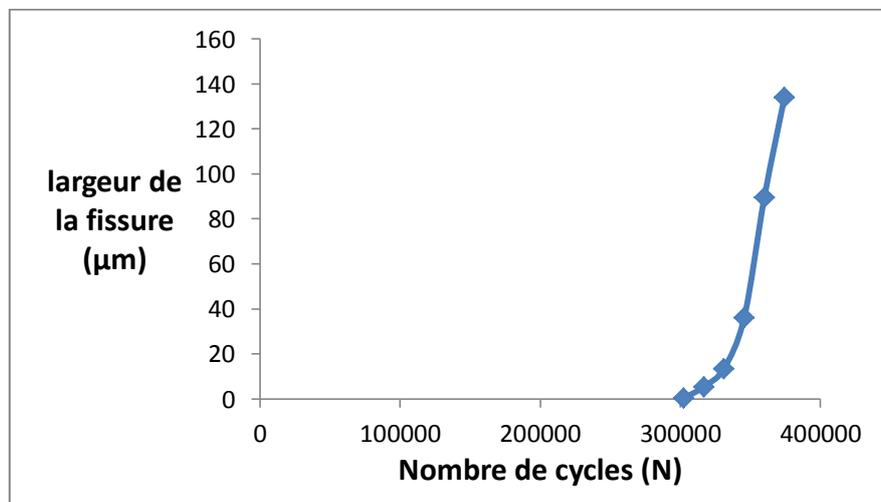


Figure VI.17 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T650, t16

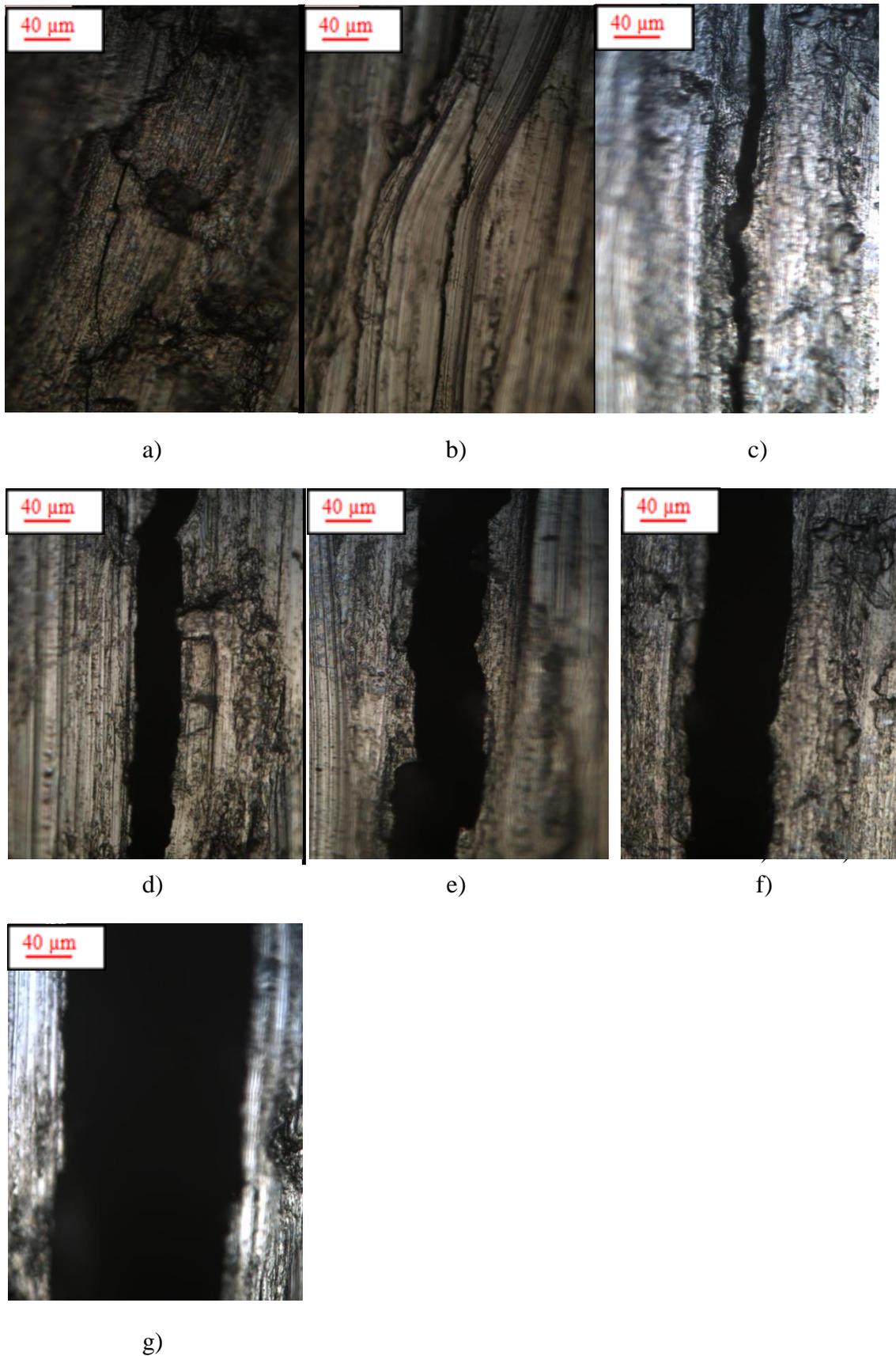


Figure VI.18 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T750, t16 a) après 489600 cycles; b) après 504000 cycles ; c) après 518400 cycles ; d) après 532800 cycles ; e) après 547200 cycles ; f) après 561600 cycles ; g) après 576000 cycles

Résultats et interprétations

Tableau VI.8 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T750, t16

Nombre de cycles (N)	Largeur de la fissure (μm)
489600	1,39
504000	2,512
518400	7,146
532800	15,315
547200	32,028
561600	61,135
576000	173,894

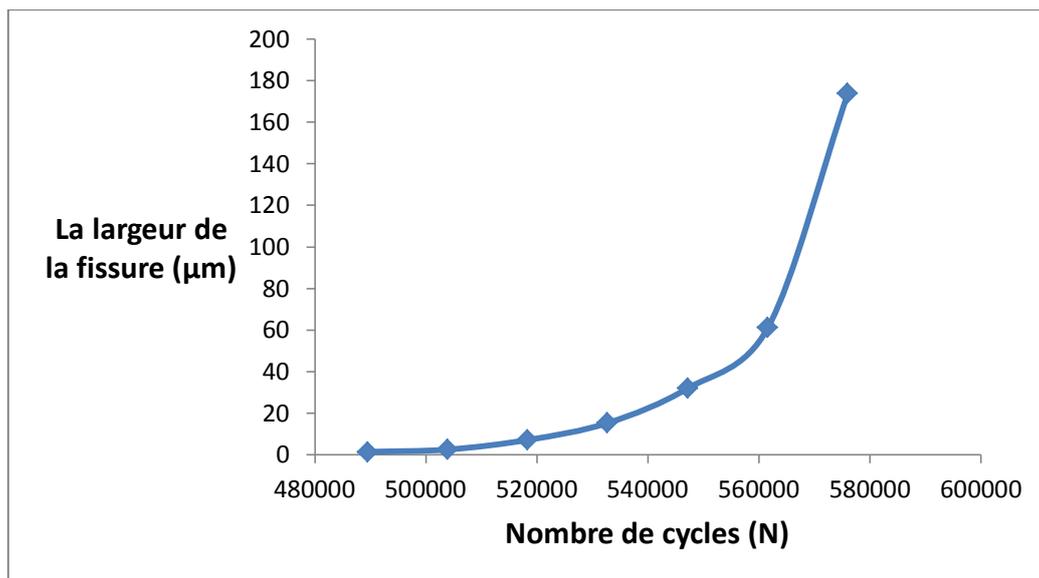
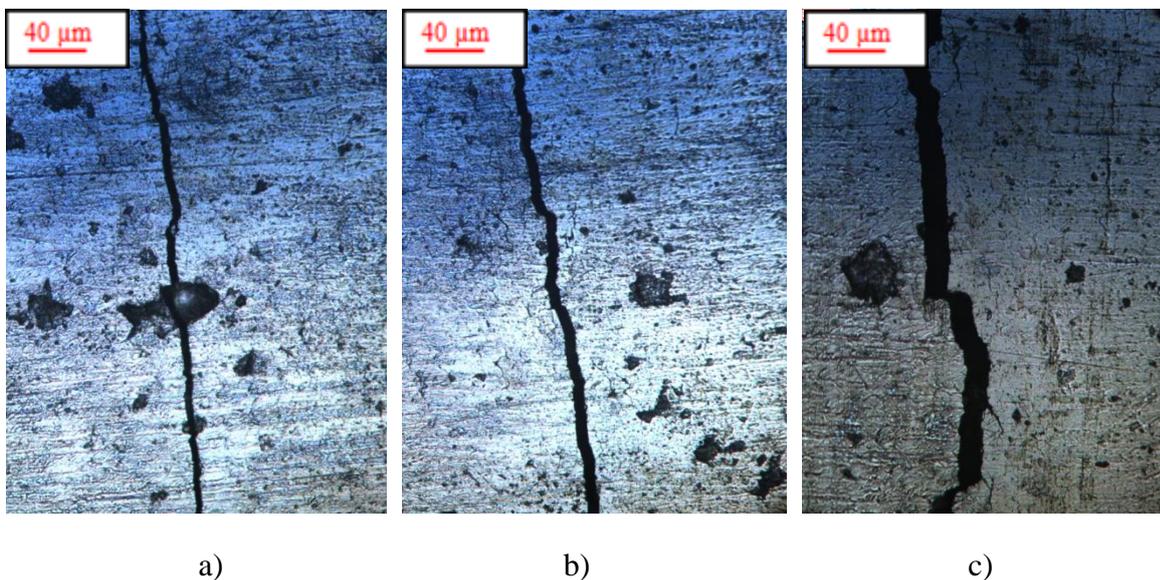
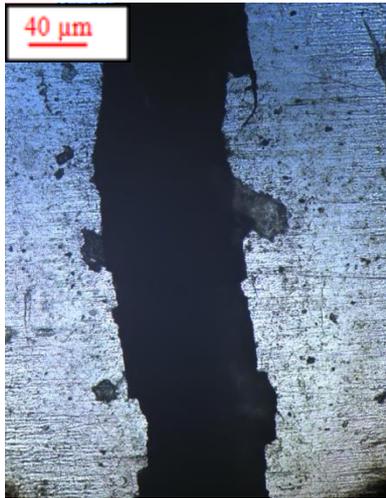


Figure VI.19 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon T750, t16





d)

Figure VI.20 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L15 a) après 86400 cycles; b) après 100800 cycles ; c) après 115200 cycles ; d) après 129600 cycles

Tableau VI.9 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon la L15

Nombre de cycles (N)	Largeur de la fissure (μm)
86400	4,97
100800	8,311
115200	18,838
129600	93,623

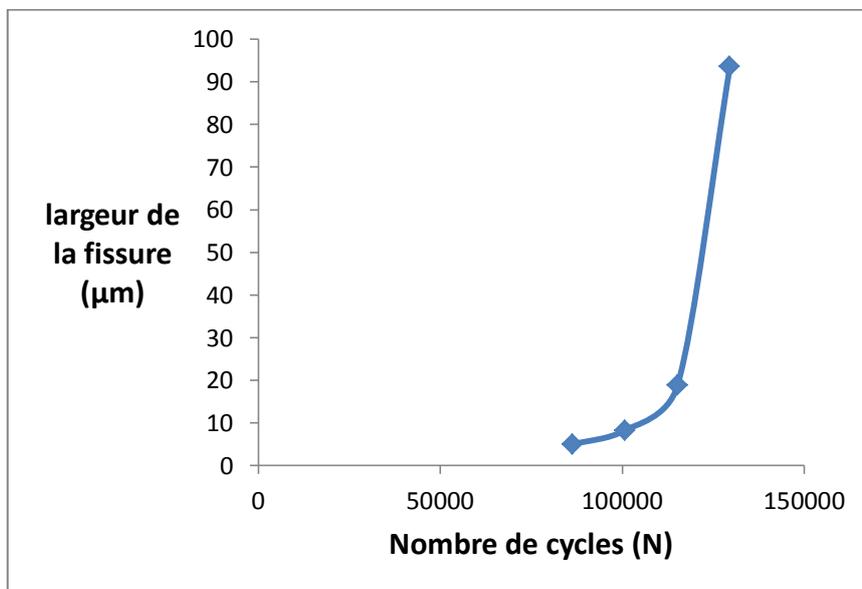


Figure VI.21 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L15

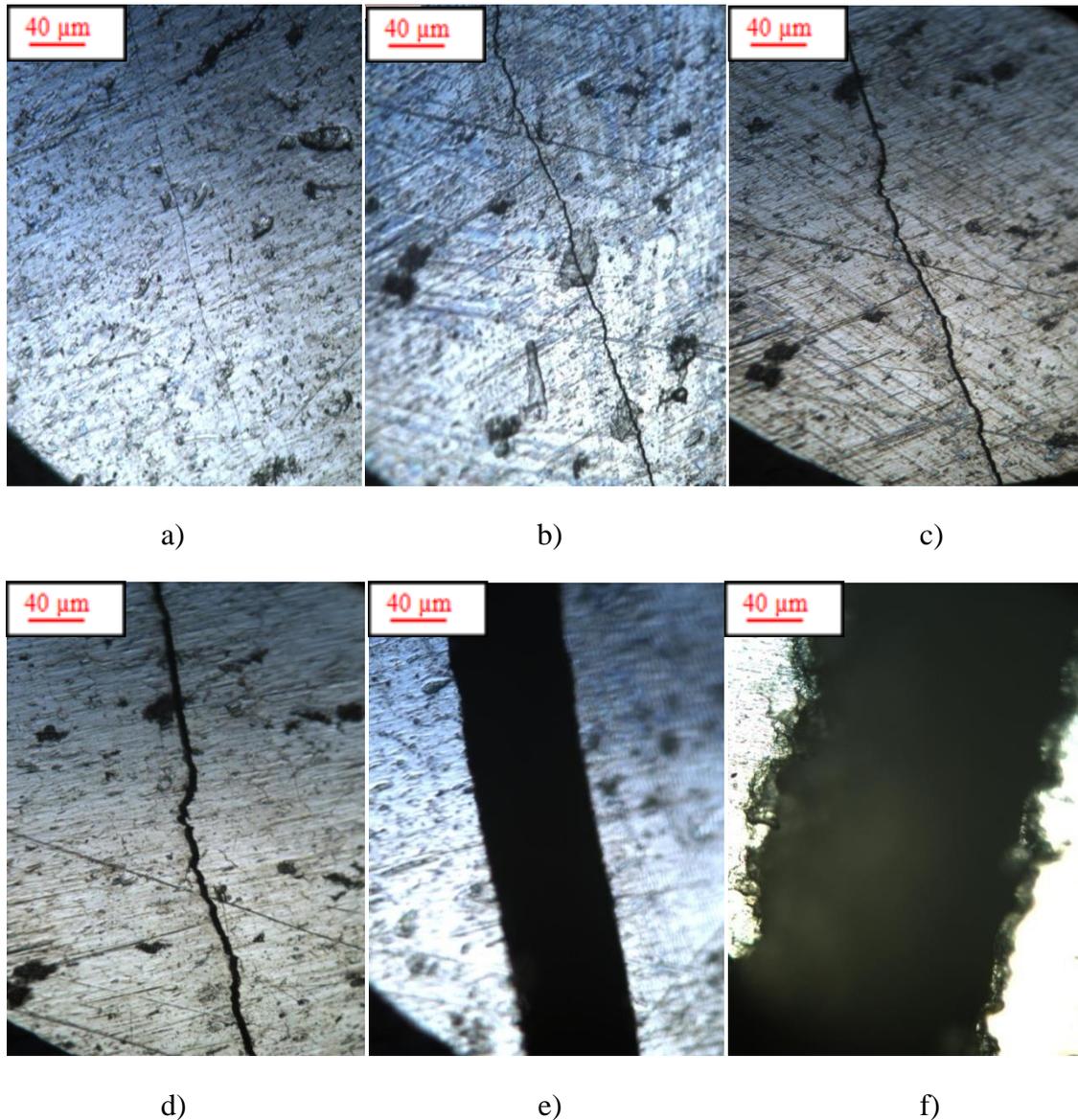


Figure VI.22 : l'évolution des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L45 a) après 57600 cycles; b) après 72000 cycles ; c) après 86400 cycles ; d) après 100800 cycles ; e) après 115200 cycles ; f) après 129600 cycles

Tableau VI.10 : les valeurs de la largeur des fissures en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L45

Nombre de cycles (N)	Largeur de la fissure (μm)
57600	1,846
72000	2,263
86400	2,791
100800	3,353
115200	63,764
129600	176,775

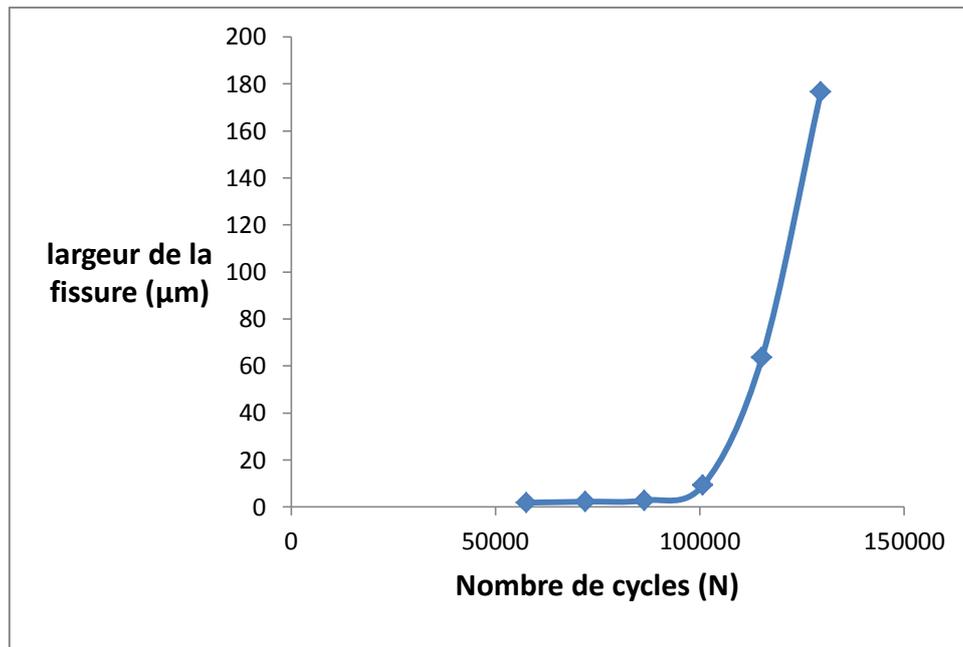


Figure VI.23 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour l'échantillon L 45

On peut diviser les courbes de l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles en deux domaines :

Premier domaine : la fissure se propage très lentement après l'amorçage, puisque la surface exposée à la solution corrosive est très faible.

Deuxième domaine : une fois que la fissure atteint une taille critique dite transition piqûre-fissure, la surface exposée à la corrosion devient plus importante, ce qui dégrade rapidement la matière et accélère la fissuration.

La figure suivante représente la variation de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles pour tous les échantillons.

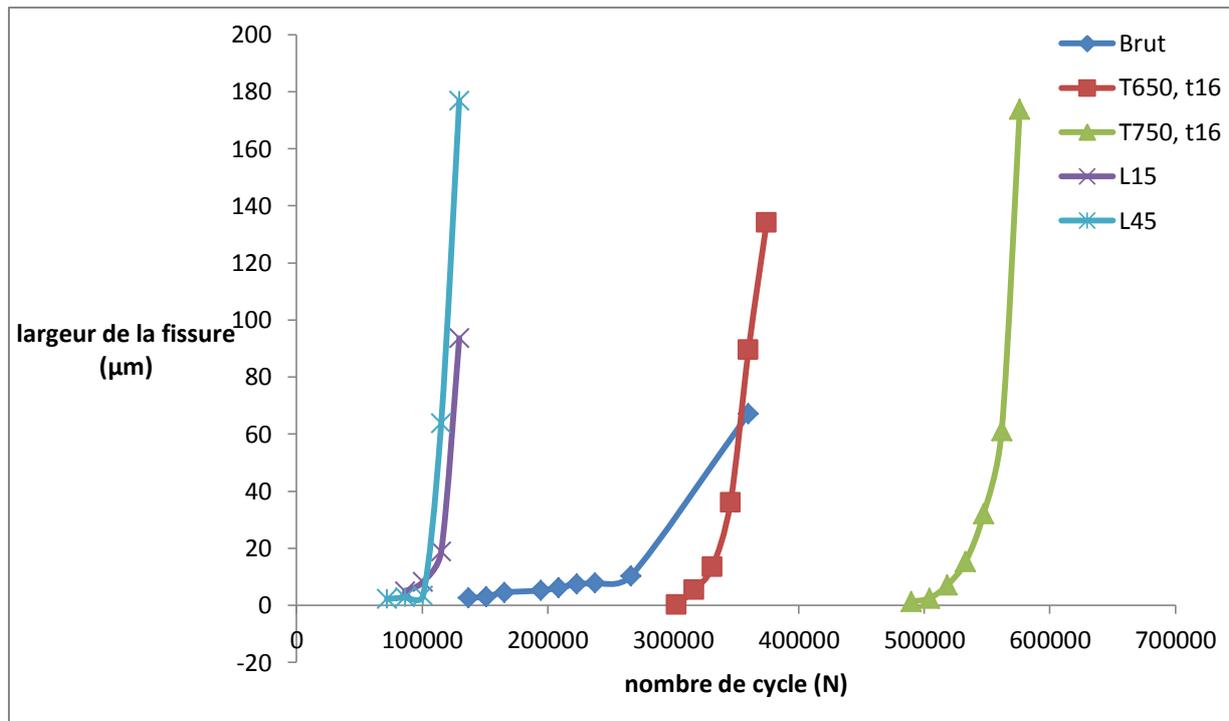


Figure VI.24 : graphe montrant l'évolution de la largeur de la fissure en fonction de nombre de cycles les différents échantillons

VI.5.1. Influence du diamètre des grains sur l'amorçage des fissures

La figure suivante représente le nombre de cycle nécessaire pour l'amorçage de la fissure en fonction de la taille des grains.

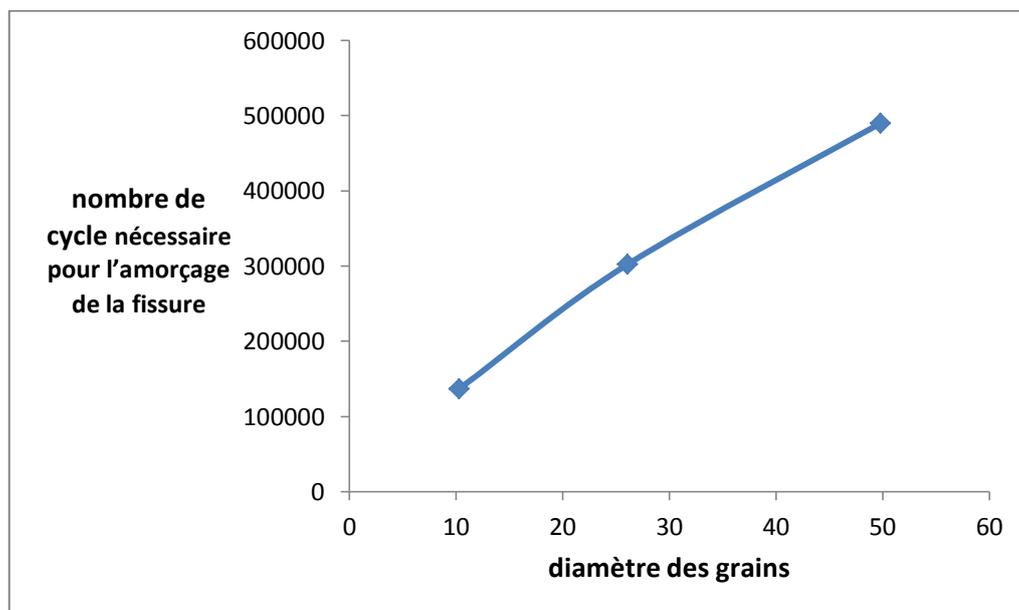


Figure VI.25 : graphe représentatif du nombre de cycle nécessaire pour l'amorçage de la fissure en fonction de la taille des grains

Après les traitements thermiques, le nombre de cycles nécessaire pour l'amorçage des fissures a augmenté d'une façon significative qu'on pourra expliquer par le grossissement des grains par rapport à l'état brut, et l'élimination des défauts qui sont produits au cours de ces traitements.

Les fissures qui apparaissent dans les essais de fatigue-corrosion sont des fissures intergranulaires, donc leurs amorçage est difficile vu que la longueur des joints de grains est très réduite.

VI.5.2. Influence du laminage sur l'amorçage des fissures

L'amorçage de la fissure en fonction de taux de laminage est représenté dans la figure suivante :

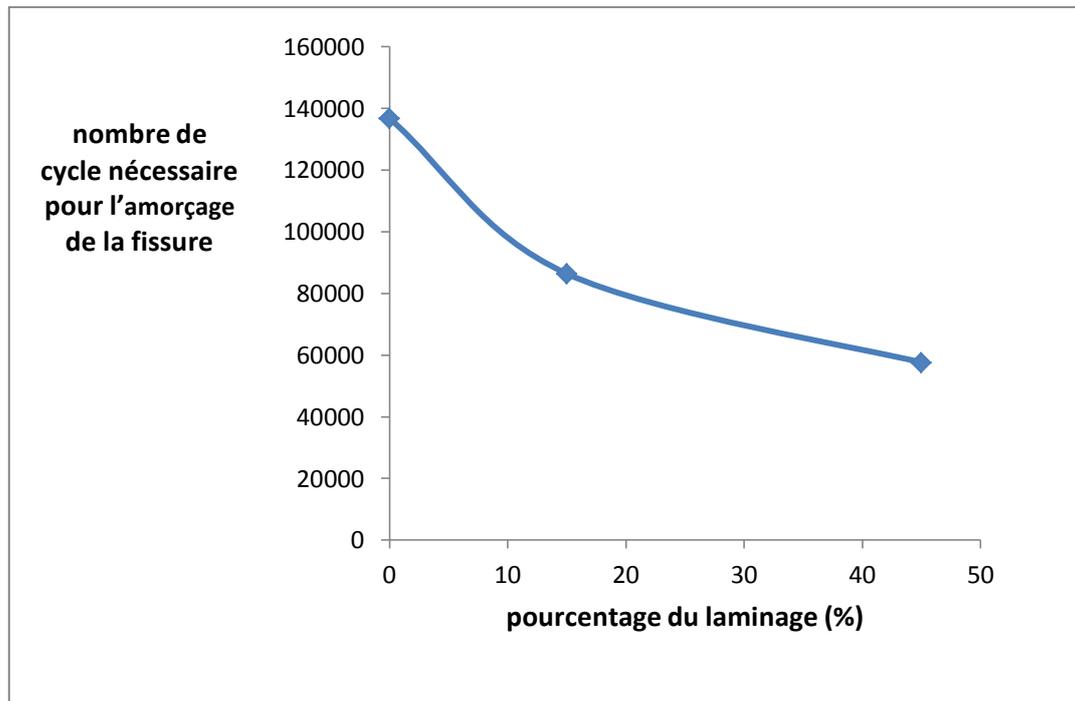


Figure VI.26 : graphe représentatif de l'apparition de la fissure en fonction de taux de laminage

Pour les échantillons laminés, on a constaté que l'amorçage des fissures se fait rapidement dû aux défauts et les dislocations qui ont engendré un durcissement structural au cours de cette déformation. L'état de concentration local de contraintes est plus important en fonction du taux de laminage. Donc le laminage joue un rôle néfaste sur le comportement de l'acier vis-à-vis son comportement en fatigue-corrosion.

VI.5.3. La vitesse de propagation des fissures

Afin de suivre la propagation de fissures en fonction de l'intensité de contraintes et l'application de la loi de Paris pour l'acier AISI 304, nous avons étudié l'évolution de la vitesse de propagation (da/dN) en fonction de facteur d'intensité de contraintes (ΔK) pour les différents échantillons.

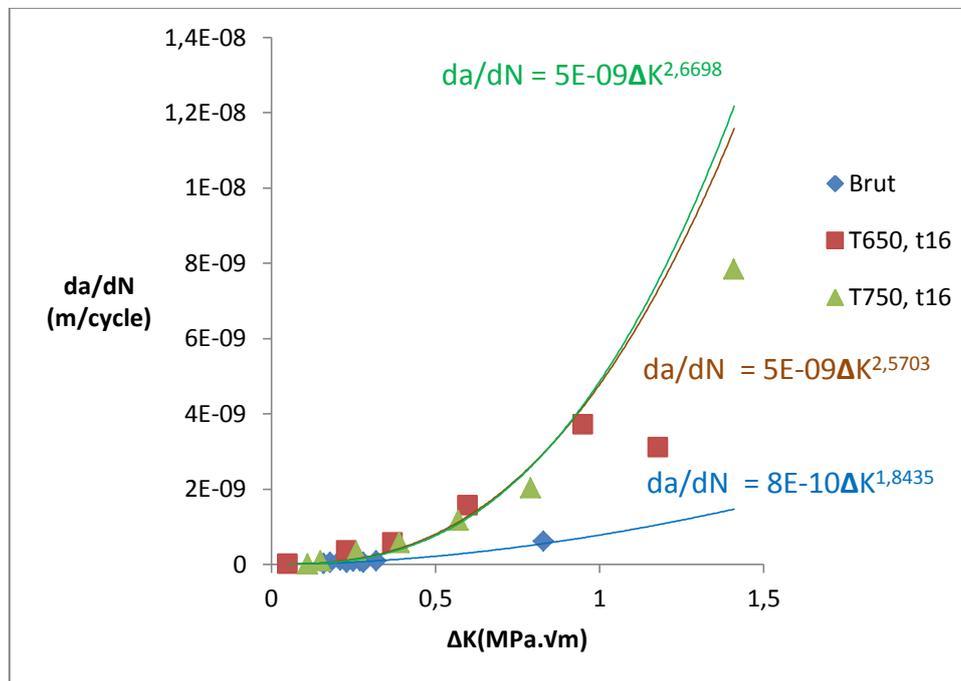


Figure VI.27 : la vitesse de propagation en fonction de facteur d'intensité de contraintes pour les échantillons traités thermiquement comparés au brut

La vitesse de propagation des fissures pour les échantillons traités thermiquement (T650, t16 ; T750, t16) est beaucoup plus élevée comparée à celle de l'échantillon brut, du à la précipitation des carbures de chromes qui diminuent leur résistance à la corrosion et accélère transition piqûre-fissure.

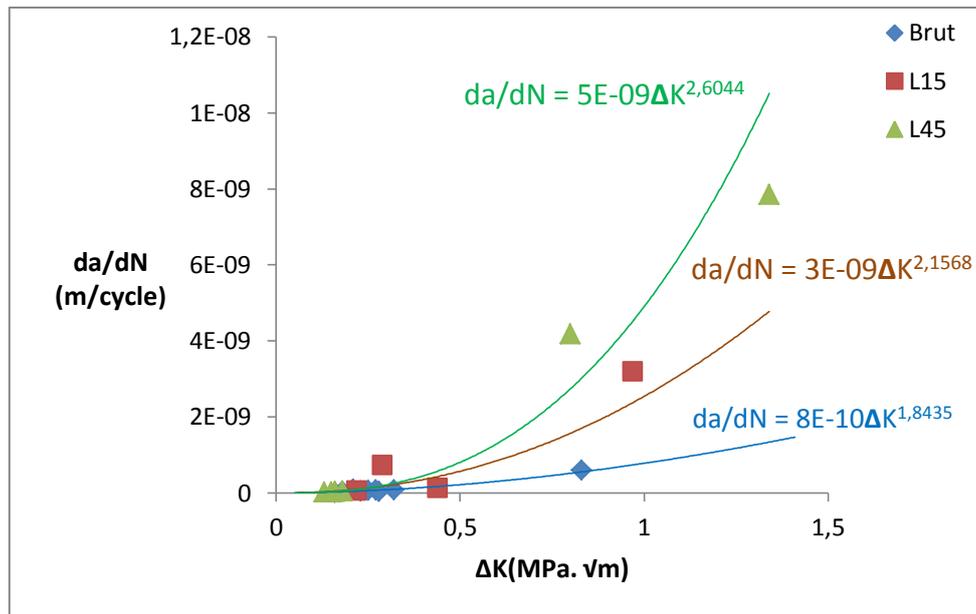


Figure VI.28 : la vitesse de propagation en fonction de facteur d'intensité de contraintes pour les échantillons laminés comparés au brut

Le durcissement structural dû aux défauts et aux dislocations créés lors du laminage ont diminués la durée de vie de l'acier, puisque non seulement, l'amorçage des fissures se fait rapidement mais aussi leur vitesse est très élevée, comparés à l'échantillon brut comme il est montré sur la figure de dessus.

Conclusion générale

Conclusion générale

La modification de la microstructure par des traitements thermiques et mécaniques de l'acier AISI 304, nous a permis de tirer plusieurs conclusions concernant le comportement de cet acier en fatigue-corrosion, qu'on pourra exploiter pour la mise en œuvre de réservoirs de stockage de produits chimiques.

Nous avons constaté que les aciers déformés mécaniquement par laminage à froid résistent moins aux phénomènes de corrosion et de fatigue-corrosion que l'acier à l'état brut. Les tôles fabriquées par ce procédé de mise en œuvre doivent impérativement subir un recuit de recristallisation.

Les aciers traités thermiquement à 650°C pendant 16 h ont une structure fine, et une dureté légèrement élevée à cause de la précipitation des carbures de chromes (Cr_{23}C_6) aux joints de grains. Ceci est observé en comparaison aux aciers traités thermiquement à 750°C pendant 16 h où la précipitation se fait d'une façon aléatoire sur plusieurs sites, ce qui engendre une élévation de la vitesse de corrosion.

L'amorçage des fissures dans le cas de la fatigue-corrosion se fait très lentement dans le cas des aciers traités à 750°C, puisque la taille des grains est plus importante que pour les aciers traités à 650°C.

Nous recommandons d'accomplir l'étude de l'acier AISI 304 que nous avons effectuée par les travaux suivants:

- Faire des traitements thermiques favorisant une répartition locale des précipités plutôt qu'une localisation aléatoire.
- Choisir des températures permettant d'éviter la sensibilisation de l'acier, en travaillant à une centaine de degrés au-dessus de la courbe TTP, en veillant à tenir compte de la composition chimique du matériau.
- Effectuer des mesures des paramètres électrochimiques, au cours de l'essai de fatigue-corrosion, afin de déduire la contribution de la corrosion à l'endommagement du matériau.
- Effectuer des essais de corrosion sous contrainte afin de simuler le comportement de citernes de stockage.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1]: Q. AUZOUX «Fissuration en relaxation des aciers inoxydables austénitiques, influence de l'écrouissage sur l'endommagement intergranulaire». Thèse de Doctorat. L'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris (2004).

[2]: M. K. AHN, H.S.KNOW & H.M.LEE «Quantitative comparison of the influences of tungsten and molybdenum on the passivity of Fe-29 Cr ferritic stainless steels». Elsevier (1998).

[3]: S. J. DOH, J. H JE & J. S. KIM «Influence of Cr and Mo on the passivation of stainless steel of stainless steel 430 (18Cr) and 444 (18Cr-2Mo) ». In situ XANES study, Elsevier (2003).

[4]: J. VARRIOT «Chaudronnerie en aciers inoxydables ». Techniques de l'Ingénieur, A 869. (2000)

[5]: L. HUA-BING, J. ZHOU-HUA, Z. ZU-MI, X. BAO-YU & L. FU-BIN «Mechanical properties of nickel free high nitrogen austenitic stainless steels, Materials Symposium». (2007)

[6]: W. DI & L. ZHUANG «A new Ph-free machinable austenitic stainless steel, Journal of iron and steel research». International (2010).

[7]: M. DURAND-CHARRE «La microstructure des aciers et des fontes Genèse et interprétation». SIRPE éditeur, Paris, (2003).

[8]: A.F. PADILAH and P. R. RIOS. «Decomposition of Austenite in Austenitic Stainless Steels». ISIJ International, Vol.42 (2002), No, 4, PP.325-337.

[9]: K.H.LO, C.H.SHEK, J.K.L.LAI «Recent developments in stainless steels, Materials Science and Engineering». R 65 (2009).

[10]: C. PIERRE-JEAN «Acier inoxydable, Critère de choix et structure». Techniques de l'Ingénieur, M4540, Paris (2000).

[11]: **M. SCHAEFFLER** «Constitution diagram for stainless steel weld metal, *Metal Progress*». 56, (1949), pp. 680-681.

[12]: **A. KRIAÂ, N. HAMDI, H. SIDHOM** «Assessment of Intergranular Corrosion of Heat Treated Austenitic Stainless Steel (AISI 316L Grade) by Electron Microscopy and Electrochemical Tests, *PROTECTION OF METALS*». Vol. 44 (2008), No. 5, pp. 506–513.

[13]: **R. V.TAIWADE, A. P.PATIL, S. J.PATRE & R. K.DAYAL** «acomparative study of intergranular corrosion of AISI 304 stainless steel and Chrome-Manganese austenitic stainless steel » .*ISIJ International*, Vol.52. (2012).

[14]: **G. HENRY, PH. MAITREPIERRE, B.MICHAUT et B. THOMAS** « Cinétique et morphologie de la précipitation intergranulaire de borocarbures $M_{23}(B,C)_6$ dans les aciers». (pageC4-248). Institut de Recherches de la Sidérurgie Française, Colloque C4, supplément au n° 10, Tome 36, Octobre 1975.

[15]: **O. MOHAMED** « Effet du ph du milieu sur la corrosion de l'acier inoxydable 304 L». Mémoire de magistère. Université hadj Lakhdar BATNA (2013).

[16]: **H. SASSOULAS** « Traitements thermiques des aciers inoxydables ». Techniques de l'Ingénieur. M 1 155.

[17]: **P. J. CUNAT** « Aciers Inoxydables - Propriétés -Résistance à la corrosion ». Techniques de l'ingénieur : M4541.Édition (2000).

[18] : **D. GUY** « Les Aciers Inoxydables ». Editions Lavoisier, Paris, (1989), p.46.

[19]: **M. DUPEUX** « Aide-mémoire science des matériaux ». (Pages 125-126). Dunod, Paris, (2004).

Références bibliographiques

[20]:**J. P. BAILON, J. M. DORLOT** « **Des matériaux**» (pages 299, 301,303, 305-306). Presses internationales polytechnique. Montréal (2001).